

**Alunitli Kaolenlerden Sülfat Giderilmesi ve Seramik Hammaddesi Üretilmesi**

**Betül Yılmaz**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ağustos 2008**

**Sulphate Removal from Alunite Kaolines and Production of Ceramic Raw  
Material**

**Betül Yılmaz**

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

**Department of Mining Engineering**

**August 2008**

Alunitli Kaolenlerden Sülfat Giderilmesi ve Seramik Hammaddesi Üretilmesi

Betül Yılmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı  
Cevher Hazırlama Bilim Dalı  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Sabiha Koca

Ağustos 2008

Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Betül Yılmaz'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Alunitli Kaolenlerden Sülfat Giderimi ve Seramik Hammaddesi Üretilmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Sabiha Koca

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. Sabiha Koca

**Üye** : Prof. Dr. Volkan Bozkurt

**Üye** : Doç. Dr. Mine Özdemir

**Üye** : Doç. Dr. Haldun Kurama

**Üye** : Yr. Doç. Dr. Derya Öz

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## **Alunitli Kaolenlerden Sülfat Giderilmesi ve Seramik Hammaddesi Üretilmesi**

**Betül Yılmaz**

### **ÖZET**

Ülkemizde, Balıkesir-Düvertepe bölgesinde bulunan alunitli kaolen, alunit içeriği nedeniyle seramik endüstrisinde kullanılamamaktadır. Alunitli kaolenlerden sülfat giderilmesiyle elde edilen %0.5 oranda sülfat içeren hammaddeler seramik endüstrisinde kullanılabilir. Bu çalışmada; alunitli kaolenlerin sülfat içeriğinin azaltılmasında iki yöntem uygulanmıştır.

Birinci yöntemde; -150 µm boyutuna indirgenen alunitli kaolen ve teorik olarak hesaplanmış alunitli kaolen+NaCl, alunitli kaolen+KCl karışımları 600, 800, 1000°C'ler de kalsinasyon sonucu cevherin yapısında bulunan sülfat giderimi sağlanmış ve kalsinasyon sıcaklığının cevherin yapısından uzaklaşan sülfat miktarı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

İkinci yöntemde; kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerin sıcak suda çözünmesi ile sülfatın, potasyum sülfat ve sodyum sülfat halinde çözültüye geçmesi sağlanmış ve cevherin yapısından uzaklaşan sülfat oranı belirlenmiştir.

Bu iki yöntemden elde edilen düşük sülfat içerikli katı karışım ürünlerinin seramik malzemesi üretiminde, seramik çamuru hazırlama aşamasında hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kaolen, Alunitli Kaolen, Seramik Teknolojisi

## **Sulphate Removal from Alunite Kaolines and Production of Ceramic Raw Material**

**Betül Yılmaz**

### **SUMMARY**

Alunite kaolines which are present at Balıkesir-Düvertepe region in our country are not directly used in ceramic industry because of their alunite contents. Raw materials which are obtained from the removal of sulphate from alunite kaolines and which contain sulphate at the rate of %0.5 can be used in ceramic industry.

Two methods have been carried out in reduction of sulphate content of alunite kaolines in this study.

In the application of the first method, removing of sulphate present in element's configuration has been provided as a result of the calcination of kaoline reduced to -150  $\mu\text{m}$  size, alunite kaoline+NaCl, alunite kaoline+KCl mixtures in proportions calculated theoretically in 600, 800, 1000 ° C and the effect of calcination degree on sulphate proportion which goes away from element's configuration has been analyzed.

In the application of the second method, transmission of sulphate as potassium and sodium sulphate to solution by diluting in hot water has been provided and the proportion of  $\text{SO}_3$  which goes away from element's configuration.

Usability of solid mixture materials, which have low sulphate content and which have been obtained in these two methods, as raw material in ceramic production, under mud preparation process has been analyzed.

**Keywords:** Kaoline, Alunite Kaoline, Ceramic Teknology

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda beni her bakımdan yönlendiren Sn. Hocam Prof. Dr. Sabiha KOCA'ya (Eskişehir Osmangazi Üniv. Müh.-Mim. Fak.),

Tez çalışmamın Kalemaden End. Hamm. A.Ş.'de yapılmasına izin veren, laboratuvar şartlarını sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen Laboratuvar Müdürü Maden Müh. Hürriyet DEMİRHAN'a (Kalemaden End. Hamm. A.Ş.),

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan Kimya Laboratuvar Şefi Yüksek Kimyager Elif DEMİR BAYKAL'a (Kalemaden End. Hamm. A.Ş.), Fizik Laboratuvar Şefi Yıldız YILDIRIM'a (Çanakkale Seramik – Kalebodur A.Ş.) ve Kalemaden laboratuvar personeline,

Yaşamım boyunca hep benimle olan canım Aileme,

Varlığı ile her zaman bana güven veren Adem'e

Teşekkürlerimi bir borç bilirim...

Betül YILMAZ

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	v
<b>SUMMARY</b> .....	vi
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xv
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	3
2.1. Kaolen.....	3
2.1.1. Kaolende kaliteyi belirleyen unsurlar.....	5
2.1.2. Türkiye kaolen yatakları.....	7
2.1.3. Dünya kaolen yatakları.....	8
2.1.4. Kaolenin zenginleştirilmesi.....	9
2.1.4.1. Yıkama, dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme.....	9
2.1.4.2. Manyetik ayırma işlemi ile zenginleştirme.....	10
2.1.4.3. Flotasyon ile zenginleştirme.....	11
2.1.4.4. İki akışkanlı ayırma yöntemi ile zenginleştirilmesi.....	11
2.1.4.5. Flokülasyon yöntemi ile zenginleştirme.....	12
2.1.4.6. Elektrostatik yöntemle zenginleştirme.....	12
2.1.5. Kaolenlerin kullanım alanları.....	13
2.1.5.1.Kâğıt sanayi.....	13
2.1.5.2. Seramik sanayi.....	13
2.1.5.3. Boya sanayi.....	13
2.1.5.4. Plastik sanayi.....	13
2.1.5.5. Mürekkep yapımı.....	14



## İÇİNDEKİLER (devam )

	<u>Sayfa</u>
2.1.5.7. Cam elyaf yapımı.....	14
2.1.5.8. Diğer alanlar.....	14
2.1.6. Ürün standartları.....	15
2.1.7. Türkiye’de kaolen tüketim alanları .....	15
2.1.8. Dünya’da kaolen tüketim alanları.....	17
2.2. Alunit.....	18
2.2.1. Alunitin minerolojik yapısı ve jeolojisi.....	18
2.2.2. Alunitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	19
2.2.3. Alunitin termal bozunması.....	20
2.2.4. Alunitli kaolen + tuz karışımlarının termal bozundurması.....	22
2.2.5. Alunitli kaolenin liç edilme işlemi.....	23
2.2.6. Türkiye’de alunit rezervleri.....	24
2.2.7. Dünya'daki alunit yatakları.....	25
2.2.8. Alunitli kaolenin zenginleştirilmesi.....	25
2.2.8.1. Flotasyon ile zenginleştirme.....	25
2.2.8.2. Kalsinasyon ve liç yöntemi ile zenginleştirme.....	26
2.2.9. Alunit cevherinin kullanım alanları.....	27
2.2.9.1. $Al_2(SO_4)_3$ , K-şapı ve $K_2SO_4$ üretimi.....	27
2.2.9.2. Gübre üretimi.....	28
2.2.9.3. Çimento üretimi.....	28
2.2.9.4. Refrakter madde üretimi.....	28
2.2.9.5. Sülfat asidi üretimi.....	29
2.2.9.6. Galyum elementi üretimi.....	29
2.2.9.7. Su tasfiyesi için koagülant üretimi.....	30
2.2.9.8. Gözenekli malzeme üretimi.....	30
2.2.9.9. Alumina üretimi.....	30

## İÇİNDEKİLER (devam )

	<u>Sayfa</u>
2.2.10. Ürün standartları.....	31
2.3. Balıkesir-Düvertepe Kaolen Yataklarının Oluşumu.....	32
2.3.1. Balıkesir-Düvertepe alunitli kaolenlerin özellikleri.....	34
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>36</b>
3.1. Numune ve Malzeme.....	36
3.2. Analiz Yöntemleri.....	40
3.2.1. SO <sub>3</sub> ve SO <sub>4</sub> kimyasal analiz yöntemleri.....	40
3.2.2. X ışını difraksiyonu (XRD).....	42
3.2.3. Diferansiyel termal analiz (DTA-TG).....	42
3.3. Alunitli Kaolen Cevherinden SO <sub>3</sub> Giderim.....	43
3.3.1. Kalsinasyon deneyleri.....	43
3.3.2. Alunitli kaolen ve alunitli kaolen + tuz karışımlarının liçi.....	44
<b>4. KALSİNASYON VE LİÇ DENEYLERİ SONUÇLARININ İRDELENMESİ</b>	<b>45</b>
4.1. Kızdırma Kaybı Deney Sonuçları.....	45
4.2. Kalsinasyon Deney Sonuçları.....	46
4.2.1. 600 °C’de yapılan kalsinasyon deneyleri sonuçları.....	46
4.2.2. 800 °C’de yapılan kalsinasyon deneyleri sonuçları.....	51
4.2.3.1000 °C’de yapılan kalsinasyon deneyleri sonuçları.....	55
4.3. Liç İşlemi Deney Sonuçları.....	59
4.3.1. 600 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonuçları.....	59
4.3.2. 800 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonuçları.....	60
4.3.3.1000 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonuçları.....	61

## İÇİNDEKİLER (devam )

	<u>Sayfa</u>
<b>5. TERMAL BOZUNDURMA KATI ÜRÜNLERİNİN SERAMİK</b>	
<b>HAMMADESİ OLARAK KULLANIM DENEMELERİ.....</b>	<b>63</b>
5.1. Numune ve Malzeme.....	63
5.2.Seramikte Uygulanan Fiziksel Testler.....	67
5.2.1. Viskozite ve tiksotropi testleri.....	67
5.2.2. Kalınlık ölçümü.....	68
5.2.3. Elek analizi.....	68
5.2.4. Kuru küçülme.....	69
5.2.5. Kuru mukavemet.....	69
5.2.6. Pişme küçülmesi.....	70
5.2.7. Pişme mukavemet.....	71
5.2.8. Pişme rengi.....	71
5.2.9. Su emme.....	71
5.2.10. Deformasyon.....	72
<b>6. TERMAL BOZUNDURMA KATI ÜRÜNLERİN SERAMİKTE</b>	
<b>KULLANIMININ ARAŞTIRILMASINDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR</b>	<b>73</b>
<b>7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>78</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>80</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Alunitli kaolen numunesinin XRD çekimi.....	39
3.2. Alunitli kaolen numunesinin DTA – TG eğrileri.....	39
3.3. (a) Füzyon Cihazı, (b) ARL XRF Cihazı Görüntüleri.....	40
3.4. (a) Hidrolik Pres, (b) Praff Pres Görüntüleri .....	41
3.5. Netzsch STA 409 EP DTA-TG Cihazı Görüntüsü.....	42
4.1. Tuz miktarının SO <sub>3</sub> üzerindeki etkisi.....	46
4.2. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolenin DTA – TG eğrileri.....	48
4.3. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %20 NaCl karışımın DTA – TG eğrileri.....	49
4.4. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 NaCl karışımın DTA – TG eğrileri.....	49
4.5. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 KCl karışımın DTA –TG eğrileri.....	50
4.6. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %26 KCl karışımın DTA – TG eğrileri.....	50
4.7. Tuz miktarının SO <sub>3</sub> üzerindeki etkisi.....	51
4.8. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolenin DTA-TG eğrileri .....	52
4.9. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %20 NaCl karışımın DTA-TG eğrileri.....	53
4.10. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 NaCl karışımın DTA-TG eğrileri.....	53
4.11. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 KCl karışımın DTA-TG eğrileri.....	54
4.12. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %26 KCl karışımın DTA-TG eğrileri.....	54
4.13. Tuz miktarının SO <sub>3</sub> üzerindeki etkisi .....	55
4.14. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolenin DTA-TG eğrileri .....	57

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %20 NaCl karışımının DTA-TG eğrileri.....	57
4.16. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 NaCl karışımının DTA-TG eğrileri .....	58
4.17. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 KCl karışımının DTA-TG eğrileri.....	58
4.18. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %26 KCl karışımının DTA-TG eğriler.....	59
5.1. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen numunesinin XRD çekimi.....	64
5.2. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen+%23 NaCl karışımının XRD çekimi	64
5.3. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen+%23 KCl karışımının XRD çekimi .	65
5.4. Reçetede kullanılan şamot numunesinin XRD çekimi.....	65
5.5. 1325 °C’de pişirilen kalsine alunitli kaolen numunesinin XRD çekimi .....	66
5.6. Reçetede kullanılan şamot ve 1325 °C’de pişirilen kalsine kaolen numunesinin XRD karşılaştırma çekimi.....	66
5.7. Brookfield Viskozitesi Görüntüsü .....	68
5.8. Mukavemet Cihazı Görüntüsü .....	70
6.1. Deneme I numunesinin XRD çekimi.....	74
6.2. Deneme II numunesinin XRD çekimi.....	75
6.3. Deneme III numunesinin XRD çekimi.....	75
6.4. Deneme IV numunesinin XRD çekimi.....	76
6.5. Deneme V numunesinin XRD çekimi.....	76
6.6. Deneme numunelerinin XRD karşılaştırma çekimi.....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Türkiye kaolen yatakları, tenör, kullanım alanları ve rezervleri .....	7
2.2. Dünya kaolen rezervleri.....	9
2.3. Çeşitli sektörlere göre kaolenlerde istenen ürün standartları.....	15
2.4. Dünya kullanım alanlarına göre kaolen tüketim oranları .....	18
2.5. Isıtılmış alunit numunelerinin x-ray analiz sonuçları .....	22
2.6. Türkiye'nin bilinen alunit yatakları .....	25
3.1. Alunitli kaolen numunesinin kimyasal bileşenleri (XRF).....	36
3.2. Alunitli kaolen numunesinin kuru elek analizi .....	37
3.3. Alunitli kaolen numunesinin mineralojik analiz değerleri .....	38
4.1. Alunitli kaolen ve alunitli kaolen + tuz karışımlarının kızdırma kaybı deney sonuçları.....	45
4.2. 600 °C'de kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri .....	46
4.3. 800 °C'de kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri.....	51
4.4. 1000 °C'de kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri.....	55
4.5. 600 °C'de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonrası kimyasal bileşenleri .....	60
4.6. 800 °C'de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonrası kimyasal bileşenleri.....	61
4.7. 1000 °C'de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonrası kimyasal bileşenleri.....	62
6.1. Mevcut ve deneme seramik çamurlarından elde edilen fiziksel değerler.....	73
6.2. Renk tayini.....	74

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler** $\alpha$  $\beta$ 

h

L

 $\gamma$ 

P

**Açıklama**

Alfa

Beta

Çubuğun kesit genişliği (cm)

Çubuğun kesit boyu (cm)

Gama

Kırılma Mukavemeti (kgf)

**Kısaltmalar**

AZ

DTA

TGA

XRD

tix

K.a

Y.a

XRF

**Açıklama**

Ateş zaiyatı

Diferansiyel termik analiz

Termogravimetrik analiz

X-ray diffraction

Tiksotropi

Kuru ağırlık (gr)

Yaş ağırlık (gr)

X-ray fluorescence

## 1. GİRİŞ

Doğal kaolen, oluşum şartlarına bağlı olarak bazı safsızlıkları bünyesinde taşımaktadır. Bu safsızlıklar bazı metal katyonları (Na, K, Ca, Mg) olabildiği gibi, sülfat, karbonat, fosfat anyonları olabilmektedir. Limit değerlerin (%SO<sub>3</sub>) üzerinde alunit içeren kaolenler “Alunitli Kaolen” olarak bilinir ( Sümer, 1991 ).

Türkiye’de Kuzeybatı Anadolu’da Balıkesir-Düvertepe, Bursa-Mustafa Kemal Paşa, Çanakkale-Çan, Kütahya-Emet, Niğde-Aksaray’da bulunan kaolen yatakları %0.5-10.0 SO<sub>3</sub> içerikleri ile değişik oranlarda alunit bulundurmaktadır ( Tolun, 1947; Özdemir and Sezer, 1987; Sezer, 1989; Yeniyol, 1984; Seyhan, 1972).

Kaolen seramik endüstrisinin ana hammaddelerindedir. Ancak kaolen içerisindeki alunit pişme sırasında SO<sub>3</sub> gazı çıkışından dolayı pişen üründe gözenek oluşması ve çatlamalara yol açarak ürünün kalitesi üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. Bu nedenle alunit şeklinde bulunan sülfat bileşiklerin uzaklaştırılması ve bu alunit içeren kaolen yataklarının kullanılması ülke ekonomisi açısından önemli olacaktır.

Alunit mineralinde SO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşimleri olarak bulunur. Mineralden SO<sub>3</sub>’ün uzaklaştırılmasında, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>’ün 750-800°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>’ün ise 1100-1150°C, sıcaklık aralıklarında bozunmaya uğradıkları tesbit edilmiştir. Bu mineralin seramik sektöründe kullanılabilmesi için SO<sub>3</sub>’ün uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için çok yüksek sıcaklıklarda bir ön kalsinasyon gerekmektedir ( Türkiye Sanayi Kalkınma Bankası, 1983 ).

Bu araştırma da yüksek oranda SO<sub>3</sub> içeren alunitli kaolenin SO<sub>3</sub> içeriğinin, seramik hammadesine kullanımına uygun oranlara düşürülmesi amaçlanmıştır.

Bu amaca uygun olarak; alunitli kaolen ve teorik olarak hesaplanan oranlarda alunitli kaolen+NaCl, alunitli kaolen+KCl karışımlarıyla belirlenen sıcaklıklarda



kalsinasyon deneyleri yapılmış ardından kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerin sıcak su ile liç edilmesiyle cevherin yapısından  $SO_3$  uzaklaştırılması sağlanmaya çalışılmıştır.

Kalsinasyon ve liç sonrası elde edilen  $SO_3$ 'ü uzaklaştırılmış ürünlerin seramik çamuruna katılarak kullanıma uygunluğu araştırılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kaolen

Kaolen bir kil mineralidir. Çin'deki Jauchan Fu yakınlarındaki "Kauling" tepesinden gelmektedir. Çinliler porselen yapmak için bu tepeden kil üretmişlerdir. Bu kaolene "China Clay" de denilmektedir.

Kaolenler, feldspatların bozuşması ile oluşan sulu alüminyum silikatlardır. Genel yapı formülü  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$  olan kaolenler, saf oldukları zaman beyaz renkli olup mat görünüştedirler. Sertliği 2-2.5,yoğunluğu  $2.2 \text{ g/cm}^3$ 'tür.  $150-200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de su kaybederler.

Kaolenin ana minerali olan ortoklas %64.5  $SiO_2$ , %18.5  $Al_2O_3$  ve %17  $K_2O$  içerir. Yeraltı ve yerüstü sularının veya asit bünyeli termal eriyeklerin etkisi ile feldspatlar içerdikleri potasyumun tamamını ve silisyumun bir kısmını kaybedip, bunların yerine bir miktar  $H_2O$  alarak, bileşimi %39.5  $Al_2O_3$ , %46.5  $SiO_2$  ve %14  $H_2O$  olan kaolen minerallerine dönüşürler, bu olaya 'kaolenleşme' denir.

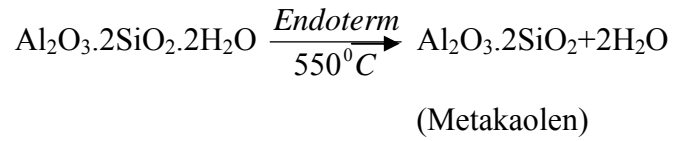
Kaolenin oluşması için ortamın pH: 4-5,  $Al_2O_3/SiO_2$  oranı 1/2, montmorillonitin oluşması için, ortamın pH: 8-9,  $Al_2O_3/SiO_2$  oranı 1/3-4 olmalıdır. Eğer silis asidi erir ve uzaklaşır ise ortamda alüminyum hidroksit bakımından zenginleşme başlar ve sonuçta boksit mineralleri oluşur. Bu şekilde iyonize eriyiklerden kimyasal olarak kristalleşen kaolen grubu minerallerin çökmesi ile kil yatakları, montmorolinit minerallerin taşınıp çökmesi sonucu bentonit yatakları, alüminyum hidroksit bakımından zenginleşmiş minerallerin yataklanması ile de boksit ve lateritler oluşur ( Seyhan, 1972 ).

Kaolen grubu minerallerin tanımında X ışını difraksiyonu yanında diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi başarılı sonuçlar vermektedir. DTA eğrileri genellikle ekzotermik ve endotermik pikler vermektedir. Ekzotermik reaksiyonla organik

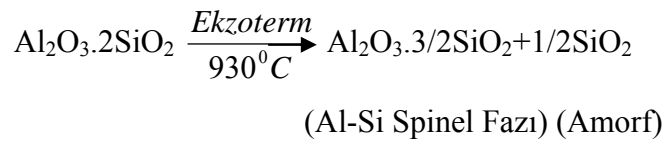
maddelerin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluşumu, amorf maddelerin kristalleşmesi nedeniyle oluşur ve bu reaksiyonlar sonucu sıcaklık açığa çıkar. Endotermik reaksiyonlar; su kayıpları (absorbe edilmiş suyun ve mineral iskeletindeki suların kayıpları), kristal yapının bozulması, karbondioksit veya sülfür trioksit kayıpları sonucu oluşurlar.

Kaolen; 100-150 °C’de ilk endotermik pikini verir. Pik fazla belirgin değildir. Ancak halloysit aynı sıcaklıklarda çok belirgin bir endotermik pik verir.

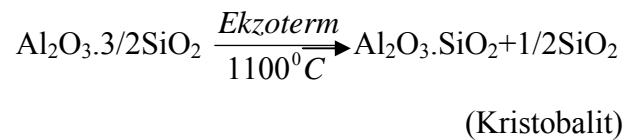
İkinci endotermik pik 550–700 °C arasında kuvvetli bir şekilde olup bu reaksiyon ise, kristal suyun verilmesi ile bozulan kristal yapının belirtisidir. Burada oluşan yeni yapıya “Metakaolen” adı verilir.

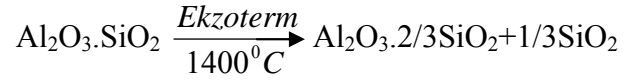


Genellikle 930–1200 °C arasında alümina ve mullitin (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) yeniden kristalleşmesi sonucu kuvvetli bir ekzotermik pik görülür.



Mullit oluşumu, sıcaklığın artması ile artmaktadır. Silikanın alüminayla tepkisinden doğan bu faz 1400 °C’ye kadar devam etmektedir. 1200 °C’nin altında oluşan birincil mullit fazı küçük kristallidir. 1200–1400 °C’lerde büyük kristalli ikincil mullit fazına dönüşür.





(Mullit) (Kristobalit)

Kaolenin mullit dönüşümü sırasında, silis önce metakaolen içerisinde iken spinal bir faza ilerler. Daha sonra alümina ile birlikte mulliti oluşturur. 1200–1350 °C’ de kalan silis kristobalite dönüşür. Sıcaklık arttıkça kristobalit kristalleşmesi ile artmaktadır.

1200–1250 °C’lerde amorf SiO<sub>2</sub>, safsızlıklarla birleşerek cam oluşturmaktadır. Sıcaklık 1400 °C’a ulaştığında ise mullit yerine silimanite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) bırakmaktadır ( Mackenzie, 1972 ).

Kaolen yatakları içinde mika, kuvars / kristobalit, feldspat, alunit, smektit ve değişik yapıda demir ve titan minerallerine rastlanmaktadır ( Bristow, 1979 ).

### 2.1.1. Kaolende kaliteyi belirleyen unsurlar

Ana kayaç olan tüfler veya granitler içinde kaolenleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO<sub>2</sub>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S, CaO, MgO kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta ya da suların tesiri sonucu çeşitli bileşenlere dönüşmektedir.

SiO<sub>2</sub>, silika, orijinal kayaç bünyesinde belirli kısmı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile birleşerek kaoleni meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır.

Kaolenleşmeyi sağlayan eriyiklerin dışarıya atılması sırasında silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde demirli-silisli şapka şeklinde kabuk halinde kalmaktadır. Dışarıya atılmayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolenleşme içinde opal ( silis ) bantları şeklinde kalmaktadır. Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan olan silislerin bünyeden yoğun olarak atılması halinde kaliteli kaolen cevheri meydana gelmektedir.

İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolenler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden süzülebilir kaolen niteliği kazanmaktadır.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolen içinde olmaması istenilen en önemli kriterden biridir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolenleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır.

**Alkaliler ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O, kaolen oluşumunda belirtilen feldspatların bozunması sonucu kaolenleşme olmaktadır. Feldspat K<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub> (Potasyum), Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub> (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdan o kadar fazla K<sub>2</sub>O ve/veya Na<sub>2</sub>O atılmaktadır. Bunların ortamdan uzaklaştırılması ne kadar fazla olursa, kaolenleşmeyi belirleyen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranını o kadar artacaktır.

İdeal kaolen bileşimi: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O olup kaolende;

SiO <sub>2</sub> (Silika)	% 46.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alüminyum Oksit)	% 39.50
H <sub>2</sub> O (Su)	% 13.96
	<hr/>
	% 100.00

Kaolen içindeki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının idealden (% 39.50'den) az olması demektir. Bu da kalitenin daha düşük olması demektir.

**SO<sub>3</sub> (Kükürt) ve Alunit:** Kaolenleşmeyi sağlayan kimyasal işlem sırasında ortamda elementer S varsa; sülfürik asit oluşacaktır. Kaolenleşme işleminin olabilmesi için ortamdan uzaklaştırılabilecek madde, alkalilerden K<sub>2</sub>O olup, bunun çözünmesi sırasında bazen tamamı uzaklaştırılmamakta ve ortamda bir miktar K kalmaktadır. K, ortamda çözünür halde bulunan;

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$$
 şeklinde çözümü Al<sup>+3</sup> suda çözünen Si(OH)<sub>4</sub> ile birleşerek kaolenit oluşur. Ortamda K geldiği zaman K

mevcut  $Al_2(SO_3)_3$  ile birleşerek alunit  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  oluşacaktır. Bu nedenle kaolenin bileşiminde alunit varsa  $K_2O$  oranı ile  $SO_3$ 'den dolayı ateş zayıyatı yüksek çıkmaktadır.

**FeS<sub>2</sub> (Pirit):** Kaolenleşme işlemi sırasında Fe açığa çıkması ve ortamdaki S ile birleşmesi sonucu bazen demir sülfür bileşiği olan piritler saçılmış halde kaolenleşme içinde (daha ziyade taban ve yan kısımlarda) gözükmektedir.

Ortamda K atılımı olması halinde  $SO_3$ 'ün belirli kısmı kalacağı için kaolenlerde alunit olması (maksimum %0.5'e kadar  $SO_3$ ) normal sayılmakta olup,  $SO_3$ 'ün tamamının ortamdan atılmadığını göstermektedir ( DPT, 2001 a ).

### 2.1.2. Türkiye kaolen yatakları

Çizelge 2.1. Türkiye kaolen yatakları, tenör, kullanım alanları ve rezervleri ( DPT, 2001 a ).

Bulunduğu Yerler	% $Al_2O_3$	Kullanım Alanı	Rezerv (Gör+Muh) (Ton)	İşletilebilir R. Görünür (Ton)
Balıkesir-Sındırgı	13-33	İnce seramik, karo, refrakter, kâğıt	70.000.000	25.000.000
Balıkesir-Ayvalık	15-32	Seramik ve karo fayans	1.000.000	500.000
Balıkesir-İvrindi	20-31	İnce ser. ve karo fay.	970.000	500.000
Balıkesir-Gönen	23-28	Seramik	150.000	50.000
Çanakkale-Çan	17-35	Seramik ve refrakter	5.000.000	2.000.000
Bursa-Kemalpaşa	20-24	Kâğıt	1.000.000	1.000.000
İstanbul- Arnavutköy	15-35	Refrakter	800.000	
			78.920.000	29.050.000
Eskişehir- Mihalıççık	20-33	Seramik ve karo fayans	3.330.380	1.000.000
Bilecik-Söğüt	15-23	Seramik	1.000.000	500.000
Kütahya- Gevrekseydi	20-24	Kâğıt	724.924	200.000
Kütahya-Altıntaş	20-31	Ser., karo, fayans, kâğıt	1.206.000	500.000

## Çizelge ( devam )

<b>Kütahya-Emet</b>	20-30	Seramik, karo, fayans	1.070.286	100.000
<b>Kütahya-Simav</b>	20-24	Seramik, karo, fayans	370.000	50.000
<b>Uşak-Karaçayır</b>	11-21	Seramik, karo, fayans	800.000	500.000
			8.501.590	2.850.000
<b>Kayseri-Felâhiye</b>	23-34	Seramik ve refrakter	450.000	20.000
<b>Konya-Sağlık</b>	15-30	Karo fayans ve seramik	607.000	100.000
<b>Nevşehir-Avanos</b>	18-33	Ser., elektro pors., karo	1.277.000	100.000
<b>Niğde-Aksaray</b>	15-32	Karo, fayans ve kâğıt	1.500.000	1.000.000
			3.834.000	1.220.000
<b>Trabzon-Araklı, Arsin</b>	14-23	Karo, fayans	200.000	50.000.000
<b>Rize-Ardeşen, Fındıklı</b>	14-23	Karo, fayans	275.000	50.000.000
<b>Giresun-Bulancak</b>	12-24	Karo, fayans	7.785.000	2.000.000
<b>Ordu-Ulubey</b>	17-23	Kâğıt	730.000	100.000

**2.1.3. Dünya kaolen yatakları**

Kaolen üreten pek çok ülke olmasına rağmen bunlardan yalnız birkaçı oldukça büyük birinci kalitede kaolen yataklarına sahiptir. Özellikle kaplama niteliğine sahip bu birinci kalite kaolen yatakları; ABD (Georgia Kaolen Kuşağı: N.Carolina-Georgia-Alabama hattı), Büyük Britanya, Brezilya, Avustralya ve daha küçük olanları ise Almanya, Fransa ve İspanya'da yer almaktadır. Dolgu niteliği taşıyan kaolen yatakları; Hindistan, Çekoslovakya, Romanya, Endonezya, Tayland, Güney Kore, Sovyetler Birliği ve Çin'de bulunur ( Dündar, 1993 ). Dünya kaolen rezervleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Dünya kaolen rezervleri ( DPT, 2001 a ).

	(Milyon Ton)
ABD	3.900
GÜNEY AMERİKA	500
TOPLAM AMERİKA	4.000
İNGİLTERE	2.500
RUSYA	2.000
AVRUPA TOPLAM	6.000
AFRİKA	800
ASYA	1.500
AVUSTURYA	500
DİĞERLERİ	500
DÜNYA TOPLAMI	14.000

#### 2.1.4. Kaolenin zenginleştirilmesi

Kaolenin zenginleştirilmesindeki amaç, kaolenlerde bulunan kuvars, feldspat, mika, demir, titan mineralleri ve sülfatlı bileşikler gibi istenmeyen safsızlıkları ayırmaktır.

Kaolenin zenginleştirilmesinde aşağıdaki yöntemler uygulanır.

##### **2.1.4.1. Yıkama, dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme**

Kaolenin kırma ve dağıtma işlemleri sırasında cevheri oluşturan diğer minerallere oranla daha küçük boyutlara inmesi bu yöntemin esasını teşkil eder ( Koca, 1990 ).

Farklı kırılma özelliği olan mineraller, kırıldıktan sonra boyuta göre sınıflandırma ile ayrılabilirler.

Kaolen numunesinde; kaolen mineral taneleri, kuvars tanelerin etrafını sıvamış halde bulunurlar. Sıvalı halde bulunan kaolenler kuvarstan yüzeysel olarak fırçalama etkisiyle ayrılır. Bunun için etkin olan optimum tane iriliği saptanmalıdır.



Boyut küçültme ile taneler sebestleştirilir. Bu işlem sırasında uygulanan kuvvetlere ve cevherin yapısına bağlı olarak serbestleşme olmaktadır ( Akar, 1987 ).

Dağıtma işlemlerinde karıştırma tankları, döner bıçaklı yıkayıcılar, karıştırıcılar kullanıldıktan sonra elekler ve sınıflandırıcılarla iri boyutlu kuvars, feldspat, mika gibi mineraller kaolenden ayrılabilir.

Son yıllarda yıkayıcıların yerini hidrosiklonlar almıştır. Hidrosiklonlarda santrifüj kuvvetleri ile sedimentasyona dayalı ayırma yapılmaktadır.

Hidrosiklonlara beslenen malzemenin ağır ve büyük parçaları alt akımla, ince parçaları üst akımla alınır. Böylece kaolen kumlardan, ve istenmeyen safsızlıklardan ayrılmış olur ( Koca, 1990 ).

Boyuta göre sınıflandırmada ve triyajla zenginleştirme işlemlerinde 20 mm üstünde yapılan triyaj işlemi ile girenin %16.3'ü oranındaki halloysit konsantresi, %0.41 SO<sub>3</sub> içeriğinde alınabildiği ve cevherde ince boyutlara gidildikçe SO<sub>3</sub> içeriğinin arttığı tesbit edilmiştir ( Yapa, 1993 ).

#### **2.1.4.2. Manyetik ayırma işlemi ile zenginleştirme**

Kaolenlerin demir içeren safsızlıklardan ayrılması işlemlerinde matriks tip manyetik ayırıcılar kullanılmaktadır. Bu ayırıcılarda alan gradyanı, matriks olarak kullanılan ferromanyetik malzemenin manyetisasyonu ile sağlanır. Bu ayırıcılarla kaolende bulunan paramanyetik özellikli demir bileşenleri uzaklaştırılabilir ve çok ince tane boyutlarında ayırım yapılabilir.

### **2.1.4.3. Flotasyon ile zenginleştirme**

Kaolende bulunan kuvars, demir bileşikleri ve titan mineralleri flotasyon yöntemi ile kaolenden uzaklaştırılabilmektedir. Flotasyon ile zenginleştirmede en çok köpük flotasyonu, taşıyıcı mineral flotasyonu vb. kullanılmaktadır

Büyük oranda kuvars içeren ve ince boyut dağılımı gösteren kaolen cevheri flotasyon ile zenginleştirilmektedir.

Demir oksit ve titan minerallerinin flotasyon ile kaolenden uzaklaştırılmasında safsızlıkları oluşturan mineraller anyonik toplayıcılarla yüzdürülürken, kaolenin  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ile bastırılması en uygun yöntemdir. Yöntemdeki en önemli sorun kaolenin ters işaretli diğer mineral yüzeylerini kaplamasıdır.

Kaolenlerden titan minerallerinin ayrılmasında taşıyıcı mineral flotasyonu uygulanır. Anyonik reaktif olarak oleik asit kullanılır ve iri boyuttaki kalsit yüzeylerine ilişen çok ince titan mineralleri ile beraber yüzdürülür ( Koca, 1990 ).

### **2.1.4.4. İki akışkanlı ayırma yöntemi ile zenginleştirilmesi**

Bu yöntem %90'ı 2  $\mu\text{m}$ 'nin altında minerallerin uzaklaştırılması için geliştirilmiştir.

İki akışkanlı ayırma yöntemi organik bir akışkanın konvansiyonel hava kabarcıklarının yerini aldığı durum haricinde flotasyona benzer. Yağ ve su fazları arasındaki ara yüzey alanı, mekanik ayırma ile sağlanır. Kollektör kimyasalları, oliyofilik mineral gruplarını yada minerallerden birini eritmek için tercihli bir biçimde kullanılır ve kullanımları flotasyona benzer. Oliyofilik mineraller, yağ damlacıkları tarafından zaptedilir.

Yağ ve suyun yoğunluğu ve yağ damlacıklarının boyutu ile belirlenen ayırma oranı yağı çöktürmek için gerekli suyun hesaplanmasında kullanılır. Suyun hesabı ile

iki akışkanlı fazın ayrılması başarılmıştır. Yağın fazdan ayrıldığı bir sistem elde etmek için, suya karşı yağ hacim oranı 1/3'ü geçmemelidir ( Shergold and Lofthouse, 1977 ).

#### **2.1.4.5. Flokülasyon yöntemi ile zenginleştirme**

Kaolen karıştırma tankında su içinde dağıtılır. Kaolene göre iri taneli safsızlıklar sınıflandırıcılarda ayrılır. Saf kaolen-su tane iriliğine göre sınıflandırma için hidrosiklonlardan geçirilir. Hidrosiklonun üst kısmından alınan seyreltik kolloidal süspansiyon koyulaştırıcıda flokulant katılarak koyulaştırılır. Bu aşamada flokülasyon işlemi zorunludur. Flokülasyonla süspansiyondaki iri taneler floke denilen iri tanelere dönüştürülür. Floklar sıvıdan ayrılabilirler ( Akar, 1987 ).

#### **2.1.4.6. Elektrostatik yöntemle zenginleştirme**

Minerallerin iletkenlik farkına dayanan ve mineral tanelerinin kuru olarak zenginleştirilmesi için uygulanan yöntem denir. Esas olarak elektrostatik kuvvetlere dayanan bu yöntemde, minerallerin yüksek gerilim altında statik bir elektrik yükü kazanıp, bu yükü bir süre kaybetmeme yeteneğinden yararlanılmaktadır. Mineraller elektrikle yüklendiklerinden topaklanmış veya elektrik yüklü başka maddeler tarafından itilir, çekilir veya yüksüz hale getirilir. Böylece farklı tanelerin birbirinden ayrılması sağlanır ( Önal, 1980 ).

Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme deneylerinde; alunitin halloysit içinde -0.2 + 0.1 mm boyut aralığında bile yeterli tane serbestleşmesine ulaşamadığı, bu boyut aralığında iletken halloysit konsantrisinde, SO<sub>3</sub> içeriği %2.11'e düştüğü, yalıtkan alunit artığında SO<sub>3</sub> içeriği %21.30 olduğu saptanmıştır.

Alunit ile halloysit minerallerinin elektrostatik özellikleri arasındaki farktan yararlanarak zenginleştirme yapılabildiği saptanmıştır. Ancak elektrostatik ayırıcıda, 0.1 mm altında bir ayırmanın yapılamaması nedeniyle, yeterli serbestleşmeye bu boyutun çok altında erişen bu cevherde istenilen kalitede halloysit konsantrisi alınmadığı tesbit edilmiştir ( Yapa, 1993 ).

### **2.1.5. Kaolenlerin kullanım alanları**

#### **2.1.5.1. Kâğıt sanayi**

%90–100 saf kaolenit minerali aranırken kuvars minerali içermemelidir. Ayrıca parlaklık en az %85, tane boyutu %80 < 2 µm ve brookfield viskozitesi < 7.000 cps olmalıdır.

#### **2.1.5.2. Seramik sanayi**

Genellikle %75-80 kaolenit minerali içeren kaolenler tercih edilir. Pişme rengi, viskozitesi, sürtünmeye dayanıklılığı, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> oranlarının çok düşük olması ve % 83-91 oranında parlaklık istenir.

#### **2.1.5.3. Boya sanayi**

Su bazlı iç ve dış cephe boyalarında ve yağ esaslı, özellikle sanayi boyalarında titanyum oksit (anorganik pigment), öğütülmüş kalsit tozu ve talk ile birlikte kaolen kullanılır. Su bazlı iç cephe plastik ve lateks kalsine edilmiş ve lamine olmayan mineral yapısına sahip kaolenler kullanılır. Bu gruptaki boyalar %50 ila %70 arasında pigment içerir. Yarı parlak ve parlak su bazlı boyalarda kullanılan kaolenin % 98'i 2 µm'dan daha büyüktür. Lateks boyalarda pigmentler, bağlayıcı reçinelerle beraber, daha iyi örtücülük sağlayan ve Binder'in kırılma indisine yakın kırılma indisi değeriyle (>1.50) kaolen kullanılır.

#### **2.1.5.4. Plastik sanayi**

Güçlendirici, maliyet düşürücü ve katkı malzemesi olarak özellikle viny'lerde ve polyesterlerde sık kullanılır. Kaolenin en önemli kullanım alanı; (PVC) kaplanmış teller ve kablolardır. Kalsine kaolen ve silika yüzey modifiye edilmiş kaolenler PVC'lerin elektrik direncini arttırmak için kullanılır, çünkü onlar hidrofobik özelliğe sahiptir.

### **2.1.5.5. Mürekkep yapımı**

Litografik, ofset ve fleksografik baskı tekniklerinde ince film içeren yüksek yoğunluktaki mürekkeplerde kaolen kullanılır. Mürekkep filmi 5 ile 15 µm arasında değişir ve parlaklığı korumak için ince taneli kaolen (0.2–0.5µm) renklendirici pigment ile beraber kullanılır.

### **2.1.5.6. Lastik sanayi**

Maliyet düşürücü katkı malzemesi ve güçlendirici olarak en çok kullanılan sert kaolenin tane boyutu ortalama 0.2 µm' dan küçük ve yumuşak kaolenlerin ortalama tane boyutu 1.0 µm'dan küçüktür. Lastik sanayinde istenilen kaolenin sudaki pH'ı 4.5-5.5 arasında ayrıca, Fe, Mn ve Cu gibi elementlerin çok düşük sınırlar içinde olması istenir.

### **2.1.5.7. Cam elyaf yapımı**

Isı izolasyonu ve plastiklerin güçlendirilmesinde kullanılır. Cam elyafın ana hammaddesi silis, kaolen ve kireç taşı ile birlikte borik asit, soda ve sodyum sülfattır. Alüminyum camlarda erime ısını düşürür, kristalize olmasını önler ve suda diğer kimyasallarda çözünürlüğü azaltır. Cam elyaf üretimi için istenilen kaolende %37 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %44 SiO<sub>2</sub> en fazla %1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %2 Na<sub>2</sub>O ve %1 H<sub>2</sub>O olmalıdır.

### **2.1.5.8. Diğer alanlar**

**İzolasyon:** Kaolen lateks sodyum silikatlı duvar kâğıdı yapıştırıcılarda, alçı panellerde, su bazlı yapıştırıcılarda ve epoksi bazlı yapıştırıcılarda daha iyi viskozite elde etmek, kolay uygulanması ve kolay yayılabilmesi için kullanılır.

**Kataliz:** Özellikle petrol rafinelerinde petrol ürünlerinin katalitik dönüşümlerinde katalizör olarak kullanılır. Pek çok katalizler yüksek ısı ve basınç altında çalışırlar. Bu nedenle kaolenler yüksek ısı şartlarına uygundur. Katalitik Konverterlerin üretiminde talk veya sepiyolit ve kaolen karışımı kullanılır.

**İlaç:** Bazı ilaçlarda adsorpsiyon özelliğinden dolayı kaolen kullanılır. Kalsine edilmiş kaolen ( %90'ı 2µm altı ) diş macunlarında kullanılır. Ayrıca otomobil ve metal parlaticılarında, oksitlenmiş yüzeyleri temizlenmesinde kaolen kullanılır. Bu sektörde kullanılan kaolenlerde en fazla 2 ppm arsenik ve en fazla 20 ppm ağır metallerin bulunması istenir.

### 2.1.6. Ürün standartları

Çeşitli sanayi kollarındaki kullanıma bağlı olarak ürün standartları değişkenlik göstermektedir. Bu değişiklikler, kimyasal bileşim, tane boyu dağılımı ve çeşitli reolojik özellikleri itibariyle olmaktadır. Çeşitli sektörlerde kaolenlerde istenen ürün standartları Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Çeşitli sektörlerde kaolenlerde istenen ürün standartları( DPT, 2001 a ).

	Kâğıt Kaoleni Dolgu Kaplama		Porselen	Çimento		Seramik
	1	2		1	2	
SiO <sub>2</sub>	48	47	46 – 48			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	min 35	min 35	min %30	min %30	%28	15 – 30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	max 0.4	max 0.4	max 0.5	max 0.4	max 0.4	max 0.5–1.00
TiO <sub>2</sub>	max 0.05	max 0.05	max 0.1			
CaO	0.2	0.1	0.2			
MgO	0.2	0.1	0.5			
K <sub>2</sub> O	1.5	0.5	1 – 1.5			
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.1 – 0.3			
SO <sub>3</sub>	max %1	max	Eser	max %1	max %1	max %0.2
A.Z	%12 – 13	%12 – 13	%11 – 13			
- 2 µm	%60	%80		-5 cm	-5 cm	
+10 µm	max %10	max %2		-10 cm	-10 cm	
+50 µm	max %0.1	max %0.05				
Beyazlık	min %80	min %85				
Aşındırma	30	50				
Viskozite	68–70	68–70				

### 2.1.7. Türkiye'de kaolen tüketim alanları

Türkiye'de üretilen kaolenlerin %60'ı çimento sektöründe, %30'u seramik, %10'u cam, kâğıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye'de üretilen kaolenlerin ham olarak tüketildiğini göstermektedir. Avrupa ve Amerika'da üretilen

kaolenlerin %80'i kâğıt sektöründe tüketilmektedir. Avrupa ve Amerika'da kâğıt ve kaolen endüstrisi çok gelişmiş olup, ham olarak üretilen kaolenlerin %75'i kâğıt ve ince seramik üretimi için tesislerde kullanılmaktadır.

Gelişmiş ülkelerde üretilen kaolenlerin %75'i kâğıt sektöründe tüketildiği göz önünde bulundurulursa, Türkiye kâğıt sanayinin tam gelişmediği ve Türkiye'de kâğıt sanayinde kullanılabilen (özellikle kaplama) kaolenlerin üretilmediği ortaya çıkmaktadır. Türkiye'deki mevcut tesislerden ancak kâğıt dolgu kaolenleri elde edilebilmekte olup, kaplama kaolenleri ithal edilmektedir.

Kaolen cevherleşmesi içinde % miktarlarına göre olan safsızlıklar,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve AZ olup, bileşim analizinde bu oranların toplamı %10'dur. İçindeki bu bileşenlerin çokluğu veya azlığı, bu minerallerin şekli, bulunuş biçimi (bağımlı-serbest) gibi özellikleri sınıflamasında rol oynamaktadır.

Dünya'da bazı kil yataklarının ana mineralinin kaolenit olması nedeni ile literatürdeki bilgiler kil ve kaolen olarak da beraber verilmekte olup, dünya bilgileri ile mukayesesinde çelişkili rakamlar çıkmaktadır.

Kaolenin fiziksel özelliklerine göre kullanım yerlerinin değişmesi nedeni ile seramik kaoleni, porselen kaoleni, fayans kaoleni, çimento kaoleni, kâğıt dolgu kaoleni, kâğıt kaplama kaoleni, plastik kaolen, alunitli kaolen gibi sınıflamalara ayırmak mümkündür.

Bu ayırımın yapılmasında en önemli özellik kimyasal ve özellikle fiziksel özelliğine göre kullanım yerinin belirlenmesidir. Bu özelliklerinin belirlenmesi için çeşitli test ve teknolojik çalışmaların yapılıp, kullanım özelliğinin en uygun şeklinin belirlenmesi gerekmektedir.

### 2.1.8. Dünya’da kaolen tüketim alanları

Dünya kaolen tüketiminde mali tutar ve tonaj miktarı bakımından, birinci sırayı kâğıt sanayi almaktadır. Avrupa pazarında kâğıt, dolgu maddesi olarak toplam tüketimin %40’ı, Amerika pazarında ise bu amaçla toplam tüketimin %80’i kullanılmaktadır.

Özellikle kâğıt dolguda Avrupa kaolenle birlikte kalsit de kullanılmaktadır. Kuşe kaplama kâğıtta da benzer durum söz konusu olup, özellikle kuşe kâğıtta kaolenin kalite bakımından avantaj ve üstünlüğü vardır. Dünya kâğıt tüketiminde,  $TiO_2$ , talk da kullanılmaktadır. Bunların toplam tüketimleri, belirli yıllarda kaolen tüketimini azaltmakla beraber, bu oran çok büyük boyutlarda olmamaktadır. Ancak dünya kalsit tüketimi, kaolen tüketimini etkileyen en önemli unsurdur.

Seramikte kaolen tüketimi, en çok sıhhi tesisat, porselen ve izolatör sanayinde olmaktadır. Fayansta tüketim maksimum %20 dolayındadır.

Son yıllarda seramik sektörü dışında, kaolenin en büyük tüketimi çimento sanayinde olup, kaolen tüketim oranı tüvenan üretimin %30’u mertebesine ulaşmaktadır. Dünya kullanım alanlarına göre kaolen tüketim oranları Çizelge 2.4.’de verilmiştir.



Çizelge 2.4. Dünya kullanım alanlarına göre kaolen tüketim oranları ( DPT, 2001 a ).

	Kaolen (%)
Fayans	max % 20
Yer karosu	-
Porselen	% 40 – 45
Sihhi Tesisat	% 30 – 40
Kâğıt Dolgu	Avrupa % 40, Amerika % 80
Kaplama	Avrupa % 40, Amerika % 80
Frit Sır	% 10
Çimento	% 30
Çanak Çömlek	% 25
Porselen	% 60
Vitrifiye	% 20 – 30
Elektro Porselen	% 20

Seramik sektörü dışında kaolenin en büyük tüketimi, boya, lastik ve plastik sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılmasıdır.

Tesis türü kaolenler, cam elyafı, kimya sanayi, ilaç sanayi gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ancak kullanım oranlarının düşüklüğüne rağmen geliri yüksek tüketimlerdir. Ayrıca cam elyafı üretiminin giderek arttığı gözlenmiştir. Bu oran ABD kaolen üretiminin %5'ine ulaşmaktadır ( DPT, 2001 a ).

## 2.2. Alunit

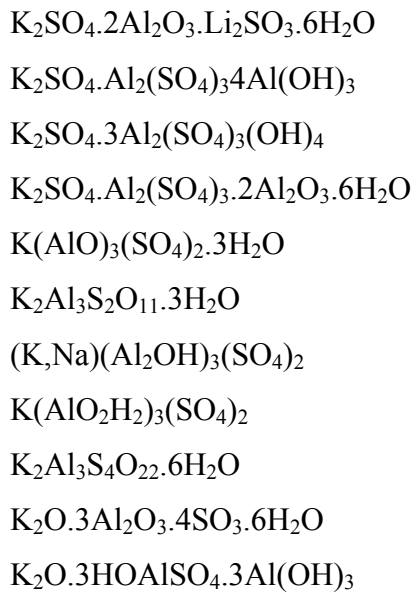
### 2.2.1. Alunitin minerolojik yapısı ve jeolojisi

Alunit, jarosit adı verilen bir seri mineral grubundan biridir. Alunit grubu izomorf serisinden bazılarını şöyle sıralamak mümkündür.

Alunit	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Loewigite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1.5H_2O$
Natroalunit	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosite	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Plumbojarosite	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$
Ammoniajarosit	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Crandallite	$CaAl_3(OH)_6(PO_3O\frac{1}{2}(OH)_{1/2})_2$

Alunit doğada jarosit ve natrojarosit ile çok defa izomorf karışım halinde bulunmaktadır. Buna rağmen alunit için  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  formülü en çok bilinen ve kullanılan bir formüldür. Fakat bazı araştırmacılar yaptıkları analiz ve elde ettikleri neticelere dayanarak, alunit için daha başka formüllerde ileri sürmektedirler. Bu formüllerin başlıcaları şöyledir ( Gülensoy, 1968; Gülensoy ve Şengil 1989 a; Hendricks, 1937; Kubisz, 1964; Karayazıcı vd., 1980 ).



Tabiatta alunit genellikle hegzogonal yapıda kristalleşmektedir. Bununla beraber, pseudooktahedral kristalleşme de olabilmektedir( Gülensoy ve Şengil, 1989 a ).

### 2.2.2. Alunitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Alunitin kimyasal formülü  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  şeklinde ifade edilir. Alunit doğada K veya Na ihtiva eden yapıda veya bu ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur. Potasyum (K) alunitin teorik bileşimi; %10.62  $K_2O$ , %36.80  $Al_2O_3$ , %39.00

SO<sub>3</sub>, %13.55 H<sub>2</sub>O, %0.002 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklindedir. Sodyum (Na) alunitin bileşimi ise; %6.43 Na<sub>2</sub>O, %38.30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %40.70 SO<sub>3</sub>, %14.70 H<sub>2</sub>O, %0.015 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklindedir.

Doğada alunit minerali, çoğu zaman kaolen ve kil ile birlikte, masif trakit kayaların düzensiz damarları içinde bulunduğundan doğal mineralin bileşimi, orijinine bağlı olarak değişebilmektedir. Orijine bağlı olarak alunitin değişiminde Mn, Pb, Ga, Ti, V,Cu, Ca, Cr, Ba ve Ni gibi elementler eser miktarlarda bulunabilir ( Gülensoy, 1968; Gülensoy ve Şengil 1989 a ).

Alunit esasen beyaz renkli bir mineraldir. Fakat gri ve pembe renk tehazürlere oldukça çok rastlanır. Romboedrik kristaller halinde tezahür eden alunitin yoğunluğu 2.58–2.75 g/cm<sup>3</sup>, sertliği 3.5–4 mohs arasında değişir, bölümün setliği 0.001, kırılma indesi ise 1.56–1.61'dir ( Gülensoy, 1968, 1989; Karayazıcı vd., 1980; Bozkurt, 1985 ).

Orijinal halde suda ve asit çözeltilerinde çözünmeyen alunit, 500 °C'in üzerinde sıcaklıklarda kalsine edildiğinde suda ve sülfürik asit çözeltilerinde çözünmektedir ( Gülensoy ve Şengil, 1989 a ).

Alunit cevheri 500–600 °C'de 6 saat kalsine edildikten sonra %5-12'lik NH<sub>3</sub> çözeltisiyle SO<sub>3</sub> ekstrakte edilerek K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elde edilir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ihtiva eden kısım ayrıldıktan sonra 2 saat süreyle 80–100 °C'de, 30g. NaOH/L konsantrasyonundaki derişik bir çözeltiyle işlem yapılır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in %93'den fazlası sodyum aluminat olarak çözeltiye geçer ( Gülensoy ve Şengil, 1989 b ).

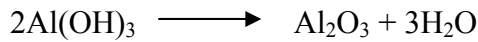
### 2.2.3. Alunitin termal bozunması

Diferansiyel termik analiz (DTA) ve termogravimetrik (TGA) çalışmaları ile alunitin termal bozunması incelenmiştir. Orijini farklı olan alunitlerin termal bozunması, kimyasal değişimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir ( Gülensoy, 1968; Bayliss and Kach, 1955 ).

Termogravimetrik incelemelerde alunitin kalsinasyonu sırasında bir ekzotermik ve iki endotermik pikin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Endotermik piklerden birincisi, 490–550 °C alunitten suyun ayrılıp, şap  $\gamma$ -alümina oluşmasına aittir. İkinci pik ise, 760–820 °C’de alüminyum sülfatın, alumina ve 3 mol  $\text{SO}_3$ ’e bozunmasına aittir. Hassas çalışmalarda 735–740 °C’lerde ortaya çıktığı görülen ekzotermik pik ise,  $\gamma$ - alüminanın  $\alpha$ - alüminaya dönüşmesine aittir ( Gülensoy ve Şengil, 1989 b ).

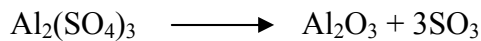
$\text{K}_2\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$  veya  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  formülü ile ifade edilen alunit cevherinin termal bozunmasının incelenmesinde bu cevherin kademeli olarak üç bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir ( Gülensoy, 1971 ).

1. 550–600 °C’de cevher bünyesindeki alüminyum hidroksit dehidratasyona uğrayarak,



reaksiyonuna göre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dönüşmektedir.

2. 700–900 °C’ ler arasında,



reaksiyonuna göre, cevherdeki alüminyum sülfat bozunmaktadır.

3. 1000 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise kalan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bozunmaya uğramaktadır.



Artan sıcaklıklarda ısıtılan alunit cevheri numunelerinde yapılan X-ray difraksiyon sonuçları Çizelge 2.5.’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Isıtılmış alunit numunelerinin x-ray analiz sonuçları ( DPT, 2001 b ).

Sıcaklık (°C)	Teşhis Edilmiş Örnekler
650	Dehidrate alunit
780	$K_2SO_4 + \gamma$ - alumina
1000	$K_2SO_4 + \gamma$ - alumina
1200	Biraz $K_2SO_4 + \alpha$ - alumina
1300	$\beta$ - alumina

Alunit 650 °C’de kalsine edildiğinde kaybedilen 6 mol suyu eşit miktarda ağırlık kaybına uğrayarak dehidrate alunit (=dehidrate alum) oluşur. 780–1000 °C arasındaki kalsinasyonda görülen kayıp ise 3 mol  $SO_3$  kaybıdır. Alunit kristallerinin dehidrasyonu sonucu amorf alumina ele geçer ve 780 °C’de  $\gamma$ -alumina olarak teşhis edilir. 1200 °C’ye ısıtma esnasında geriye kalan  $SO_3$  miktarının kaybı gözlenir ve  $\gamma$ -alumina,  $\alpha$ -aluminaya dönüşür. 1350 °C’de, kalan  $SO_3$  tamamen uzaklaşır ve  $\beta$ -alumina oluşur.

Knijer’in yaptığı çalışmada; Amerika’da bazı potasyum alunit cevherlerinin 1000 °C’de DTA eğrileri incelemiştir. DTA da 550 °C ve 570 °C’de dehidrate alunitin oluşmasına yol açan suyun uzaklaşmasıyla maksimum bir pik tesbitetmiş ve ekzotermik etki 720 – 750 °C’de oluşmuştur ( Knijer et all., 1947 ).

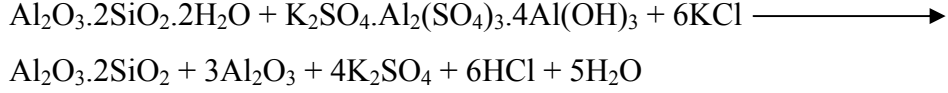
830 – 850 °C’deki pikler  $SO_3$ ’ün uzaklaşmasına ait bir pik olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında alunitteki alüminyum sülfat bozunmaktadır.

Mısır’da yapılan başka bir alunitli kil çalışmasında da benzer sonuçlar edilmiştir (Gamal, 1950 ).

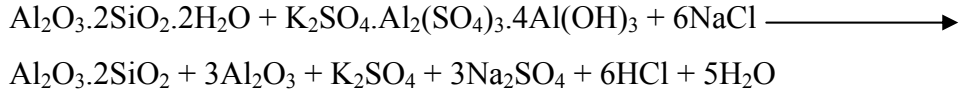
#### 2.2.4. Alunitli kaolen + tuz karışımlarının termal bozundurması

Alunitli kaolen + tuz karışımlarının termal bozunma reaksiyonlarında tuz olarak KCl ve NaCl kullanıldığında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.

Alunitli kaolen + KCl karışımları,



Alunitli kaolen+NaCl karışımları,



Katı faz tepkimeleri gereğince 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal bozundurmaya uğratılmıştır. Bozundurma sıcaklığına bağlı olarak, değişik reaksiyon verimlerinde HCl ve H<sub>2</sub>O gaz fazında uzaklaşırken, cevher yapısındaki sülfat, potasyum sülfat ve sodyum sülfat haline geçmektedir. Bu durum alunitli kaolen + tuz karışımlarının DTA eğrilerinde kolayca gözlenmektedir ( Genç, 1994 ).

### 2.2.5. Alunitli kaolenin liç edilme işlemi

Çözünmeyen bir katı ile yapmış olduğu bir karışımdan çözünebilir maddenin bir sıvı çözücü yoluyla çözünmesine liç işlemi denir ( Parker, 1989; Smith, 1981 ).

Maden endüstrisi, liç işlemini en çok kullanan endüstri kollarındandır. Cevherden elde edilmesi istenilen değerli bileşenlerin liç işlemi ile ayrılması sıkça kullanılan yöntemdir.

Liç işleminin verimi, katı üzerine uygulanan kırma, öğütme, kalsinasyon gibi ön işlemlere sıkıca bağlıdır. Katı içinde çözünebilir küçük parçacıklar çözünmeyen kısımlar ile çevrili olduğundan kırma ve öğütme işlemleri ile liç işlemleri hızlandırılır. Çözünen madde, katı parçacıklarının yüzeylerine tutunduğu durumlarda ise kırma ve öğütmeye gereksinim olmadan çözücü ile çözümlenebilir ( Treyball, 1981 ).

Çözünmeyen bir katı maddedeki, bileşenlerinden birini çözündürülebiyecek yapıya dönüştürmek amacı ile kalsine edilmesi gerekebilir. Kalsinasyon, bundan başka, aşağıdaki sebebler içinde liç işleme öncesi uygulanan ön işlemdir ( Pehl, 1973; Pickett,1985 ).

- 1- Çözünebiyecek safsızlıkları buharlaştırarak uzaklaştırmak,
- 2- Çözünmesi istenmeyen bileşikleri, çözünmeyen yapıya dönüştürmek,
- 3- Çözücünün iç merkezlere girebilmesi için, katıyı gözenekli hale getirmek,
- 4- SO<sub>3</sub> gibi bazı endüstriyel gazların üretimini sağlamak,
- 5- Katı maddenin öğütülmesini kolaylaştırmak.

Liç işleme; kesikli, yarı kesikli, sürekli şartlar altında yapılabilir. Katı üzerine sıvının damlatılması ve sıvı içerisine katının tamamen daldırılması şeklinde iki işletme tekniği kullanılmaktadır.

Liç işleme etkileyen faktörler; tanecik boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu, bulamaç vizkositesi gibi faktörlerdir. Liç çözücülerini olarak; asidik bazik, bakteriyel çözücüler ve su kullanılmaktadır ( Treyball, 1981; Parker, 1989; Woodcock, 1985 ).

Alunitli kaolenlerin tuz karışımları ile kalsinasyonu sonucu sülfatlar, potasyum sülfat ve sodyum sülfat haline dönüşmekte ve daha sonra bu ürünler sıcak suda liç edilerek sülfat giderimi sağlanmaktadır.

### **2.2.6. Türkiye’de alunit rezervleri**

Ülkemizde, Şebinkarahisar ve Foça’daki alunit yatakları, eski çağlarda işletilmiş yataklardır. Bu yataklardaki alunitce zengin kısımlardan üretim yapılmıştır. Ancak yataklardaki ortalama alunit tenörü düşük olduğundan, günümüzde ekonomik görülmemektedir.

Türkiye'nin bilinen alunit yatakları, rezervleri ve tenörlerine ait bilgiler Çizelge 2.6.'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Türkiye'nin bilinen alunit yatakları ( DPT, 2001 b ).

YERİ	REZERVİ	TENÖRÜ
Giresun-Şebikarahisar	7.826.000 (gör+muh)	% 1.67 K <sub>2</sub> O
Kütahya-Gediz-Şaphane	4.000.000 (gör+muh)	% 7.54 K <sub>2</sub> O
İzmir-Yeni Foça	5.400.000 (muh)	-----

### 2.2.7. Dünya'daki alunit yatakları

Dünyada bilinen birçok alunit yatağı vardır. En büyük alunit yataklarından iki tanesi Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Utah'ın güneybatısında yer alan alunit yatağının rezervi, 118 milyon ton olup Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörü %10'dan fazladır. İkinci yatak Colorado'da olup her iki yatakta %9–15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü 20 milyon ton Alüminyum rezervi vardır. Bunlar dışında bilinen alunit yataklarının Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, Avustralya ve Türkiye'de bulunduğu belirtilebilir. Azerbaycan'daki Kirovabad alüminyum tesissilerinde alumina üretiminde alunit kullanılmaktadır ( DPT, 2001 b ).

### 2.2.8. Alunitli kaolenin zenginleştirilmesi

#### 2.2.8.1. Flotasyon ile zenginleştirme

Alunit yarı çözünür bir tuz mineralidir. Kompleks bir yapıya sahip olmasına rağmen flotasyondaki davranışları diğer tuz tipi minerallere benzemektedir.

Alunitin flotasyonu alkali ortamda anyonik toplayıcı olan yağ asitleri ve yağ asidinin tuzu olan sabunlar ile mümkün olabilmektedir. Yağ asitleri toprak alkali metallerle suda çözünmeyen bileşikler oluştururlar. Mineral yüzeyinde metal iyonu ile karboksilat iyonunun kimyasal reaksiyonu sonucu yeni bir bileşik oluşur. Oleik asit ve



oleat da alunit yüzeyi ile kimyasal reaksiyona girerek alüminyum oleat oluşturur. ( Koca, 1990 ).

Gabriel,A. ve Daster, J. Tarafından 1942 yılında yapılan bir araştırmada, alunitin kuvarstan tam olarak ayrılmasının, 100 mesh'te bağlı tanelerin olması nedeniyle zor olduğu belirtilmiştir ( Gabriell and Dasher, 1942 ).

Diğer bir araştırmada, alunitin oleik asit ile flotasyonunda optimum koşulları pH 6.2-9.6 arası olduğu belirtilmektedir. Çalışmada %40 verimle maksimum %73 tenörlü alunit konsantrisi alınabildiği tesbit edilmiştir ( Andrew, 1967 ).

Utah Üniversitesinde yapılan çalışmalarda, alunit yüzeyinde oleik asit absorpsiyonunun olduğu ve kimyasal absorpsiyon ile kaplanmanın mümkün olabileceği tesbit edilmiştir ( Dixit and Miller, 1980 ).

Diğer bir araştırmada, 400 mesh altına öğütülmede alunit-kuvars sebestleşmesinin %89 olduğu ve 50 °C'de pH: 8'de oleik asit ile sodyum silikatla yapılan flotasyonda %88 verimle %65 tenörlü alunit konsantrisinin alınabileceği şlam atılması durumunda ise %98 tenörlü konsantrinin %58 verimle elde edilebileceği tesbit edilmiştir ( Gülensoy ve Şengil, 1989 c ).

### **2.2.8.2. Kalsinasyon ve liç yöntemi ile zenginleştirme**

Alunit ve alunit içeren minerallerin değerlendirilmesinde ısıl işlemler çok kullanılmaktadır.

Alunitli kaolen+tuz karışımları belirli sıcaklıklarda termal bozundurmaya uğratarak termal bozundurma ürünleri sıcak su ile liç edilmekte cevher bünyesindeki sülfatlar sodyum sülfat ve potasyum sülfat halinde çözeltilmeye çalışılmakta ve bu şekilde sülfatın alunitli kaolenden uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

Alper ve Gürgey alunit içeren killerin 800 °C’de kalsinasyonu sonucu ele geçen üründe seramik test çalışmaları yapılmıştır.

Alunitin 500-600 °C’lerde ki ısı işlemleri sonucunda kimyasal olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,KSO<sub>4</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elde edilmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada ise SO<sub>3</sub> miktarı düşük (%2-10) refrakter özellikte alunitli kaolenlerin doğrudan sinterleştirilerek kullanılabilirliği araştırılmıştır ( Koca, 1990 ).

Ülkemizde Balıkesir-Mustafa Kemal Paşa alunitli kaolenleri üzerinde yapılan bir araştırma sonucunda bu cevherin 900 °C’de kalsinasyonu ile elde edilen kalsine ürün, endüstriyel vitra döküm çamuru üretiminde hammadde olarak kullanımı araştırılmış ve mevcut döküm çamurunun özelliklerine yakın değerler veren ürün üretimi gerçekleştirilmiştir ( Sümer, 1991 ).

Genç S. yaptığı bir çalışmada, alunitli kaolenlerin seramik ve refrakter endüstrisinde hammadde olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Bunun için alunitli kaolen+tuz karışımlarını 500-900 °C sıcaklık aralıklarında termal bozundurmaya uğratmış, termal bozundurma ürünleri sıcak suda liç edip, cevher bünyesindeki bütün sülfat, potasyum sülfat ve sodyum sülfat halinde çözeltiye çekmeye çalışmıştır. Böylece refrakter madde üretiminde seramik sanayinde kullanılabilecek olan sülfat içeri limit değerlerinin altına düşmüş alunitli kaolen üretimi gerçekleştirmiştir ( Genç, 1994 ).

## **2.2.9. Alunit cevherinin kullanım alanları**

### **2.2.9.1. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K-şapı ve K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretimi**

450–750 °C, 750–1250 °C ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile birlikte 150–300 °C’lerde kalsine edilen alunit cevherinin asidik çözünürleştirilmesi ile elde edilen tuzların kalsinasyonu sonucunda üretilmektedir. Bu şekildeki üretim yerine; bazik çözünürleştirme, indirgen atmosferde bozunma, kömür ve alkali metal sülfür eritisi, sodyum klorür-potasyum

klorür ile kalsinasyon gibi metotları kullanarak da  $Al_2(SO_4)_3$ , K-Şapı ve  $K_2SO_4$  üretilmektedir ( Gülensoy ve Şengil, 1989 b ).

### **2.2.9.2. Gübre üretimi**

Alunit cevheri aslında kıymetli bir potasyum gübresi kaynağıdır. Cevherin bu özelliğinden istifade etmek için bazen, belirli bir sıcaklıkta kalsine edilen cevher öğütüldükten sonra doğrudan doğruya toprağa verilmektedir. Fakat genellikle içindeki potasyum sülfat değişik metotlarla ekstra edildikten sonra kullanılmaktadır.

Alunit cevheri 700 °C üzerinde kalsine edildikten ve sulu  $H_2SO_4$  ile işlem yapıldıktan sonra fosfat kayası ilavesi ile uygun bir gübre karışımı elde edilmiş olur.

Diğer bir üretim şeklide; cevher, fosfat kayası ile karıştırılıp 60 mesh'e öğütülür. %30'luk  $HNO_3$  ilave edilir ve sonra karışımın içinden  $NH_3$  gazı geçirilir. Alunit cevheri ile kireç taşı karışımlarından gübre üretimleri yapılmıştır ( Gülensoy, 1968; Bozkurt, 1985; Şengil, 1982 ).

### **2.2.9.3. Çimento üretimi**

Alunit çimento imalı için gerekli olan  $SiO_2$  ve  $Al_2O_3$ 'ü içerdiğinden bu cevher kalker dolomit, magnezit ve hatta barit viterit ilave ederek çeşitli metotlarla değişik özelliklerde çimentolar elde edilmektedir. Ponland çimentosuna alunit katılarak çimentonun özellikleri iyileştirilebilir ( Gülensoy ve Şengil, 1988 ).

### **2.2.9.4. Refrakter madde üretimi**

Alunit cevherlerinin seramik sanayinde kullanılış imkânları olduğu gibi özellikle refrakter madde yapılmasında da önem kazanmıştır ( Gülensoy, 1968 ).

Cevher 900 °C'de kalsine edilir. Çözünebilir sülfatlar uzaklaştırılır, 1 saat 1600 °C'de ısıtılır. Genellikle böylece mullit oluşur, SiO<sub>2</sub> az ise α-alumina meydana gelmektedir.

Kile en fazla %20 oranında cevher katılarak, refrakter üretilebilir ( Gülensoy ve Şengil, 1989 b ).

#### **2.2.9.5. Sülfat asidi üretimi**

Alunitin bünyesinde bulunan Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>'ün bozunmasına dayanarak bu cevherden sülfat asidi üretimi de kayda değer bir önem taşımaktadır ( Gülensoy, 1968 ).

Öğütülmüş cevher, bir ocakta S buharı ile 400–500 °C'de indirgenir. Çıkan gazlar S buharı, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S ve H<sub>2</sub>O buharları içerir. Bu gaz yakılarak kontakt metoduyla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretilebilir.

Aynı cevherin direkt kalsinasyonundan çıkan kükürt-oksitlerinden de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretilebilir.

#### **2.2.9.6. Galyum elementi üretimi**

Alunit cevherlerinde bazen %0.03 civarında Ga bulunabilmektedir. Bu elementin kazanılabilmesi için çeşitli metotlar ileri sürülmüş olup, bir tanesi şöyledir.

Cevher 600 °C'de kalsine edilir ve sulu HNO<sub>3</sub> muamele edilerek Ga ca zengin bir kalıntı elde edilir. Kalıntı HCl ile dekompoze sonra çözültiden çeşitli çözücüler ile ekstraksiyon yapılarak Ga tuzu kazanılır ( Gülensoy ve Şengil, 1989 b ).

### **2.2.9.7. Su tasfiyesi için koagülant üretimi**

Cevher kavrulup  $H_2SO_4$  ilavesi ile  $Al_2(SO_4)_3$ 'a benzer koagülant üretilir. Koagülasyon etkisini arttırmak için büyük molekül ağırlığına sahip flokülantlar da katılabilir ( Şengil, 1982 ).

### **2.2.9.8. Gözenekli malzeme üretimi**

$SiO_2$  miktarı fazla olan (%55–57) alunit cevherinden, fosforlu erimiş cüruf karıştırılıp 1200–1380 °C'de kavrulur. Bu gözenekli malzeme, beton agregası veya ısı izolasyon maddesi olarak kullanılır.

Gözeneklendirilmiş alunit cevheri ayrıca boyar madde adsorpsiyonunda veya mineral yağların rafinasyonunda da kullanılabilir ( Gülensoy ve Şengil, 1989 b; Inouye et all., 1985 ).

### **2.2.9.9. Alumina üretimi**

Doğada saf halde bulunan alümina korendon olarak bilinir. Alumina  $\alpha$  ve  $\gamma$  olmak üzere iki kristal şekle sahiptir. Alüminyum hidroksitin 500 °C'ye kadar kalsinasyonu ile  $\gamma$ -alumina, 1000 °C'nin üzerinde kalsinasyonu ile  $\alpha$ -alumina elde edilir. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş safsızlık bulunduran alüminanın kristal şekli  $\beta$  olarak gösterilir ( Singer, 1963; Marstiller, 1978 ).

Alümina, alüminyum üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Alumina üretiminde en önemli kaynak, boksit cevheridir. İlk ticari alumina üretimi 1887 yılında Karl Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle göre alümina şu şekilde üretilmektedir; boksit yüksek sıcaklık ve basınçta sodyum hidroksit ile çözündürülür. Oluşan sodyum alüminat süzülerek ayrılır. Sodyum alüminat hidroliz ile alüminyum hidroksit ve sodyum hidroksite ayrılır. Alüminyum hidroksitin çökmesi için alüminyum hidrat ilave edilir. Çöken karışım, kalsine edilerek alumina üretilir. Bu metotla elde

edilen ürün %99.5  $Al_2O_3$  ve büyük bir kısmını  $Na_2O$ 'in oluşturduğu safsızlık bulunur ( Aydoğanlı vd., 1980 ).

Günümüzde alüminanın büyük bir kısmı boksit cevherinden Bayer metodu ile üretilmektedir. Bayer metodu ile elde edilen ürünler, alüminyum hidrat, aktif alumina, levha akımına ve erimiş alüminadır. Boksitten üretilen alüminanın büyük bir kısmı alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Geriye kalan kısmı; aşındırıcı, seramik, refrakter, pigment üretiminde ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır ( Singer, 1963; Marstiller, 1978 ).

Alunit cevherinden, özellikle alüminyum eldesinde kullanılan alumina üretiminde; cevher üretime uygun oranda bulunmalıdır. Alunit oranı yeterli olmadığında; cevher, flotasyonla zenginleştirilir ( Valdivieso et al., 1986 ).

Bünyelerinde içerdikleri  $Al_2O_3$ 'ten dolayı, alunitlere, alüminyum cevheri gözüyle de bakılabilir. Nitekim alunitlerden metalik alüminyum elde edilmesini konu alan bazı çalışmalar yapılmıştır ( Gülensoy, 1968 ).

Alunit cevherlerinden alumina; 600–650 °C'de kalsine edilen cevherin asidik çözünürleştirilmesi ile elde edilen tuzların kalsinasyonu sonucunda üretilmektedir. Bu şekilde üretim yerine; bazik çözünürleştirme indirgen atmosferde bozunma, kömür ve alkali metal sülfür eritişi, sodyum klorür-potasyum klorür ile kalsinasyon gibi metotları kullanarak da alunit cevherinden alumina üretilmektedir ( Gülensoy ve Şengil, 1989 b ).

### **2.2.10. Ürün standartları**

Seydişehir Alüminyum Tesislerinde elde edilen alüminyum sülfatın kimyasal özellikleri şu şekildedir:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: %16–17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: %0.02 max
Pb	: yok
As	: 1 ppm max
pH (% 1 lik solüsyon)	: 3.0–3.6

Aynı ürünün fiziksel özellikleri ise:

Yoğunluk	: 1.7 gr/cm <sup>3</sup>
Suda eriyebilirlik	: 70 gr 100 cc suda ve 0 °C'de 430 gr 100 cc suda ve 100 °C'de
Tane boyu dağılımı	:
a) 0-1 mm;	
b) 1-5 mm;	
c) 5-10 mm;	
d) 0-100 mm.	

### 2.3. Balıkesir-Düvertepe Kaolen Yataklarının Oluşumu

Balıkesir-Düvertepe kaolen yataklarının Doğu ve Güney doğusunda metamorfik Simav, Akdağ ve Gördes kristalin masifleri yer almaktadır.

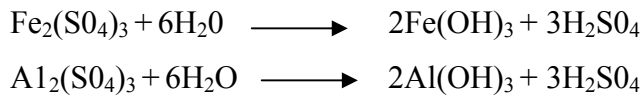
Düvertepe kaolen yatakları aşağıda belirtilen şartlara sahip bir çökel havzasında volkano sedimanter olarak teşekkül etmiştir.

**a)** Kaolen ve birlikte bulunan kayaçlar; taban cüfiti, taban-tavar opoli aynı proklast malzemedен türemiştir.

**b)** Kaolenleşme: Sıcak sularla beslenen, akarsulara (soğuk sulara) karşı korunmuş ve sedimentasyon hızı ile orantılı olarak sübidans gösteren kapalı bir çökel havzasında meydana gelmiştir.

c) Sıcak sular, eski temel üzerindeki ince bir proklast örtü içinden satha çıkmıştır. Kaynaktan çıkan sular çökel havzasına akarken, gevşek yapılı proklast malzemeyi de birlikte havzaya taşımıştır. Sıcak suların ve dolayısı ile çökel havzasının pH'ı ve bileşimi zamanla değişmiştir. Havzanın pH ve diğer şartlarına bağlı olarak alttan üste bentonitik killeşmiş taban tüfiti, taban opali, kaolen ve tavan opali oluşmuştur.

Sıcak sular ihtiva ettikleri kimyasal çözeltilere göre; sodyum klorür suları, asit sülfat-klorür suları, sodyum bikarbonat suları, asit sülfat suları, kalsiyum bikarbonat suları olmak üzere beş grupta toplanabilir. Asit sülfat-klorür suları bünyelerinde bir miktar klorür asidi veya tuzu ihtiva eder. Magmadan çıkan SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>S sebebi ile asittir. Sıcak sular yeryüzüne asit özellikle çıkabileceği gibi geçtiği kayaçların mineralleri ile kimyasal tepkime yaparak nötr ya da bazik olarak da yeryüzüne çıkabilir. Ancak geçtiği kayaçların alkali, oksitleri, zamanla yıkanmış olacağı gibi burada çökelmiş metal sülfürler zamanla oksitlenerek metal sülfatlara dönüşebilir. Suda çözünen metal sülfatlar hidrolik olarak suda çözünmeyen metal oksitler ile sülfat asidi meydana getirebilir.



Metal sülfürlerin oksitlenmesinden veya başka şekilde ortama giren SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S, kendi konsantrasyonları ile ortamdaki O<sub>2</sub> ve katyon konsantrasyonu ve bazı katalizörlere bağlı olarak elementer kükürt meydana getirebilir. Kaolenleşmede ortamın asit özelliğini sağlayan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'tür. Bu asit etkisi ile Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oluşumu mümkündür ve suda Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → 2Al(OH)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> şeklinde çözünecektir. Suda çözülmüş Al<sup>+3</sup> yine suda çözülmüş Si(OH)<sub>4</sub> ile birleşerek kaoleniti meydana getirdiğinden alüminyum konsantrasyonu belli bir seviyenin üzerinde olamayacak ve bu nedenle de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çökmesi meydana gelmeyecektir. Ortama herhangi bir yolla K geldiğinde (suyun geliş yeri veya yönü değiştiğinde, geldiği yerdeki tüflerin ve diğer kayaçların K' unu çözerek bünyesine alır ve ortama taşır. Gelen K, mevcut Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile birleşerek çift tuz meydana getirecek ve alunit KAl (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>12H<sub>2</sub>O olarak çökelecektir. Alunitin



çözünürlüğü bileşimini meydana getiren tuzlardan çok daha düşük olduğundan çökelecektir.

M.T.A.'nın çeşitli numuneler üzerinde yaptığı analizlere göre kaolenlerde  $K_2O$  ve  $SO_3$ 'ün birlikte değiştiği gözlenmiştir.

Alunit çökeldiğinde ortamda  $SO_3$  konsantrasyonu azaldığı için dolayısıyla  $H^+$  iyonu konsantrasyonunda da bir azalma olacak, pH nispeten yükselecektir. Bu esnada  $Al_2(SO_4)_3$  potasyum alüminyum sulu sülfat halinde çöktüğü için ortamda Al miktarı azalacak ve dolayısıyla kaolen varlığı azalacak,  $SiO_2$  miktarı çoğalacak ve doyumluğa erişen silis çökelecek, böylece daha önce çökelmiş alunitli kaoleni çimentolayacaktır. Kaolenin yer yer tabanında ve çok az da tavanında görülen alunitleşme ve opalleşme bu yolla meydana gelmiştir. Ayrıca alunitsiz olarak bilinen kaolenlerin analizlerinde görülen ve 0.5'e ulaşan  $SO_3$ , ortamdaki asitliliğin,  $H_2SO_4$ ' ten ileri geldiğinin bir kanıtı olarak değerlendirilmelidir. Alunit genelde tabanda ve tavanda bulunmaktadır. Havza kenarından havza içine genelde bir zenginleşme gösterir ve bazı hallerde oldukça zenginleşir. Kaolenit minerali yatağın orta kesiminde bir kaolenit zonu meydana getirir. Havza kenarında kaolenit azalarak kuvars ve feldspat artar, havza içinde bunlar azalarak kaolenit artmaktadır. Mineral bileşimine paralel olarak kimyasal bileşimde %  $Al_2O_3$  artmaktadır. Alunitli zonlarda  $K_2O$  mevcut olup, alunit mineraline paralel artış ve azalma gösterir.

Düvertepe kaolen yataklarında organik malzeme bulunmadığı için kaolenleşme humik aside bağlı olmamaktadır. Alunitli kaolenin mevcudiyeti ve humik asit etkisinin olmaması, kaolenleşmeyi sağlayan asit ortamın sülfatlı sularla meydana geldiğini düşündürmektedir. Sülfat asitli sulara muhtemelen yukarıda açıklandığı şekilde meydana gelmiştir.

### **2.3.1. Balıkesir-Düvertepe alunitli kaolenlerin özellikleri**

Kaolenlerin oluştuğu ortamın asit olmasına  $H_2SO_4$  sağlanması nedeni ile alunitsiz sayılan kaolenlerde az da olsa bir miktar  $SO_3$  (max %0.5) ihtiva etmektedir.

Sahada M.T.A.'nın yapmış olduğu incelemelerde alunitli kaolen numuneleri analiz edilerek, bunlardan SO<sub>3</sub>'ün K<sub>2</sub>O ile birlikte değiştiği, diğer bir deyimle K<sub>2</sub>O ve alunit miktarının beraber azalıp ya da çoğaldığı bulguları edinilmiştir.

Yatakların tavanında alunit, alunit-kaolenit, tabanında alunitli kaolenit zonlarının olduğu daha önce sahada M.T.A.'nın yaptığı sondaj ve hafriyatlarda görölmüştür. Yüzey sularının ve yeraltı sularının alunitleşmeye ve alunitleşmedeki değişime etkisi kesin olarak tespit edilememiştir. Genç volkanitlere ait sıcak sular ile ya da diyajenez sonucu mu olduğu kesin tespit edilemeyen nadir olarak rastlanan ince damarcıklar halinde dikit oluşumları vardır. Dikit gözlenen yerlerde yatağın %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerı 30–40' lara ulaşmakta, buna paralel olarak da SO<sub>3</sub> %3'e kadar artmaktadır. Seramik sanayinde kullanılan kaolenlerde alunit içeriğinin olması istenmez. Bir grup araştırmacı Düvertepe kaolen yataklarından faydalanılarak kâğıt endüstrisinde dolgu ve kaplama kaoleni elde edilme olanakları araştırmıştır. Yüksek SiO<sub>2</sub> ve beraberinde alunitin varlığı sertliği ve aşındırıcılığı artırması nedeniyle başlıca problemdir. Çalışma sonunda araştırmacılar %1-5 SO<sub>3</sub> içeriğinde alunitli kaolenin seramik endüstrisinde kullanımına izin verildiği belirtilmiştir ( M.T.A., 1989 ).

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu araştırmadaki deneysel çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde alunitli kaolen cevherinden SO<sub>3</sub> giderimi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. İkinci bölümde ise bu deneyler sonucu elde edilen numunelerin seramik hammaddesi olarak kullanılabilirliği araştırmaları yapılmıştır.

#### 3.1. Numune ve Malzeme

Deneylerde, Balıkesir Düvertepe Arpatarla ocağından, farklı iki bölgeden alınan kaolenler kullanılmıştır.

Numuneler önce çeneli sonra merdaneli kırıcıdan geçirilerek -5 mm'ye daha sonra bilyalı değirmende 300 devir/dk hızda 15 dk'da öğütülerek -150 µm altına indirilmiştir.

Harmanlanan numuneler uygun numune bölme yöntemleri ile bölünerek, hazırlanmış ve plastik torbalarda saklanmıştır.

Deneylerin tümünde -150 µm tane boyutuna indirilen numune kullanılmıştır. Numunelerin kimyasal bileşenleri ARL XRF marka XRF cihazında yapılmış ve numunenin kimyasal bileşenleri Çizilge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Alunitli kaolen numunesinin kimyasal bileşenleri (XRF)

	% SO <sub>4</sub>	% AZ	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% SO <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O	% Cl
Alunitli Kaolen	10.8	20.53	47.67	28.59	0.27	0.21	0.04	0.00	0.15	2.45	9.45	0.00	0.00

100 gr numunenin elek analizi 60 devir/dk'da 10 dk sürede kuru olarak yapılmış ve numunenin kuru elek analizi Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Alunitli kaolen numunesinin kuru elek analizi

Tane Boyu (mm)	Ağırlık (gr)	Ağırlık (%)	Kümülatif Ağırlık Elek altı (%)	Kümülatif Ağırlık Elek üstü (%)
+8.00	11.61	11.61	---	11.61
-8 + 6.30	2.13	2.13	88.39	13.74
-6.30 + 4	14.77	14.77	86.26	28.51
-4 + 2	22.25	22.25	71.49	50.76
-2 + 0.850	18.12	18.12	49.24	68.88
-0.850 + 0.5	7.14	7.14	31.12	76.02
-0.5	23.98	23.98	23.98	---
	100.00	100.00		

Numunenin mineralojik analizi X 'Pert PRO marka XRD cihazında yapılmış ve numunenin XRD analizi Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Numunenin ekzotermik ve endotermik reaksiyon değişiklikleri, bünyeden uzaklaşan mekanik bünye suyu ve gazların tespiti için Netzsch STA 409 EP DTA-TG cihazı kullanılmış ve numunenin DTA – TG eğrileri Şekil 3.2.'de verilmiştir.

Deneylerde saf su ve merk NaCl - KCl, kalsinasyon işlemlerinde Nüve MF 120 marka fırın kullanılmıştır.

Bu analizlerin sonunda kimyasal analiz verileriyle yapılan hesaplamalarda orijinal numune içerisinde bulunan alunit, kaolinit, kuvars % miktarları hesaplanmıştır.

Alunitli kaolen numunesinin DTA – TG eğrilerinde 1000 °C'ye kadar yapılan termal bozundurma çalışmalarında cevher 100-150 °C'de ilk endotermik pikini vermiş ve bu sıcaklık aralığında yapı suyunu kaybetmiştir. Fakat pik pek belirgin değildir. 564.3 °C ve 797.1 °C de arasında iki önemli bozunma olduğu tespit edilmiştir.

İkinci endotermik pik 564.3 °C’de kuvvetli bir şekilde olup, cevherin yapısındaki alunitin bünyesindeki alüminyum hidroksit dehidrasyona uğrarken kaolinitteki kristal suyunun uzaklaşması sonucu oluşmuş ve %10.90’lık bir ağırlık azalması meydana gelmiştir.

797.1 °C’de oluşan endotermik pik ise cevherdeki alüminyum sülfatın bozunmasıyla yapıdaki SO<sub>3</sub> kaybını göstermektedir. Bu sıcaklıkta %9.36’lık bir ağırlık kaybı oluşmuştur.

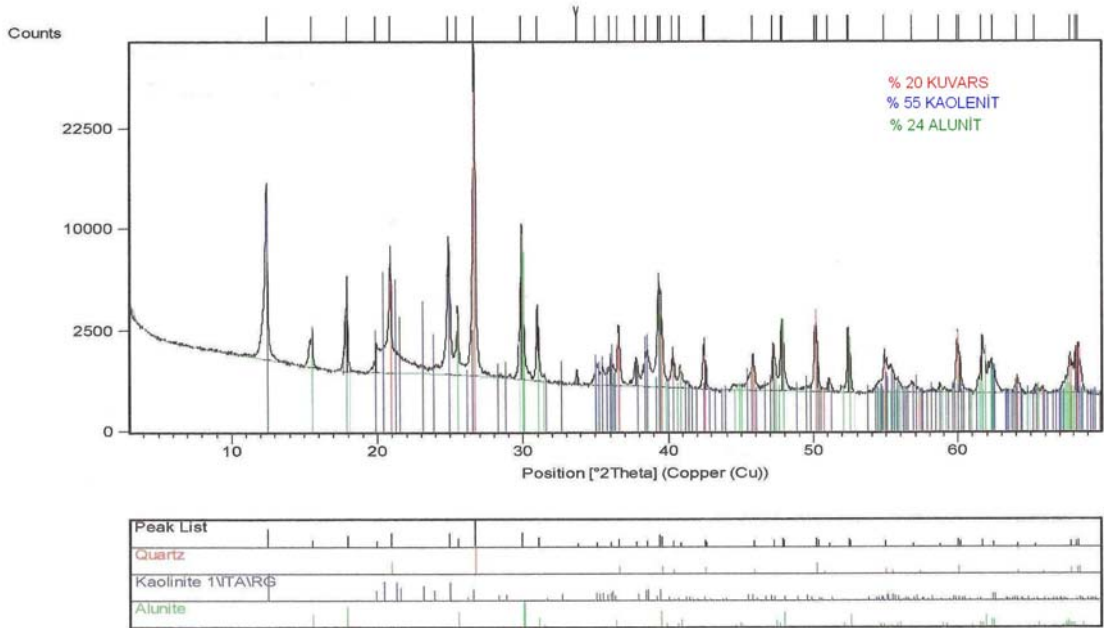
DTA verilerinde bu sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık azalmalarından yola çıkılarak cevherin içinde bulunan alunit, kaolenit, kuvars miktarları hesaplanmıştır.

XRD çekimlerinde cevherin alunit, kaolenit, kuvarstan oluştuğu gözlenmiş ve XRD sonuçlarına göre cevherde bulunan alunit, kaolenit ve kuvars miktarları belirlenmiştir.

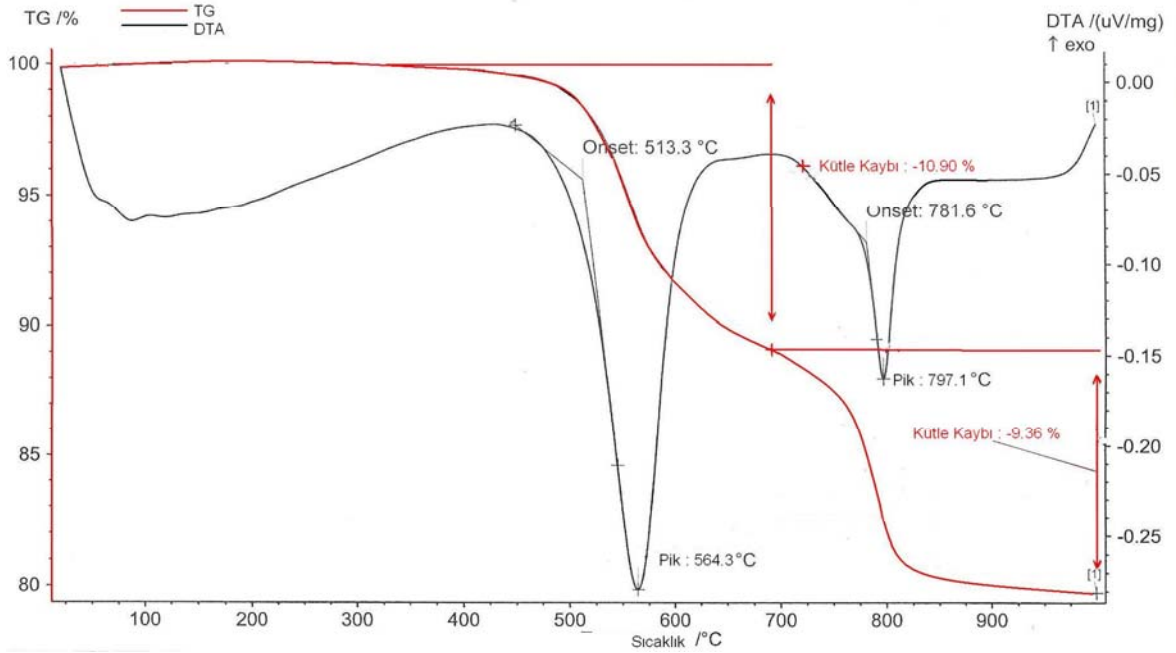
Tüm değerlerin ortalamaları alınarak orijinal numunde bulunan alunit, kaolenit, kuvars oranları tespit edilmiş ve numunenin mineralojik analiz değerleri Çizelge 3.3.’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Alunitli kaolen numunesinin mineralojik analiz değerleri

	Kimyasal Analiz Verileri (%)	DTA Verileri (%)	XRD Verileri (%)	Ortalama Değer (%)
<b>Alunit</b>	24.45	24.83	24.00	24.43
<b>Kaolenit</b>	49.55	57.11	55.00	53.89
<b>Kuvars</b>	24.67	18.06	20.00	20.91
<b>Diğer</b>	1.37	---	1.00	0.79



Şekil 3.1. Alunitli kaolen numunesinin XRD çekimi



Şekil 3.2. Alunitli kaolen numunesinin DTA – TG eğrileri

### 3.2. Analiz Yöntemleri

#### 3.2.1. SO<sub>3</sub> ve SO<sub>4</sub> kimyasal analiz yöntemleri



(a)



(b)

Şekil 3.3. (a) Füzyon Cihazı, (b) ARL XRF Cihazı Görüntüleri

XRF cihazında SO<sub>3</sub> ölçümleri için cam faz hazırlanarak ölçümler yapılmıştır.

Numunelerin ilk önce kızdırma kayıpları hesaplanmıştır. Bunun için;

Kızdırma kaybında kullanılan platin krozeler Corbolite CW 1200 marka kül fırında 1000 °C’de 1 saat bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir.

Desikatörde oda sıcaklığına gelen platin krozelerin tartımları alınmıştır. Krozelere 2 gr numune tartılarak kızdırma öncesi kroze + numune tartımı alınmıştır. Platin krozede hazırlanan numune tekrar kül fırına konularak fırın sıcaklığı 1000 °C sıcaklıkta 60 dk bekletilip 60 dk sonunda fırından soğumaları için desikatöre alınmıştır.

Desikatörde oda sıcaklığına gelen numunelerin kızdırma sonrası tartımları alınarak % kızdırma kayıpları aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\%Kayip = \frac{[(Dara + Numune(gr.) kizdirma öncesi) - (Dara + Numune(gr.) kizdirma sonrası)]}{2(gr.)} \times 100$$

Hesaplanan değerler sisteme girilmiştir.

Cam fazın hazırlanmasında kimyasal analiz için  $-63 \mu\text{m}$  tane boyutunda cevher kullanılmıştır. Platin krozeye 1/6 oranında numune ve dilidyumtetraborat tartılarak homojen hale getirilmiştir.

Homojen hale getirilen dilidyumtetraborat ve numune füzyon cihazında  $1300^\circ\text{C}$ 'de 25 dk da eritilmesiyle elde edilen eritiş cihazda platin tabaklar içerisine dökülmüştür.

Soğuyarak cam faza geçen eritiş, XRF cihazına bağlanarak numunelerin kimyasal analizi okutulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 3.4. (a) Hidrolik Pres, (b) Phaff Pres Görüntüleri

XRF cihazında  $\text{SO}_4$  ölçümlerinde ise  $\text{SO}_4$  yaklaşık  $900^\circ\text{C}$ 'de uçtuğu için numune eritiş haline getirilerek cam faza dönüştürülemediğinden füzyon yöntemi ile XRF'de analiz edilemez.

Numunede ki  $\%\text{SO}_4$  oranını belirlemek için 2 gr borik asit ve 6 gr numune karıştırılarak peletlere sıkıştırılmıştır. Hazırlanan peletlere Phaff preste 20 ton basınç uygulanmıştır. Peletlerin  $105^\circ\text{C}$ 'de 60 dk'da etüvde rutubeti uçurulduktan sonra XRF cihazında  $\%\text{SO}_4$  miktarı okutulmuştur.



### 3.2.2. X ışını difraksiyonu (XRD)

X-ray cihazı ile çok kısa dalga boyuna sahip X ışınları tespit edilecek numunenin üzerine gönderilir ve ışın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin kristal yapısı değişik difraksiyonlar vermesiyle elde edilen sonuçlar analiz sonuçlarıyla karşılaştırılarak test edilen maddenin hangi mineralojik yapıya sahip olduğunu tespit edilir.

Bu çalışmada; XRD çekimlerinde kantitatif analiz yöntemlerinden biri olan Rietveld metodu uygulanarak orijinal numunenin kantitatif analizi yapılmıştır. Rietveld ICDD kartlarından yararlanılarak yapılan bir analiz metodudur.

### 3.2.3. Diferansiyel termal analiz (DTA-TG)



Şekil 3.5. Netzsch STA 409 EP DTA-TG Cihazı Görüntüsü

Mineralojik olarak tanımlamada XRD sonuçlarından kesin bir tanı elde edilemediği durumlarda DTA ile numunenin fiziksel ve mineralojik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği değişimler esas alınarak detaylı bir incelemeye tabii tutulur. TG ile ise sıcaklık artışıyla numunedeki ağırlık kayıplarını % olarak hesaplanır.

### 3.3. Alunitli Kaolen Cevherinden SO<sub>3</sub> Giderimi

Bu çalışmada; hem alunitli kaolen hemde alunitli kaolen + tuz karışımları için değişen sıcaklıklarda kızdırma kaybı deneyleri yapılmıştır.

Alunitli kaolenden SO<sub>3</sub> uzaklaştırılmasında kalsinasyon ve liç yöntemleri kullanılmıştır. Kalsinasyon deneylerinde -150 µm boyutlu alunitli kaolen ve alunitli kaolen + tuz karışımları kalsine edilmiş ve kalsinasyon ürünlerine sıcak suyla liç işlemi uygulanmıştır.

#### 3.3.1. Kalsinasyon deneyleri

Alunitli kaolen + tuz karışımlarının termal bozundurma reaksiyonlarından NaCl ve KCl miktarları hesaplanarak; alunitli kaolen + %20 NaCl ve alunitli kaolen + %23 KCl olacak şekilde numuneler kalsinasyon deneyleri için hazırlanmıştır ( Genç, 1990 ). Ayrıca tuz karışım miktarları %3 oranında arttırılarak kalsinasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Alunitli kaolenlerin SO<sub>3</sub> içeriğinin giderilmesinde cevher ya doğrudan değişen sıcaklıklarda kalsine edilerek yapısında bulunan ve alüminyum sülfatın bozundurulmasıyla SO<sub>3</sub> giderimi sağlanmakta yada alunit kaolen + tuz karışımları ile hazırlanan numuneler değişen sıcaklıkta termal bozundurmaya uğratarak SO<sub>3</sub> giderimi sağlanmaktadır.

Alunitli kaolenlerin kalsine edilmesinde, alunitli kaolen ve alunitli kaolen + tuz karışımları kullanılmıştır.

Deneylerde numuneler potalar içerisinde 600, 800 ve 1000 °C'lerde 60 dk sürede kalsine edilmiştir.

Kalsine ürünler desikatörde soğutulduktan sonra tekrar tartımları alınarak kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak uğramış oldukları % ağırlık azalmaları formülden hesaplanmış ve liç işlemlerinde kullanılacak olan kalsine ürünler elde edilmiştir.

$$\%Kayip = \frac{[(Dara + Numune(gr) kizdirma \text{ \u00f6ncesi}) - (Dara + Numune(gr) kizdirma \text{ sonrasi})]}{NumueMiktari(gr)} \times 100$$

### 3.3.2. Alunitli kaolen ve alunitli kaolen + tuz karışımlarının liçi

Liç deneylerinde alunitli kaolen KCl ve NaCl karışımlarının termal bozundurma ürünlerinin sıcak suda çözündürülmesiyle cevher içerisindeki sülfatın tamamının potasyum sülfat ve soydum sülfat halinde çözeltiliye geçmesi sağlanmış ve süzme işlemi sonrasında alunitli kaolenden sülfat uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Kalsine edilen numunelerden 10 gr tartılıp, üzerine 100 ml saf su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda kaynama noktasında 60 dk karıştırılarak çözündürme işlemleri yapılmıştır.

Daha sonra çözeltili beyaz süzgeç kâğıdından 25 ml sıcak saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Süzölen çözeltilinin suyu buharlaştırılarak uzaklaştırılmış, süzgeç kâğıdı üzerindeki numune 105 °C'de etüvde kurutularak elde edilen yıkama üstü ve yıkama altı numunelerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

## 4. KALSİNASYON VE LİÇ DENEYLERİ SONUÇLARININ İRDELENMESİ

### 4.1. Kızdırma Kaybı Deney Sonuçları

Bölüm 3.3.1.'de belirtildiği gibi alunitli kaolen ve alunitli kaolen + tuz karışımları ile hazırlanan numunelerin kızdırma kaybı deney sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Alunitli kaolen ve alunitli kaolen + tuz karışımlarının kızdırma kaybı deney sonuçları

		600 °C	800 °C	1000 °C
Tuz	% Tuz Miktarı	% Kızdırma Kaybı	% Kızdırma Kaybı	% Kızdırma Kaybı
-	0	8.3	22.92	23.25
NaCl	20	13.61	16.08	17.76
	23	13.36	15.85	17.43
KCl	23	12.45	15.46	18.21
	26	12.40	14.71	17.51

Kızdırma kaybı deneylerinde tuz katılmadan hazırlanan alunitli kaolen numunesinin kızdırma kaybı sıcaklık artışıyla artmıştır. 1000 °C'de %23.25 kızdırma kaybı değeri bulunmuştur.

Tuz katılan numunelerle yapılan kızdırma kaybı deneylerinde ise sıcaklık arttıkça kızdırma kaybı az miktarda artmış ancak tuz miktarlarındaki artma sonucunda önemli bir değişiklik görülmemiştir.

## 4.2. Kalsinasyon Deney Sonuçları

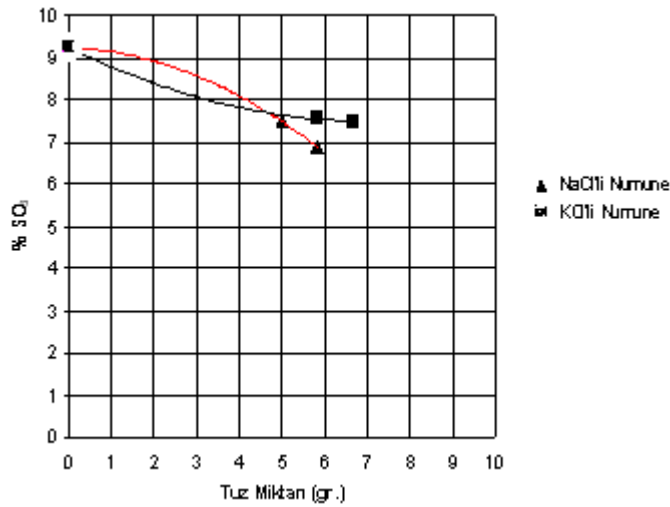
600, 800 ve 1000 °C sıcaklıklarda Bölüm 3.3.1.'de belirtildiği gibi kalsinasyon deneyleri yapılmıştır.

### 4.2.1. 600 °C'de yapılan kalsinasyon deneyleri sonuçları

Alunitli kaolen ve alunitli koaolen + tuz karışımlarının 600 °C sıcaklıktaki kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 600 °C'de kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri

Tuz	(%) Tuz Miktarı	(%) SO <sub>4</sub>	(%) Kızdırma Kaybı	Kimyasal bileşenler (XRF)												
				% AZ	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% SO <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Cl	Diger
-	0	10.7	8.23	12.6	48.11	26.31	0.27	0.19	0.05	0.01	0.20	2.61	9.24	0.20	0.01	0.23
NaCl	20	8.70	13.61	6.20	45.66	24.92	0.26	0.19	0.05	0.00	10.88	2.47	7.48	0.20	1.55	0.17
	23	8.71	13.36	7.40	43.88	23.96	0.25	0.18	0.05	0.00	12.14	2.34	6.88	0.10	2.35	0.43
KCl	23	9.94	12.46	5.42	45.22	24.95	0.26	0.19	0.06	0.00	0.18	15.0	7.54	0.20	0.88	0.14
	26	9.81	12.40	6.08	43.98	23.93	0.25	0.18	0.05	0.00	0.17	16.5	7.49	0.20	1.01	0.17



Şekil 4.1. Tuz miktarının SO<sub>3</sub> üzerindeki etkisi

Bu sıcaklıkta yapılan kalsinasyon deneylerinde hiç tuz katılmadan alunitli kaolenle yapılan deneylerde en az SO<sub>3</sub> uzaklaşması görülmüştür. Değişen miktarlarda NaCl tuzu alunitli kaolen numunesine katıldığında kalsinasyon deneylerinin sonunda SO<sub>3</sub> uzaklaşması artan tuz miktarıyla orantılı olarak artmıştır. Tuz olarak numuneye KCl katıldığında ise yine artan KCl tuzu miktarlarında SO<sub>3</sub> azalması daha fazla olmuştur. NaCl tuzu ve KCl tuzunun katılmasıyla hazırlanan numuneler arasında SO<sub>3</sub> uzaklaşması açısından önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

600 °C'de yapılan kalsinasyon deneylerinde en yüksek SO<sub>3</sub> uzaklaşması %23 NaCl tuzu katılarak hazırlanan numunelerde elde edilmiştir.

600 °C'de yapılan kalsinasyon deneylerinde önemli bir SO<sub>3</sub> uzaklaşması görülmemiştir. Literatürde belirtildiği gibi 600 °C'ye kadar SO<sub>3</sub> uzaklaşması olmadığından sonuçlar bunu desteklemektedir.

Alunitli kaolen ve alunitli kaolen+tuz karışımlarının 600 °C'deki kalsinasyonu sonucu elde edilen numunelerin DTA-TG eğrileri Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6.'da verilmiştir.

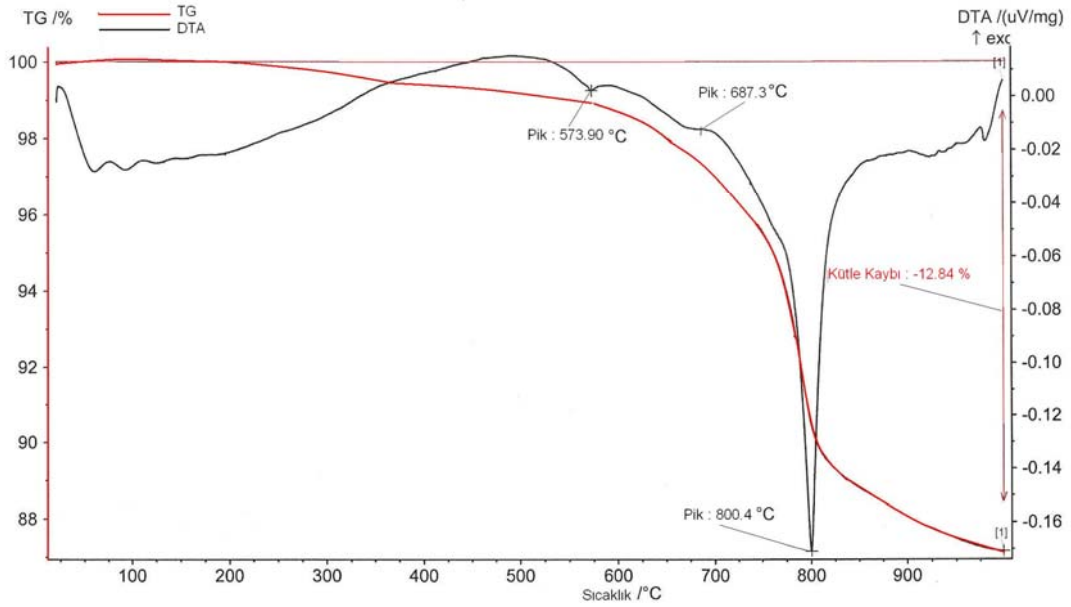
600 °C'de kalsine edilen tüm numunelerin DTA'ları incelendiğinde 573-578 °C civarındaki tüm piklerin α-kuvars β-kuvars geçişlerinden meydana geldiği gözlenmektedir.

Genelde doğada kristalleşmeler α-kuvars şeklindedir. Sıcaklıkla hacim genişlemesiyle beraber geometrik yapıdaki değişimden dolayı β formuna dönüşür. Hızlı bir geçiş olduğu için DTA' daki pikler sivri ve küçüktür.

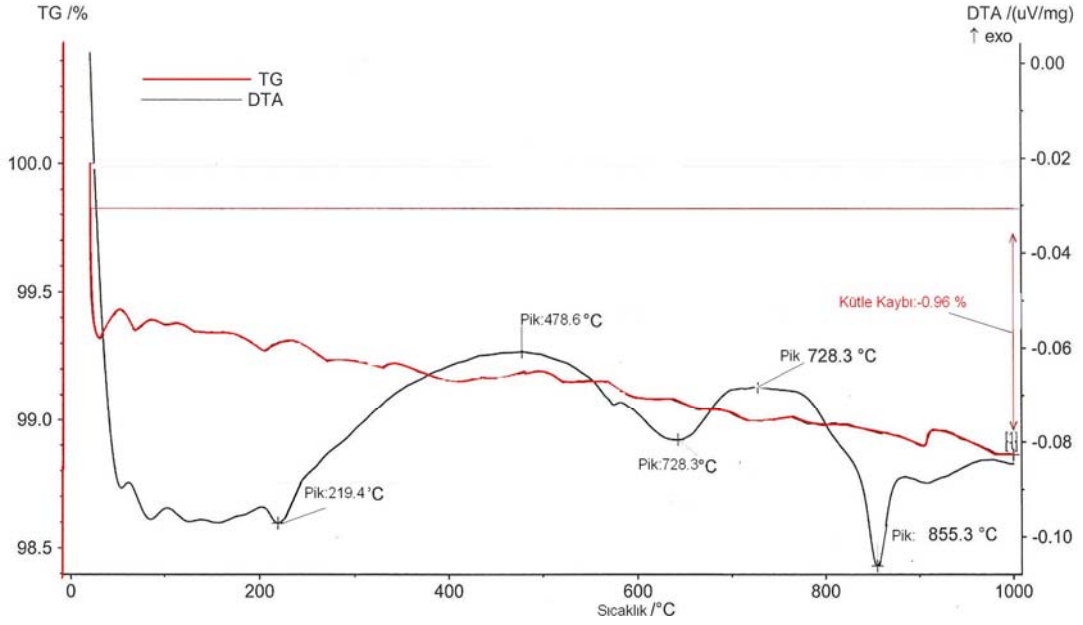
DTA eğrilerinde 800 °C civarında oluşan endotermik pikler SO<sub>3</sub> kaybından kaynaklanmaktadır.

%23 NaCl karıştırılarak hazırlanan numunenin DTA'sı incelendiğinde 218.4' deki pikin alunit mineralindeki potasyum iyonu ile sodyum klorürdeki sodyum iyonunun yer değiştirmesinden ve 978.6 °C'deki pikin kaolenit içerisindeki  $Al_2O_3 - SiO_2$  oksitlerinin ön mullit oluşturmaktan meydana gelen pikler olduğu düşünülmektedir.

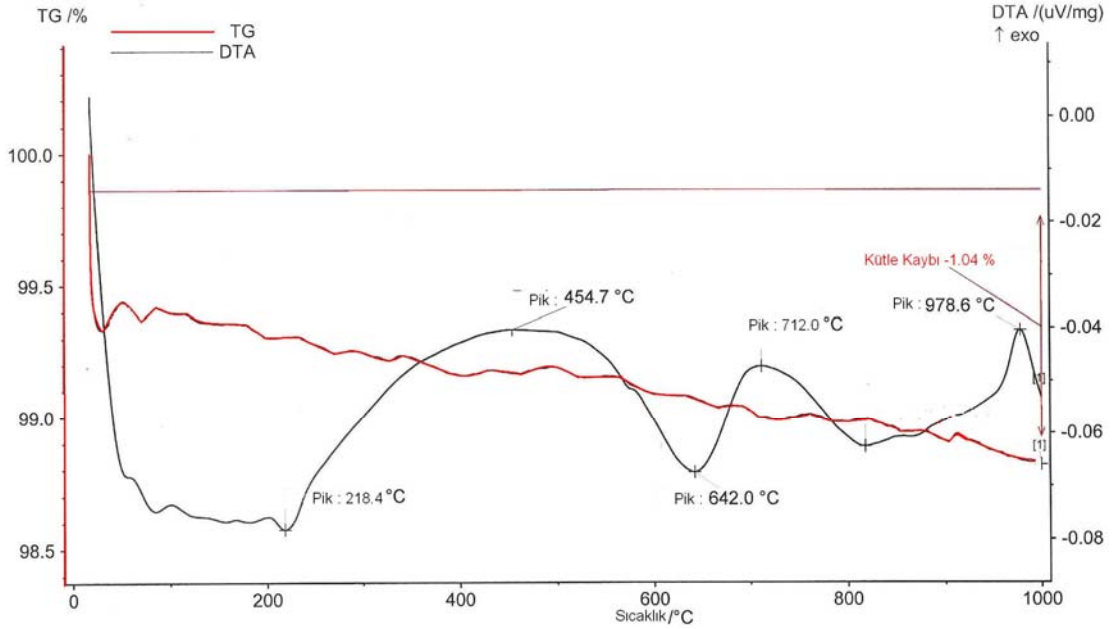
%26 KCl karıştırılarak hazırlanan numunenin DTA – TG eğrilerinden görüldüğü gibi 679.9 °C'deki pik alunit bünyesindeki  $SO_3$ 'ün uzaklaşmasından meydana gelmektedir. Ortama yüksek oranda K girildiği için pikin sola kaydığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2. 600 °C'de kalsine edilen alunitli kaolenin DTA – TG eğrileri

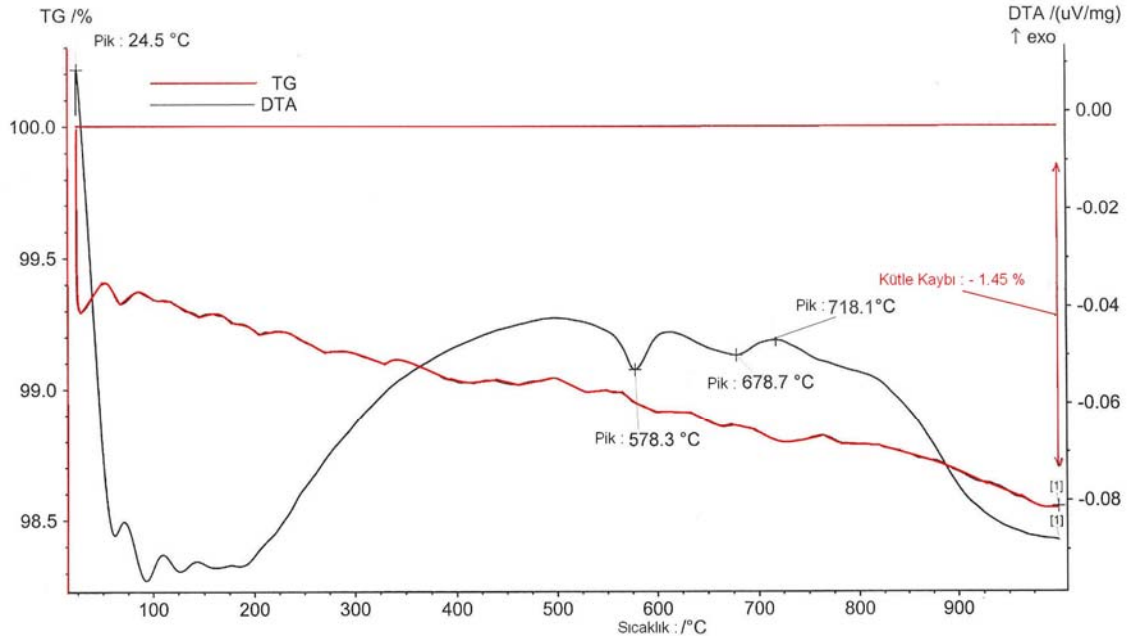


Şekil 4.3. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %20 NaCl karışımın DTA – TG eğrileri

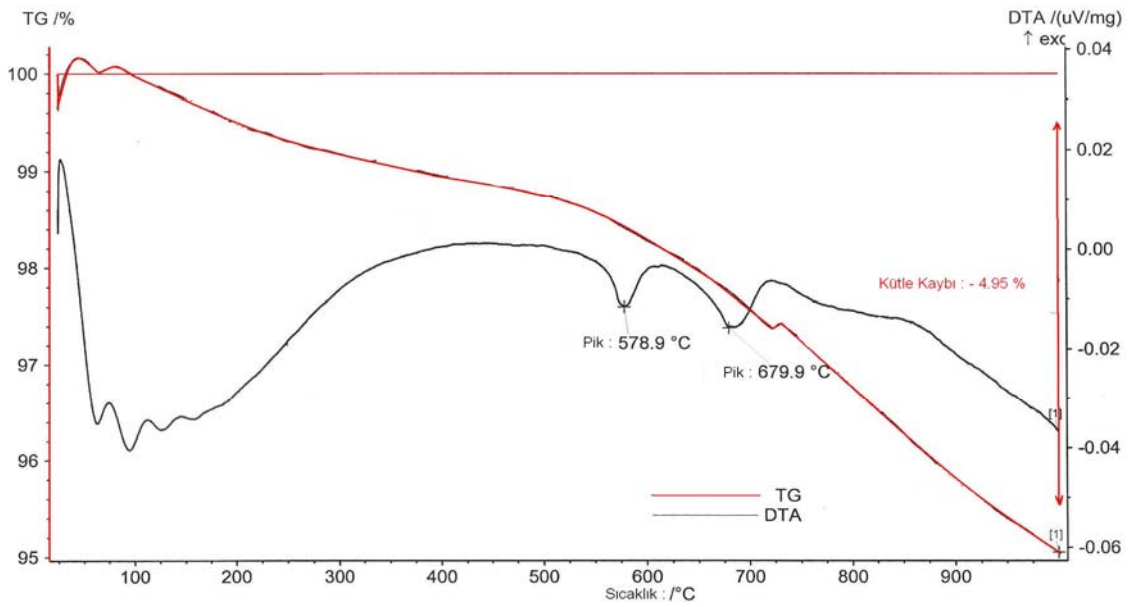


Şekil 4.4. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 NaCl karışımın DTA – TG eğrileri





Şekil 4.5. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 KCl karışımının DTA – TG eğrileri



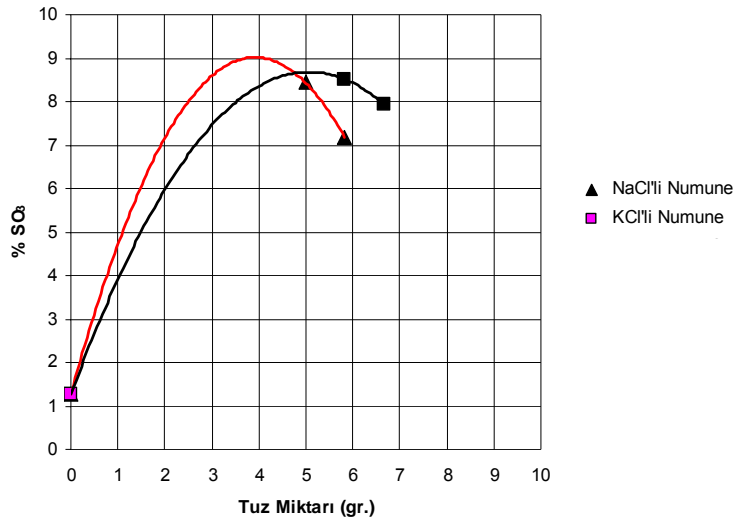
Şekil 4.6. 600 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %26 KCl karışımının DTA – TG eğrileri

#### 4.2.2. 800 °C’de yapılan kalsinasyon deneyleri sonuçları

Alunitli kaolen ve alunitli koaolen + tuz karışımlarının 800 °C sıcaklıktaki kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri Çizelge 4.3.’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. 800 °C’de kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri

Tuz	(%) Tuz Miktarı	(%) SO <sub>4</sub>	(%) Kızdırma Kaybı	Kimyasal bileşenler (XRF)												
				% AZ	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% SO <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Cl	Diger
-	0	2.03	22.93	2.34	59.07	32.52	0.34	0.25	0.06	0.00	0.25	3.26	1.28	0.20	0.02	0.41
NaCl	20	8.59	16.08	4.82	46.18	25.41	0.27	0.20	0.05	0.00	11.56	2.60	8.43	0.20	0.19	0.13
	23	8.48	15.85	4.8	45.40	25.59	0.26	0.19	0.05	0.00	13.08	2.66	7.18	0.20	0.39	0.24
KCl	23	8.58	15.46	5.62	45.18	24.64	0.25	0.18	0.05	0.00	0.32	14.8	8.51	0.20	0.15	0.16
	26	8.37	14.72	4.60	44.79	24.65	0.26	0.19	0.05	0.00	0.27	16.5	7.94	0.20	0.43	0.16



Şekil 4.7. Tuz miktarının SO<sub>3</sub> üzerindeki etkisi

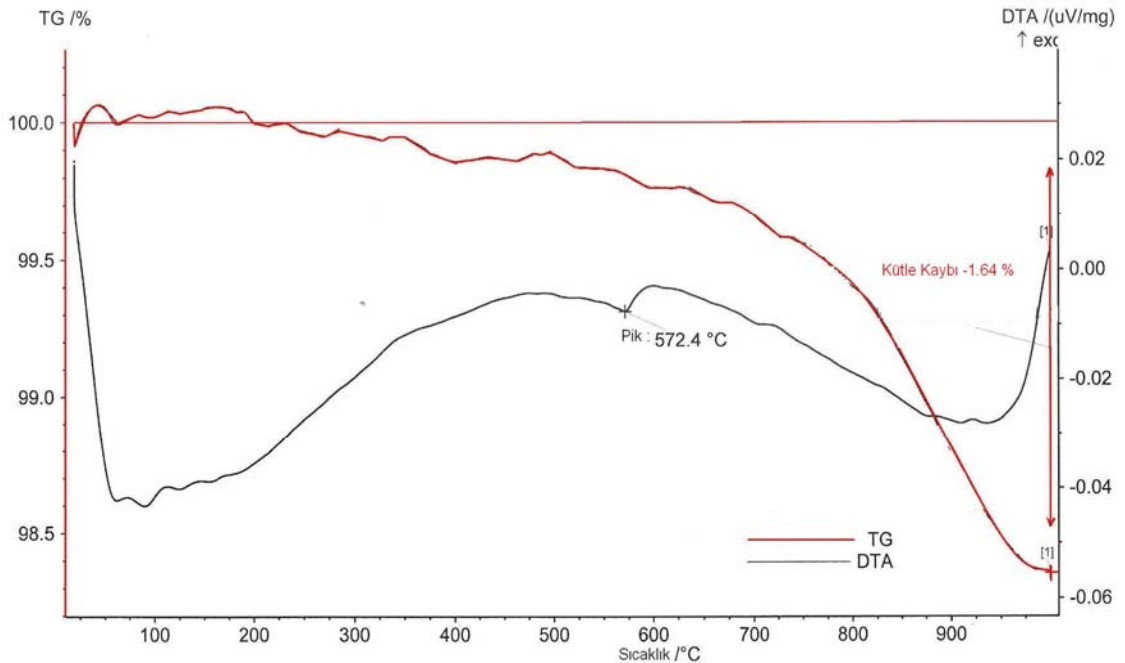
800 °C’de tuz katılmadan alunit kaolen numunesi ile yapılan deneylerde en yüksek SO<sub>3</sub> uzaklaşması görülmüştür. Değişen miktarlarda NaCl ve KCl tuzları katılarak hazırlanan alunitli kaolen numunelerinin kalsinasyon deneyleri sonunda %SO<sub>3</sub> miktarlarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Tuz karışımlarının doğrudan

kalsinasyon deneyleri üzerinde bir etkisi olmamıştır. Alunitli kaolenin doğrudan bu sıcaklıkta kalsine edilmesinde %SO<sub>3</sub> miktarı 1.28'e düşmüştür. Bunun nedeni 700-900 °C'de literatürde belirtildiği gibi alüminyum sülfatın bozunmasındandır.

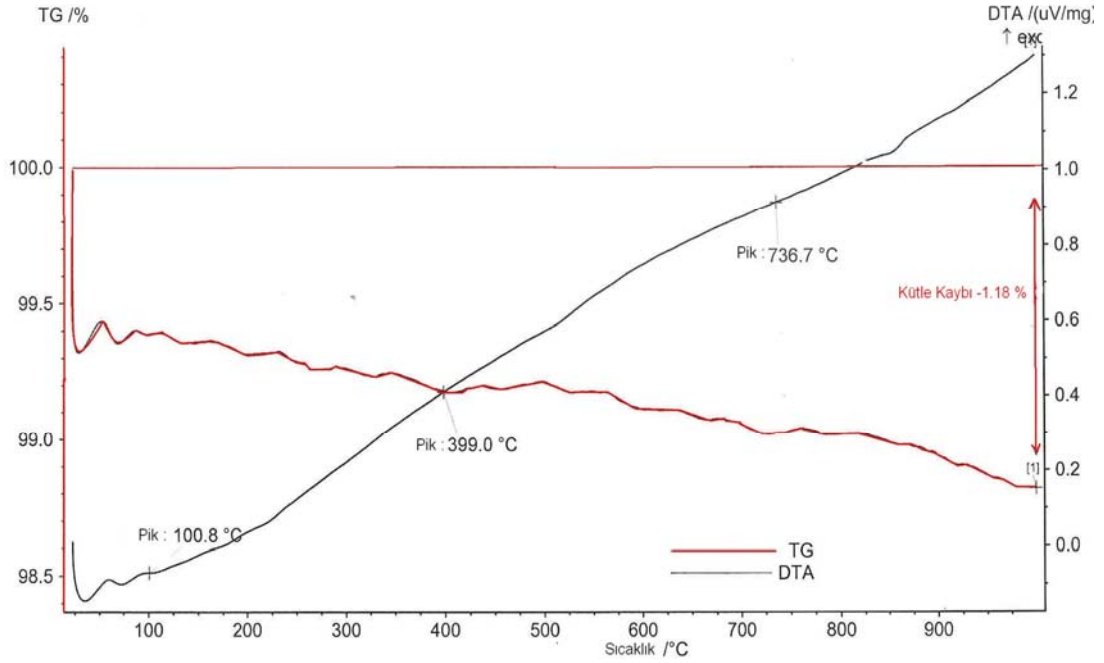
Alunitli kaolen ve alunitli kaolen+tuz karışımlarının 800 °C'deki kalsinasyonu sonucu elde edilen numunelerin DTA - TG eğrileri Şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12.'de verilmiştir.

Bu sıcaklıkta kalsine edilen numunelerin DTA'ları incelendiğinde hiç SO<sub>3</sub> kaybının olmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni numunelerde bu sıcaklıkta SO<sub>3</sub>'ün kalmamasıdır.

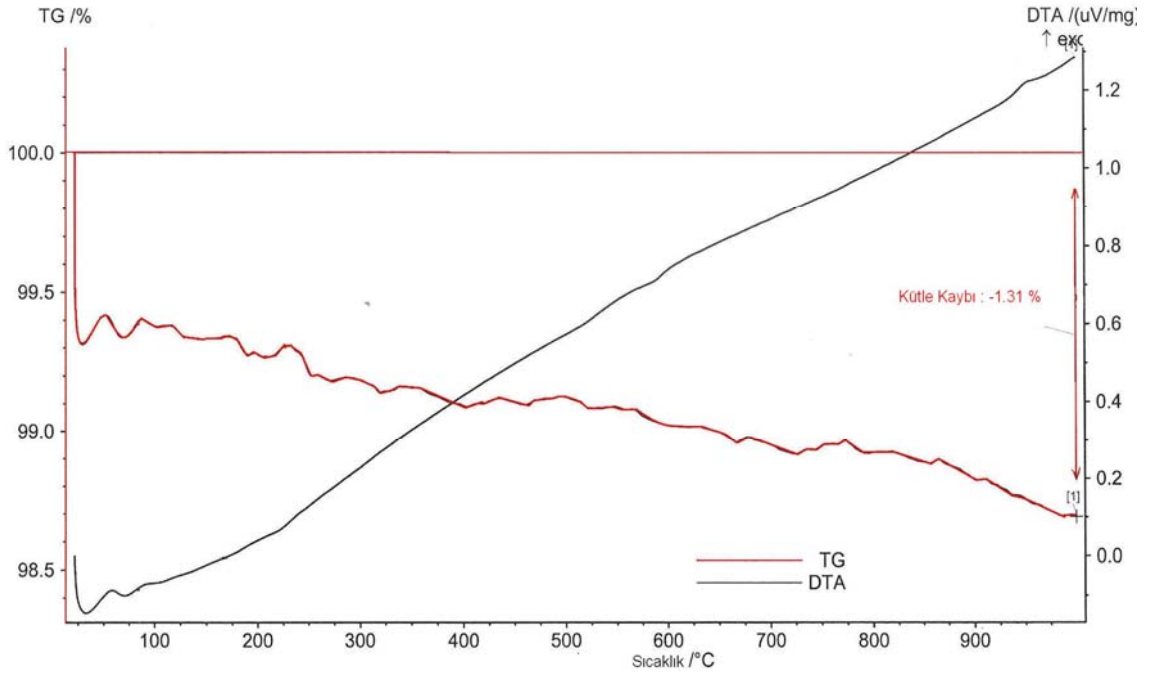
Numunelerin XRF analiz sonuçlarında numunelerde halen daha SO<sub>3</sub>'ün var olduğu ancak tuzların etkisinden dolayı SO<sub>3</sub>'ün bünyeden uzaklaşmadığı düşünülmektedir.



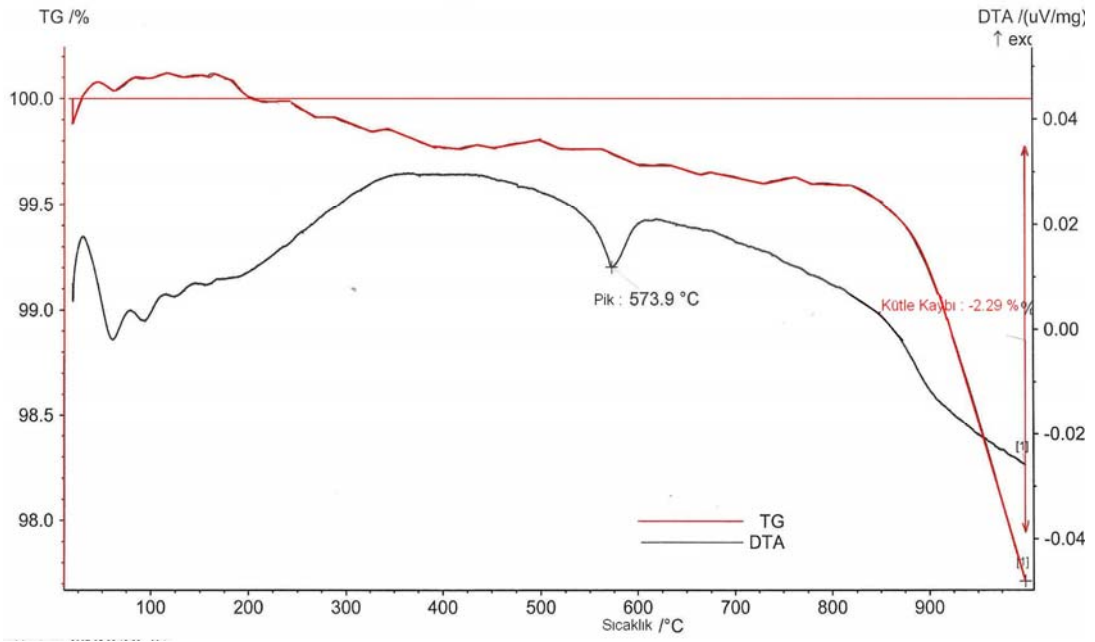
Şekil 4.8. 800 °C'de kalsine edilen alunitli kaolenin DTA-TG eğrileri



Şekil 4.9. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %20 NaCl karışımın  
DTA-TG eğrileri

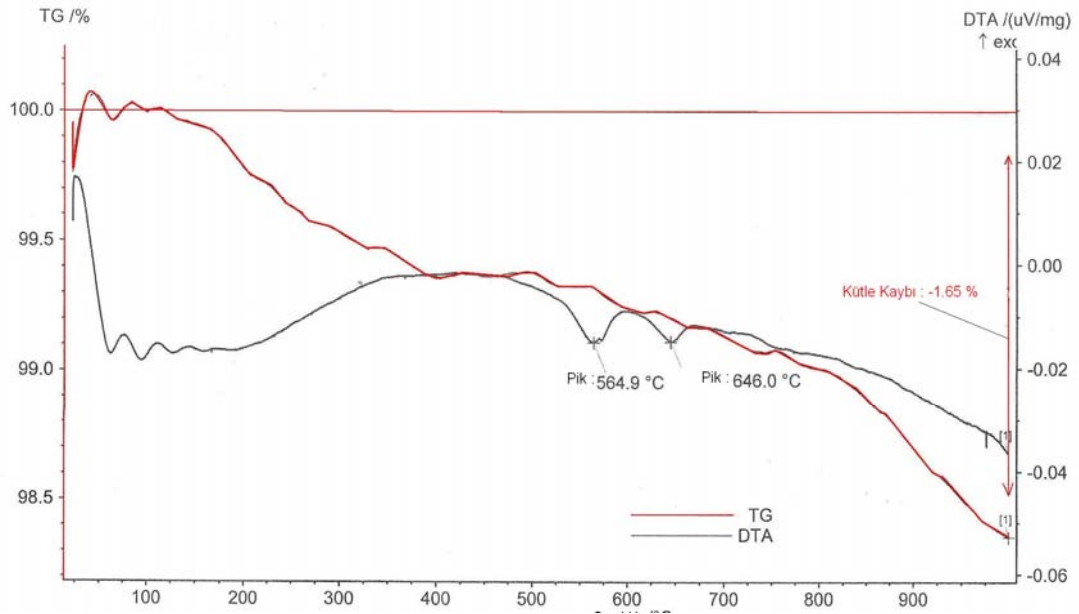


Şekil 4.10. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 NaCl karışımın  
DTA-TG eğrileri



Şekil 4.11. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 KCl karışımın

DTA-TG eğrileri



Şekil 4.12. 800 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %26 KCl karışımın

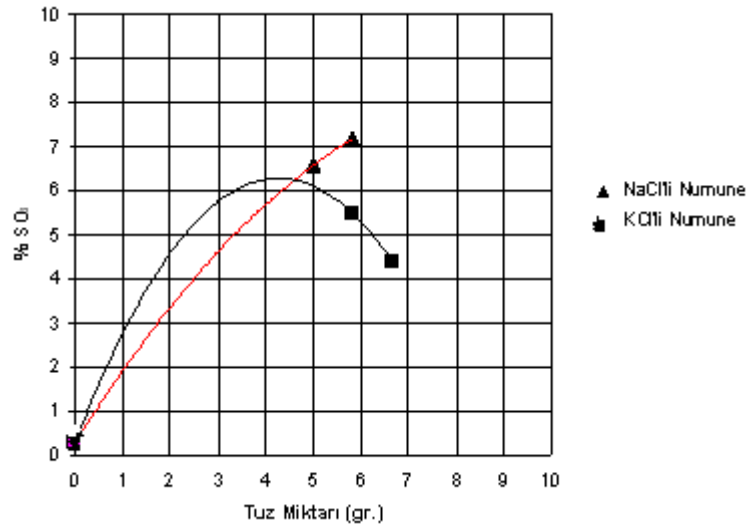
DTA-TG eğrileri

### 4.2.3. 1000 °C’de yapılan kalsinasyon deneyleri sonuçları

Alunitli kaolen ve alunitli koaolen + tuz karışımlarının 1000 °C sıcaklıktaki kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri Çizelge 4.4.’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. 1000 °C’de kalsinasyon ürünlerinin kimyasal bileşenleri

Tuz	(%) Tuz Miktarı	(%) SO <sub>4</sub>	(%) Kızdırma Kaybı	Kimyasal bileşenleri (XRF)												
				% AZ	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% SO <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Cl	Dğer
-	0	0.51	19.38	2.54	58.34	34.07	0.35	0.26	0.06	0.00	0.32	3.27	0.28	0.20	0.01	0.29
NaCl	20	6.51	17.77	2.60	48.1	27.48	0.27	0.22	0.06	0.00	11.22	2.67	6.57	0.20	0.39	0.25
	23	7.85	17.44	2.72	46.71	26.60	0.28	0.22	0.05	0.00	12.79	2.65	7.17	0.20	0.48	0.16
KCl	23	5.60	18.21	1.20	48.54	27.79	0.29	0.21	0.06	0.00	0.79	14.9	5.47	0.20	0.31	0.23
	26	6.51	17.52	1.32	48.5	27.61	0.28	0.22	0.06	0.00	0.76	16.3	4.39	0.20	0.14	0.25



Şekil 4.13. Tuz miktarının SO<sub>3</sub> üzerindeki etkisi

En yüksek SO<sub>3</sub> uzaklaşması 1000 °C’de tuz karıştırılmadan hazırlanan alunitli kaolen numunesinin kalsinasyonunda görülmüştür.

NaCl tuzu katılarak hazırlanan alunitli kaolen numunelerinde ise  $SO_3$ 'ün uzaklaştırılmasında yaklaşık %1 kadar  $SO_3$  miktarında azalma olmuştur. Tuz miktarındaki artış  $SO_3$  miktarında önemli bir değişiklik yapmamıştır.

KCl tuzu katılarak hazırlanan alunitli kaolen numunelerinde ise  $SO_3$  miktarında yaklaşık %4 kadar azalma olmuştur.

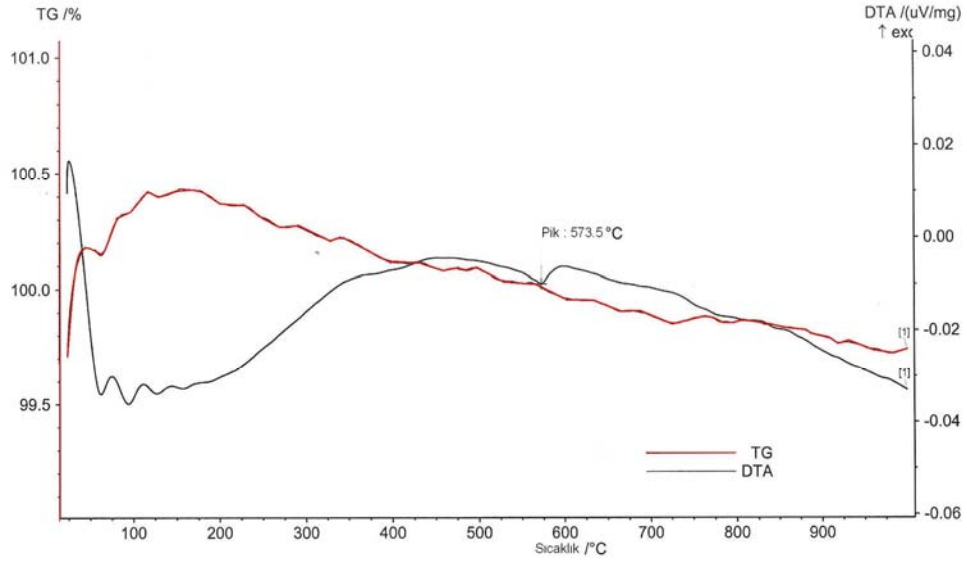
Tuz karışımları ile hazırlanan numunelerin kalsinasyon deneylerinde KCl'li karışımların daha iyi sonuçlar verdiği ancak çalışılan bütün kalsinasyon sıcaklıklarında tuz karışımlarının kalsinasyon deneyleri üzerinde önemli bir değişime neden olmadığı görülmüştür.

Alunitli kaolenlerin doğrudan 1000 °C'de kalsine edilmesinde, denenen diğer sıcaklıklara göre en iyi sonuçlar elde edilmiş ve  $SO_3$  miktarı %0.28'e düşmüştür. Buna paralel olarak % $SO_4$  miktarı %0.51 olarak bulunmuştur. Literatürde belirtildiği gibi 1000 °C sıcaklıklarda alunitin içerisinde kalan  $K_2SO_4$ 'te bozunmaya uğramaktadır. Bu nedenle bu sıcaklıklarda  $SO_3$ 'ün önemli bir miktarı uzaklaştırılabilmektedir.

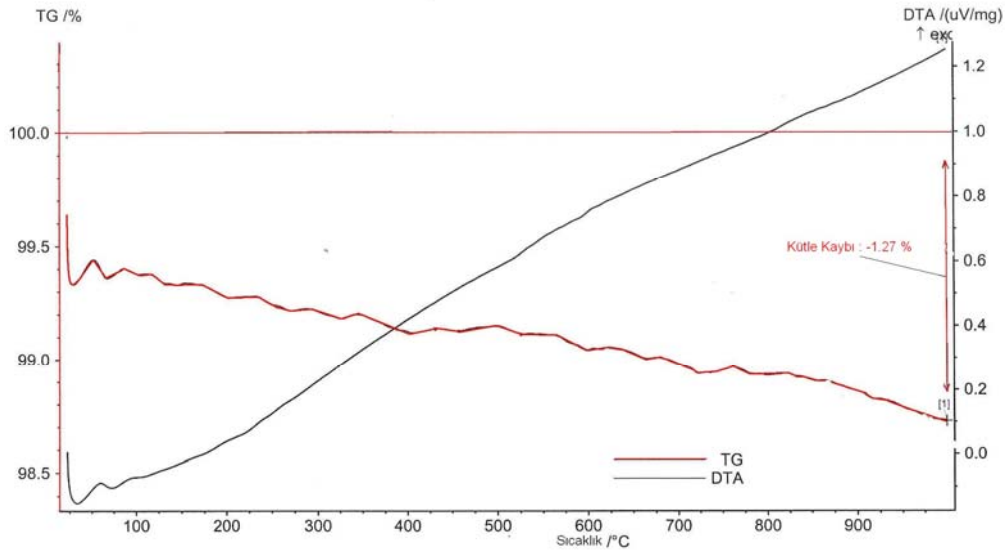
Alunitli kaolen ve alunitli kaolen+tuz karışımlarının 1000 °C'deki kalsinasyonu sonucu elde edilen numunelerin DTA – TG eğrileri Şekil 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18' de verilmiştir.

1000 °C'de kalsine edilene numunelerin DTA – TG eğrileri incelendiğinde hiç  $SO_3$  kaybı olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni numunelerde bu sıcaklıkta  $SO_3$ 'ün kalmamasıdır.

Numunelerin XRF analiz sonuçlarında numunelerde halen daha  $SO_3$ 'ün var olduğu ancak tuzların etkisinden dolayı  $SO_3$ 'ün bünyeden uzaklaşmadığı düşünülmektedir.

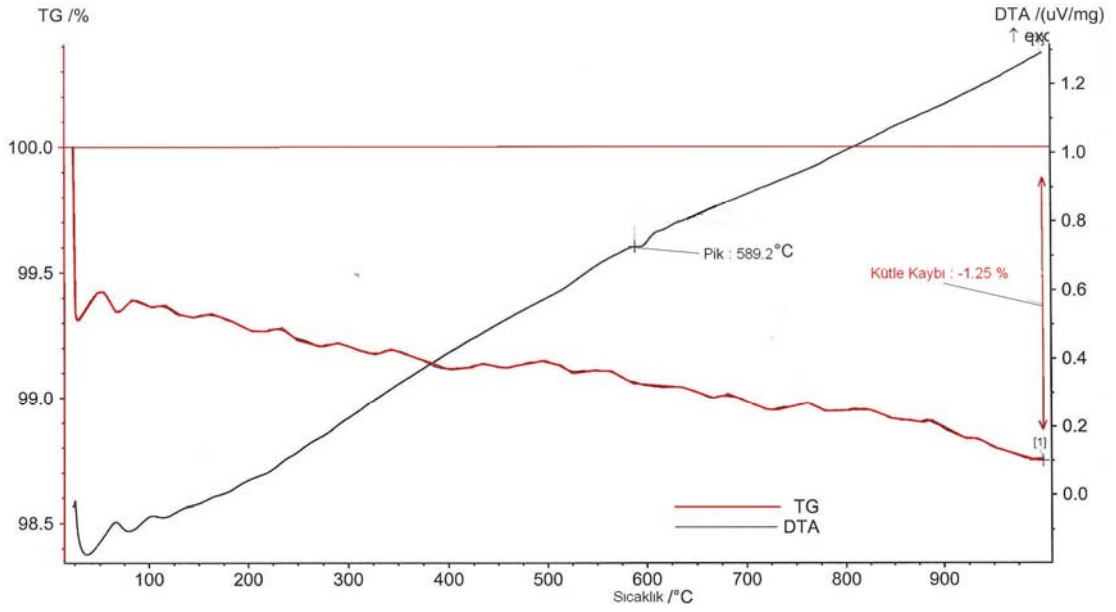


Şekil 4.14. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolenin DTA-TG eğrileri

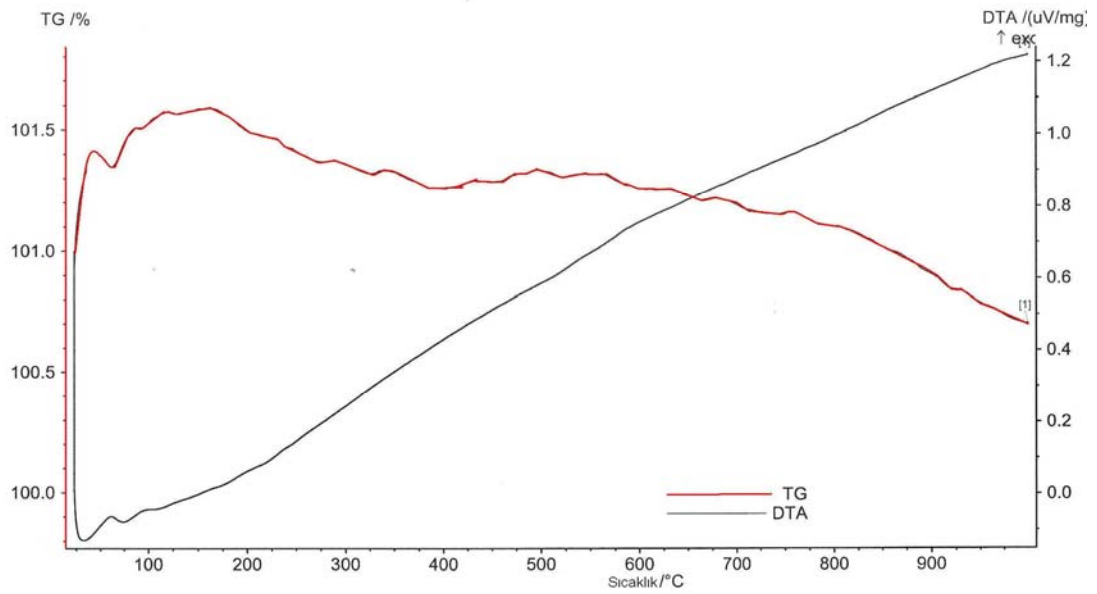


Şekil 4.15. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %20 NaCl karışımının DTA-TG eğrileri

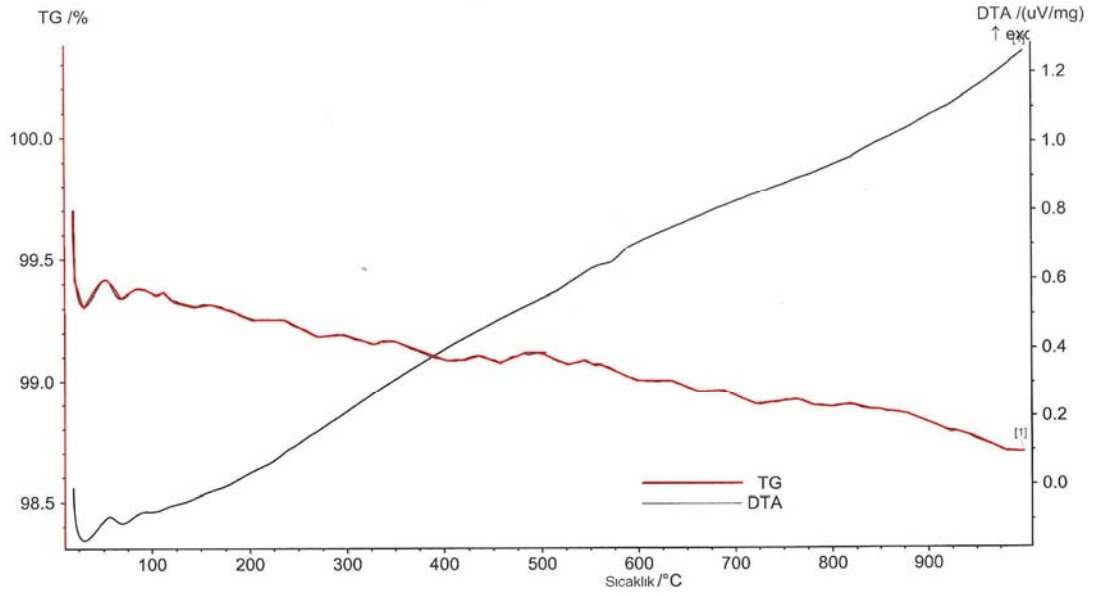




Şekil 4.16. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 NaCl karışımının DTA-TG eğrileri



Şekil 4.17. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %23 KCl karışımının DTA-TG eğrileri



Şekil 4.18. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen + %26 KCl karışımının DTA-TG eğrileri

### 4.3. Liç İşlemi Deney Sonuçları

#### 4.3.1. 600 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonuçları

Alunitli kaolen + tuz karışımlarının liç edilmesiyle elde edilen ürünlerin kimyasal bileşenleri Çizelge 4.5.’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 600 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonrası kimyasal bileşenleri

Tuz	(%) Tuz Miktarı	Liç	Kimyasal bileşenleri(XRF)												
			% AZ	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% SO <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Cl	Diğer
NaCl	20	Üst	5.25	56.5	30.92	0.32	0.23	0.06	0.00	2.11	2.16	1.83	0.20	0.03	0.39
		Alt	19.90	0.40	0.14	0.00	0.03	0.62	1.05	37.69	2.74	28	0.00	9.02	0.42
	23	Üst	4.45	56.74	31.68	0.33	0.23	0.06	0.04	2.35	2.24	1.42	0.20	0.03	0.33
		Alt	40.3	0.66	0.17	0.00	0.03	0.43	0.75	33.04	2.01	15.3	0.00	7.18	0.13
KCl	23	Üst	4.90	57.23	31.85	0.32	0.23	0.05	0.00	0.13	4.07	0.68	0.20	0.02	0.33
		Alt	20.95	0.61	0.29	0.00	0.05	0.37	0.77	0.52	45.8	25.1	0.00	5.35	0.19
	26	Üst	4.95	57.2	31.85	0.33	0.23	0.05	0.00	0.18	4.26	0.5	0.20	0.05	0.22
		Alt	19.75	0.56	0.14	0.00	0.04	0.61	1.03	1.17	48.4	22.5	0.00	5.61	0.23

NaCl ve KCl tuzu karıştırılarak elde edilen numunelerin liç için de tuz miktarı arttıkça yıkama üstü ürünlerde SO<sub>3</sub> miktarının azaldığı görülmüştür.

NaCl ve KCl tuzu karıştırılarak hazırlanan numuneleri karşılaştırdığımızda; KCl tuzu katılarak hazırlanan kalsine numunelerin liç sonrasında elde edilen yıkama üstü malzemelerinde SO<sub>3</sub> azalması daha fazla olmuştur.

%26 KCl tuzu katılarak hazırlana kalsine ürünlerin liçinde yıkama üstü üründe SO<sub>3</sub> miktarı %0.5 olarak bulunmuştur.

#### 4.3.2. 800 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonuçları

Alunitli kaolen + tuz karışımlarının liç edilmesiyle elde edilen ürünlerin kimyasal bileşenleri Çizelge 4.6.’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. 800 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonrası kimyasal bileşenleri

Tuz	(%) Tuz Miktarı	Liç	Kimyasal bileşenleri (XRF)												
			% A.Z	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% SO <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Cl	Diğer
NaCl	20	Üst	2.05	56.66	31.84	0.33	0.24	0.12	0.07	4.53	2.63	0.79	0.20	0.10	0.44
		Alt	4.50	0.64	0.21	0.00	0.05	0.55	0.67	41.87	2.54	47.3	0.00	1.51	0.20
	23	Üst	1.40	56.91	32.01	0.32	0.24	0.10	0.07	5.25	2.66	0.52	0.20	0.07	0.24
		Alt	9.75	0.40	0.09	0.00	0.03	0.47	0.00	43.5	2.12	38.5	0.00	4.64	0.47
KCl	23	Üst	2.00	56.64	31.42	0.32	0.23	0.10	0.05	0.60	7.17	0.86	0.20	0.09	0.31
		Alt													
	26	Üst	2.35	55.73	31.57	0.32	0.23	0.12	0.09	0.31	7.97	0.79	0.20	0.06	0.26
		Alt	11.35	0.76	0.27	0.00	0.05	0.43	0.53	0.85	45.1	37.5	0.00	3.05	0.14

NaCl ve KCl tuzu karıştırılarak elde edilen numunelerin liçinde tuz miktarı arttıkça yıkama üstü ürünlerde SO<sub>3</sub> miktarının azaldığı, ancak bu deneylerde NaCl tuzu katılarak hazırlanan kalsine numunelerin liçinde daha yüksek SO<sub>3</sub> uzaklaştığı görülmüştür.

%23 NaCl tuzu katılarak hazırlanan kalsine numunelerin liçinde yıkama üstü üründe SO<sub>3</sub> miktarı %0.52 olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıkta en iyi liç deneylerindeki sonuçlar %23 NaCl tuzu karıştırılarak hazırlanan kalsine numunenin liç edilerek hazırlanan yıkama üstü numunesinden elde edilmiştir.

#### 4.3.3. 1000 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonuçları

Alunitli kaolen + tuz karışımlarının liç edilmesiyle elde edilen ürünlerin kimyasal bileşenleri Çizelge 4.7.’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. 1000 °C’de kalsine alunitli kaolen + tuz karışım numunelerinin liç işlemi sonrası kimyasal bileşenleri

Tuz	(%) Tuz Miktarı	Liç	Kimyasal bileşenler (XRF)												
			% AZ	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% SO <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Cl	Diğer
NaCl	20	Üst	1.05	55.55	32.19	0.33	0.25	0.07	0.11	5.94	3.00	0.99	0.20	0.08	0.24
		Alt	6.40	0.89	0.24	0.00	0.03	1.20	1.15	42.17	1.18	42.9	0.00	3.53	0.30
	23	Üst	0.75	55.62	31.96	0.00	0.26	0.06	0.09	6.76	3.00	0.68	0.20	0.07	0.55
		Alt	9.65	0.74	0.18	0.00	0.04	1.16	1.06	45.63	0.84	37.1	0.00	3.34	0.27
KCl	23	Üst	1.45	54.21	31.19	0.31	0.24	0.12	0.14	0.86	9.89	0.79	0.20	0.10	0.50
		Alt													
	26	Üst	1.35	54.64	31.37	0.31	0.23	0.10	0.10	0.70	9.80	0.82	0.20	0.09	0.29
		Alt	16.4	0.8	0.22	0.00	0.04	0.60	0.72	1.29	41.3	34.7	0.00	3.41	0.49

NaCl tuzu karıştırılarak hazırlanan numunelerin liçinde tuz miktarı arttıkça yıkama üstü ürünlerde SO<sub>3</sub> miktarının azaldığı görülmüştür.

KCl tuzu karıştırılarak hazırlanan numunelerin liçinde tuz miktarı artışı SO<sub>3</sub> miktarını çok az oranda arttırmıştır.

%23 NaCl tuzu katılarak hazırlanan kalsine numunelerin liçinde yıkama üstü üründe SO<sub>3</sub> miktarı %0.68 olarak elde edilmiştir.

1000 °C’de ki kalsine edilen ürünlerin liç işlemi sonrası SO<sub>3</sub> miktarı 800 °C’de kalsine edilen ürünlerin liç işlemi sonrası SO<sub>3</sub> miktarından, sıcaklık daha yüksek olmasına rağmen daha fazladır. Bunun nedeni 1000 °C kalsine sırasında numunelerin sinterleşmesi ve buna bağlı olarak liçte SO<sub>3</sub> çözünürlüğünün azalmasıdır.

## 5. TERMAL BOZUNDURMA KATI ÜRÜNLERİNİN SERAMİK HAMMADESİ OLARAK KULLANIM DENEMELERİ

Deneylerden elde edilen katı ürünler, seramikte vitrifiye hammaddelerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Katı ürünler, tesis reçetesine göre hazırlanan mevcut seramik çamuruna belirlenen oranda katkı olarak karıştırılmış ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır.

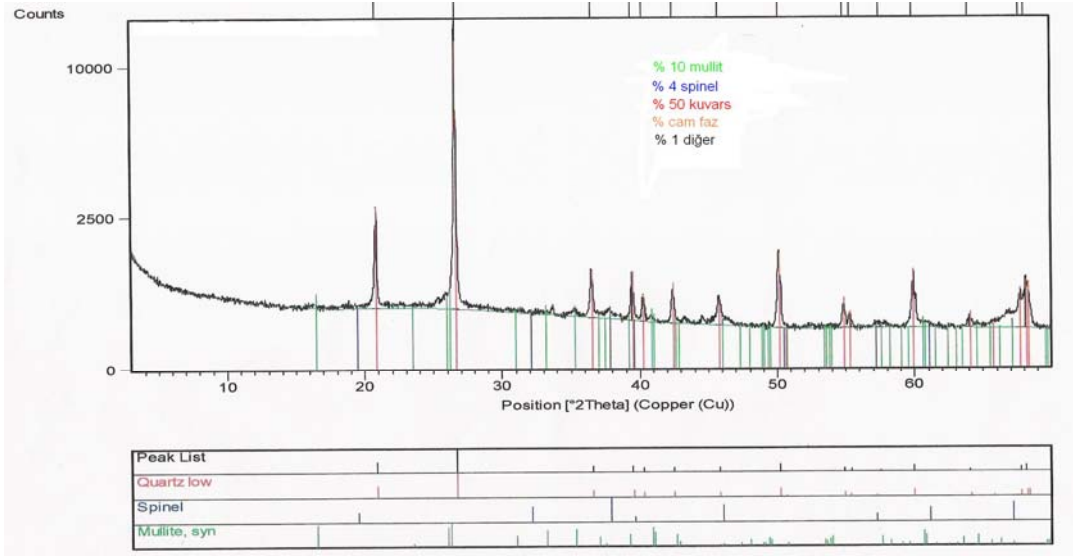
### 5.1. Numune ve Malzeme

1000 °C’de kalsinasyon ve liç deneyleri sonrasında elde edilen alunitli kaolen, alunitli kaolen+%23 NaCl yıkama üstü ürünü, alunitli kaolen+%23 KCl yıkama üstü ürünü, 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen numunesinin işletme fırınlarında 1325 °C’de pişirilerek elde edilen numune, seramik çamurlarının sıcaklık değişikliklerine gösterdikleri direnci arttırmak amacıyla mevcut reçetelerde kullanılan şamot %38 kil, %18 kaolen, %26 feldspat, %18 kuvars içerikli mevcut seramik çamuruna belirlenen oranlarda katılarak beş çeşit seramik çamuru hazırlanmış ve hazırlanan seramik çamurlarının fiziksel özellikleri incelenmiştir.

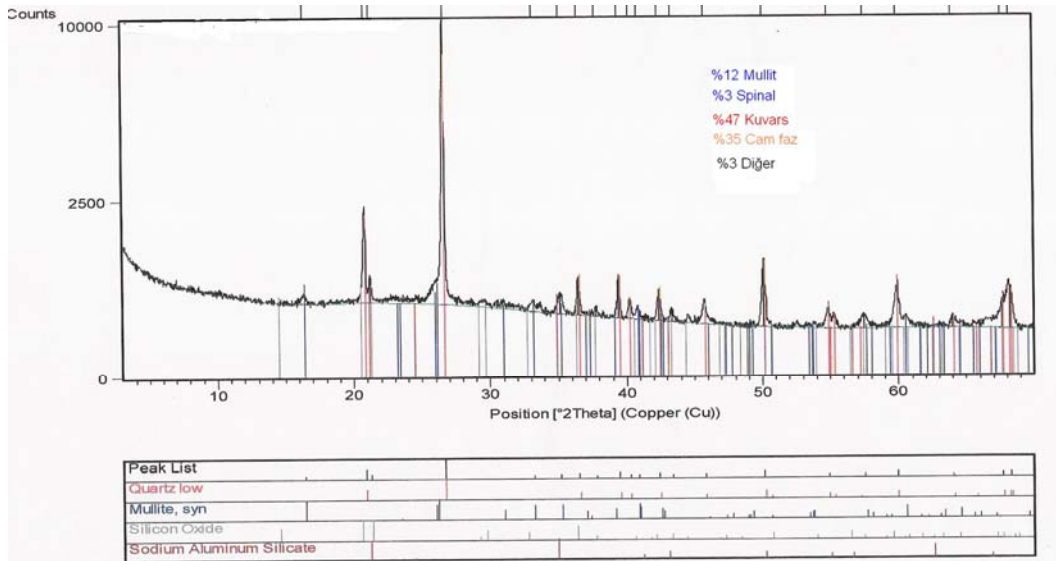
Katı karışım ürünlerini XRD analizleri ve sonuçları Şekil 5.1, 5.2, 5.3.’de verilmiştir.

1325 °C’de pişirilerek elde edilen numunenin, reçetelerde kullanılan şamotun yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır.

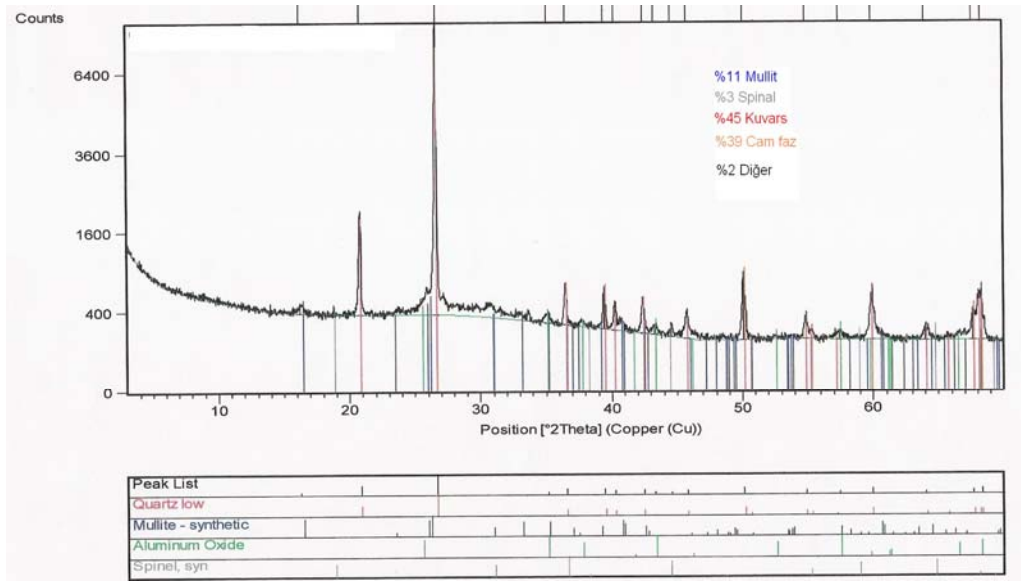
Şamotun XRD analiz ve sonuçları Şekil 5.4’de, pişirilerek hazırlanan numunenin XRD analiz ve sonuçları Şekil 5.5’de, her iki numunenin XRD analiz karşılaştırmaları Şekil 5.6’da verilmiştir.



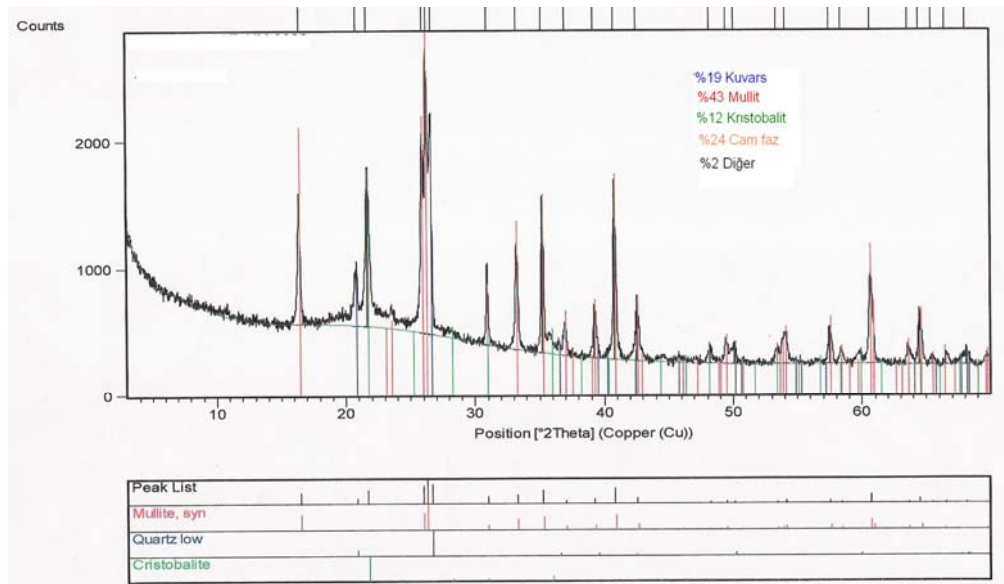
Şekil 5.1. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen numunesinin XRD çekimi



Şekil 5.2. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen+%23 NaCl karışımının XRD çekimi

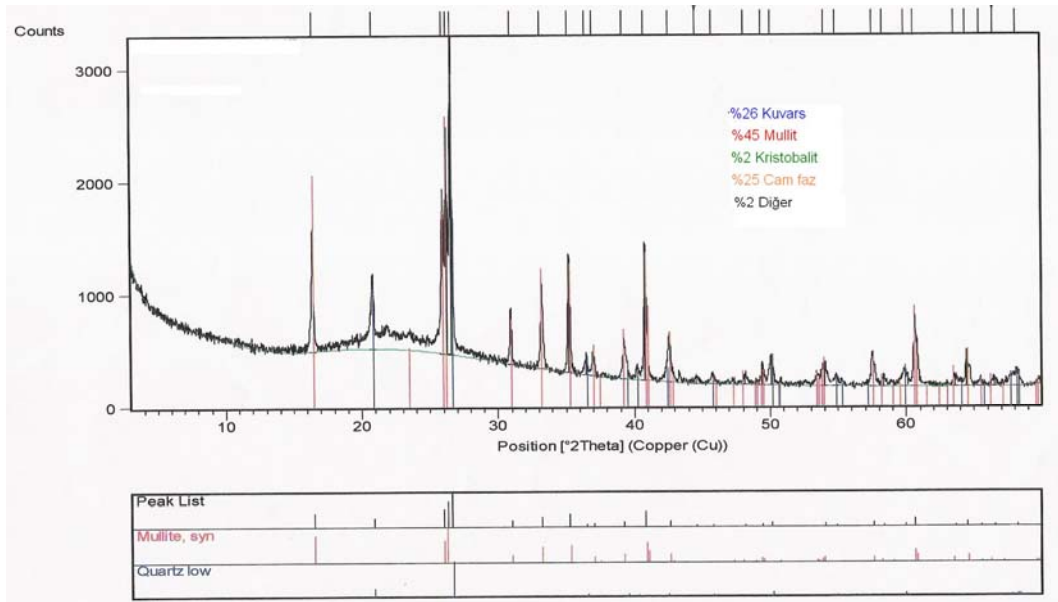


Şekil 5.3. 1000 °C’de kalsine edilen alunitli kaolen+%23 KCl karışımının XRD çekimi

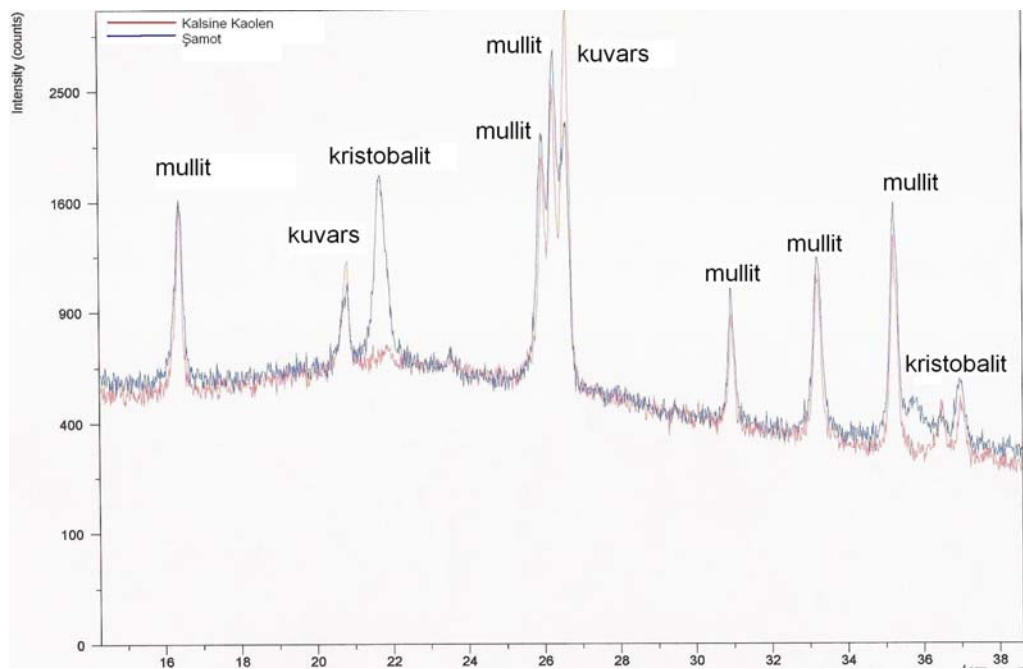


Şekil 5.4. Reçetede kullanılan şamot numunesinin XRD çekimi





Şekil 5.5. 1325 °C’de pişirilen kalsine alunitli kaolen numunesinin XRD çekimi



Şekil 5.6. Reçetede kullanılan şamot ve 1325 °C’de pişirilen kalsine kaolen numunesinin XRD karşılaştırma çekimi

## 5.2.Seramikte Uygulanan Fiziksel Testler

Belirlenen oranlarda; mevcut seramik çamuru ve katı ürünler karıştırılarak beş çeşit döküm çamuru hazırlanmıştır.

Alunitli kaolen ve mevcut seramik çamuru karışımı ( deneme I ), alunitli kaolen + %23 NaCl yıkama üstü ürün ve mevcut seramik çamuru karışımı ( deneme II ), alunitli kaolen + %23 KCl yıkama üstü ürün ve mevcut seramik çamuru karışımı ( deneme III ) , 1325 °C'de pişirilerek elde edilen alunitli kaolen ve mevcut seramik çamuru karışımı ( deneme IV ), şamot ve mevcut seramik çamuru karışımı ( deneme V ) olarak adlandırılmıştır.

Hazırlanan döküm çamurlarına fiziksel testler uygulanmıştır.

### 5.2.1. Viskozite ve tiksotropi testleri

Viskozite özellikle sulu şekillendirme metodunda önemli bir faktördür. Akıcılık brookfield ve galenkamp viskozimetresi gibi aletlerle tespit edilir. Sulu metot ile çalışmada litre ağırlığının yüksek ve su miktarının az olması istenir. Bunu sağlamak için sulanmayı sağlayan elektrolitler kullanılarak viskozite istenilen zamana ayarlanabilir.

Tiksotropi de sulu yöntem ile şekillendirmede önemlidir. Bekleyen sulu çamurun viskozitesindeki değişim, çamurun ölçüm kalıplarından geri boşalmasını engellemeyecek sınırdan kalmasını sağlamak için tespit edilir. Tiksotropinin istenilen sınırlarda kalması da litre ağırlığı, elektrolit ve kullanılan suyun sertliğiyle ayarlanabilir.



Şekil 5.7. Brookfield Viskozitesi Görüntüsü

Testlerde; viskozite ve tiksotropi ölçümlerinde hazırlanan seramik çamurlarının yoğunlukları ölçülerek brookfield viskozitesi ile viskozite ölçümü yapılmıştır. Tiksotropi ölçümlerinde; 1 dk sonundaki ( I.tix ) ve 6 dk sonundaki (II. tix ) tiksotropileri tespit edilmiştir.

### 5.2.2. Kalınlık ölçümü

Dökümü yapılacak olan seramik çamuru hazırlandıktan sonra alçı kalıp içine kalıp üst hizasına kadar doldurulup, üç kez saatte, bir kademe çekilerek seramik çamuru alçı kalıptan boşaltılmıştır. Kalıp iç cidarına göre şekillenen parça, kalıptan çıkabilecek bir mukavemet kazanınca kalıptan çıkarılarak 30, 60, 90 dk'larda oluşturduğu kalınlıklar kumpas yardımıyla ölçülmüştür ve üç farklı ölçüm alınmıştır. Yapılan değerlendirmelerde 60 dk sonundaki kalınlık baz alınmıştır.

### 5.2.3. Elek analizi

Ham maddelerin tane boyut dağılımı çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu yöntemlerden biri olan elek analizi kuru ve yaş olarak iki şekilde uygulanır. Alümina, feldspat, kuvars, talk gibi plastik olmayan seramik hammaddelerinin tane iriliğinin

saptanmasında kuru elek analizi, suda dağılan hammaddelerinin tane iriliğinin saptanmasında yaş elek analizi uygulanır.

Yapılan çalışmada; 125 µm ve 63 µm' luk elekler kullanılmıştır. Elekler üst üste konularak elek sarsma cihazına bağlanıp seramik çamurları yaş olarak elenmiştir. İkili elek kombinesi su ile yıkandıktan sonra eleklerin üzerinde kalan malzeme tabaklara alınarak 105 °C etüvde bir gün bekletilip tartımları alınmıştır. Yapılan değerlendirmelerde 63 µm elek üstü kullanılmıştır.

#### 5.2.4. Kuru küçülme

Kuru küçülme, kuru mukavemet testleri için test çubukları hazırlanmaktadır.

Bunun için; seramik çamuru alçı kalıplara dökülüp, alçı kalıp doygun hale gelinceye kadar kalıba çamur ilave edilmiştir. Doygun hale gelen alçı kalıp bir süre bekletilmiştir. Alçı kalıptan çıkarılan çubuklar üzerinde şekillendirmeden hemen sonra uzun eksenleri üzerinde kumpasla 100 ± 0.1 mm uzunlukta işaretleme yapılmıştır. Önce oda sıcaklığında 24 saat daha sonra 105 °C'deki etüvde 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Etüvden alınan kurumuş çubukların üzerindeki işaretli noktalar arası mesafe yeniden ölçülmüş ve aşağıdaki formülden % kuru küçülmeleri hesaplanmıştır.

$$\%KuruKüçülme = \frac{PlastikUzunluk - KuruUzunluk}{PlastikUzunluk} \times 100$$

#### 5.2.5. Kuru mukavemet

Kuru mukavemeti tesbit etmek için bölüm 5.2.4'de belirtildiği gibi hazırlanan test çubukları mukavemet cihazında yük uygulanarak kırılmışlar ve kırma ağırlığı değerlerin ortalaması alınarak formülden kuru mukavemet değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.8. Mukavemet Cihazı Görüntüsü

$$M = (3 \cdot P \cdot L) / (2 \cdot b \cdot h^2)$$

M= Kuru Mukavemet (kgf/cm<sup>2</sup>)

P= Kırılma Mukavemet (kgf)

L= İki Mesnet Arası Mesafe (cm)

b= Çubuğun Kesit Genişliği (cm)

h= Çubuğun Kesit Boyu (cm)

### 5.2.6. Pişme küçülmesi

Kil ve kaolenlerin bünyesinde organik maddeler, kristal suyu, sülfatlar ve karbonatlar bulunmaktadır. Bunlar pişme sırasında bünyeden açığa çıkar. Bu olay kaolenlerde ikinci bir küçülmeyi meydana getirir.

Bölüm 5.2.4’de belirtildiği gibi hazırlanan test çubukları uzun eksenler üzerinde kumpasla 100±0.1 mm uzunlukta işaretleme yapılmıştır. İşaretlendirilen çubuklar 1240°C’de 18 saat vitrikiye tesis fırınlarında pişirilip ve pişmiş çubukların uzunlukları alınmıştır. % pişme küçülmeleri aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\%PismeKüçulmesi = \frac{KuruUzunluk - PismisUzunluk}{KuruUzunluk} \times 100$$

### 5.2.7. Pişme mukavemet

Pişme mukavemeti bulmak için bölüm 5.2.6.'da belirtildiği gibi hazırlanan test çubukları mukavemet cihazında yük uygulanarak kırılmışlar ve aşağıdaki formülden pişme mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

$$M = (3 \cdot P \cdot L) / (2 \cdot b \cdot h^2)$$

M= Pişme Mukavemet (kgf/cm<sup>2</sup>)

P= Kırılma Mukavemet (kgf)

L= İki Mesnet Arası Mesafe (cm)

b= Çubuğun Kesit Genişliği (cm)

h= Çubuğun Kesit Boyu (cm)

### 5.2.8. Pişme rengi

Isı ile karşılaşan hammaddeler bünyelerindeki bileşenlere göre renk değiştirirler. Bir hammaddenin rengi o hammaddenin, parlaklık faktörünün (L), renk koordinatlarının (\*a ve \*b) tespit edilmesi ile tanımlanabilir.

Bölüm 5.2.6.'da belirtildiği gibi hazırlanan pişmiş test çubuklarının L, \*a, \*b değerleri Minolta CR 300 renk ölçüm cihazında ölçülmüştür.

### 5.2.9. Su emme

Kurutulmuş bir cismin tamamıyla emdirilerek almış olduğu su miktarı ve bunun % olarak hesabı % su emmeyi verir.

Pişme küçülmesi testinde belirtildiği gibi hazırlanan test çubuklarının kuru ağırlıkları tartılmıştır. Tartımı alınan çubuklar saf suda kaynatılmış ve suyun içinde 4

saat bekletilmiştir. Çubukların yaş ağırlıkları tartılarak % su emme değerleri aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{\text{Yaş Ağırlık} - \text{Kuru Ağırlık}}{\text{Kuru Ağırlık}} \times 100$$

#### **5.2.10. Deformasyon**

Seramik hammadde ve ürünlerin pişirilmesi esnasında bünyedeki camlaşma ve sinterleşme etkisi yapan maddelerin etkisiyle deformasyon meydana gelir.

Deformasyon tayini için; alçı kalıplarda deformasyon çubukları adı verilen çubuklar hazırlanmıştır. Hazırlanan çubuklar 1240 °C'de 18 saat vitrifiye tesis fırınlarında pişirilmiştir. Pişme sonucu deformasyon çubuklarında oluşan eğimler ölçülmüş ve bulunan değerlerle hammaddelerin deformasyon kabiliyetleri tesbit edilmiştir.

**6. TERMAL BOZUNDURMA KATI ÜRÜNLERİN SERAMİKTE  
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASINDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR**

Denemelerde mevcut ve deneme seramik çamurlarının fiziksel özelliklerinin incelenmesi sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Mevcut ve deneme seramik çamurlarından elde edilen fiziksel değerler

Fiziksel Testler	Mevcut Çamur	Den. I	Den. II	Den. III	Den. IV	Den. V
Yoğunluk (gr/L)	1.75	1.74	1.74	1.74	1.75	1.75
Viskozite ( °G )	345	322	326	240	338	341
I. tix	3	4	6	3	3	6
II. tix	12	12	56	10	16	32
Kalınlık (mm,60 dk)	8	8.6	12.1	13	9.2	9.6
Elek analizi (gr)	-	1.81	3.82	1.72	0.75	3.96
Kuru Küçülme (%)	2.2	1.55	1.3	1.65	1.2	1.7
Kuru Muk. (kgf/cm <sup>2</sup> )	21	14.79	9.65	9.17	12.85	12.71
Pişme Küçülme (%)	11	11.5	10.85	12.5	10.85	9.8
Pişme Muk. (kgf/cm <sup>2</sup> )	600	490	428	477	515	406
Su Emme (%)	0.4	0.8	0.36	0.16	0.2	0.83
Deformasyon (mm)	-	35.25	54	53	40.25	40.50

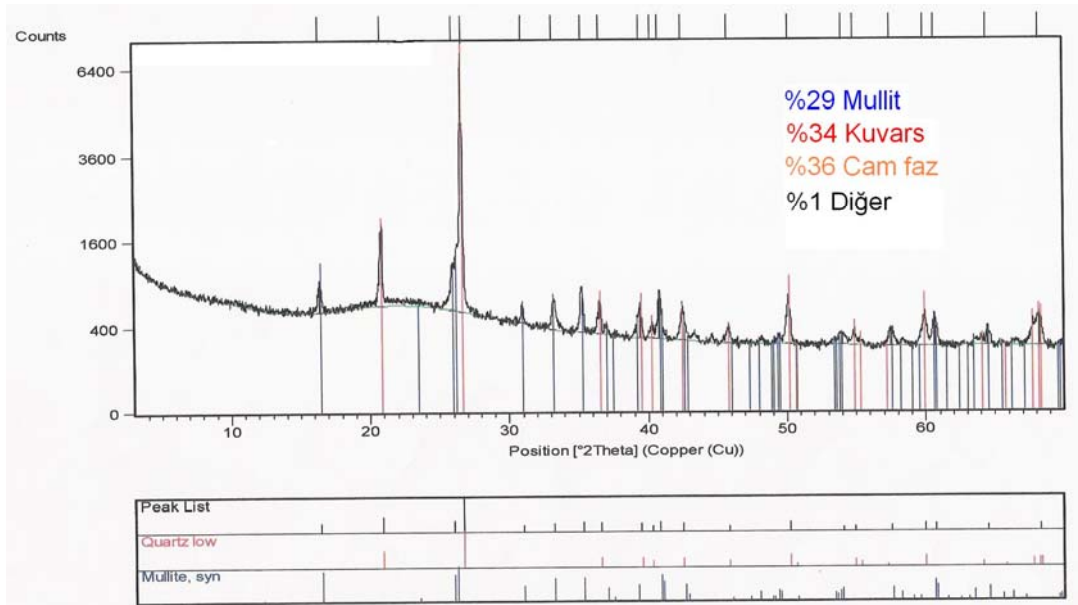
Bölüm 5.2.6.’da belirtildiği gibi hazırlanan çubuklar son ürün olarak belirlenmiştir. Son ürünler üzerinden yapılan renk tayinleri Çizelge 6.2.’de, XRD analiz



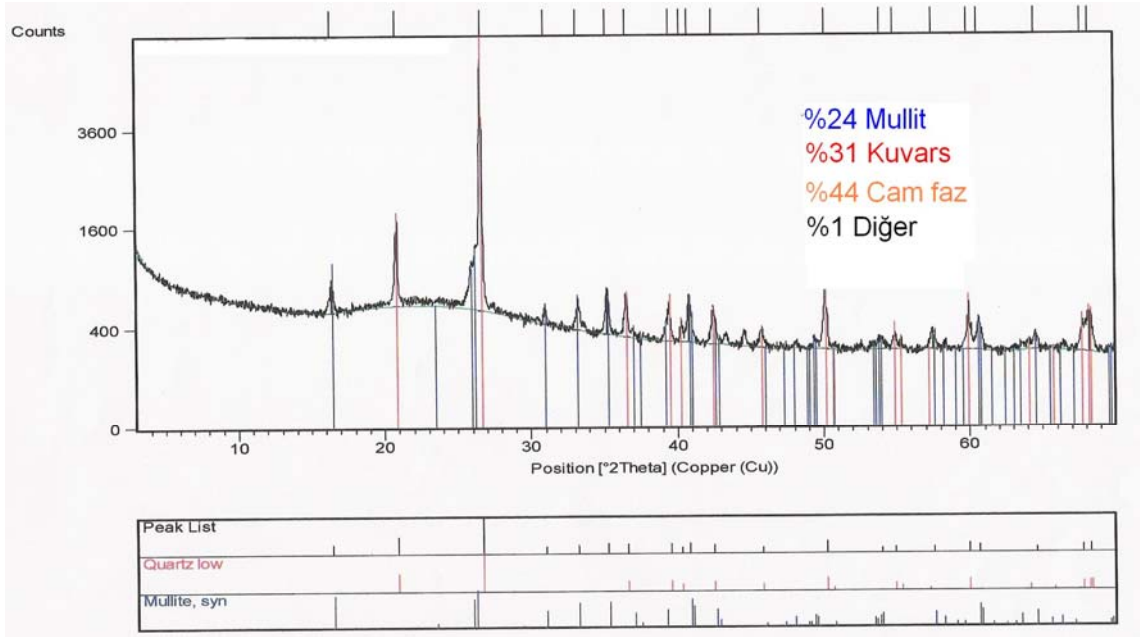
ve sonuçları Şekil 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5'de, XRD karşılaştırmaları Şekil 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.2. Renk tayini

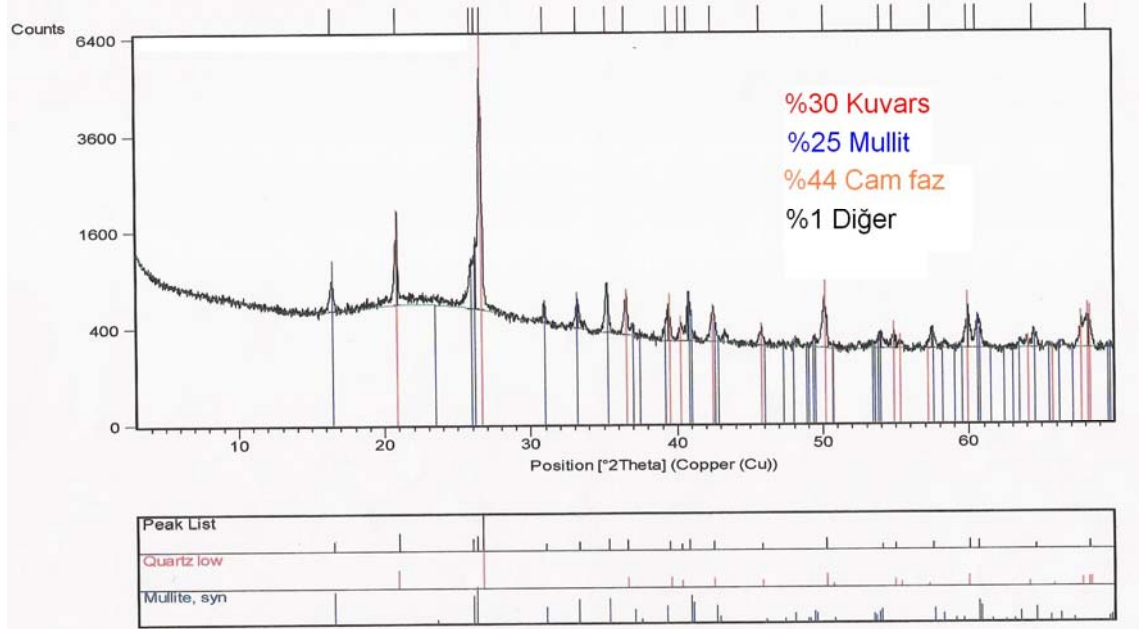
Renk Koordinatları	Mevcut Çamur	Den. I.	Den. II.	Den. III.	Den. IV.	Den. V.
L	72.2	78.62	76.67	75.18	76.76	78.08
+a	0.4	0.8	0.3	0.3	0.33	0.66
+b	11	13.27	12.1	12.29	11.9	15.31



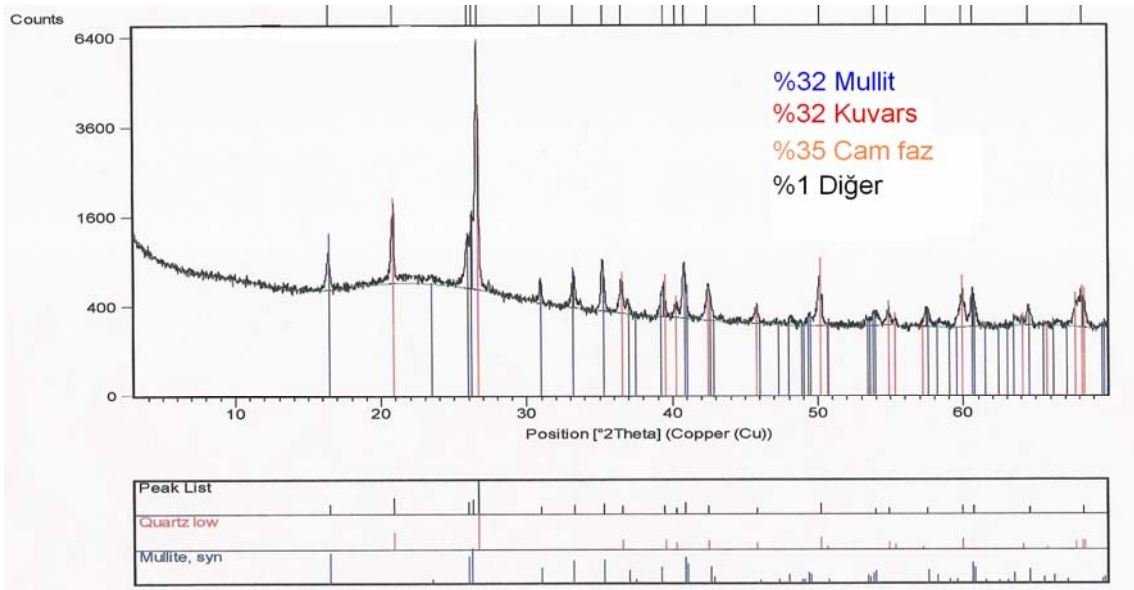
Şekil 6.1. Deneme I numunesinin XRD çekimi



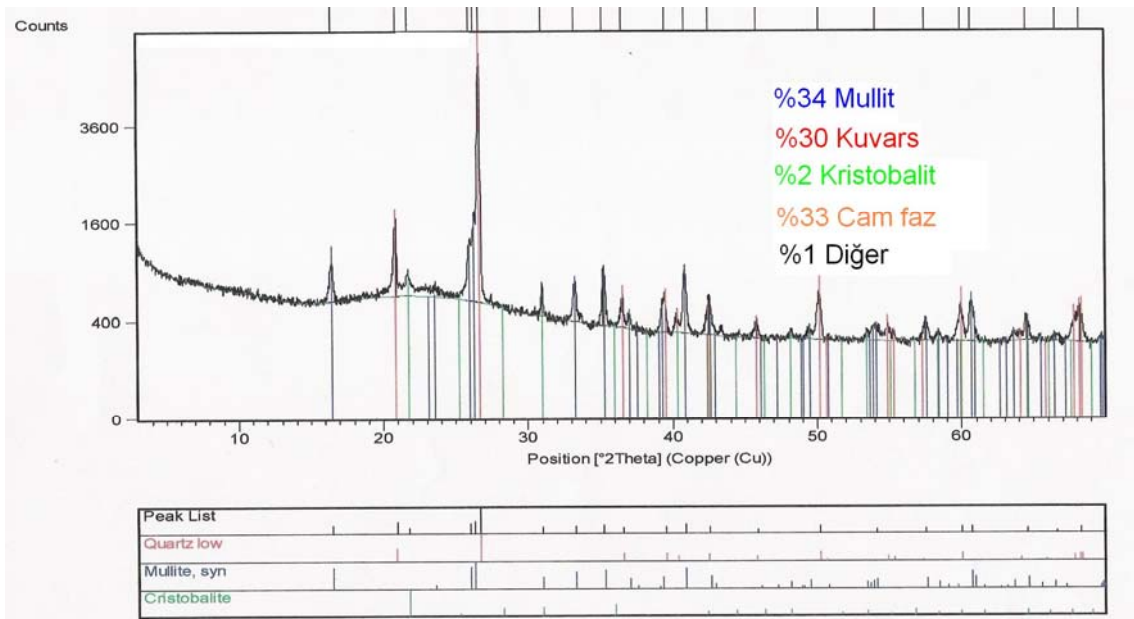
Şekil 6.2. Deneme II numunesinin XRD çekimi



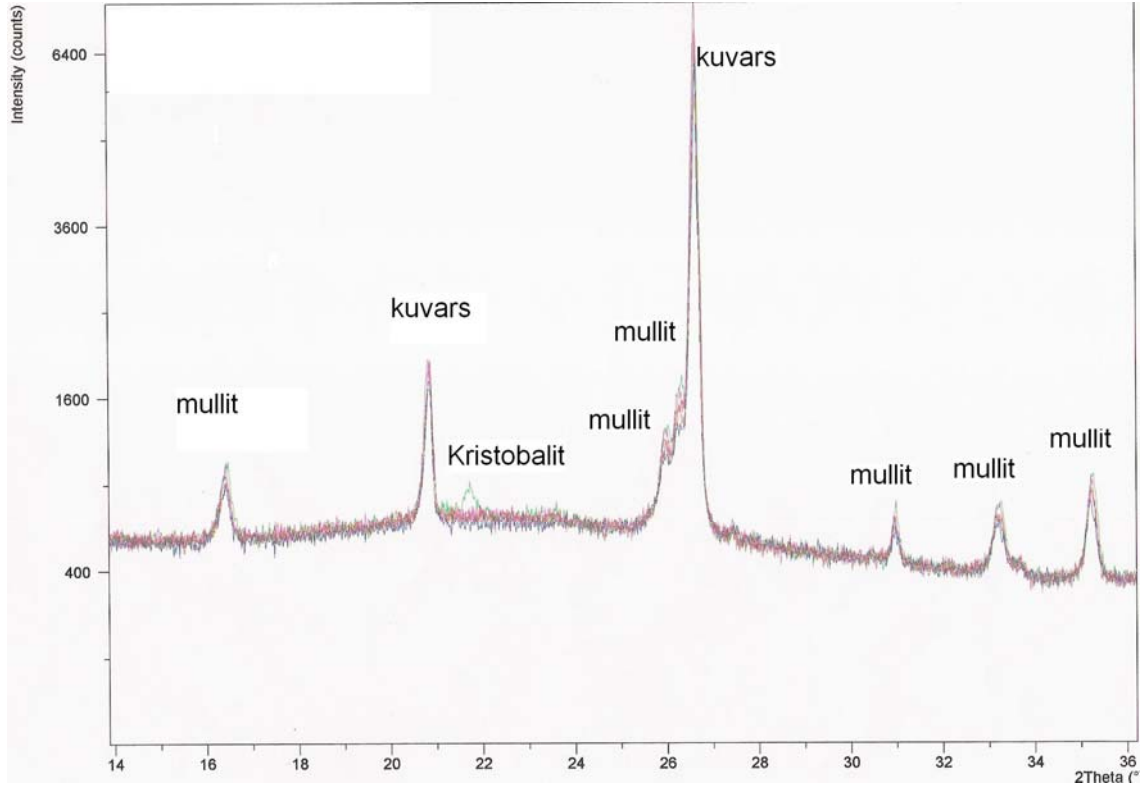
Şekil 6.3. Deneme III numunesinin XRD çekimi



Şekil 6.4. Deneme IV numunesinin XRD çekimi



Şekil 6.5. Deneme V numunesinin XRD çekimi



Şekil 6.6. Deneme numunelerinin XRD karşılaştırma çekimi

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alunitli kaolen cevherinin seramikte kullanımını olumsuz yönde etkileyen SO<sub>3</sub> içeriği, deneysel bölümde belirtildiği gibi iki şekilde bünyeden uzaklaştırılmıştır ve elde edilen ürünlerin seramik hammaddesinde katkı maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

İlk yöntemde; alunitli kaolen ve alunitli kaolen+tuz karışımlarının 600, 800, 1000 °C'lerde termal bozundurmaları yapılmış ve 1000 °C'de alunitli kaolenin termal bozundurulmasında max verime ulaşılmıştır. 1000 °C'de termal bozundurma SO<sub>3</sub> içeriği %0.28'e düşürülmüştür.

İkinci yöntemde; alunitli kaolen +tuz karışımlarının termal bozundurulması ve sıcak suda liç edilmesi sonucu cevherin yapısında bulunan SO<sub>3</sub> çözeltiye geçirilmeye çalışılmış ve max verime 600 °C'de %26 KCl tuz karışımlarının sıcak suda liç edilmesinden elde edilmiştir. %SO<sub>3</sub> içeriği %0.5 olarak tesbit edilmiştir.

SO<sub>3</sub> giderimi çalışmaları sonucunda elde edilen alunitli kaolen katı karışım ürünlerinin SO<sub>3</sub> içerikleri seramikte kullanımına uygun olan %0.5 oranı altına düşürülmüştür.

Elde edilen düşük SO<sub>3</sub> içerikli katı karışım ürünleri, vitrifiye malzemeleri üretiminde seramik çamurunun hazırlanmasında kullanılan reçetede bir hammadde olarak kullanımı sonucu üretilen çamurları üzerinden kimyasal ve fiziksel özellikler tesbit edilmiştir.

Vitrifiye seramik çamurunda; tüm deneme çamurlarının; % pişme mukavemet, % kuru mukavemet ve % kuru küçülmelerinde; deneme I, deneme II ve deneme III çamurlarında mevcut seramik çamuruna yakın değerler tesbit edilmiştir. % su emme değerlerinde mevcut seramik çamuruna en yakın değer deneme II'de meydana gelmiştir. Testlerde en küçük deformasyon değeri deneme I seramik çamurunda oluşmuştur.

1325 °C’de pişilerek hazırlanan numunede, reçetelerde kullanılan şamotun kimyasal değerlerine yakın değerler tesbit edilmiş ve oluşturulan numunenin şamotun yerine kullanılabiliceği belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akar, A., 1987, Endüstriyel Hammaddeler ve Zenginleştirme Yöntemleri, Dokuz Eylül Üni., İzmir, 210 s.
- Andrew, P.I., 1967, Reaction of Fatty Acid Collectors with Alunite and Quartz, Izvertiya Vysshikh Uchebuykh Zavedenli Isuetnaya Metakkuiya 10, No:4, p.21.
- Aydoğanlı, O., Ersay, H. ve Kocaefe, M., 1980, Türkiye Alüminyum Envanteri, M.T.A. Enstitü Yayınlarından, No:181, Ankara.
- Bayliss, N.S. and Kach, D.F.A., 1955, Thermal Decomposition of Alunite, Australian Chem. Inst. J.D. Proc, Vol 6, pp. 293-305.
- Bozkurt, R., 1985, Mineral Tanımı El Kitabı, Eskişehir.
- Bristow, C.M., 1979, Classification for Sedimentary Kaolinitic Formations of Economic Importance, Acta Minerologica-Petrografica XXIV/1980. Supplementum Proc. 10th. Kaolin Symposium Budapest.
- Dixit, S.G. and Miller, J.D., 1980, Flotation Chemistry of the Alunite Oleate System, To be Presented at the 109 th. Annual Meeting of SME/AIME, Las Vegas.
- DPT, 2001 a, Toprak Sanayi Hammaddeleri Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- DPT, 2001 b, Kimya Sanayi Hammaddeleri Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Dündar, A., 1993, Kaolen Raporu, Söğüt Madencilik A.Ş.
- Gamal, M., 1950, Thermochemical Changes in Alunite and Alunitic Clays, Cream. Soc., Vol 33 ,208-210.
- Gabriel, A. And Dasher, J., 1942, Beneficiation of Alunite, U.S. Bureau of Mines, R.3., 3610, p.20.
- Genç, S., 1994, Alunitli Kaolenlerden Sülfat Giderilmesi ve Seramik Hammaddesi Üretimi, Doktora Tezi Osmangazi Üni. Eskişehir.
- Gülensoy, H., 1968, Türk Alunitlerinin, Termogravimetrik ve Mikro Klorivemetrik Metotlarla Etüdü ve Pripliz Ürünlerinin Suda ve Sülfat Asidindeki Çözünürlüklerinin Tesbiti, M.T.A. Enstitüsü Yayını, 71, 93-128 s.

### KAYNAKLAR ( devam )

- Gülensoy, H., 1971, Türkiye Alunit Cevherinin Değerlendirme Çalışmaları, Proje, Tübitak, MAG-122/A, 70 s.
- Gülensoy, H. ve Şengil, İ.A., 1988, Alunit Cevherinin Çimento Sanayinde Kullanılması, Türkiye Çimento Müstalsilleri Çimento Bülteni, 25, 258, 21-39 s.
- Gülensoy, H. ve Şengil, İ.A., 1989 a, “Alunit Cevheri Oluşumu ve Bulunuşu Hakkında”, Kimya ve Sanayi Dergisi, Cilt 31, 157-158 s., 116-131s.
- Gülensoy, H. ve Şengil, İ.A., 1989 b, Alunit Cevherinin Değerlendirilmesi Hakkında, Kimya ve Sanayi Dergisi, Cilt 31 159-160 s.67-83 s.
- Gülensoy, H., Şengil, İ.A., 1989 c, Alunit Cevherinin Değerlendirilmesi Hakkında, Kimya ve Sanayi 31,159-160,67,89.
- Hendricks, S.B., 1937, The Crystal Structure of Alunite and the Jarosits, Amer Mineralogsti 22, pp. 773-784.
- Inouye, K., Kayoma, T. and Ozeki, S., 1985, The High-Order-Structure and Dye Adsorption of a Proust Alunite, Nippon Kagaku Kaishi, 2, pp. 156-162.
- Karayazıcı, F.İ., Topkaya, M. ve Sezen, S., 1980, Şap ve Alüminyum Sülfat, Türkiye Sanayi Kalkınma Bankası A.Ş. Kimya Sektör Araştırması Yayın No: Kimya 24.
- Knijer, J.D.et all, 1947, Alunite and Clays, Trans. Brit. Chem. Soc. Vol. 46, 22-46.
- Koca, S. 1990, Alunitli Kaolenler, Doktora Tezi, Anadolu Üni.Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kubisz, J., 1964, Minerals of the Alunite-Jarosite Group, Polska Akad Nauk, Parace Geol., 22. pp. 1-185.
- Mackenzie, R.C., 1972, Differential Thermal Analysis, Vol 1, Academic Pres. London, Vol 2 Academic Pres. London.
- Marstiller, C.M. 1978, Aluminium Oxide, Encyclopedia of Chemical Technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg (Eds:), A Wiley-Interscience Publication. New York, 2, pp.218-244.
- M.T.A., 1989, Ö.İ.R. 1929-1930 No’lu M.T.A. Alüminyum (Kaolen) Ruhsatlı Sahasına Ait Maden Jeolojisi Raporu, Ankara.
- Önal, G., 1980, Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri, İ.T.Ü. Maden Fak. İstanbul, Sayı: 1156,2325 s.



### KAYNAKLAR ( devam )

- Özdemir,H. and Sezer, I., 1987, Clay Potential of Turkey.
- Parker, P.Sybill, 1989, Mc Grow-Hill Concies Encyclope dia of Science and Technology, McGrow-Hill Publishing Company, pp. 22-22.
- Pehlck, R.D., 1973, Unit Processes of Extractive Metalurgy, American Elsevier Puplicing Company, Inc., New York.
- Picket, D.E., 1985, Feet Preperation, SME Mineral Prosscending Hand-Book, N.L. Weiss (Ed.), Society of Mining Encineers of the American Instutite oo Mining, Inc.
- Seyhan, İ., 1972, Kaolen, Bentonit, Kil ve Tuğla Kiremit Topraksı Teknolojisi, M.T.A. Enstitüsü Yayınları, Ankara.
- Sezer, B., 1989, Turkey's Insdustrial Minerals Potential For Ceramics, Cement, Rfractories and Glass Industries, Unido Second World Congress on Non-Metallic Minerals, Beijing,China.
- Shergold, H.L., Lofthouse, C.H.,1977, The Purification of Kaolins By the Two-Liquid-Separation Process, XII th International Mineral Processing Congress, Brazil, Paper 3.
- Singer, F. and Singer, S.S., 1963, Industrial Geramics, Chapman and Hall LTD. London.
- Smith, J.M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill International Book Company, 3, pp.676.
- Sümer, G., 1991,Alunitli Kaolenlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üni.Fen Bilimleri Enstitüsü, 62 s.
- Şengil, İ.A., 1982, Su Tasfiyesinde Alunit ile Pıhtılaşma Üzerine Bir Araştırma, İ.T.Ü. Sakarya Müh. Fak. Matbaası.
- Tolun, R., 1947, Posibilites for the Evaluation of Türkish Alunites, Conto Synp. Min. Benefre. Fert. Miner., I Proc.,1973, 286-9.
- Treybal, R.E., 1981, Mass-Transfer Operations, Mc Graw-Hill International Book Company, 3, pp.767.
- Türkiye Sanai Kalkınma Bankası A.Ş., 1983, Şap ve Alüminyum Sülfat.

**KAYNAKLAR ( devam )**

- Valdivieso, A. H., Urbina, R., Aleksandre, R., G.G. and Juan, C., D.G., 1986, Concentration of the Mineral Alunite by Selective Floction, Geominer,143, pp. 30-32, 35-36, 38-40, 42-45.
- Woodcock, J.T., 1985, Leaching Process Variables, SME Mineral Processing Hand Book, N.L Weiss (Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, 2,13,23-26.
- Yapa, N.,1993, Alunitli Kaolenlerin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniv., İstanbul s.117.
- Yeniyol, M., 1984, Kuzey Batı Anadolu Kaolen Yatakları, Doğa Bilim Dergisi, Tübitak, B. 8,3.