

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BALIKESİR SINDIRGI ALUNİTLİ KAOLİNLERİNDEN NaOH KULLANILARAK
SÜLFAT (SO_4^{2-}) UZAKLAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

İLKER ERKAN

**OCAK 2022
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BALIKESİR SINDIRGI ALUNITLİ KAOLİNLERİNDEN NaOH KULLANILARAK
SÜLFAT (SO_4^{2-}) UZAKLAŞTIRILMASI**

İlker ERKAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (MADEN MÜHENDİSLİĞİ)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 /12 /2021

Tezin Savunma Tarihi : 21 /01 /2022

Tez Danışmanı :Prof. Dr. İbrahim ALP

Trabzon 2022

ÖNSÖZ

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak hazırlanmıştır. Bu çalışma; 9022 proje numarası ve “NaOH Liçi ile Kaolinden Sülfat Uzaklaştırılması” adı ile Karadeniz Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi desteği ile yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında lisans mezuniyetimden bugünlere gelmemde çok büyük emeği olan, danışmanlığımı ve yol göstericiliğimi yapan değerli hocam Prof. Dr. İbrahim ALP’e minnet ve teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca doktora sürecimde göreve başladığım Gümüşhane Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı hocalarım; Doç. Dr. Cem YÜCEL ve Dr. Öğr. Üyesi İbrahim ÇAVUŞOĞLU’na da görevlendirmelerdeki yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasına ait kimyasal analizlerde XRF cihazını kullanımına açan Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü hocalarımdan, Prof. Dr. Gökhan APAYDIN’a, Kimya bölümünde FTIR analizlerimde yardımcı olan Öğr. Gör. Muammer ERDÖL’e, kavurma işlerimde fırınlarını kullanmama izin veren Prof. Dr. Tuncay USLU’ya ve uygulamada fikirleri ile yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Özüm YAŞAR’a teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca tez çalışmam süresince maddi manevi hiçbir desteklerini benden esirgemeyen yol arkadaşlarım ve dostlarım olan; Maden Yüksek Mühendisi Serkan İNAL’a ve eşi Kimyager Ebru İNAL’a, deneysel süreçte fikirlerinden yararlandığım Maden Yüksek Mühendisi Fırat AHLATCI’ya ve Maden Yüksek Mühendisi Taha BOYRAZ’a ve ayrıca manevi desteklerinden dolayı Yüksek İnşaat Mühendisi Kâşif Furkan ÖZTÜRK, Maden Yüksek Mühendisi Şener ALİYAZICIOĞLU, Dr. Cavit KUMAŞ ve Dr. Halil ANAÇ’a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu günlere gelmemdeki en büyük katkı ve emek sahibi olan anneme, merhum babama ve kardeşlerime hep duacı olacağım. Son ve en önemli olarak canım eşim Kadriye ERKAN’a bu süre zarfında zihnen dingin ve dinç kalmamı sağlayarak her konuda yardımcı ve yanımda olduğu için teşekkür ediyorum.

İlker ERKAN

Trabzon 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Balıkesir Sındırgı Alunitli Kaolinlerinden NaOH Kullanılarak Sülfat (SO_4^{-2}) Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. İbrahim Alp’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

21/01/2022

İlker ERKAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XVI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Kıl Mineralleri	2
1.2.1. Oktahedral ve Tetrahedral Tabakalar	2
1.3. Kıl Minerallerinin Özellikleri	4
1.3.1. Fiziksel Özellikleri.....	4
1.3.2. Kimyasal Özellikleri.....	5
1.4. Kıl Minerallerinin Kullanım Alanları	6
1.5. Kıl Minerallerinin Sınıflandırılması	6
1.6. Kaolin	7
1.6.1. Kaolinlerin Özellikleri	8
1.6.1.1. Kaolinin Fiziksel Özellikleri	8
1.6.1.1.1. Tane Boyutu, Şekli ve Yoğunluğu	8
1.6.1.1.2. İyon Değişimi	9
1.6.1.1.3. Adsorpsiyon.....	9
1.6.1.1.4. Su Geçirgenliği.....	10
1.6.1.1.5. Plastiklik	10
1.6.1.2. Kaolinin Kimyasal Özellikleri.....	10
1.6.2. Kaolinlerin Kullanım Alanları	12
1.6.2.1. Kağıt Sanayi	14
1.6.2.2. Seramik Sanayi.....	15
1.6.2.3. Boya Sanayi.....	16
1.6.2.4. Çimento Sanayi	17

1.6.2.5.	Diğer Kullanım Alanları.....	17
1.6.3.	Kaolinin Dünya ve Türkiye’deki Durumu.....	19
1.6.4.	Türkiye’de Kaolin İthalat ve İhracatı	21
1.6.5.	Kaolin Yataklarının Oluşumu.....	22
1.7.	Alunit ve Alunitli Kaolin Yataklarının Oluşumu	25
1.7.1.	Balıkesir-Sındırgı Kaolin Yataklarının Oluşumu	26
1.7.2.	Balıkesir-Sındırgı Alunitli Kaolinlerin Özellikleri ve Problemleri	28
1.7.3.	Kaolinlerin Zenginleştirme Yöntemleri.....	29
1.7.3.1.	Fiziksel Yöntemler	29
1.7.3.2.	Kimyasal Yöntemler.....	30
1.7.3.3.	Fiziko-Kimyasal Yöntemler	31
1.8.	Alunitli Kaolinin Zenginleştirilmesi ile ilgili Yapılmış Çalışmalar	32
1.8.1.	Asidik Çözündürme ile Zenginleştirme	33
1.8.2.	Alkali Çözündürme ile Zenginleştirme	34
1.8.3.	Termo-Kimyasal Zenginleştirme.....	34
1.8.4.	Balıkesir-Sındırgı Bölgesi Alunitli Kaolin ile İlgili Çalışmalar	35
1.9.	Gerekçe ve Amaç.....	37
1.10.	Deney Tasarımı Yaklaşımı	37
1.11.	Deney Tasarım Yöntemleri.....	38
1.11.1.	Klasik Deney Tasarımı	39
1.11.2.	Tam ve Kısmi Faktöriyel Deney Tasarımı	40
1.11.3.	İstatistiksel Deney Tasarımı	41
1.11.3.1.	Taguchi Deney Tasarımı	41
1.11.3.2.	Tepki Yüzey Deney Tasarım Yöntemleri.....	42
1.11.3.2.1.	İki Seviyeli Tam ve Kısmi Faktöriyel Deney Tasarımı.....	43
1.11.3.2.2.	Box-Benhcken Deney Tasarımı.....	43
1.11.3.2.3.	Merkezi Bileşik Deney Tasarımları.....	44
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	46
2.1.	Malzeme	46
2.2.	Metot.....	48
2.2.1.	Yaş Elek Analizi Deneyi	48
2.2.2.	Öğütme Deneyleri.....	49
2.2.3.	Alkali Çözündürme Çalışmaları	50

2.2.4. Isıl İşlem Sonrası Çözündürme Çalışmaları ve Deneylerin Tasarımı	52
2.3. Uygulanan Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri	53
2.3.1. Yoğunluk Tayini	54
2.3.2. Tane Boyut Dağılımı İncelemeleri	54
2.3.3. XRF İncelemeleri	57
2.3.4. UV Spektrofotometre ile SO_4^{2-} Analizleri	58
2.3.5. X-Işınları Difraktometresi (XRD) İncelemeleri	59
2.3.6. Termal Analiz TGA/DTA İnceleme Yöntemleri	62
2.3.7. İnfrared Spektrometri (FT-IR) İncelemeleri	66
2.3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri	70
2.3.9. MINSQ Programı ile Kimyasal Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi	72
2.3.10. Mineral Serbestleşme Analizi Yöntemi	78
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	79
3.1. Numunelerin Karakterizasyonu	79
3.1.1. 4030A Numunesinin Modal Mineralojik Analizi	93
3.1.2. Tane Boyut Dağılımları	95
3.1.3. Malzemenin Serbestleşmesi	101
3.1.4. Sınıflandırılmış Görüntüleme	108
3.2. Fiziksel Ayırma Çalışmaları	110
3.3. Alkali Çözündürme Çalışmaları	118
3.3.1. Tane Boyut Sınıflarına Göre Alkali Çözündürme Çalışmaları	119
3.3.2. Öğütme Sonrası Alkali Çözündürme Çalışmaları	121
3.3.3. 2. Seri Öğütme -20 μm Boyutu Çözündürme İşlemleri	124
3.4. Isıl İşlem Deneyleri	137
3.5. Isıl İşlem Sonrası Alkali Çözündürme Deneyleri	143
4. SONUÇLAR	151
5. KAYNAKLAR	155
6. EKLER	166
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

BALIKESİR SINDIRGI ALUNİTLİ KAOLİNLERİNDEN NaOH KULLANILARAK SÜLFAT
(SO₄⁻²) UZAKLAŞTIRILMASI

İlker ERKAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. İbrahim ALP
2022, 165 Sayfa, 1 Sayfa Ek

Bu tez çalışmasında, seramik endüstrisinde kullanılamayan alunitli kaolinlerden alkali çözündürme ile sülfatın giderilmesinin araştırılması hedeflenmiştir. Deneylerde kullanılan örneğin karakterizasyonu genel olarak, kaolinit minerali dışında bol miktarda kuvars, opal ve SO₄⁻² kaynağı olarak da opal ile kapanım şeklinde bulunan alunit mineralinden oluştuğunu göstermiştir. Serbestleşmenin değişimleri incelendiğinde boyut küçüldükçe serbestleşen tane oranı her mineral için artış gösterirken bu oranın kaolinit ve alunitin için benzer şekilde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu minerallerin ve alunitin boyuta göre sınıflandırma ile ayırımının mümkün olmadığı görülerek kimyasal olarak çözündürme yöntemlerine geçilmiştir. Karakterizasyon ve boyuta göre sınıflama çalışmaları dikkate alınarak -20 µm boyutundaki malzeme üzerinde çözündürme çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir. NaOH kullanılarak yapılan çözündürme işlemlerinde konsantrasyon, süre, sıcaklık ve katı oranının çözünme verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan direkt çözündürme çalışmaları; yüksek alunit (%100) çözünmesine 1,5-2M NaOH konsantrasyonlarında ve 95°C sıcaklıklarda yapılan uzun süreli (1-4 saat) çözündürme işlemleriyle ulaşılabileceğini göstermiştir. Ancak çalışmalarda alunitin yanısıra kaolin mineralinin de kısmen çözünerek yüksek kütle kayıplarının (%17-45) meydana geldiği gözlemlenmiştir. Direkt çözündürme ile meydana gelen kaolinit kayıplarının oluşmasını engelleyebilmek için daha düşük NaOH konsantrasyonlarında ısıtılma tabii tutulmuş örnekler çözündürülmüştür. Çözündürme deney parametrelerinin etkisi merkezi birleşik deney tasarımı ile oluşturulan deney tasarımına göre belirlenerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Çalışma neticesinde en yüksek SO₄⁻² uzaklaştırma veriminin 525°C’de 3 saat ısıtılma tabii tutulmuş alunitli kaolin kullanılarak, ~0,2M NaOH konsantrasyonu, 80°C sıcaklık, 2 saatlik çözündürme ile elde edilebileceği belirlenmiştir. Bu koşullarda %13 civarında bir kütle kaybı ile sülfat yapıdan uzaklaştırılabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kaolin, Alunit, Sülfat (SO₄⁻²), NaOH çözündürme, Isıl işlem

PhD. Thesis

SUMMARY

EXTRACTION OF SULPHATE (SO_4^{2-}) FROM BALIKESİR SINDIRGI ALUNITIC KAOLINS USING NaOH

İlker ERKAN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. İbrahim ALP
2022, 165 Pages, 1 Page Appendix

The aim of this study is, investigating the removal of the sulphate content via alkaline leaching from alunitic kaolins which are not suitable to use in ceramic industry.

Characterization of the studied sample showed that it is generally ore contains abundant quartz and opal, apart from kaolinite, and alunite, which are exists in opal inclusions, as a SO_4^{2-} source. The mineral liberation changings indicate that liberation of minerals increased with the size reduction and while kaolinite and alunite liberations are similar their liberation ratio is higher than the others. The experiments continued with alkaline leaching studies due to the size distribution studies showed no effect on separation of the alunite, kaolinite, quartz, and opal minerals from each other. -20 μm sized samples used on leaching experiments, according to the characterization and size distribution studies. The effect of NaOH concentration, temperature, time, and solid content was investigated during the leaching experiments. Direct leaching studies showed high (100%) alunite removal under 1.5-2M NaOH concentration, 95°C leaching temperature and 1-4 hours leaching times conditions. However, dissolution of kaolinite beside alunite caused high mass losses (17-45%).

To prevent mass losses caused from kaolinite dissolution during direct leaching, calcined kaolin samples leached in low concentration NaOH solutions. Results showed that highest SO_4^{2-} removal can be obtained with calcined samples for 3 hours at 525°C following NaOH leaching, designed with central composite design, under ~0,2M NaOH concentration, 80°C leaching temperature, 2 hours leaching time conditions. The sulphate content was removed from the sample with only 13% mass loss under these conditions.

Keywords: Kaolin, Alunite, Sulphate (SO_4^{2-}), NaOH leaching, Thermal treatment

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Oktahedral yapı ve ağları (Demirbilek, 2007).....	3
Şekil 1.2. Tedrahedral yapı ve ağları (Demirbilek, 2007).	3
Şekil 1.3. Kaolinit yapısının kesiti (Demirbilek, 2007).....	7
Şekil 1.4. Dünya’da üretilen toplam kaolinin kullanım alanları (URL-3, 2018).....	13
Şekil 1.5. Türkiye kil yataklarını gösterir harita (URL-1, 2019).....	20
Şekil 1.6. Kaolin yataklarının oluşum şeması (Seyhan, 1972).	22
Şekil 1.7. 3 parametrel bir Box-Behnken deney tasarımının deney noktalarının gösterimi (Yazıcı, 2012).....	44
Şekil 1.8. 4 parametrel bir Merkezi bileşik deney tasarımının deney noktalarının gösterimi (Yazıcı, 2012).....	44
Şekil 2.1. Kaolin numunelerinin alındığı ocağın yer bulduru haritası (Oygür, 1997’den değiştirilerek).	46
Şekil 2.2. Mumcu kaolin ocağı (a), numunelerin alındığı stok sahası (b).....	46
Şekil 2.3. Ham numunelerin XRD grafikleri (K: Kaolin, Q: Kuvars, A: Alunit, O: Opal)	47
Şekil 2.4. Çözündürme deneylerinde kullanılan deney düzeneği.....	50
Şekil 2.5. Malvern Master Sizer 2000 tane boyut dağılım analiz cihazı	55
Şekil 2.6. Işınlrın kırılma açıları ile tanelerin büyüklükleri arasındaki ilişki (Özer ve Orhan, 2007).	56
Şekil 2.7. Küresel bir taneye çarpan ışınların kırılım şekilleri (Özer ve Orhan, 2007).	56
Şekil 2.8. Spektrofotometre çalışma prensibi	58
Şekil 2.9. Tabakalı bir yapıdan X-ışınları difraksiyonu ve Bragg yasasının gösterimi (Karakaya, 2006).....	60
Şekil 2.10. Saf kaolinite ait XRD grafiğı (SPS kaolinit, Cornwall, UK) (Gardolinski, 2005).	61
Şekil 2.11. Saf kaolinite ait TGA/DTA eğrisi (SPS kaolinit, Cornwall, UK).....	64
Şekil 2.12. Kaolin minerallerinin IR spektrumları, A: iyi kristalin kaolinit, B: diki, C: nakrit, D: düzensiz kaolinit ve E: halloysit (Russell ve Fraser, 1994).	69
Şekil 2.13. Hekzagonal öz şekilli ve kitabımsı kaolinit kristallerinin görünümü (a: Çelik vd, 1999; b,c,d: Ece ve Ekin, 2009).	71
Şekil 2.14. Volkanik camın kristobalit (a), opal-CT (b), kristobalitin montmorillonite dönüşümü (c) (Çelik vd., 1999; Karakaya vd., 2005).	71
Şekil 2.15. a: Öz şekilli jarosit (Karakaya vd., 2005), b: öz şekilli alunitin FE-SEM görünümü (Ece ve Schroeder, 2007).....	72
Şekil 2.16. MINSQ programı mineral bileşimleri tablosu	75
Şekil 2.17. MINSQ programı mineralleri yüzde dağılım hesabı tablosu	76

Şekil 2.18. MINSQ programı mineral bileşimi hesaplayıcısı tablosu	77
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan 4030A kodlu alunitli kaolinin ham olarak detaylı XRD analizi (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, O: Opal, C: Korundum).....	84
Şekil 3.2. 4030A kodlu alunitli kaolinin -2 µm boyutundaki XRD analizi (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, O: Opal)	85
Şekil 3.3. 4030A kodlu numuneye ait 200 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı	87
Şekil 3.4. 4030A kodlu numuneye ait 3010 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı	88
Şekil 3.5. 4030A numunesine ait FT-IR grafiği	89
Şekil 3.6. 4030A numunesine ait DTA - % Kütle Değişimi grafiği.....	90
Şekil 3.7. 4030A numunesine ait termal analiz grafikleri a) DTA-DTG, b) DTG-Kütle değişimi	91
Şekil 3.8. 4030A numunesinin tane boyut aralıklarına göre karşılaştırmalı modal mineralojik dağılımı	94
Şekil 3.9. Kuvars için farklı tane boyut aralıklarına göre tane boyut dağılımı.....	95
Şekil 3.10. Opal için farklı tane boyut aralıklarına göre tane boyut dağılımı	96
Şekil 3.11. Kaolinit için farklı tane boyut aralıklarına göre tane boyut dağılımı	97
Şekil 3.12. Alunit için farklı tane boyut aralıklarına göre tane boyut dağılımı	97
Şekil 3.13. -212 +53 µm boyutu için minerallerin boyut dağılımlarının karşılaştırılması ..	99
Şekil 3.14. -53 +25 µm boyutu için minerallerin boyut dağılımlarının karşılaştırılması	99
Şekil 3.15. -25 µm boyutu için minerallerin boyut dağılımlarının karşılaştırılması	100
Şekil 3.16. Kuvarsın tane boyut aralıklarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları	102
Şekil 3.17. Opalin tane boyut aralıklarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları	102
Şekil 3.18. Kaolinitin tane boyut aralıklarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları	103
Şekil 3.19. Alunitin tane boyut aralıklarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları	103
Şekil 3.20. %0 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları	104
Şekil 3.21. %0-%20 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları	105
Şekil 3.22. %21-%50 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları	105
Şekil 3.23. %51-%80 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları	106
Şekil 3.24. %81-%95 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları	106

Şekil 3.25. %96-%100 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları	107
Şekil 3.26. -212+53 µm boyut aralığına ait mikroskobik görsel değerlendirme.....	108
Şekil 3.27. -53+25 µm boyut aralığına ait mikroskobik görsel değerlendirme.....	109
Şekil 3.28. -25 µm boyut aralığına ait mikroskobik görsel değerlendirme	109
Şekil 3.29. Seramik öğütme-1 deneyi sonrası numuneye ait boyut dağılımı	115
Şekil 3.30. Seramik öğütme-2 deneyi sonrası numuneye ait boyut dağılımı	117
Şekil 3.31. Tane boyut sınıflarının NaOH çözündürme sonrası XRD analizleri	120
Şekil 3.32. 1. seri öğütme sonrası tane sınıflarının çözündürme sonrası XRD analizleri .	122
Şekil 3.33. 2. seri öğütme sonrası tane sınıflarının çözündürme sonrası XRD analizleri .	123
Şekil 3.34. 2. Seri öğütme -20 µm malzemenin boyut dağılımı.....	124
Şekil 3.35. NaOH konsantrasyonuna göre Al ₂ O ₃ , SO ₄ ⁻² ve K ₂ O değişimi.....	125
Şekil 3.36. Artan NaOH konsantrasyonlardaki çözündürmelere ait çözündürme sonrası katıların XRD grafikleri	126
Şekil 3.37. Yüksek NaOH konsantrasyonunda süreye bağlı olarak yapılan çözündürmelerin XRD grafikleri	128
Şekil 3.38. Na-feldispat ve K-feldispatın FTIR analizleri (Xu, 2002).	130
Şekil 3.39. NaOH konsantrasyon değişimine bağlı olarak SO ₄ ⁻² çözünme verimi ve kütle kaybı değişimi	132
Şekil 3.40. NaOH konsantrasyon değişimine bağlı olarak katıdaki SO ₄ ⁻² miktarı ve kütle kaybı değişimi	132
Şekil 3.41. 8 deneyin XRD grafiği (K: Kaolinit, A: Alunit, O: Opal, Q: Kuvars, K-F: K-Feldispat (K(AlSi ₃ O ₈)), Na-F: Na-Feldispat (Na(AlSi ₃ O ₈)), K/Q: Kaolinit/Kuvars) (%2 Katı oranı, 95°C)	133
Şekil 3.42. 8 saatlik deneylerin XRD grafikleri (K: Kaolinit, A: Alunit, O: Opal, Q: Kuvars, K-F: K-Feldispat (K(AlSi ₃ O ₈)), Na-F: Na-Feldispat (Na(AlSi ₃ O ₈)), K/Q: Kaolinit/Kuvars) (%2 Katı oranı, 95°C)	134
Şekil 3.43. 5 saatlik deneylerin XRD grafikleri (K: Kaolinit, A: Alunit, O: Opal, Q: Kuvars, K-F: K-Feldispat (K(AlSi ₃ O ₈)), Na-F: Na-Feldispat (Na(AlSi ₃ O ₈)) K/Q: Kaolinit/Kuvars) (%2 Katı oranı, 95°C)	134
Şekil 3.44. 8 deneyin FTIR analizleri (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, Na/K-F: Na/K-Feldispat (Na, K(AlSi ₃ O ₈)) (%2 Katı oranı, 95°C)	135
Şekil 3.45. 8 saatlik deneylerin FTIR analizleri (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, Na/K-F: Na/K-Feldispat (Na, K(AlSi ₃ O ₈)) (%2 Katı oranı, 95°C).....	135
Şekil 3.46. 5 saatlik deneylerin FTIR analizleri (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, Na/K-F: Na/K-Feldispat (Na, K(AlSi ₃ O ₈)) (%2 Katı oranı, 95°C).....	136
Şekil 3.47. Farklı sıcaklıklarda 3 saat kavrulmuş malzemelerin XRD grafikleri (K: Kaolinit, A: Alunit)	137

Şekil 3.48. Farklı sıcaklıklarda 6 saat kavrulmuş malzemelerin XRD grafikleri (K: Kaolinit, A: Alunit)	138
Şekil 3.49. Farklı sıcaklıklarda 3 saat kavrulmuş malzemelerin FTIR grafikleri	139
Şekil 3.50. Farklı sıcaklıklarda 6 saat kavrulmuş malzemelerin FTIR grafikleri	139
Şekil 3.51. (a) Alunit (I) ve Alunitli kaolin (II) cevherlerine ait DTA eğrileri (Knizek ve Fetter, 1947); (b) Sina alunitli kaolin cevherine DTA eğrileri. Sina alunitli kaolini (A), Sina kaolini (B), Alçıtaşı (C), Potasyum alunit (D), Kalsine şap (E) (Gamal, 1950).....	141
Şekil 3.52. 525°C’de 3 saat kavrulmuş malzemenin SEM görüntüsü.....	142
Şekil 3.53. SO_4^{-2} çözündürme veriminin hesaplanan ve deneysel değerler arasındaki ilişki	144
Şekil 3.54. SO_4^{-2} çözündürme veriminin hesaplanan ve deneysel değerler arasındaki ilişki	146
Şekil 3.55. NaOH konsantrasyonunun süreye bağlı olarak SO_4^{-2} çözünme verimine etkisi (Sıcaklık: 70°C, Katı Oranı: %1,75)	148
Şekil 3.56. NaOH konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı olarak SO_4^{-2} çözünme verimine etkisi (Süre: 70 dk, Katı Oranı: %1,75)	148
Şekil 3.57. NaOH konsantrasyonunun katı oranına bağlı olarak SO_4^{-2} çözünme verimine etkisi (Süre: 70 dk, Sıcaklık: 70°C).....	149
Şekil 3.58. En yüksek SO_4^{-2} çözünme verimi koşullarındaki deneyin SEM görüntüsü....	150
Şekil 4.1. Alunitli kaolinlerden SO_4^{-2} uzaklaştırılması için önerilen akım şeması.....	154

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Engelhardt’a göre bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi (Eygi, 2009).....	5
Tablo 1.2. Kaolinlerin sınıflarına göre özellikleri (TS 5396/Aralık 1987’e göre).	12
Tablo 1.3. Kağıt sanayinde kullanılan kaolinlerin kimyasal özellikleri (DPT, 2001).....	14
Tablo 1.4. Kağıt sanayinde kullanılan kaolinlerin özellikleri (DPT, 2001).	15
Tablo 1.5. Seramik sanayinde kullanılan kaolin standartları (DPT, 2001).	15
Tablo 1.6. Dünyada seramikte kullanılan bazı killerin fiziksel özellikleri (DPT, 2001). .	16
Tablo 1.7. Boya sanayinde kullanılan kaolinlerin kimyasal özellikleri (DPT, 2001).	17
Tablo 1.8. Çimento sanayinde kullanılan kaolin standartları (Çiftlik, 2010).	17
Tablo 1.9. Dünya kaolin rezervleri (DPT, 2001).....	19
Tablo 1.10. Türkiye kaolin yatakları, tenör, kullanım alanları ve rezervleri (DPT, 2001).	20
Tablo 1.11. Türkiye kaolin ithalat ve ihracat verileri (TUIK, 2020’den düzenlenmiştir)...	21
Tablo 1.12. Merkezi bileşik tasarımı parametrelerin kodlu ve gerçek değerlerinin arasındaki ilişki (Yazıcı, 2012).	45
Tablo 2.1. Ham numunelerin kimyasal analiz sonuçları	48
Tablo 2.2. Öğütme çalışmaları koşulları	49
Tablo 2.3. NaOH konsantrasyon etkisini belirleme çalışmaları deney koşulları	51
Tablo 2.4. Sabit yüksek NaOH konsantrasyonu deneylerinin koşulları.....	51
Tablo 2.5. 5 saatlik NaOH çözündürme deneyleri koşulları	51
Tablo 2.6. 8 saatlik NaOH çözündürme deneyleri koşulları	51
Tablo 2.7. Isıl işlem sonrası yapılan çözündürme deneylerinde incelenen parametreler ve seviyeleri	52
Tablo 2.8. Isıl işlem sonrası yapılan çözündürme deneylerinde uygulanan deney tasarımının kullanılan parametre seviyelerine göre gösterimi	53
Tablo 2.9. Minerallerde ve diğer organik bileşiklerde bulunan karakteristik absorpsiyon bant grupları (Karakaya, 2006).	66
Tablo 3.1. Ham numunelere ait kimyasal analiz sonuçlarına bağlı MINSQ hesabı.....	82
Tablo 3.2. 4030A numunesine ait modal mineralojik analiz.....	93
Tablo 3.3. Kuvars için d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri	95
Tablo 3.4. Opal için d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri	96
Tablo 3.5. Kaolinit için d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri.....	98
Tablo 3.6. Alunit için d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri.....	98
Tablo 3.7. Minerallerin tane boyut aralıklarına göre d_{80} ve d_{50} değerlerinin karşılaştırılması	98

Tablo 3.8. Minerallerin tane boyut dağılımlarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları	101
Tablo 3.9. Ham örneğe ait boyut sınıflarının kimyasal analiz değerleri	110
Tablo 3.10. Ham örneğe ait boyut sınıflarında minerallerin bulunma % değerleri.....	110
Tablo 3.11. Ham örnek içerisinde her bir mineralin boyuta göre dağılımı (MINSQ).....	111
Tablo 3.12. Seramik öğütme-1 boyut sınıflarının kimyasal analiz değerleri	113
Tablo 3.13. Seramik öğütme-1 boyut sınıflarında minerallerin bulunma % değerleri (MINSQ)	114
Tablo 3.14. Seramik öğütme-1 sonunda minerallerin boyuta göre dağılımı	114
Tablo 3.15. Seramik öğütme-2 boyut sınıflarının kimyasal analiz değerleri	116
Tablo 3.16. Seramik öğütme-2 boyut sınıflarında minerallerin bulunma % değerleri (MINSQ)	117
Tablo 3.17. Seramik öğütme-2 içerisinde her bir mineralin boyuta göre dağılımı	117
Tablo 3.18. Tane boyut sınıflarının NaOH çözündürme öncesi ve sonrası kimyasal analiz sonuçları	119
Tablo 3.19. Tane boyut sınıflarının NaOH çözündürme öncesi ve sonrası mineral bulunma yüzdeleri (MINSQ) (Ç.Ö.: Çözündürme Öncesi, Ç.S.: Çözündürme Sonrası)	119
Tablo 3.20. 1. Seri öğütme sonrası yapılan çözündürme işlemi SO_4^{-2} analiz sonuçları....	121
Tablo 3.21. 2. Seri öğütme sonrası yapılan çözündürme işlemi SO_4^{-2} analiz sonuçları....	121
Tablo 3.22. NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan çözündürme deneylerinin kimyasal analiz sonuçları	124
Tablo 3.23. NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak minerallerin bulunma oranları.....	125
Tablo 3.24. Yüksek NaOH konsantrasyonu deney katılarının kimyasal analiz sonuçları	127
Tablo 3.25. Sabit yüksek NaOH konsantrasyonu deneylerinin mineral dağılımları	128
Tablo 3.26. 5 ve 8 saatlik NaOH çözündürme deneylerine ait SO_4^{-2} çözünme verimleri ve çözündürme sonucunda oluşan kütle kayıpları	131
Tablo 3.27. 525°C’de 3 saat kavrulmuş malzemenin kimyasal analizi ve MINSQ değerlendirmesi	142
Tablo 3.28. Isıl işlem sonrası yapılan çözündürme deneylerine ait deneysel tasarım.....	143
Tablo 3.29. 525°C de 3 saat kavrulmuş kaolinin çözündürme testlerinde SO_4^{-2} çözünme verimleri ve katı SO_4^{-2} tenörleri	144
Tablo 3.30. 525°C’de 3 saat kavrulmuş kaolinin çözündürme testlerinde SO_4^{-2} çözünme verimi sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA).....	145
Tablo 3.31. 525°C’de 3 saat kavrulmuş kaolinin çözündürme testlerinde SO_4^{-2} çözünme verimi sonuçlarına göre “geriye doğru” yöntemi kullanılarak yapılan varyans analizi (ANOVA)	146
Tablo 3.32. En yüksek SO_4^{-2} çözünme verimi koşullarında yapılan deneyin kimyasal analiz sonuçları ve MINSQ hesaplamaları.....	150

SEMBOLLER DİZİNİ

cm	: Santimetre
dk	: Dakika
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EDX	: Energy Distributed X-Ray Analysis (Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi)
K.K.	: Kızdırma Kaybı
km	: Kilometre
m	: Metre
mm	: Milimetre
Ör.	: Örnek No
ppm	: Parts Per Million
PSDA	: Particle Size Distribution Analyzer (Tane Boyut Dağılım Analizi)
SEM	: Scanning Elektron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
TGA	: Termogravimetri Analizi
XRD	: X Ray Diffraction (X Işını Kırınımı)
μm	: Mikro Metre
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad Derece
Å	: Angstrom
μm	: Mikron

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Doğal kaolinler, oluşum koşullarına bağlı olarak bazı metal katyonları (K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}) ve karbonat, fosfat ve sülfat gibi anyonları safsızlıklar olarak bünyesinde bulundurabilmektedir. Limit değerlerin (%3 SO_3) üzerinde alunit içeren kaolinler “Alunitli Kaolin” olarak bilinir. Ülkemiz kaolinleri genel olarak düşük Fe_2O_3 içeriği sayesinde pişme sonrası yüksek kalitede beyaz renk vermektedir. Ancak alüinitin bilinen yöntemlerle bünyeden uzaklaştırılamaması nedeniyle dünya pazarlarında sadece beyaz çimento sektöründe kullanılabilmektedir. Kaolin, seramik endüstrisinin ana hammaddelerindendir. Ancak kaolin içerisindeki alunit, pişirilme esnasında SO_3 gazı çıkışına sebep olacağından dolayı pişen üründe gözenek oluşması ve çatlamlar gibi ürünün kalitesi üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bu nedenle alunit minerali kaynaklı olarak bulunan sülfat bileşiklerin uzaklaştırılması ve bu alunit içeren kaolin yataklarının kullanılması ülke ekonomisi açısından önemlidir. Kağıt endüstrisinde kullanılacak kaolinlerin eser miktarda kuvars ve alkali mineraller içermesi gerekirken seramik endüstrisinde kullanılacak kaolinlerin %0,5’in altında SO_3 içeriğine sahip olması gerekmektedir. Ülkemizde bulunan birçok kaolin yatağının bu özellikleri sağlayamamasından kaynaklı olarak kağıt ve seramik endüstrisi kaolin ihtiyacını ABD, Brezilya, Bulgaristan, Ukrayna gibi çeşitli ülkelerden 100-350 USD/ton arasında değişen fiyatlarla ithal ederek sağlamaktadır. Dolayısıyla Türkiye’de üretilerek satışa sunulan kaolinlerin her bir kullanım alanına göre belirlenen standartlara getirilmesi teknolojik bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu çalışmada; cevherden kimyasal ön işlemlerle SO_3 uzaklaştırılarak kaolin saflaştırılacak ve seramik sanayinin kullanımına uygun hale getirilmeye çalışılmıştır. Çözündürme işlemlerinde kimyasal olarak alkali çözeltilerinin kullanılması planlanmış olup çalışmalar sırasında optimum çözündürme şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Cevherin yapısı çözündürme işlemi ve öncesinde detaylı olarak incelenerek ve meydana gelen değişiklikler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda, çimento sektöründe 20 ile 40 USD/ton arasında talep gören alunitli kaolin cevherlerimiz, küçük ve düşük maliyetli proseslerden geçirilerek 100-350 USD/ton’a seramik sanayinde değerlendirilmesi için bilimsel bilgi birikimi oluşturulmuştur.

1.2. Kil Mineralleri

Kil terimi literatürde kullanım alanlarına bağlı olarak farklı şekillerde tanımlanmıştır. Teknik olmayan tanımları bir tarafa bırakıldığında kil terimi jeologlar, yer bilimciler, inşaat mühendisleri, malzeme mühendisleri ve kimyacılar tarafından kullanılmaktadır. Terimin tanımı her bir grup tarafından birbirinden az da olsa farklılıklar göstermektedir. Bazıları için terimin tanımında mekanik özellikleri temel unsur kabul edilirken bazıları oluşmasını sağlayan bileşeni veya bileşimini kabul etmektedir. Killer, basit ve homojen bileşenlerden meydana gelmedikleri hatta kompleks karışımlardan oluştukları için tanım uygulama alanına göre farklılık göstermektedir. Genel bir tanım yapılacak olursa; kil, doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen malzemedir (Sainz vd., 2000, Gardolinski, 2005).

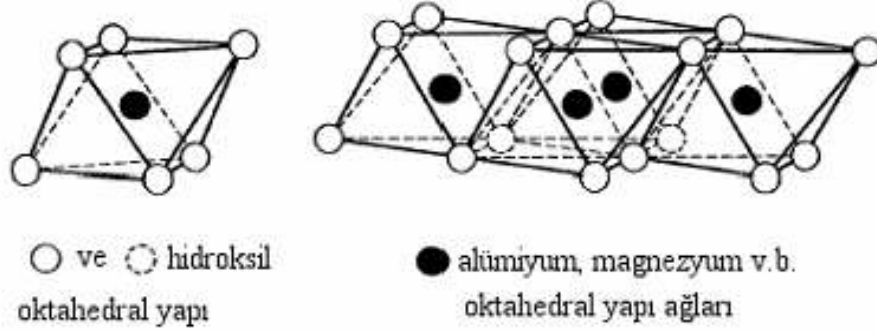
Kil kavramı; ana kayacın sedimantolojik olarak aşınması ve ayrışması sonucu çökelme havzalarında ya da yerinde birikerek oluşan, sulu alüminyum silikat bileşimli kil minerallerinin 2 mikrometreden daha küçük tane boyutuna sahip karışımı şeklinde ifade edilir (Grim, 1962). Bazı killer tek tip kil minerallerinden, bazıları da birden fazla tip kil minerallerinin karışımından oluşabilmektedir. Killer; içinde kil minerallerine ilaveten feldispat, kuvars, kalsit ve pirit gibi “kil olmayan malzeme” ihtiva edebilirler. Bazı kil mineralleri de organik maddeleri ve suda çözülebilen tuzları da bulundurabilirler (Akıncı, 1969; Çakır, 2007).

Kil minerallerinin çoğunun atomik örgüleri iki tür yapı birimi içerir. Birincisi silika dörtyüzlüsü (tetrahedrali), ikincisi de alümina sekizyüzlüsüdür (oktahedrali) (Demirbilek, 2007).

1.2.1. Oktahedral ve Tetrahedral Tabakalar

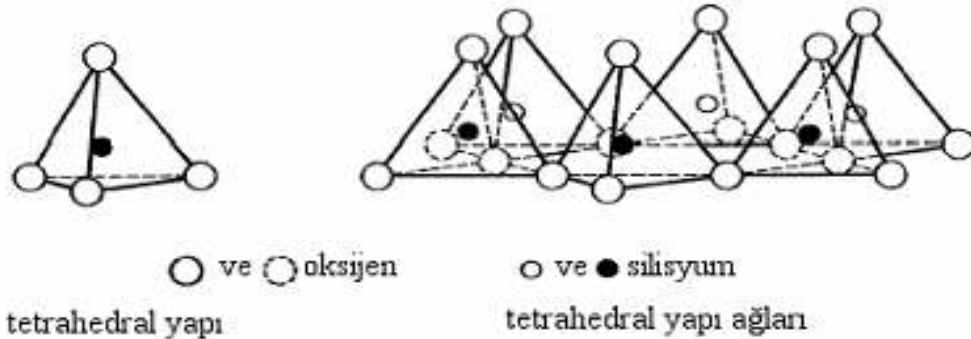
İstisnalar dışında, kil mineralleri; fillosilakatlardan olup mikalar gibi devamlılık gösteren tabaka yapısındadırlar. Bu yapı kil parçalarının küçük pullar halinde kalkmasından anlaşılabılır. Mikalara olan benzerlikleri de bazı killerin hegzagonal pullar şeklinde görülmesindendir. Mikalar ve killer iki ayrı tipte tabakanın ardışıklı olarak yinelenmesinden kaynaklı olarak karakteristik bir yapıya sahiptirler. Tabakalardan birisi Al^{+3} , O^{-2} ve OH^{-} içerir; negatif iyonlar Al^{+3} etrafında oktahedraller oluştururlar.

O^{2-} ve OH^- 'in bağıl numaraları bütün yapının değerliliğini doyuracak şekilde ayarlanır. O^{2-} ve OH^- bitişik oktahedreler tarafından paylaşılır ve bu yüzden de yapı daima iki boyutludur (Şekil 1.1) (Demirbilek, 2007).



Şekil 1.1. Oktahedral yapı ve ağları (Demirbilek, 2007).

Yapının bu kısmı kendi başına jibbsit ($Al_2(OH)_6$) yapısının aynısıdır ve bu yüzden bu yapıya kil yapısının “jibbsit tabakası” veya “oktahedral tabakası” adı verilir. İkinci tip tabaka Si^{+4} , O^{2-} ve OH^- iyonlarından meydana gelmektedir. Her Si^{+4} , oksijen iyonlarının meydana getirdiği tetrahedrelerin merkezindedir. Tetrahedreler hep aynı istikamete yönelmişlerdir. Ayrıca alttaki oktahedreler ile heksagonal halkalar oluşturacak şekilde bağlanmışlardır (Şekil 1.2). Bu tabaka kil yapısının “tetrahedral tabakası” veya “silikat tabakası”dır. Kil yapısının (veya mika yapısının) tümü, bu oktahedral ve tetrahedral tabakaları çeşitli bağlantılarından birisi tarafından meydana gelmişlerdir (Demirbilek, 2007).



Şekil 1.2. Tetrahedral yapı ve ağları (Demirbilek, 2007).

1.3. Kil Minerallerinin Özellikleri

1.3.1. Fiziksel Özellikleri

Kil bileşenlerinin çok ince taneli olması ve suyu sevmesi, ayrıca bu tanelerin negatif bir elektrik yük almasına neden olan asidik karakterleri nedeniyle bu maddeler kolloidal özellikler taşır. Bunun dışında killer, türlerine göre farklı sıcaklıklarda dehidratasyona uğrarlar (Demirbilek, 2007). Kil minerallerini tanımlamada kullanılan fiziksel özellikler; kuruma (hacim küçülmesi), plastisite, refrakterlik, su emme, camlaşma (vitrikasyon), kırılmaya karşı mukavemet ve renk olmakla birlikte, kil mineralini oluşturan tüm bileşikler bu özellikleri farklı şekillerde etkilemektedir. Bu bileşiklerin kilin fiziksel özellikleri üzerindeki olumlu veya olumsuz etkileri aşağıda sıralanmıştır (Eygi, 2009).

- Serbest Silis: Plastisiteyi, iri taneli olma durumunda kırılmaya karşı direnci, refrakterliği ve kuruma ve pışmede büzülmeyi azaltır.
- Alüminyum Bileşikleri: Refrakterliğin artmasına sebep olurken plastisiteyi azaltır.
- Alkali Bileşikler (Na_2O , K_2O): Kuruma ve pışme sonrası hacim küçülmelerini artırırken refrakterlik ve camlaşma ısısının düşmesine sebep olur. Plastisiteyi ise arttırabilir.
- Kalsiyumlu Bileşikler: Alkali bileşiklerin sebep oldukları etkilere ilave olarak kurumayı kolaylaştırır.
- Demirli Bileşikler: Çiçeklenme diye tabir edilen bir yapıya sebep olurlar. Ayrıca pışme rengini bozar ve refrakterliği azaltırlar.
- Titanlı Bileşikler: Refrakterliği yükseltirken pışme rengini bozarlar.

Kil mineralleri, yeryüzünde bilinen mineraller içerisinde plastisite özelliği gösteren tek minerallerdir. Bu özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılabilme imkanı bulmaktadırlar. Ancak kil minerallerinin kimyasal bileşimleri hammadde olarak üreticiler için çok daha önemlidir. Bu nedenle silika, alumina, alkali, demir ve titanyum oksitleri ve kızdırma kaybını (kristal su kaybı) ve hatta bazı durumlarda magnezyum ve kalsiyum oksitleri yüzdeleri üreticiler tarafından kontrol edilirler.

Killerin plastisite suyu %15'ten az ve %40'tan fazla olamaz ve gösterdikleri bu değişkenlikten kaynaklı olarak plastisite özellikleri değiştirilebilir. Killer plastisite özelliği olmayan mineral türlerini de ihtiva ederler. Genelde plastisite özelliği gösterenler

kaolinit ve montmorillonit gruplarıdır. Mika grubu, kuvarsit ve kalsit içerikli mineraller plastiklik özelliği olmayan kil mineralleridir. Plastislik özelliği gösteren killer, ateşe dayanıklı bir karaktere sahipken diğer killer ise genellikle eritken özellik göstermektedir.

1.3.2. Kimyasal Özellikleri

Kimyasal içerikleri kil minerallerinin endüstrideki kullanım alanlarını doğrudan etkilediği için, kimyasal bileşimlerinin saptanması en başta belirlenmesi gereken zorunluluklardandır. Bu amaçla killerin yapılarında bulunan SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , K_2O , CaO , Na_2O , MgO ve kızdırma kaybı yüzdeleri belirlenmektedir. Tablo 1.1’de Engelhardt’a göre bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimleri verilmiştir (Eygi, 2009).

Tablo 1.1. Engelhardt’a göre bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi (Eygi, 2009).

Element %	Kaolin	Beidellit	Nontronit	Halloysit	Montmorillonit	İllit
SiO_2	43,6-54,7	45,3-47,3	31,1-47,6	40,0-45,8	47,9-51,2	50,1-51,7
Al_2O_3	30,0-40,2	12,2-27,8	0,4-22,7	33,8-39,2	20,0-27,1	21,7-32,8
Fe_2O_3	0,3-2,0	0,8-18,5	15,2-40,8	0-0,4	0,2-1,4	0,0-6,2
MgO	0,0-1,0	0,2-3,0	0,1-4,0	0,0-3,0	2,1-6,6	2,0-4,6
CaO	0,03-1,5	0,5-2,8	0,6-4,5	0,1-0,8	1,0-3,7	0,0-0,6
K_2O	0,0-1,5	0,1	0,1-0,4	0,3	0,2-0,6	6,1-6,9
Na_2O	0,0-1,2	0,1-1,0	0,0-0,2	0,1-0,2	0,3-0,8	0,1-0,5
TiO_2	0,0-1,4	0,8	0,0-0,1	-	-	0,5
H_2O	11,0-14,3	17,3-22,6	5,1-13,0	13,4-23,7	17,1-23,7	6,4-7,0

Kil minerallerinde Al_2O_3 oranı %20 - %40 arasında değişiklik gösterebilmektedir. Bu değer seramik killerde düşük, refrakter killerde ise yüksektir. SiO_2 içeriği yüksek olan killerde Al_2O_3 oranı %20’nin altına düşebilir. Killerde Al_2O_3 oranı %40’ın üzerinde olduğunda bu killer refrakter özellik gösterirler. Fe_2O_3 oranının seramik killerde %1’i diğer killerde ise %3’ü geçmemesi gerekmektedir. Demir, killerde ateşe karşı dayanıklılığı, yani refrakterliği azaltırken pişme rengini koyulaştırmaktadır. Killerde, MgO , CaO , Na_2O ve K_2O oranlar %1’in altında olmalıdır. MgO ve CaO için bu oran yüksek olduğu durumlarda dolomit, montmorillonit, kalker veya anortit varlığı anlaşılır. %1’in üzerindeki Na_2O ve K_2O içeriği, kil içinde feldispat, sodyum ve potasyumlu bir tuzun ve mikanın

bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca ateşe dayanıklılığın azalmasına ve kilin pres filtrelerde süzülme işlemlerinin zorlaşmasına sebep olur (Eygi, 2009).

1.4. Kil Minerallerinin Kullanım Alanları

Killer genellikle; seramik, döküm, sondaj, kağıt, dolgu, gıda, ilaç, petrol, plastik gibi pek çok endüstri kolunda kullanılan bir malzeme grubunu oluştururlar. Killer, kimyasal bileşim ve mineralojik yapı farklılıklarında kaynaklanan değişik özellikler gösterdiklerinden, ticari olarak değerlendirilecek killerin endüstride hangi alandaki işlemler için en uygun olduğunun tespiti yanında; bu killerin belirli özelliklerinin iyileştirilmesi için yapılan çalışmalar, endüstri uygulamaları açısından büyük önem taşır.

1.5. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

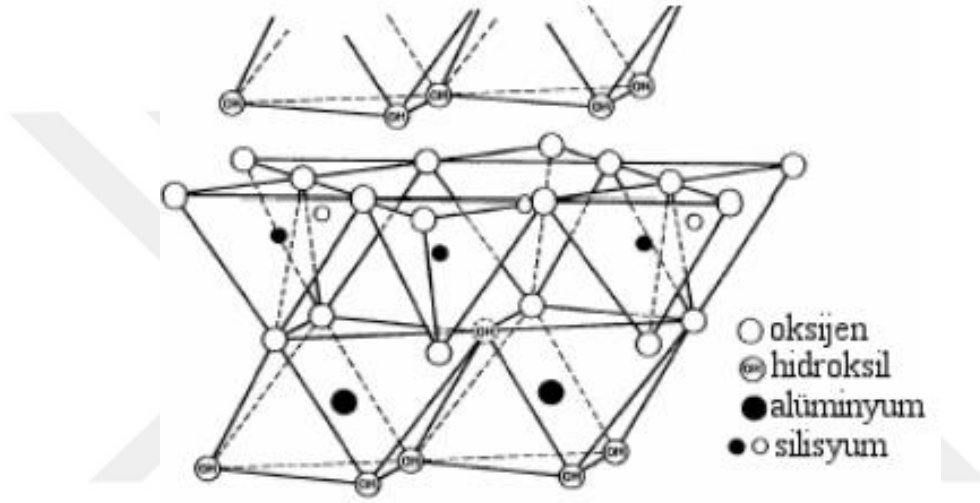
Kil minerallerinin sınıflandırılması için morfolojilerini incelemek gerekmektedir. Kil mineralleri çok ince taneli olduklarından dolayı bu inceleme işlemi normal mikroskoplar kullanılarak yapılamamaktadır. Bunun yerine morfolojik olarak sağlıklı bir inceleme yapılabilmesi ve kil minerallerini doğru şekilde sınıflandırabilmek için X-ışınları yöntemlerinden ve elektron mikroskoplarından yararlanılmaktadır.

Kil terimi hem sedimantasyon yolu ile çökelmiş taneler için hem de hidrotermal hareketliliğin sebep olduğu bozuşma ürünleri için geçerli bir kavram olarak sayıldığından bir jenez belirtmez. Kimyasal sınıflamalar ise küçük parçacıkları oluşturan minerallere göre yapılmıştır (DPT, 2001). Ancak buna rağmen literatürde kil minerallerinin sınıflandırılması ile ilgili olarak net bir kaynak olmayıp bazı araştırmacılar konu ile ilgili kendi sınıflamalarını yapmışlardır (Mackenzie, 1959; Grim, 1962; Brindley ve Lemaitre, 1987).

Buna göre Grim kristal yapısına göre yaptığı sınıflandırmada kaoliniti kristalli, çift tabakalı ve eş boyutlu kil olarak, Brindley tabaka yapısını göre yaptığı sınıflandırmada kaoliniti tabakalı silikatlar altında kaolin tipi kil olarak, Brown kaoliniti tabakalı silikatlar altında dioktahedral kil olarak, Mackenzie kaoliniti tabaka yapısına göre diformik (1:1) dioktahedral kil olarak ve Caillere ve Henin kaoliniti tabakalı silikatlar altında dioktahedral olarak şişme özelliği göstermeyen kil olarak sınıflamışlardır.

1.6. Kaolin

Kaolin, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) grubun en önemli minerali olarak bilinir ve halloysit, nakrit ve dikit grubun diğer mineralleridir. Kaolinit; hidro silikatlı alüminyum bileşimine sahip bir kil mineralidir (Şekil 1.3) (Demirbilek, 2007). Kaolin terimi, çeşitli kristal yapılarında oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killeri ifade etmektedir (DPT, 1995).



Şekil 1.3. Kaolinit yapısının kesiti (Demirbilek, 2007).

Killer, kristal kafes yapılarına göre sınıflandırıldıklarında kaolin grubu killeri, eş boyutlu olmaları ve bir yönde uzama göstermeleri ile diğer killerden ayrılmaktadırlar.

Ana minerali kaolinit olan kaolin kil grubu feldispatça zengin magmatik kayaların yerlerinde bozunmaları sonucu oluşur. Kaolin, ilk defa “Kau-Ling” adında bir Çinli tarafından Çin’in Jiangxi bölgesinde M.Ö. 3000 yıllarında bulunmuş ve bulan kişinin adı kayaç adı olarak verilmiştir. Literatürde yer alan birçok kaynakta, kil ve kaolin birbirlerinin yerine aynı anlamda kullanılmaktadır.

1.6.1. Kaolinlerin Özellikleri

1.6.1.1. Kaolinin Fiziksel Özellikleri

Kaolin, 2 μm boyutundan daha küçük tane boyutunda, beyaz renkte, plastik özellik gösteren ve yumuşak bir kil türü olarak ifade edilir. Kaolinin yoğunluğu $2,62 \text{ g/cm}^3$ ve mohs sertliğine göre 1,5-2 sertlik değerine sahiptir. Kaolinin kimyasal analizinde aranan ve istenen bileşikler: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O 'dir. Kaolinlerin sınıflandırılmasında bileşiklerin miktarları, mineralojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli bir role sahiptirler. İdeal bir kaolin %46,5 SiO_2 , %39,5 Al_2O_3 ve %14 H_2O 'dan oluşmaktadır. Ancak, en önemli element ve temel yapıcı eleman olan alüminyumun azalması durumlarında, düşük oranlarda demir, kükürt ve potasyum (K_2O) yapıya girer. K_2O varlığı bir miktar alunit içerdiğine işaret eder ve bu da ısıtılarda kızdırma kaybının yükselmesine neden olduğu için istenmeyen bir durumdur (Ece ve Yüce, 1999, Güneş vd., 2009). Kil ve kaolin arasındaki farklar;

Kaolin mineralleri birincil oluşan minerallerdir. Yapılarında kirletici maddeler az bulunduğu için görünüşleri gibi pişirildikten sonraki renkleri de beyaz olmaktadır.

Kaolin kristalleri kil kristallerine göre daha büyük boyutlara sahiptir. Bu nedenle killeri daha fazla plastiklik gösterir ve kuru mukavemet değerleri de daha yüksektir.

Kaolinlerin kristal boyutlarının büyüklüğü ve saflığı onların ateşe dayanıklılık kabiliyetlerini artırır. Bu nedenle killeri daha çabuk sinterleşir. Kaolin ise ateşe daha fazla dayanıklı ve pişme küçülmeleri de daha azdır.

Kaolin minerallerinin kristalleri tam şekilli iken killerde köşelerden kırılma oluşumları gözlenir ve bu sebeple boyları daha küçüktür (Demirbilek 2007).

Kaolinin fiziksel özellikleri; tane boyutu, şekli, yoğunluğu, iyon değişimi, adsorpsiyon, su geçirgenliği, plastiklik özellikleri şeklinde sıralanabilir.

1.6.1.1.1. Tane Boyutu, Şekli ve Yoğunluğu

Doğada genellikle 20 μm çapından daha büyük kristaller halinde olmasına rağmen, 0,1 μm 'den 2 μm çapına kadar değişen sekizyüzlü kristaller şeklinde de bulunmaktadır. Kaolinin yoğunluğu yatağın yapısına bağlı olarak değişmekle beraber ortalama olarak $2,6 \text{ gr/cm}^3$ şeklinde kullanılmaktadır (Worrall, 1982).

1.6.1.1.2. İyon Değişimi

Killerin önemli özelliklerinden birisi de iyon değiştirme özelliğidir. İyon değiştirme işleminde anyon ve katyonlar kilin yapısını oluşturan silika-alumina biriminin dışında olup, çözelti fazında bulunan diğer anyon ve katyonlar ile yer değiştirmekte ve bu değişim sonucunda kilin esas yapısı değişmemektedir. Saf kaolinin katyon değişim kapasitesi 100 gram başına 3-15 meq arasında değişmektedir (Grim, 1962).

Killerin katyon değişim özellikleri genel olarak üç nedenden kaynaklanmaktadır.

1- Killerin parçalanması sonucunda silika-alumina biriminin uçlarında kırılmış bağların oluşması,

2- Kilin yapısını oluşturan bazı dörtyüzlü merkezlerinde Si^{+4} yerine Al^{+3} , bazı sekizyüzlü merkezlerinde ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} gibi iyonların bulunmasıyla kilin yapısında yük dengesinin kurulmamış olması,

3- Kilin yapısını oluşturan temel birimlerde OH^- iyonlarının bulunması

Kaolin grubu killerde katyon değişiminde silika-alumina yapı biriminin uçlarındaki kırılmış bağlar etkili olmaktadır. Killer, katyon değişimi özellikleri nedeniyle, su arıtımı, boyar madde giderilmesi gibi endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır.

Killerin anyon değişim özellikleri başlıca; yapıda kırılmış bağların ve değişebilen hidroksil iyonlarının bulunmasının yanında ayrıca, kilde anyon geometrisinde uygun boşlukların bulunması gibi nedenlere dayanmaktadır.

Kaolin grubu killerin anyon değişim kapasiteleri, yapılarında çok sayıda hidroksil grupları bulundurmaları nedeniyle diğer kil gruplarının anyon değişim kapasitelerinden daha büyüktür. Kaolin killerinin anyon değişim kapasiteleri 100 gram başına 6,6-20,2 meq arasında değişmektedir (Hofmann vd., 1955).

1.6.1.1.3. Adsorpsiyon

Killer, birim kütle başına çok büyük yüzey alanına sahip olduklarından çok iyi adsorplayıcıdırlar. Kil $105^{\circ}C$ veya daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak adsorpsiyon suyu uzaklaştırıldığında etkinliği artmakta ve adsorban olarak kullanılmaktadır. Genel olarak büyük ve kompleks molekül ve anyonlar örneğin; silika, tanen, polifosfat daha kuvvetli adsorplanırken, küçük anyonlar ise örneğin; klorür, nitrat ve sülfat gibi anyonlar daha zayıf adsorplanmaktadırlar (Worrall, 1982).

1.6.1.1.4. Su Geçirgenliği

Killerin önemli özelliklerinden birisi de su alma özelliğidir. Su geçirgenliği, kristal yapı, kristallenme derecesi, tane boyutu ve yüzey alanı ile değişmektedir. Kaolin grubu killerde tabakalar arasında güçlü bağlanma su geçirgenliğini artırırken, montmorillonit kilinde ise zayıf bağlanma su geçirgenliğini azaltmaktadır. Daha küçük tane boyutuna kolayca parçalanabilmesi nedeniyle kristallenme derecesi düşük kaolinin geçirgenliği kristallenme derecesi daha yüksek olan kaoline göre daha az olmaktadır. Tane boyutu küçüldükçe ve yüzey alanı büyüdükçe geçirgenlik azalmaktadır. Kaolinin yüzey alanı 30 m²/g'dan 240 m²/g'a artırıldığında geçirgenliği 3,5 kat azalmaktadır.

Su geçirgenliği çok düşük killer; başka bir ifade ile aşırı miktarda su alan killer şişmekte ve buna bağlı olarak da süzme zorlaşmaktadır. Kilde kation değişimine bağlı olarak, süzme özelliği düzenlenebilmektedir. Kilin yapısında H⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² gibi kationların bulunması kilin suya karşı geçirgen olmasını sağlarken, Na⁺, K⁺ kationlarının bulunması ise; kilin suya karşı geçirgen olmasını engellemektedir (Grim, 1962, Worrall, 1982).

1.6.1.1.5. Plastiklik

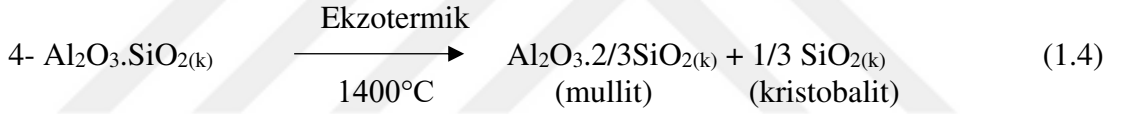
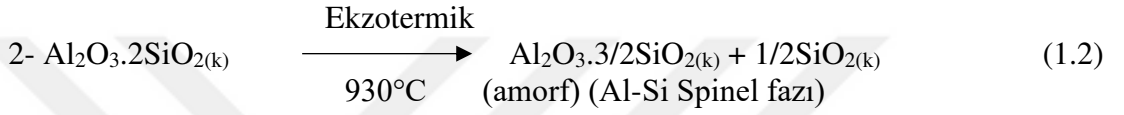
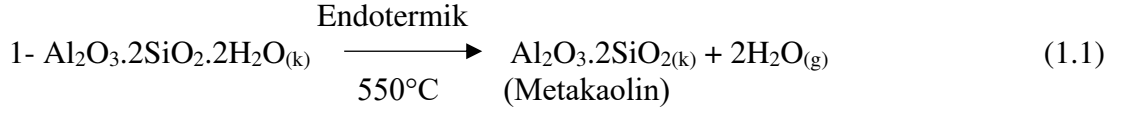
Seramik endüstrisinde kullanılan killerde plastiklik özelliği önemli bir parametredir. Killerin plastiklik özelliği belli oranda kil-su karışımından oluşan sisteme şekil verme ve bu şekli koruyabilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Kilin istenilen plastikliğe ve işlenebilme şartlarına getirilebilmesi için gereken su oranına plastiklik suyu denilmektedir. Killerin plastiklik özelliği kil mineralinin kristal yapısına, tane boyutuna, değişebilen kationun özelliğine bağlıdır. Kaolinin plastiklik suyu %8,9-56,3 arasında değişmekte ve seramik endüstrisinde kaolin plastiklik suyunun %25-35 arasında olması tercih edilmektedir (Bloor, 1957).

1.6.1.2. Kaolinin Kimyasal Özellikleri

Kaolin kimyasal özelliklerinden dolayı eşsiz bir hammadde konumundadır. Özellikle seramik endüstrisinde kullanılmasında tercih sebebi olan plastiklik özelliği başka bir mineralde bulunmayan bir özelliktir.

Kaolin higroskopik suyunu 200°C 'nin altında bırakır, 500°C ile 600°C arasında ise kimyasal bağlı suyunun da uzaklaşması sonucu silis ve alümina içeren yeni bir yapı olan “Metakaolin” meydana gelmektedir (DPT, 2001).

Sıcaklık artışına bağlı olarak kaolin bünyesinde oluşan değişimlere 950–1100°C arasında bünyede serbest Alümina (Al₂O₃) gözlenmektedir. Kaolinin hangi sıcaklıklarda ne tür tepkimeler gösterdiği ve oluşan yeni yapılar aşağıda verilmektedir (Seyhan, 1972).



Mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) yapısı kaolinlerin yüksek sıcaklıklarda dönüştükleri en önemli ve geri döndürülemez yapıdır. 550°C'nin üzerinde başlayan bu dönüşüm, sıcaklığın daha da yükselmesi ile birlikte artmaktadır. 1400°C'ye kadar devam eden bu dönüşüm silikanın alüminayla tepkimesinden doğmaktadır. Küçük kristal yapıya sahip olan birincil mullit yapısı 1200°C'nin altında oluşurken büyük kristalli yapıya sahip ikincil mullit yapısı 1200 – 1400°C'lerde meydana gelir.

Silikanın kaolindeki değişimleri de ilginçtir. Kaolinin mullit dönüşümü sırasında silis önce kaolin içeriğinde iken spinel faza geçer. Daha sonra alümina ile birlikte mulliti oluşturur. 1200 – 1350°C'lerde kalan silis kristobalite dönüşür. Sıcaklık arttıkça kristobalit kristalleşmesi de artmaktadır.

1200 – 1250°C'lerde amorf SiO₂'nin varlığı da gözlenmiştir. Bu silika, safsızlıklarla birleşerek cam oluşturmaktadır. Kaolin bünyesindeki safsızlıkların, tepkime ürünlerinin niteliğine büyük etkisi olmaktadır. Safsızlık olarak illit, fluorit, montmorillonit, mika ve kuvarsın 1200°C üzerinde camsı faz oluşumu sağladıkları saptanmıştır. Sıcaklık 1400°C'e ulaştığında ise mullit yerini silimanite (Al₂O₃.2SiO₂) bırakmaktadır.

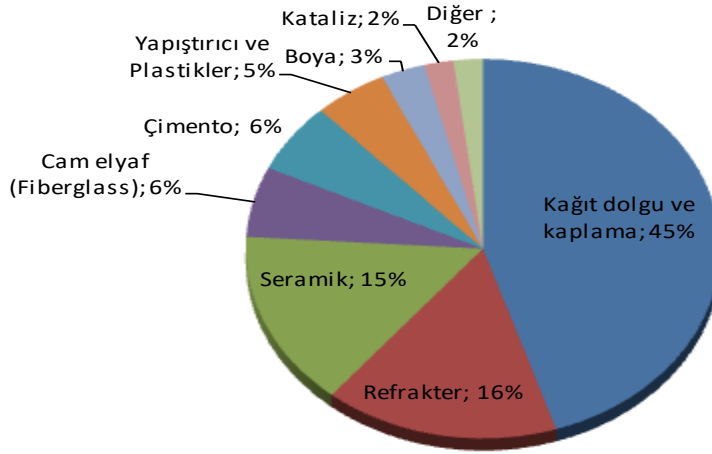
Bu sonuçlara göre, saf kaolinin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi sonucu %25 kristobalit, %45 mullit ve camı faz oluşmaktadır. Teorik kaolinden hesaplanacak mullit bu orandan %20 fazla olmaktadır. 1725 – 1790°C’lerde erimektedir (Seyhan, 1972). Kaoline ait kimyasal özellikler Tablo 1.2’de özetlenmiştir.

Tablo 1.2. Kaolinlerin sınıflarına göre özellikleri (TS 5396/Aralık 1987’e göre).

Özellikler	Kaolin Sınıfı		
	1. Sınıf	2. Sınıf	3. Sınıf
İncelik			
>45µm elek	1	2	3
Ağırlıkça, % En çok			
Ateş Zaiyatı, %	≥ 12	≥ 10,5	≥ 8
Al ₂ O ₃ , % En az	36,0	30,0	24
Fe ₂ O ₃ , % En çok	1,0	1,5	2,0
TiO ₂ , % En çok	0,7	1,5	2,0
Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ , % En çok	1,5	2,5	3,0
SO ₃ , % En çok	0,5	1,0	2,0
Şekillendirme Suyu, % En az	22	22	20
Kuruma Küçülmesi, % En fazla	8	8	Aranmaz
Pişme Küçülmesi, 1350°C’de % En fazla	18	18	Aranmaz

1.6.2. Kaolinlerin Kullanım Alanları

Dünya’da yılda yaklaşık olarak 36 milyon ton kaolin üretimi yapılmaktadır. Kaolin, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak, birçok kullanım alanına sahip önemli bir hammadDEDİR. Kaolinler beyazlığına, parlaklığına, viskozitesine, film dayanımına, kristalleşme derecesine, örtücülüğüne göre birçok sanayi alanında değerlendirilebilmektedir. Bu alanlardan seramik ve kağıt sanayileri için ise temel hammadde durumunda olması sebebiyle ayrıca önemlidir. Dünya’da kağıt sanayi kaolin tüketiminde ilk sırada yer almaktadır (Şekil 1.4) (URL-3, 2018). Kağıdın dolgu maddesi olarak toplam tüketiminin %40’ı Avrupa pazarında, %80’i ise Amerika pazarında oluşmaktadır (DPT, 2001).



Şekil 1.4. Dünya’da üretilen toplam kaolinin kullanım alanları (URL-3, 2018).

Kaolinin kullanım alanları başta kağıt sanayii olmak üzere seramik, boya, plastik olarak sıralanabilir. Bu alanlara ilave olarak parlaklığın korunmasını sağladığı için mürekkep üretiminde, maliyeti düşürücü ve güçlendirici etkisi olduğu için lastik sanayinde ısı yalıtımı sağladığı için cam elyaf üretiminde ve mukavemeti arttırdığı için plastiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca akıcılığı artırma özelliğinden dolayı su bazlı yapıştırıcılarda, oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesi amacıyla otomobil ve metal parlatıcı üretiminde, diş macunu üretiminde ve absorpsiyon özelliğinden dolayı da bazı ilaçların üretiminde kullanılmaktadır.

Türkiye’de üretilen kaolinler yüksek oranda (%80) çimento sektöründe tüketilmektedir. Üretilen kaolinlerin %20’si ise seramik, cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Tüketim sektörlerine göre oranlara bakıldığında Türkiye’de üretilen kaolinlerin herhangi bir işlemten geçirilmeden ham halleri ile tüketildikleri anlaşılmaktadır. Avrupa ve Amerika’da ise ham olarak üretilen kaolinlerin %75’inin kağıt ve ince seramik üretmek için tesislerde kullanıldığı görülmektedir. Buradan da bu ülkelerde kağıt ve kaolin endüstrisinin çok gelişmiş olduğu anlaşılmaktadır (Güneş vd., 2009).

Dünyada ki duruma bakıldığında ise kağıt sanayinde tüketilen kaolin miktarı ilk sırada yer almaktadır. Kaolinin kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak tüketiminde ise toplam tüketimin Avrupa % 40’ını ve Amerika ise % 80’ini kullanmaktadır. Avrupa’da kalsit de kağıt dolgu maddesi olarak kaolinle birlikte kullanılmaktadır. Kuşe-kağıt üretiminde de kalsit kaolin ile birlikte kullanılmasına rağmen kaolinin kullanımı kağıt kalitesi bakımından daha avantajlı olmaktadır. Ayrıca TiO_2 , talk vb. de kaolin ve kalsit

yerine kullanılmaktadır. Seramik sektöründe kaolin en çok sıhhi tesisat, porselen ve izolatör üretimlerinde tüketilmektedir. Fayans üretiminde en fazla % 20 dolaylarında kaolin tüketilmektedir. Kaolinin seramik sektörü dışında, en fazla tüketildiği sektör çimento üretimi olup, ham cevher üretiminin %30'u bu alanda kullanılmaktadır.

Kaolinin çok tüketildiği diğer alanlar ise; lastik, plastik ve boya sanayileridir. Kullanım oranları düşük olmasına rağmen mali değer olarak yüksek tüketimlere sahip olan cam elyafı (fiberglass), kimya sanayi, ilaç sanayi gibi sektörlerde ise tesis türü kaolinler kullanılmaktadır (DPT, 2001).

1.6.2.1. Kağıt Sanayi

Kaolin, kağıt sanayinde dolgu maddesi olarak ve parlak kağıt yapımında kullanılabilmesi sebebiyle selülozdan sonra en fazla tercih edilen hammadde durumdadır. Kağıt sanayinde kullanılacak kaolinde kuvars minerali istenmezken %90-100 saflıkta kaolinit minerali aranmaktadır. Ayrıca parlaklığın en düşük %85, tane boyutunun %80'i 2µm'den küçük ve Brookfield viskozitesi değerinin de 7000 cps'den küçük olması gerekmektedir. Kaolin, kağıtta parlaklığı, pürüzsüzlüğü ve ışık geçirmezliği gibi kağıt görünüş özelliklerini düzenler. Demir oksit ve titanyum oksit mineralleri kaolinin parlaklığını en fazla düşüren safsızlıklardır (Çiftlik, 2010). Kağıt sanayiinde dolgu ve kaplama olarak kullanılan kaolinlerde aranan kimyasal özellikler Tablo 1.3'de verilirken kullanılan kaolinlerin parlaklık ve tane boyutu özellikleri ise Tablo 1.4'de gösterilmiştir (Çiftlik, 2010; DPT, 2001).

Tablo 1.3. Kağıt sanayinde kullanılan kaolinlerin kimyasal özellikleri (DPT, 2001).

Özellik	Dolgu kaolini (%)	Kaplama kaolini (%)
Al ₂ O ₃	24-41	34-41
SiO ₂		45
CaO		<1
MgO		<1
Fe ₂ O ₃		<0,5
SO ₃		En Fazla 1
Beyazlık		>80
Aşınma kaybı	50 mg	15 mg

Tablo 1.4. Kağıt sanayinde kullanılan kaolinlerin özellikleri (DPT, 2001).

Kalite	Tane Boyutu < 2 µm (%)	Parlaklık (%)
No:3	73	85-86,5
No:2	80-82	85,5-87,0
No:1	90-92	87,0-88,0
İnce No:1	95	86,0-87,5
Dağıtılmış	80	88,0-90,0
Yüksek Parlaklık No:2	80	90-91
Yüksek Parlaklık No:1	92	90-91
Yüksek Parlaklık İnce No:1	95	90-91

1.6.2.2. Seramik Sanayi

Seramik sanayinde kullanılacak kaolininin; suda dağılması, iyi plastik özellik ve düşük pişme küçülmesi göstermesi ve pişme sonrası beyaz renge sahip olması gibi özellikler istenir. Seramik sanayinde kaolinin en çok tüketildiği alanlar porselen, refrakter ve kaplama tuğlalar, sıhhi tesisat, duvar fayansı ve izolator üretimleridir. Saf kaolin 1760°C sıcaklıkta ergidiğinden bu sektörde kullanılacak kaolinin %75-80 kaolinit minerali içermesi tercih edilir. Bu kaolinlerde beyaz pişme rengi, aşınmaya karşı yüksek dayanıklılık, düşük viskozite, çok düşük Fe₂O₃ ve TiO₂ oranları (Tablo 1.5) (DPT, 2001) ve %83-91 oranında parlaklık istenir (Tablo 1.6).

Tablo 1.5. Seramik sanayinde kullanılan kaolin standartları (DPT, 2001).

Özellik	%
SiO ₂	59,5-73
Al ₂ O ₃	19,0-28,0
Fe ₂ O ₃	0,5-1,0
TiO ₂	0,3-0,4
CaO	0,1-0,2
MgO	0,1-0,2
K ₂ O	0,1-0,3
Na ₂ O	0,1-0,3
Beyazlık	88-90
SO ₃	En Fazla 0,2

Tablo 1.6. Dünyada seramikte kullanılan bazı killerin fiziksel özellikleri (DPT, 2001).

	Standart Porselen	Remblend UK	Zettitz 1A	Pleyber GX	Burella 201	Cyprucas
> 10 μm , %	2,2	17,6	7,3	6	-	17,4
< 2 μm , %	70	39	67,5	61	39	57,6
Katı Akışkanlık (mm^2/dk)	0,35	2,0	0,46	2,0	1,95	1,4
Pişme Parlaklığı, %	91	86	89,4	91	91,3	90,4
Katı Konsantrasyonu, %	63	65	59,8	65	63,2	70
1180°C Toplam Su Çekme, %	9	7,5	7,9	8	5,5	6,3
Su Emmesi, %	15	16	16,7	19	19,6	16,1
Parlaklık, %	88	87	91,4	89	92,2	87,8
1280°C Toplam Çekme, %	14	11	10,9	12	7,5	10,4
Su Emmesi, %	6	9	12,5	10	15	13,7

Kaolinlerin seramik sanayinde kullanım yerlerini ve miktarlarını fiziksel ve kimyasal özellikleri belirler. Belirleyici olan bu özellikler; saflık, beyazlık, tane boyu dağılımı, ısıl davranış ve yüksek Al_2O_3 içeriği (refrakterliği) şeklinde sıralanabilir. Kaolinlerin zayıf reolojik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi seramik ürününün daha beyaz olmasını sağladığı gibi, plastik killere ve feldispatlara göre daha yüksek refrakter Al_2O_3 içeriğine sahip olması, seramik sağlık ürünleri üretiminde önemli rol oynamaktadır. Yüksek kalite ve beyazlık derecesine sahip bir seramik sağlık ürününün üretilebilmesi, seramik üretim reçetesinde kullanılan kaolin miktarının artışıyla doğru orantılıdır.

1.6.2.3. Boya Sanayi

Kalsine edilmiş ve lamine olmayan mineral yapısına sahip kaolinler su bazlı iç cephe plastik ve lateks boyalarda, dış cephe boyalarında ve yağ esaslı, özellikle sanayi boyalarında öğütülmüş kalsit tozu, titanyum oksit ve talk ile kullanılır. Yarı parlak ve parlak su bazlı boyalarda %98'i 2 μm 'den daha büyük olan kaolinler kullanılırken bu boyalar %50 ile %70 arasındaki değerlerde pigment içermektedir. Lateks boyalarda; kullanılan kaolinlerin iyi örtücülük sağlamaları ve boya üretiminde kullanılan bağlayıcıların kırılma indislerine yakın kırılma indisi değerlerine sahip (>1,50) olmaları gerekmektedir (Tunçay, 2006). Boya sanayinde kullanılacak kaolinlerin sağlaması gereken kimyasal içerik değerleri Tablo 1.7'de gösterilmiştir (Çiftlik, 2010).

Tablo 1.7. Boya sanayinde kullanılan kaolinlerin kimyasal özellikleri (DPT, 2001).

Özellik	%
Al ₂ O ₃	38,8
SiO ₂	45,2
TiO ₂	0,6-1,7
CaO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,3-0,9
MgO	0,03
Na ₂ O	0,05-0,3
K ₂ O	0,05-0,2
Parlaklık	79-82

1.6.2.4. Çimento Sanayi

Kaolin, çimento sanayinde çok yaygın olarak kullanılmakta olup Türkiye’de üretilen toplam ham cevherin %30’u bu alanda tüketilmektedir. Çimento sanayinde kullanılacak kaolinlerin sağlaması gereken kimyasal içerik değerleri Tablo 1.8’de gösterilmiştir (Çiftlik, 2010).

Tablo 1.8. Çimento sanayinde kullanılan kaolin standartları (Çiftlik, 2010).

Özellik	%
SiO ₂	51-67,5
Al ₂ O ₃	22-29
Fe ₂ O ₃	En Fazla 0,4
TiO ₂	0,4-0,5
CaO	0,1
MgO	0,1
K ₂ O	0,5-2,0
Na ₂ O	0,3-0,4
SO ₃	En Fazla 1

1.6.2.5. Diğer Kullanım Alanları

Plastik sanayi: Polyester ve poli vinil klorür (PVC) kaplanmış tel ve kablo

üretiminde güçlendirici, maliyet düşürücü ve katkı malzemesi olarak sıkça kullanılır. PVC'lerin elektrik direncini arttırmak için hidrofobik özellik gösteren kalsine edilmiş ve silika yüzey işlenmiş kaolinler kullanılır.

Mürekkep yapımı: 0,2-0,5 μm boyutundaki ince taneli kaolinler yüksek yoğunluktaki mürekkeplerin parlaklığını korumak için renklendirici pigment ile beraber kullanılır.

Lastik sanayi: Tane boyutu ortalama 0,2 μm 'den küçük sert kaolinler ve tane boyutu ortalama 1,0 μm 'den küçük yumuşak kaolinler maliyet düşürücü katkı malzemesi ve güçlendirici olarak kullanılmaktadır. Kullanılacak kaolinlerin sudaki pH'sının 4,5-5,5 arasında olması ve Fe, Mn ve Cu gibi elementleri çok az miktarlarda içermesi istenir.

Cam elyaf yapımı: Silis, kireç taşı, borik asit, soda ve sodyum sülfat ile birlikte ısı izolasyonu ve plastiklerin güçlendirilmesi için kullanılır. Kaolin, yapısında bulunan alüminyumun, camlarda erime sıcaklığını düşürmesi, kristalize olmasını önlemesi ve suda diğer kimyasallarda çözünürlüğü azaltması sebebiyle cam elyaf üretiminde tercih edilmektedir. Cam elyaf üretiminde kullanılacak kaolinin %37 Al_2O_3 , %44 SiO_2 , en fazla %1 Fe_2O_3 , %2 Na_2O ve %1 H_2O içermesi istenir.

İzolasyon: Daha iyi viskozite, kolay uygulanabilirlik ve yayılabilirlik sağlaması sebebiyle lateks sodyum silikatlı duvar kağıdı yapıştırıcılarda, alçı panellerde, su bazlı yapıştırıcılarda ve epoksi bazlı yapıştırıcılarda kaolinler kullanılmaktadır.

Kataliz: Kaolinlerin yüksek ısı şartlarında çalışmaya uygun olmaları sebebiyle özellikle petrol rafinelerinde petrol ürünlerinin katalitik dönüşümlerinde kataliz olarak kullanılırlar.

İlaç: Kaolinler, adsorpsiyon özelliklerinden dolayı bazı ilaçların imalatında kullanılır. Diş macunu üretiminde de kullanılan kaolinlerin kalsine edilmiş ve %90'ının 2 μm altında olması gerekir. Ayrıca oksitlenmiş yüzeylerin temizliğinde ve metal ve otomobil parlaticılarında kullanılırlar. Bu alanlarda kullanılacak kaolinlerde en fazla 2 ppm arsenik ve en fazla 20 ppm ağır metal varlığı kabul edilir (Tunçay, 2006).

Kauçuk sanayi: Kaolin, kauçuğun yapımında dolgu maddesi ve genişletirici olarak kullanılır. Kaolin lateks üretiminde, aşınmaya karşı direnci artırır ve sertlik giderir.

Diş porseleni ve dekoratif porselen: Kil, kaolin, kuvars ve feldispat diş porselenlerinin temel ham maddesini oluşturmaktadır. Diş porselenlerinde %4 oranında, dekoratif porselen bileşiminde ise %70 oranında kaolin bulunmaktadır (Çiftlik, 2010).

1.6.3. Kaolinin Dünya ve Türkiye'deki Durumu

DPT (2001), raporuna göre Dünya üzerinde 14 milyar ton civarında kaolin bulunduğu belirtilmiştir. Bu miktarın yaklaşık 4 milyar tonu ABD'de, 2,5 milyar tonu İngiltere'de, 2 milyar tonu Rusya'da bulunmaktadır. Türkiye'de ise bu rakam işletilebilir rezerv olarak düşünüldüğünde 36 milyon ton seviyesindedir. Potansiyel rezerv olarak ise 100 milyon ton olarak belirlenmiştir (DPT, 2001). Dünya kaolin rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Tablo 1.9'da gösterilmiştir.

Tablo 1.9. Dünya kaolin rezervleri (DPT, 2001).

Ülkeler	(x10 ⁶ Ton)
ABD	3900
Güney Amerika	500
Amerika Toplam	4400
İngiltere	2500
Rusya	2000
Diğer Avrupa Ülkeleri	1500
Avrupa Toplam	6000
Afrika	800
Asya	1500
Avustralya	500
Diğerleri	500
Dünya Toplamı	~14000

Türkiye'deki kaolin yatakları benzer jeolojik oluşum yapısına sahip olmaları sebebiyle neredeyse tamamı hidrotermal kökenli oluşmuş yataklardır. Balıkesir-Sındırgı bölgesinde bulunan kaolin yatakları endojen tipi, volkano-sedimanter oluşumlu bir yatak olup, maruz kaldığı hidrotermal alterasyonlar sonucu oluşmuştur.

Türkiye kaolin rezervinin 100 milyon tonun üzerinde olduğu M.T.A Genel Müdürlüğünün yapmış olduğu çalışmalara göre belirlenmiş ancak işletilebilir rezerv miktarının 36 milyon ton civarında olduğu belirtilmiştir. Ülkemizde bulunan kil yataklarını gösteren harita Şekil 1.5'te ve kaolin rezervlerinin bulunduğu yerlere göre dağılımı ise Tablo 1.10'da gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Türkiye kil yataklarını gösterir harita (URL-1, 2019).

Tablo 1.10. Türkiye kaolin yatakları, tenör, kullanım alanları ve rezervleri (DPT, 2001).

Bulunduğu Yer	% Al ₂ O ₃	Kullanım Alanı	Rezerv (Gör+Muh) (Ton)	İşletilebilir Rezerv (Gör.) (x1000 Ton)
Balıkesir-Sındırgı	13-33	İnce seramik, karo, refrakter, kağıt	70000000	25000
Balıkesir-Ayvalık	15-32	Seramik ve karo fayans	1000000	500
Balıkesir-İvrindi	20-31	İnce seramik ve karo fayans	970000	500
Balıkesir-Gönen	23-28	Seramik	150000	50
Çanakkale-Çan	17-35	Seramik ve refrakter	5000000	2000
Bursa-Kemalpaşa	20-24	Kağıt	1000000	1000
İstanbul-Arnavutköy	15-35	Refrakter	800000	-
Eskişehir-Mihalıççık	20-33	Seramik ve karo fayans	3330380	1000
Bilecik-Söğüt	15-23	Seramik	1000000	500
Kütahya-Gevrekseydi	20-24	Kağıt	724924	200
Kütahya-Altıntaş	20-31	Seramik, karo, fayans, kağıt	1206000	500
Kütahya-Emet	20-30	Seramik, karo, fayans	1070286	100
Kütahya-Simav	20-24	Seramik, karo, fayans	370000	100
Uşak-Karaçayır	11-21	Seramik, karo, fayans	800000	500
Kayseri-Felahiye	23-34	Seramik ve refrakter	450000	20
Konya-Sağlık	15-30	Karo, fayans ve seramik	607000	100
Nevşehir-Avanos	18-33	Seramik, elektro porselen, karo	1277000	100
Niğde-Aksaray	15-32	Karo, fayans ve kağıt	1500000	1000
Trabzon-Araklı, Arsin	14-23	Karo, fayans	200000	50
Rize-Ardeşen, Fındıklı	14-23	Karo, fayans	275000	50
Giresun-Bulancak	12-24	Karo, fayans	7785000	2000
Ordu-Ulubey	17-23	Kağıt	730000	100
Diğerleri				700
GENEL TOPLAM			100245590	36020

1.6.4. Türkiye’de Kaolin İthalat ve İhracatı

Son yıllarda kullanım alanı ve geçirildiği işlemlere göre kaolinlerin, Türkiye için Türkiye İstatistik Kurumundan temin edilen ithalat ve ihracat verileri (Tablo 1.11) ayrıntılı olarak gösterilmiştir (TUIK, 2020).

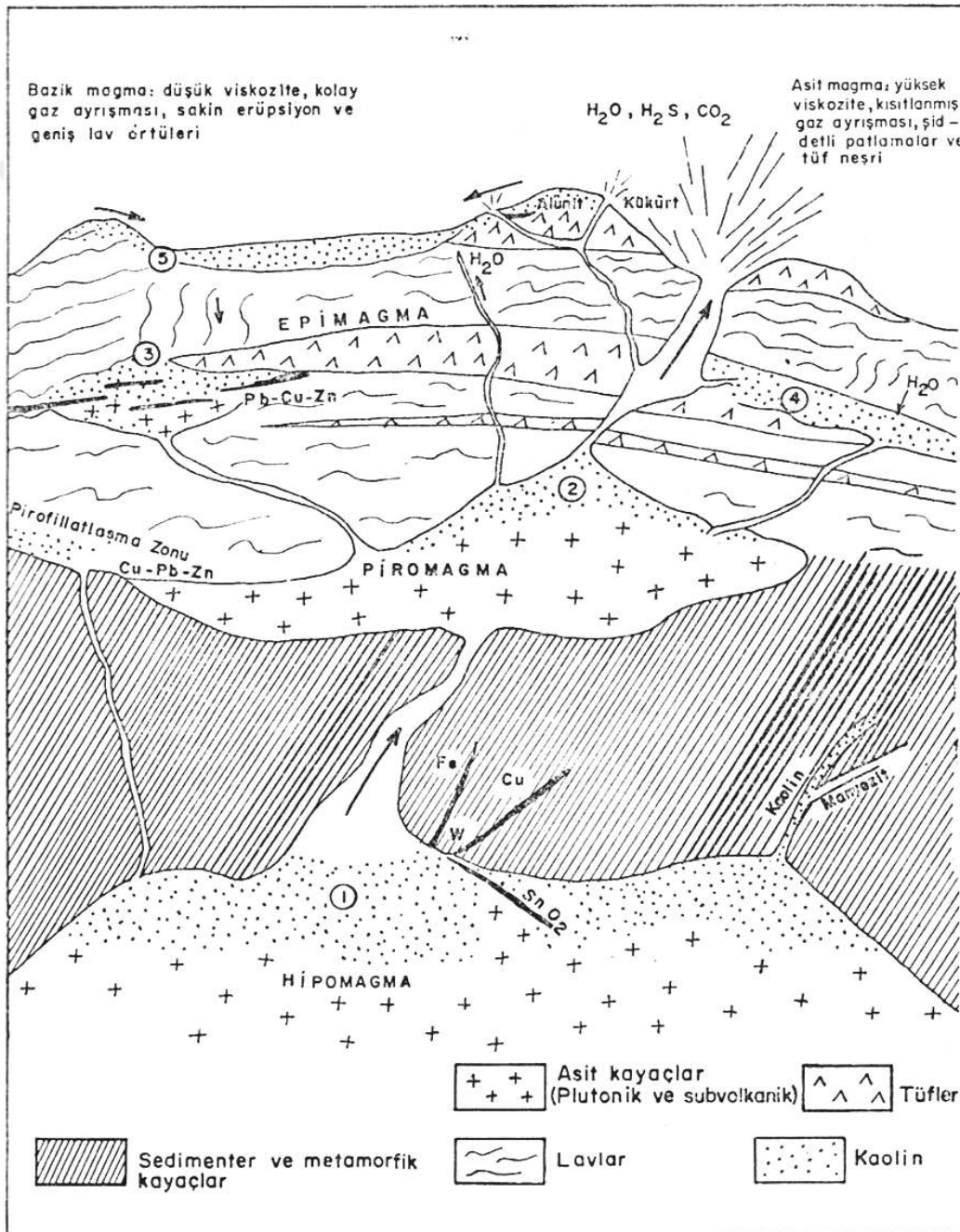
Bu verilere göre; 2016-2019 yılları arası dikkate alındığında kaolin ve kaolin içeren killerin ithalatı için harcanan döviz ile ihraç edilen ürünlerden kazanılan döviz arasındaki fark açık bir şekilde görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta ihracattan elde edilen gelirin büyük bir kısmının kaolinin işlem görmemiş ham halinden elde edilmiş olmasıdır.

Tablo 1.11. Türkiye kaolin ithalat ve ihracat verileri (TUIK, 2020’den düzenlenmiştir).

	Ürün Adı	İthalat		İhracat	
		Miktar, kg	Dolar, \$	Miktarı, kg	Dolar, \$
2016	Kaolin; ham	183404647	14619349	34398136	1010578
	Kaolin; diğer	128728204	25454798	328054	91940
	Ham kaolinli killer	28363824	3540337	32442530	1052562
	Öğütülmüş kaolinli killer	15915626	4028311	225103	105145
	Toplam	356412301	47642795	67393823	2260225
2017	Kaolin; ham	183172762	14969289	122035725	3384078
	Kaolin; diğer	170748066	31850972	497416	273715
	Ham kaolinli killer	22112094	2684761	19032038	651607
	Öğütülmüş kaolinli killer	19625262	4062608	126891	52796
	Toplam	395658184	53567630	141692070	4362196
2018	Kaolin; ham	197013959	19867635	89885972	2775026
	Kaolin; diğer	134959313	27840715	501579	260337
	Ham kaolinli killer	31049679	3834970	1115275	122497
	Öğütülmüş kaolinli killer	18673180	3865921	123802	45718
	Toplam	381696131	55409241	91626628	3203578
2019	Kaolin; ham	155152367	15572422	189498562	5090890
	Kaolin; diğer	104225122	22946331	525697	27375
	Ham kaolinli killer	18505356	2508130	750085	176399
	Öğütülmüş kaolinli killer	16793926	3377944	197741	81403
	Toplam	294676771	44404827	190972085	5622442

1.6.5. Kaolin Yataklarının Oluşumu

Magmanın derinlerde katılaşmaya başlamasıyla birlikte yüzeye kadar farklı seviyelerde kaolin yatakları oluşabilmektedir (Şekil 1.6). Magmaın katılaşmasına eşlik eden yataklara endojen, katılaşma ile oluşan kayacın sonradan ayrışmasıyla oluşan yataklara eksojen yataklar denmektedir.



Şekil 1.6. Kaolin yataklarının oluşum şeması (Seyhan, 1972).

Magmanın ilk katılaşmasındaki yüksek sıcaklıktan dolayı feldispat mineralleri yeterli oranda bulunmaz. Bu plutonik (hipomagmatik) kayacın üst seviyeleri uygun sıcaklık değerine ulaştığında feldispat mineralleri gözlenmeye başlar. Basıncın çok yüksek olmadığı bu alanların çevresinde tektonik yönden sağlam bir killi kayaç var ise magmanın katılaşmasıyla ayrıışan hidrotermal eriyiklerin etkisiyle ayrışma meydana gelecektir. Bu ayrışma ile plutonik kayanın üzerinde örtü şeklinde kaolin yataklar oluşmaktadır. Kırık kollarını takip eden kaolinleşmeler de karakterizedir (Şekil 1.6/1 ve 2). Bu türde oluşan kaolin yataklarına hipomagmatik kaolin yatakları denmektedir.

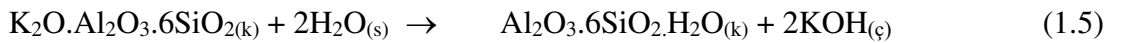
Hipomagmadan sonra derinlikten bağımsız olarak magmatik ayrışmanın ve katılaşmanın kesintiye uğraması ile kaolin oluşumu durmaktadır. Kesintiye uğrama püskürme sebebiyle olmaktadır. Bu evrede ısınan ve asidik özellik kazanan yeraltı suları etkin rol oynayarak katılaşmanın son safhasına katılır ve kaolin yatakları oluşur. Bu şekilde oluşan yataklara piromagmatik (subvolkanik) kaolin yatakları denmektedir (Şekil 1.6/2).

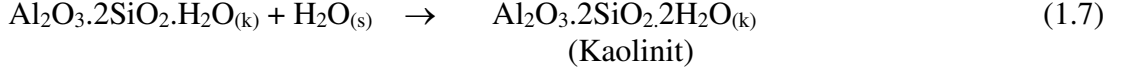
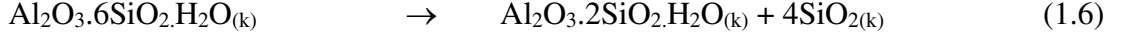
Volkanizmanın son fazına denk gelen yüzeye yakın ve yüzey alanlarda çoğunlukla gazların, yeraltı ve yüzey sularının etkisiyle oluşan yataklar da vardır. Epimagmatik (volkanik) yataklar (Şekil 1.6/3, 4 ve 5) adı verilen bu yataklarda eriyikler yetersiz ve pH değişiklikleri düzensiz olduğu için silisleşmiş, sert kaolinit-kuvars birlikteliği meydana gelir (Hedenquist, 1986; Berger ve Henley, 1989).

Eksojen yatakların en sık görüleni bol feldispat içeren arkoz, kumtaşı, tuf gibi kayaların ayrışması sonucu oluşanlardır. Karbonatlı kayalar asidik suları nötr veya bazik hale getirdiğinde bu sular silisi kaolinitten uzaklaştırır ve ekonomik değeri yüksek, yumuşak kaolin yatakları meydana getirir. Su miktarı azaldıkça kaolinlerin boksitlenmesi (sulu alüminyum oksit) ve laterit (demir ve alüminyum hidroksitler ve kil mineralleri içeren toprak) oluşumu olasıdır.

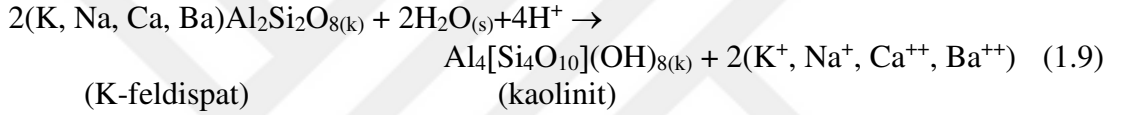
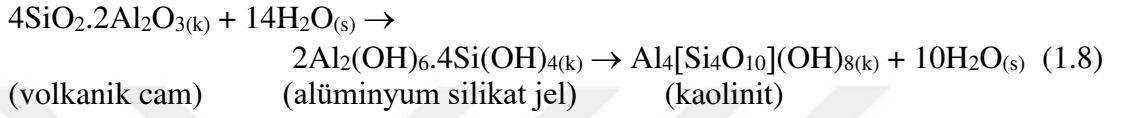
Granitik kayalar tektonik hareketlere bağlı kıta oluşumu sırasında etkin olan alterasyonla ayrışarak kaolin yatakları oluşturabilirler. Linyit, turba oluşumu gösteren bölgeler suları asitleştirirler. Bu bölgelerin tabanlarında yer alan feldispatlı magmatik kayaların ayrışması da eksojen kaolin yataklarının oluşumuna sebep olmaktadır.

Feldispatlardan itibaren kaolin yataklarının oluşumunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (DPT, 1995).

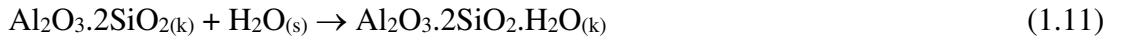
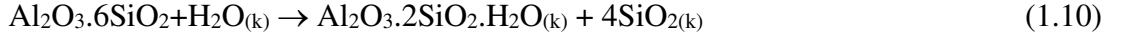




Bu reaksiyonlara ek olarak parçalı volkanik cam içeren tüflerin ve K-feldispat minerallerinin ayrışması da şu reaksiyonlarla açıklanmaktadır (Yalçın ve Bozkaya, 2003; Başbüyük vd., 2007).



Alüminyum silikat jeli ara ürününden kaolinite dönüşüm şu iki reaksiyonla verilmiştir.



Reaksiyonlardan anlaşılacağı üzere alüminyum alkali silikatlar alüminyum hidrosilikatlara dönüştüğünde kaolinleşme meydana gelmektedir. Ortamdaki Al_2O_3 ve H_2O miktarında artış gözlenirken SiO_2 miktarında azalma meydana gelecektir. Geri kalan silis tüflerde kaolini çimentolayıp sertleştirir. Ana kayanın bileşiminde muskovit varsa K^+ iyonları, plajiyoklas varsa Ca^{++} ve Na^{++} iyonları kaolinin bünyesine geçerler. Kaolinin kalitesi bu iyonlarla olumsuz etkilenmez. Fakat Fe oksit minerallerinden taşınan Fe iyonları kaolinin kalitesini düşürecektir. Eğer ortamda Fe varsa bu kez kaolinitik zonun kenar kesimlerinde pirit oluşumları gözlenir (Ekinci, 2009).

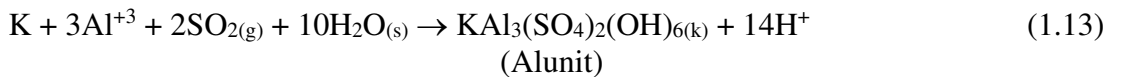
1.7. Alunit ve Alunitli Kaolin Yataklarının Oluşumu

Alunit oluşumu kaolin oluşumuna eşlik eder. Alunitten gelen yüksek orandaki SO_3 kaolinitlerde kızdırma kaybına sebep olmaktadır.

Alunit oluşumunda ortamdan uzaklaşmayan K ve S rol oynar. Al suda çözünen $\text{Si}(\text{OH})_4$ ile birleşmeyip $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ ile birleşerek aluniti oluşturur. Alunitleşmenin oluşabilmesi için yan kayalarındaki pirit ve feldispat minerallerini ayrıştırıp çözecek sülfirik asitin oluşum reaksiyonu ($4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$) magmatik kökenli SO_2 gazlarının yükselerek su buharına karışması ve sıcaklığın azalması ile gerçekleşmektedir (Henley ve Ellis, 1983; Rye vd., 1992). CO_2 ve H_2S içeren jeotermal buharlar ve çevre kayaların oksidasyonu ile ortaya çıkan H_2SO_4 meteorik sularla yüzeye ulaşır. Ortamın pH değerleri sülfirik asit etkisiyle düşer. Sülfat aktivitesi sıcaklığın 400°C ve altında olduğu değerlerde yeterli oksidasyon meydana getirince yeni ayrışma ürünleri oluşur. Alunit bu ürünlerden biridir (Ekinci, 2009). Diğerleri kaolinit, jarosit, allofan ve halloysittir (Rye vd., 1992). Termokimyasal (Knight, 1977) ve deneysel çalışmalar (Hemley vd., 1969) bu oluşumu desteklemiştir.

Genellikle yüzeysel alanlarda yüksek sülfür içerikli kayaların ayrışmasıyla alunit yatakları oluşur. Hidrotermal sistemlerin üst seviyeleri olan buharla ısıtılmış, jeotermal alanlarda sıcaklık en fazla 100°C 'dir (Rye vd., 1992) ve buralarda meteorik sular etkin rol oynar. Bu düşük sıcaklıktaki sular yüzeyden derinlere doğru gittikçe sırasıyla üç ayrışma zonu meydana getirir: alunitik, kaolinitik, propilitik. Derinlerde magmatik hidrotermal alanlar yüksek sıcaklıklarda yoğun sülfidizasyonun görüldüğü ortamlardır. Bu durumda yoğun bir çözündürme işlevi gerçekleşecek ve alunit-kuars, kaolinit-kuars mineral çiftleri görülecektir (Hedenquist, 1986; Berger ve Henley, 1989). Alunit yataklarından derine doğru gidildikçe sülfür cevherleşmesinin görülmesi beklense de görülmediği yataklar da var olmaktadır (Bove vd., 1988).

Yalçın ve Bozkaya (2003), alunitin oluşumlarını şu iki reaksiyonla ortaya koymaktadır.



Dasitik-riyolitik kayaçların bünyelerinde çoğunlukla potasik-sodik alünit grubu mineraller yer almaktadır (Heald vd., 1987, Ekinci, 2009).

1.7.1. Balıkesir-Sındırgı Kaolin Yataklarının Oluşumu

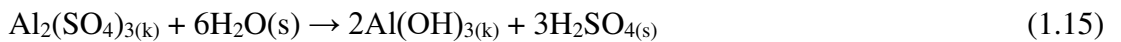
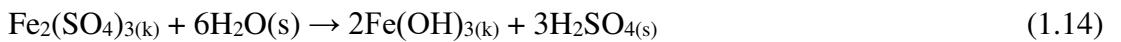
Doğu ve Güney doğusunda metamorfik Simav, Akdağ ve Gördes kristalin masifleri yer alan Balıkesir-Sındırgı kaolin yatakları bir çökel havzasında volkano-sedimanter olarak oluşmuştur.

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

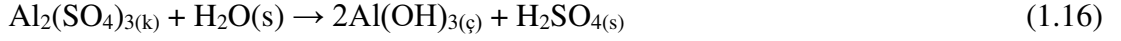
Kaolin, taban tüfiti ve taban-tavan opali aynı proklast malzemeden meydana gelmiştir.

Eski temel üzerinde bulunan ince bir proklast örtü içinde geçen sıcak sular yüzeye çıkarken gevşek yapıli proklast malzemeyi de birlikte çökel havzasına taşımıştır. Sıcak suların ve dolayısı ile çökel havzasının pH'sının ve bileşiminin zamanla değişmesine bağlı olarak havzanın oluşumu alttan üste bentonitik killeşmiş taban tüfiti, taban opali, kaolin ve tavan opali şeklinde gerçekleşmiştir.

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 gruba ayrılabilir. Asit sülfat-klorür suları bünyelerinde bir miktar klorür asidi veya tuzu ihtiva etmektedirler ve SO₂, SO₃ ve H₂S içermeleri sebebi ile asidiktirler. Sıcak sular asidik özellikte olabilecekleri gibi yer yüzüne çıkarken temas ettikleri kayaçların mineralleri ile kimyasal tepkimeye girerek nötr ya da bazik özellik de kazanabilmektedirler. Ancak yer yüzüne çıkarken temas ettikleri kayaçların alkali oksitleri, zamanla yıkanmış olacağı gibi burada çökelmiş metal sülfürler zamanla oksitlenerek metal sülfatlara da dönüşebilmektedir. Suda çözünen metal sülfatlar hidrolik olarak suda çözünmeyen metal oksitler ile sülfat asidini meydana getirebilmektedir.



Ortamda elementer kükürt; metal sülfürlerin oksitlenmesi veya başka şekilde ortama giren SO₂ ve H₂S kaynaklı oluşabilmektedir. Elementer kükürt oluşumunda ortamdaki O₂ ve katyon konsantrasyonu ve bazı katalizörlerin varlığı etkin olmaktadır. H₂SO₄ varlığı ortamın asidik özellikte olmasını sağladığı için kaolinleşme sürecinin önemli bir bileşenidir. Ortamdaki H₂SO₄ varlığı ile Al₂(SO₄)_{3(k)} oluşumu mümkün olmakta ve Al₂(SO₄)_{3(k)} suda



şeklinde çözünmektedir. Suda çözünmüş Al⁺³'ün yine suda çözünmüş Si(OH)₄ ile birleşmesi ile kaolinit meydana geleceğinden alüminyum konsantrasyonu belli bir seviyenin üzerine çıkamamakta ve bu sebeple de Al₂(SO₄)₃ çökmesi meydana gelmemektedir. Ortama herhangi bir yolla potasyumun girdiği durumlarda, gelen potasyum mevcut Al₂(SO₄)₃ ile birleşerek çift tuz meydana getirerek aluniti (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆) oluşturmakta ve bu bileşiğin çözünürlüğü kendisini meydana getiren tuzlardan çok daha düşük olduğu için çökelmektedir.

M.T.A.'nın çeşitli numuneler üzerinde yaptığı analizlere göre kaolinlerde K₂O ve SO₃ değerlerinin birlikte değişim gösterdikleri tespit edilmiştir.

Alunitin çökmesi ile ortamda SO₃ konsantrasyonunda bir azalma meydana geleceğinden H⁺ iyonu konsantrasyonu azalacak ve pH'ta yükselme görülecektir. Bu esnada Al₂(SO₄)₃, sulu potasyum alüminyum sülfat halinde çökecek ve ortamda Al miktarı azalacaktır. Bununla birlikte kaolin varlığında azalma, SiO₂ miktarında ise artma meydana gelecek ve doygunluğa ulaşan silis çökelecektir. Böylece daha önce çökelmiş alunitli kaolin silis tarafından çimentolanacaktır. Kaolin yataklarında yer yer tabanda ve çok az da tavanda görülen alunitleşme ve opalleşme bu yolla oluşmaktadır. Alunit genelde havza kenarından havza içine bir zenginleşme göstermekte ve bazı hallerde oldukça zenginleşmektedir. Kaolinit minerali yatağın orta kesiminde bir kaolinit zonu meydana getirecek şekilde oluşmaktadır.

Kaolin yataklarının oluşumlarında havza kenarlarında kaolinit azalırken kuvars ve feldispat artış göstermekte, havza içlerinde ise bu mineraller azalırken kaolinit artmaktadır. Alunitli zonlarda K₂O varlığı alunit mineralinin bulunma oranına bağlı olarak artış veya azalma göstermektedir.

Yılmaz'a (2008) göre, Sındırgı kaolin yataklarında organik malzeme bulunmadığı için kaolinleşme humik aside bağlı olmamaktadır. Alunitli kaolinin mevcudiyeti ve humik asit etkisinin olmaması, kaolinleşmeyi sağlayan asit ortamın sülfatlı sularla meydana geldiğini düşündürmektedir. Sülfat asitli suların da muhtemelen yukarıda açıklandığı şekilde meydana geldiğini belirtmiştir.

1.7.2. Balıkesir-Sındırgı Alunitli Kaolinlerin Özellikleri ve Problemleri

Kaolinlerin oluşumu esnasında ortamda H_2SO_4 'ün bulunması sebebi ile ortamın asidik olmasından dolayı alunitli kaolin olarak adlandırılmayan kaolinler de az da olsa bir miktar SO_3 (max %0,5) içermektedirler.

M.T.A.'nın sahada yapmış olduğu çalışmalarda alunitli kaolin numuneleri incelendiğinde, SO_3 'ün K_2O ile birlikte değiştiği, başka bir ifade ile K_2O ve alunit miktarının beraber azaldığı ya da arttığı tespit edilmiştir. Yine M.T.A.'nın sahada yaptığı sondaj ve hafriyat çalışmalarında kaolin yataklarının tavanında alunit, alunit-kaolinit ve tabanında alunitli kaolinit zonlarının olduğu görülmüştür. Ancak yüzey ve yer altı sularının alunitleşmeye ve alunitleşmedeki değişime etkisi net bir şekilde belirlenememiştir. Nadir olarak rastlanan ince damarcıklar halindeki dikit oluşumlarının diyajenez sonucu mu yoksa sıcak sular ile mi oluştuğu kesin olarak tespit edilememiştir. Yatağın dikit gözlenen yerlerinde Al_2O_3 değerinin %30–40 seviyelerine ulaştığı, buna paralel olarak da SO_3 içeriğinin ise %3'e kadar artış gösterdiği belirlenmiştir (Elmacı, 1989).

Balıkesir'in Sındırgı ilçesi Türkiye'de bilinen en büyük hidrotermal kökenli kaolin yataklarının bulunduğu bölgedir. Bu bölge aynı zamanda alunitli kaolinleri içerdiği için de önemlidir. Burada yer alan kaolin (+/- alunit) oluşumları riyolit-riyodasit tüflerinin hidrotermal alterasyona uğramaları sonucu meydana gelmişlerdir. Bu tüfler alkali feldispat, kuvars, biyotit ve muskovit minerallerinden ve pumis parçalarından oluşmaktadır. Seramik sanayinde kullanılan kaolinlerde alunit içeriği istenmeyen bir içeriktir.

Sındırgı kaolinlerinin yüksek sıcaklıklarda pişirilmelerinde meydana gelen gaz çıkışı ve alkali sülfat buharlaşması sebebiyle sinterleşme tam olarak gerçekleşmemekte ve seramiklerde gözenekli yapılar, çatlaklı yapılar ve kırılmalar oluşmaktadır.

Bu bölgede bulunan alunitli kaolinlerdeki kükürt ve demir içerikleri hammadde kalitesini bozan en önemli safsızlıklardır. Tane boyut dağılımı ve tane boyut aralığına göre bakıldığında demir ve kükürt içerikleri dikkate alındığında demirin iri, kükürdün ise ince

tane boyutlarında biriktiği bu sebeple de alünit tanelerinin kaolinit ile birlikte ince tane boyutlarında bulunduğu tespit edilmiştir (Demirtaş, 2011).

1.7.3. Kaolinlerin Zenginleştirme Yöntemleri

Kaolin zenginleştirmedeki amaç, kaolinin kullanılacağı alana göre istenmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak, istenen tane boyutunda ve beyazlıkta cevher elde etmektir. Kaolin zenginleştirme işlemleri kaolinin kullanılacağı alana bağlı olarak uzaklaştırılması istenen içeriğe veya ön hazırlığın gerekliliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kaolinlerin kalitesi; beyazlığına, opaklığına, saflığına, viskozitesine, optik yansıtıcılığına, şekline, kimyasal olarak aktif olmamasına, kristal boyutuna, düşük alkali ve demir içeriğine bağlıdır (Çiftlik, 2010). Bu anlamda kaolin zenginleştirme işlemleri; yıkama-dağıtma, seçimli çöktürme, manyetik ayırma, çözündürme, flotasyon, flokülasyon ve biyo-çözündürme gibi fiziksel, kimyasal ve fiziko/termo-kimyasal yöntemler kullanılarak yapılmaktadır.

1.7.3.1. Fiziksel Yöntemler

Kaolinin, kırma ve dağıtma işlemleri sırasında beraber bulunduğu minerallere oranla daha küçük boyutlara ufalanıyor olması bu yöntemlerin tercih edilmesinin temel sebebidir. Dağıtma ve farklı kırılma özelliği olan mineraller, su ortamında birbirlerinden farklı çökme özellikleri sayesinde daha kolay ayrılabilirler.

Karıştırma tankları, döner bıçaklı yıkayıcılar ve karıştırıcılar gibi ekipmanlar ile dağıtma işlemleri yapıldıktan sonra iri boyutlu kuvars, feldispat, mika gibi minerallerin kaolinden ayrılması elekler ve sınıflandırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla son yıllarda hidrosiklonlar daha fazla tercih edilmektedirler. Hidrosiklonlar santrifüj kuvvetlerinden faydalanarak ince (hafif) tanelerin üst akımdan iri (ağır) tanelerin ise alt akımdan alınması prensibine göre çalışan cihazlar olup mineraller arasındaki bu farklardan yararlanarak ayırma yapmaktadır. Bu şekilde kaolin, istenmeyen safsızlıklardan ayrılmış olmaktadır.

Kaolin, birlikte bulunduğu diğer minerallerden daha ince boyutlu olduğu için zenginleştirme işleminde genellikle tane boyut farkına dayanan zenginleştirme metodu

kullanır. Ufalama-dağıtma-sınıflandırma yöntemi, kaolin serbestleşmesi ya da kaolinin suda dağılması koşullarının sağlanabildiği durumlarda kaolinin iri boyuttaki diğer minerallerden ayrılabilmesi için kullanılabilmektedir (Çiftlik, 2010).

Safsızlık olarak kaolinlerle birlikte sıklıkla bulunabilen demir mineralleri matriks tip manyetik ayırıcılar uzaklaştırılmaktadır. Bu ayırıcılarla kaolinde bulunan paramanyetik özellikli demir bileşenleri uzaklaştırılabilmekte ve çok ince tane boyutlarında ayırım yapılabilmektedir (Iannicelli, 1976, Lofthouse, 1981, Raghavan, vd., 1997, Newns ve Pascoe, 2002).

1.7.3.2. Kimyasal Yöntemler

Cevherlerden ayrılması istenilen değerli minerallerin çözündürülerek ayrılması sıkça kullanılan yöntemlerdendir. Boyut küçültme ve ısıtma işlemi gibi ön işlemler çözündürme işleminin verimini etkileyen parametrelerdendir. Boyut küçültme işlemleri ile katı içinde kapanımlar halinde bulunabilen çözünebilen parçacıkların serbestleştirilerek çözündürme işlemlerinin hızlanması ve daha verimli olması sağlanmaktadır.

Çözündürme işlemi; kesikli, yarıkesikli, sürekli şartlar altında yapılabilir. Çözündürme işlemini etkileyen faktörler; tane boyutu, çözücü cinsi, çözücü derişimi, çözündürme süresi, sıcaklık, karıştırma hızı, pulp yoğunluğu ve vizkositesi gibi faktörlerdir. Çözücü olarak; asidik, alkali, bakteriyel çözücüler veya su kullanılmaktadır (Yılmaz, 2008). Kaolinlerden demir ve sülfat içeriklerinin uzaklaştırılması için asit ve alkali ortamlarda çözündürme uygulamaları tercih edilebilmektedir. Demir içeriklerinin uzaklaştırılması için organik asitler yaygın şekilde tercih edilmektedir (Bonney, 1994; Veglio vd., 1998).

Ayrıca alunitli kaolinlerin yapısında bulunan sülfatlar; direkt kalsinasyon ardından yapılan sıcak suda çözündürme işlemi ile veya tuz karışımları ile kalsinasyon sonucu, potasyum sülfat ve sodyum sülfat haline dönüştürüldükten sonra yapılan sıcak suda çözündürme işlemi ile uzaklaştırılabilmektedir.

Jozefaciuk ve Bowanko (2002) yaptıkları bir çalışmada farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanarak Al, Si gibi kaolin bünyesinde bulunan bazı elementlerin çözünme miktarlarını incelemişlerdir. Çalışma sonucu NaOH'in Al ve Si'in çözünmesi üzerinde etkili olduğunu ancak karşılaştırıldığında NaOH'in Si'ü daha fazla çözdüğüne göstermiştir. Bauer ve Berger (1998), bir çalışmalarında farklı KOH konsantrasyonlarında 35°C ve

80°C sıcaklıklarda kaolinitin çözünme hızını incelemişlerdir. Deney sonucunda silikanın zamana bağlı olarak lineer ve alüminyumun ise logaritmik olarak çözündüğünü belirlemiş ve bu durumun oktahedral tabakanın çözünmesinden kaynaklandığı şeklinde açıklamışlardır. Hashimoto ve Jackson (1958) bir çalışmalarında 0,5N NaOH kullanarak kaolinitten serbest alumina ve silikanın sadece 2,5 dk kaynatma ile çözündüğünü tespit etmişlerdir.

1.7.3.3. Fiziko-Kimyasal Yöntemler

En yaygın kullanılan fiziko-kimyasal zenginleştirme yöntemi olan flotasyon yöntemleri ile kaolinden kuvars, demir bileşikleri ve titan minerallerinin uzaklaştırılması sağlanabilmektedir. Köpük flotasyonu ve taşıyıcı mineral flotasyonu ise en fazla tercih edilen flotasyon yöntemleridir. İnce boyuttaki kaolinlerden kuvarsın uzaklaştırılmasında flotasyon yöntemi kullanılabilmektedir. Ayrıca demir oksit ve titan minerallerinin flotasyon ile kaolinden uzaklaştırılmasında safsızlıkları oluşturan mineraller anyonik toplayıcılarla yüzdürülürken, kaolinin Na_2SiO_3 ile bastırılması en uygun yöntemdir. Yöntemdeki en önemli sorun ise kaolinin ters işaretli diğer mineral yüzeylerini kaplaması olmaktadır. Taşıyıcı mineral flotasyonunda oleik asit kullanılarak çok ince titan mineralleri kaolinlerden ayrılır.

Kaolinden demir uzaklaştırılmasında çok verimli olmasa da kullanılan bir yöntemdir.

Kaolinden demir ve kuvars minerallerinin uzaklaştırılması için seçimli flokülasyon ile zenginleştirme de kullanılan yöntemler arasındadır. Bu yöntemin flotasyondan farkı, sisteme ilave edilen organik flokülantın belirli bir mineralle etkileşime girmesi ile o minerali floklar halinde bir araya getirmesi ve çökmelerini sağlamasıdır. Geride kalan mineraller ise süspansiyon içinde serbest olarak kalırlar. Bu yöntem sayesinde süspansiyon içinden ayrılmak istenen mineral belirli koşullarda floküle edildikten sonra tikinerler veya flotasyon makineleri kullanılarak sistemden uzaklaştırılmış olunur (Attia, 1982; Ustaer ve Gürgey, 1975, Luz ve Middea, 2004).

1.8. Alunitli Kaolinin Zenginleştirilmesi ile ilgili Yapılmış Çalışmalar

Alunitli kaolinlerden alüminin uzaklaştırılmasıyla ilgili literatürdeki araştırmalar incelendiğinde 4 ana başlıkta toplayabiliriz. Bunlar fiziksel, fiziko-kimyasal, kimyasal ve termo-kimyasal yöntemlerdir.

Bazı araştırmacılar yıkama-dağıtma, manyetik ayırma ve hidrosiklon ile zenginleştirme gibi fiziksel yöntemler kullanarak aluniti kaolinden ayırmaya çalışmış ancak bu yöntemlerle başarılı olamamışlardır (Sayın, 1995; Yapa, 1993; Day, 1996; Day ve Toroğlu, 1997; İpekoğlu ve Kurşun, 1999; Erkan, 2002). Diğer taraftan bu yöntemler kullanılarak bünyedeki iri boyutlu kuvars ve manyetik özelliği olan demir uzaklaştırılabilir. İpekoğlu ve Kurşun (1999), Çanakkale Tepeköy Dumanlı kaolinlerini önce mekanik olarak dağıtmış daha sonra ise hidrosiklon ile zenginleştirmeye çalışmıştır. Bu sayede %60,72 olan SiO_2 içeriği %47,6'ya düşürülmüştür.

Diğer bir yöntem olan fiziko-kimyasal özelliklere dayalı zenginleştirme yönteminde ise flotasyon, flokülasyon ya da her iki yöntem de kullanılmaktadır. Koca ve Koca (2000), taşıyıcı mineral (kalsit) kullanarak kaolin cevherinden aluniti flotasyonla uzaklaştırmaya çalışmışlardır. %8,03 SO_3 içerikli kaolin cevherinden %57,95 kaolin verimiyle %1,03 SO_3 içerikli kaolin konsantresi elde etmişlerdir. Ustuer ve Gürgey (1975) ise araştırmalarında selektif flokülasyon ile yapay olarak oluşturulmuş alunit ve kaolin minerallerinden aluniti uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Sonuç olarak %21,68 SO_3 içerikli alunitli killerden 1. selektif flokülasyon sonrası %5,13 SO_3 içerikli, 2. selektif flokülasyon sonrası %1,01 SO_3 içerikli, 3. selektif flokülasyon sonrası %0,19 SO_3 içerikli konsantreler elde etmişlerdir. Yapa (1993) ise Balıkesir-Bağkiran, Çanakkale-Sarıbeyli ve Bursa-Mustafakemalpaşa alunitli kaolinlerini sodium oleat kullanarak flotasyon yöntemiyle kazanmaya çalışmış ve sırasıyla %73,7, %66 ve %28,6 kaolin verimleriyle %0,22, %0,36 ve %1,99 SO_3 içerikli konsantreler elde etmiştir. Bunların dışında bazı araştırmacılar ise flotasyon ve selektif flokülasyonu birlikte kullanarak alunitli kaolinlerden aluniti uzaklaştırmaya çalışmışlardır (Koca ve Özdağ, 1994; Abdel-Khalek vd., 1996; Gebhardt, vd., 1998; Tatar, 2012).

1.8.1. Asidik Çözündürme ile Zenginleştirme

Veglio ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda H_2SO_4 , çeşitli organik asitler kullanarak kaolin cevherlerinden demir içeriğini uzaklaştırmayı amaçlamışlardır (Veglio vd., 1993; Veglio vd., 1996; Veglio 1997; Veglio vd., 1998). Çalışmalarında deneysel parametrelerin de etkisini incelemişler ve %98'e varan demir uzaklaştırma verimleri elde etmişlerdir. Kaolin cevherinden demir içeriğinin uzaklaştırılması ile ilgili olarak birçok araştırmacı da H_2SO_4 ve organik asitlerin etkilerini incelemişlerdir (Ambikadevi ve Lalithambika, 2000; Saikia vd., 2003; Calderon vd., 2005; Lee vd., 2006). Arslan ve Bayat (2009) yaptıkları bir çalışmada kaolinden demirin uzaklaştırılmasında oksalik asit kullanmış aynı zamanda katı-sıvı oranı, sıcaklık ve asit derişimi parametrelerinin de demir çözünürlüğüne etkisini incelemişlerdir. Deneyler sonucunda, sıcaklık ve katı-sıvı oranının etkin parametreler olduğu belirlemişlerdir. Belirlenen optimum şartlarda yapılan kimyasal çözündürme deneylerinde ise Fe_2O_3 giderim verimini %94,89 olarak tespit etmişlerdir. Çiftlik (2010) yaptığı bir çalışmada tek aşamalı oksalik asit ve iki aşamalı sülfürik asit+oksalik asit çözündürme yöntemlerini kullanarak kaolinden demir uzaklaştırmayı hedeflemiştir. Çalışma sonucunda tek aşamalı çözündürme sonucunda Fe_2O_3 giderimi %35,51 ve iki aşamalı çözündürme sonucunda ise Fe_2O_3 giderimi %36,95 olarak tespit edilmiştir.

Asitler kullanılarak yapılan çözündürme işlemleri genellikle kaolin cevherinde bulunan demir içeriğinin uzaklaştırılması için kullanılmış olsa da alunitten alüminyum elde etmek için de asitler kullanılarak yapılan çalışmalar mevcuttur (Nazarov vd., 2001; Özdemir ve Çetişli, 2005a). Özdemir ve Çetişli (2005a), yaptıkları çalışmada 0,25-3M konsantrasyonlarında H_2SO_4 ve 0,5-0,6M konsantrasyonlarında HCl gibi asitleri farklı sürelerde ve sıcaklıklarda kalsine edilmiş alunit cevherinde kullanarak alunit cevherinden Al elde etmeyi amaçlamışlardır. Buna göre H_2SO_4 için %85 ve HCl için %83 olan en yüksek Al çözündürme verimi değerlerine 95°C çözündürme sıcaklığında, H_2SO_4 için 1.5M veya HCl için 3M asit konsantrasyonlarında, 76 µm ortalama tane boyutunda 60 dk 650 °C kalsinasyon sıcaklığında ulaşmışlardır. Asitler alunitten alüminyum elde etmek için kullanıldıkları gibi kaolin cevherinden de alüminyum elde etmek için kullanılmaktadırlar (Al-Zahrani ve Abdul-Majid, 2009; Carroll ve Starkey, 1971).

1.8.2. Alkali Çözündürme ile Zenginleştirme

Ekmekçi ve diğ. (2001), yaptıkları çalışmada Na_2CO_3 kullanarak alunitli kaolin yapısındaki sülfatı uzaklaştırmayı amaçlamışlardır. pH 12-13 değerlerinde 60-65°C sıcaklıklarda yaptıkları çözündürme çalışmalarında %1,53 SO_4^{2-} içeriğini ancak %0,75'e düşürebilmişlerdir. Luo ve arkadaşlarının (2017a) yaptıkları bir çalışmada kaolinit, alunit, dikit ve kuvars içeren bir flotasyon prosesi atıklarından KOH kullanarak alunitin çözündürülmesini amaçlamışlardır. Çalışma sonucunda 90°C'de 30 dakika süre ile 13,5M KOH konsantrasyonunda yapılan çözündürmede flotasyon prosesi atıklarındaki alunitin tamamı diğer minerallere zarar vermeden uzaklaştırılabilmektedir. Yine Luo ve arkadaşlarının (2017b) başka bir çalışmalarında ortalama tane boyutu 37,25 mikron (μm) olan alunit atıklarından KOH kullanılarak potasyum ve alüminyum eldesi hedeflenmiştir. Yüzey tepki yöntemi kullanarak yaptıkları optimizasyon çalışmaları sonucunda kütlece %3,3 çözücü-katı oranında, 81,3°C sıcaklıkta, 41,6 dakikada ve ağırlıkça %53,9 KOH konsantrasyonunda potasyumun %99,5, alüminyumun %84 ve silisyumun ise %5,6 oranında çözündürülebildiğini bu esnada diğer mineraller olan kaolinitin ve kuvarsın yapıda kalmaya devam ettiğini belirtmişlerdir (Luo vd., 2017b).

1.8.3. Termo-Kimyasal Zenginleştirme

Alunitli kaolinlerin zenginleştirilmesinde sıklıkla kullanılan bir diğer yöntemde termo-kimyasal yöntemlerdir. Bu yöntemlerde alunitli kaolinler önce ısıtılıp işlemde geçirilmekte ve daha sonra ise çözündürme ile sülfat uzaklaştırılmaktadır. Girgin ve diğ. (1993), yüksek oranda SO_3 içeren alunitli kaolinlerin SO_3 içeriğinin düşürülmesi amacıyla alunitli kaolinleri Na_2CO_3 ve NaCl ile ısıtılıp işleme sokmuşlar ve sonrasında su ile çözündürme yapmışlardır. 600 °C sıcaklıkla kavurma sonrasında suyla yaptıkları çözündürme ile %7,15 SO_3 içerikli kaolin cevherinden %0,48 SO_3 içerikli konsantre elde etmişlerdir. Ülkemizde Balıkesir-Mustafa Kemal Paşa %12,73 SO_3 içerikli alunitli kaolinleri üzerinde yapılan bir araştırma sonucunda bu cevherin 900 °C'de kalsinasyonu ile elde edilen %2,14 SO_3 içerikli kalsine ürünün seramik endüstrisinde kullanılabileceği iddia edilmiştir (Sümer, 1991). Ekmekçi ve diğ. (2001), %1,14 SO_3 içerikli İvrindi alunitli kaolinleri önce demir içeriğini azaltmak için hidrosiklonla zenginleştirmişler ve SO_3 içeriği

%1,53 olan ürün elde etmişler, daha sonra ise yaptıkları flotasyon deneyi sonrası %1,06 SO₃ içerikli, 60-65°C sıcaklıkta sülfürik asit (H₂SO₄) ile çözündürme sonrası %1,04 SO₃ içerikli, 60-65°C sıcaklıkta sodyum karbonat (Na₂CO₃) ile çözündürme sonrası %0,75 SO₃ içerikli, 1000°C’de kavurma sonrası ise %0,48 SO₃ içerikli konsantre elde etmişlerdir. Can ve İnel (1988), alunitli kaolinlerdeki sülfür içeriğini termo-kimyasal yöntemlerle uzaklaştırmaya çalışmıştır. Deneylerinde 900°C ve üzeri sıcaklıklarda kalsinasyonlar yapmıştır. Genç (1994) yaptığı bir çalışmada, alunitli kaolinlerin seramik ve refrakter endüstrisinde hammadde olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Bunun için alunitli kaolin+tuz karışımlarını 500-900°C sıcaklık aralıklarında ısıtma işlemi tabii tutmuş, ısıtma işlemi sonucunda bozundurulmuş ürünleri sıcak suda çözündürerek, yapıdaki bütün sülfatı, potasyum sülfat ve sodyum sülfat halinde çözeltiye almaya çalışmıştır. Böylece %1-1,5 SO₃ içerikli kalsinasyon ürünü elde etmişlerdir. Alpar ve diğ. (1973) alunit içeren killerin 800°C’de kalsinasyonu sonucu kalsine üründe seramik test çalışmaları yapmışlardır. Alunitin 500-600°C’lerdeki ısıtma işlemleri sonucunda kimyasal olarak H₂SO₄, K₂SO₄ ve (NH₄)₂SO₄ elde edilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada ise Koca, (1990) düşük miktarda (%2-10) SO₃ içerikli refrakter özellikteki alunitli kaolinlerin doğrudan sinterleştirilerek kullanılabilirliğini araştırmıştır (Koca, 1990).

Hoşgün ve arkadaşlarının (1997), kaolinin asidik ve alkali koşullarda çözünme kinetiğini inceledikleri bir çalışmada 750°C’de kalsine edildikten sonra 10M HCl ile 5 saat süre muamele edilen kaolinden Al₂O₃’ün %94’ünün çözündürüldüğünü tespit etmişlerdir.

1.8.4. Balıkesir-Sındırgı Bölgesi Alunitli Kaolin ile İlgili Çalışmalar

Alpar ve arkadaşlarının (1973) bir araştırma projesi kapsamında İvrindi kaolinlerinden sülfat uzaklaştırmak için suda çözme, Na₂SiO₃, Na₃PO₄, Na₂CO₃, ve H₂SO₄ kullanmışlar, netice olarak suyun sülfat uzaklaştırmada kullanılamayacağını, Na₂SiO₃’ün %5 konsantrasyonda 80°C de %57,5 SO₃, Na₃PO₄’ün %5 konsantrasyonda %56,9 SO₃ ve Na₂CO₃’ün %5 konsantrasyonda ise %63,2 SO₃’ün uzaklaştırılmasını sağladığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca H₂SO₄ kullanarak yaptıkları denemelerde %56,1 SO₃ uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Ayrıca 800°C’de kavurma denemeleri de yapmışlar ve bu işlem sonucunda da SO₃ içeriğinin %0,26 değerlerine düştüğünü ancak bu esnada kaolinin yapısının bozulduğunu tespit etmişlerdir (Alpar vd., 1973).

Özdemir (1995), çalışmasında alunitli kaolin cevherini KOH ve KCl kullanarak 700°C sıcaklıkta termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen ürünleri 75°C sıcaklıkta suda çözmeleri sonucu sülfatı %95 oranında uzaklaştırarak sülfat içeriğini %1'in altına düşürmüşlerdir. Benzer bir çalışma da Çetişli ve diğ. (1993) tarafından yapılmıştır.

Yılmaz (2008), çalışmasında %9,45 SO₃ içerikli alunitli kaolinleri kullanarak 600-1000°C sıcaklıklarda NaCl ve KCl tuzlarını kullanarak ısıtma işlemleri uygulamıştır. Sonuç olarak 1000 °C sıcaklıkta termal bozundurma sonucu %0,28 SO₃ içeriği sahip kaolin elde etmiştir. Ancak ısıtma işlemi uygulanan yöntemlerin tamamında döküm özelliklerini olumsuz etkileyen meta-kaolinit fazı oluşmuştur. Bu yüzden bu yöntemlerin kullanılmaları seramik endüstrisi için olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Özdemir ve Çetişli (2005b) bir çalışmada KCl ve KOH ile kaolini kuru olarak karıştırdıktan sonra kalsine edip saf su ile kaolinden sülfat uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. En iyi sülfat uzaklaştırma değerlerini alunitli kaolin cevherini %17,8 oranında KCl ile kaolini kuru olarak karıştırıp 700°C'de kalsine ettikten sonra %97'lik uzaklaştırma verimi ile elde etmişlerdir. Alunitli kaolin cevherindeki %12,97'lik sülfat içeriğini %1'e düşürmüşlerdir.

Tatar (2012), alunitli kaolinlerden farklı zenginleştirme yöntemleri kullanarak ürünler elde etmeye çalıştıkları bir çalışmada mekanik dağıtma-eleme ve kademeli öğütme-eleme yöntemiyle renk veren oksitleri başarılı bir şekilde uzaklaştırabilmişken SO₃ içeriğini %4,05'ten %3,44'e kadar düşürebilmişlerdir. Ön zenginleştirme aşaması olarak kullandıkları bu aşamadan sonra yapılan flotasyon çalışmaları sonucunda ise %18,39 kazanma verimi ile %1,35 SO₃ içeriğine sahip bir konsantreyi kütleye %50,67 oranında elde edebilmişlerdir.

1.9. Gerekçe ve Amaç

Doğal kaolinler, oluşum koşullarına bağlı olarak bazı metal katyonları (K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}) ve karbonat, fosfat ve sülfat gibi anyonları safsızlıklar olarak bünyesinde bulundurabilmektedir. Ülkemiz kaolinleri genel olarak düşük Fe_2O_3 içeriği sayesinde pişme sonrası yüksek kalitede beyaz renk vermektedir. Ne yazık ki kaolin yataklarımız genellikle yüksek SO_3 içermektedir. Ancak alunitin bilinen yöntemlerle bünyeden uzaklaştırılamaması nedeniyle dünya pazarlarında sadece beyaz çimento sektöründe kullanılabilmektedir.

Kaolin, seramik endüstrisinin ana hammaddelerindendir. Ancak kaolin içerisindeki alunit, pişirilme esnasında SO_3 gazı çıkışına sebep olacağından dolayı pişen üründe gözenek oluşması ve çatlamalar gibi ürünün kalitesi üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bu nedenle alunit minerali kaynaklı olarak bulunan sülfat bileşiklerin uzaklaştırılması ve bu alunit içeren kaolin yataklarının kullanılması ülke ekonomisi açısından önemlidir. Kağıt endüstrisinde kullanılacak kaolinlerin eser miktarda kuvars ve alkali mineraller içermesi gerekirken seramik endüstrisinde kullanılacak kaolinlerin %0,5'in altında SO_3 ($<0,6 SO_4^{-2}$) içeriğine sahip olması gerekmektedir.

Ülkemizde bulunan birçok kaolin yatağının bu özellikleri sağlayamamasından kaynaklı olarak kağıt ve seramik endüstrisi kaolin ihtiyacını ABD, Brezilya, Bulgaristan, Ukrayna gibi çeşitli ülkelerden 120-300 \$/ton arasında değişen fiyatlarla ithal ederek sağlamaktadır. Dolayısıyla Türkiye'de üretilerek satışa sunulan kaolinlerin her bir kullanım alanına göre belirlenen standartlara getirilmesi teknolojik bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu nedenle bu tez çalışmasında; çalışmaya konu olan alunitli kaolin cevheri yapısında bulunan SO_4^{-2} 'ün, uzaklaştırılarak özellikle seramik sektörlerinde kullanılmaya uygun bir hammadde haline getirilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede ülke içinde bir katma değer kazandırılarak bu sektörlerde dışarıya olan bağımlılığın önüne geçilmesinin sağlanması hedeflenmektedir.

1.10. Deney Tasarımı Yaklaşımı

Çalışan bir sistemi veya prosesi gözlemlemek o sistem veya prosesi ve nasıl çalıştıklarını öğrenmenin ve anlamının çok önemli yollarından bir tanesidir. Ancak bir proseste girdi parametreleri değiştirildiğinde ne olduğunu anlamak için gözlem yapmak

yetmemekle birlikte parametrelerin değiştirilmesi gerekmektedir. Bu, bir sistemdeki sebep-sonuç ilişkisinin gerçekten anlaşılması için girdi parametrelerinin değiştirilip çıktı üzerinde etkisini gözlemlemek gerektiği anlamına gelmektedir. Bu süreç sistem üzerinde deney yapmak olarak adlandırılmaktadır. Daha net ifade edilecek olunursa deney, bir sistem veya prosese ait girdi parametrelerinde yapılan anlamlı değişikliklerin çıktılar üzerindeki etkilerini ve nedenlerini belirlemek ve anlayabilmek için yapılan sınamalardır (zkurt, 1999; Montgomery, 2013).

Deney yapmak bilimsel yöntemlerin çok önemli bir parçasıdır. Bilimsel prensiplerin çok iyi anlaşıldığı ve bu iyi anlaşılmış prensiplerin uygulanarak matematiksel modelleri içeren faydalı sonuçların üretildiği durumlar da söz konusudur. Bu durumlarda kullanılan ve fiziksel mekanizmayı takip eden bu modeller mekanistik modeller olarak isimlendirilirler. Ancak bilim ve mühendislik alanında birçok problem sistemin çalışırken gözlemlenmesine ve neden ve nasıl çalıştığını açıklamak için deney yapılmasına ihtiyaç duymaktadır. İyi tasarlanmış deneyler ampirik modeller olarak adlandırılan bir sistem performansı modelini beraberlerinde getirirler (Montgomery, 2013).

İyi tasarlanmış bir deney; deneyin sonuçlarının elde edilmesindeki verilerin toplanma şekline bağlı olmasından kaynaklı olarak önemlidir (Montgomery, 2013). Deneyin planlanması aşamasının deneyin sonuçlarına etkisinden dolayı planlamanın hatasız yapılması da çok önemlidir. Bu aşamada yapılan hatalar deneyin sonuçlarının değerlendirilmesi aşamasında giderilemezler. Deney tasarımı matematiksel ve istatistiksel prensiplere bağlı olduğundan deney sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılacak yöntemlerin seçimini de etkilemektedir. Deney tasarımı yöntemleri sadece istatistiksel yaklaşımlar olmayıp tüm alanlarda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarında kullanılabilir, kalite arttırma, maliyet ve harcanan zamanı azaltma ve elde edilen sonuçların yüksek güvenirliğe sahip olmasını sağlayan yöntemlerdir (Savaşkan, 2003).

1.11. Deney Tasarım Yöntemleri

Deney tasarımı her bilimsel disiplin gibi kendi terminolojisine, metodolojisine ve araştırma alanına sahiptir. Bu alanın adından da anlaşılabileceği gibi deney tasarımı, deneysel yöntemlerle ilgilenmektedir. Araştırma, geliştirme ve sistem optimizasyonlarında çok fazla sayıda deney yapılmaktadır. Özellikle son zamanlarda bilimsel problemlerin karmaşıklığından dolayı deney yapmak bilimin merkezinde yer almaktadır. Bu sebepten

deney yapmanın verimliliği önemli olmaktadır. Bir araştırmanın verimini arttırmak için klasik deneysel yöntemlere yeni bir bakış açısı getirilmesi gereklilik olmuştur. İstatistiksel matematik yöntemleri ya da deneysel tasarım yöntemleri bu anlamda yeni perspektifler oluşturmuşlardır. Deneysel tasarım yöntemleri sebep-sonuç ilişkilerini belirlemek için planlanmış yaklaşımlardır. Bu doğrultuda; toplamda yapılacak denemelerin sayısının azaltılması ya da asgariye indirilmesi, deneye konu olan anlamlı tüm parametrelerin eş zamanlı değiştirilmesi ve her bir deney sonucunda güvenilir sonuçların elde edilmesini sağlayacak doğru bir stratejinin seçilmesi zorunlu olmaktadır (Lazic, 2005). Bu yaklaşımları klasik ve modern (istatistiksel) yöntemler olarak ikiye ayırmak mümkündür. Bunlardan klasik yöntemler “Bir Deneyde Bir Faktör Deney Tasarımı” ve “Tam veya Kısmi Faktöriyel Deney Tasarımı” olarak ayrılabilirken modern yöntemler “Taguchi Deney Tasarımı” ve “Tepki Yüzey Yöntemleri ve Tasarımları” olarak ayrılabilirler.

1.11.1. Klasik Deney Tasarımı

Klasik deney tasarımları içinde en basit ve en yaygın kullanılan yöntem her deneyde bir faktörün değiştirildiği ve diğer faktörlerin sabit tutulduğu “Bir Deneyde Bir Faktör” deney tasarımı yöntemidir. Bu yöntemde değişkenlerden bir tanesine ait seviyeler her deneyde değiştirilirken diğer değişkenler sabit tutularak seviyeleri değiştirilen parametrenin sistemin çıktısı üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılır. Örneğin iki parametrenin ve her bir parametrenin de üç seviyesinin olduğu bir tasarımda ikinci parametre sabit bir değer alınarak birinci parametrenin her seviyesi için bir deney yapılır. Burada elde edilen en iyi değer sabit tutularak ikinci parametrenin her seviyesi için bir deney yapılır. Bu deneyler sonucunda tasarıma ait bir en iyi değer elde edilir. Bu deney tasarımından sağlıklı sonuçlar elde edebilmek için gereken şart parametrelerin sistem çıktısı üzerinde olan etkilerinde birbirlerine bağlı olmamalıdır. Yani parametreler arasında bir etkileşim olmamalıdır. Çünkü bu deney tasarımı parametreler arasındaki etkileşimin izlenmesine olanak tanımadığı için parametreler arasındaki bir etkileşimin olması durumunda elde edilmek istenen en iyi noktaya ulaşamaz (Savaşkan, 2003).

1.11.2. Tam ve Kısmi Faktöriyel Deney Tasarımı

Tam faktöriyel deney tasarımı, deneye konu olan parametrelerin tüm seviyelerinde deney yapılmasını önerdiği için parametre ve seviyelere göre hesaplanan tüm kombinasyonlarda sonuç elde edilmesine ve bunların birbirleri ile karşılaştırılabilmesine olanak sağlayan bir tasarımıdır. Bu tasarım az sayıda parametre ve seviyenin olduğu çalışmalarda daha kullanılabilir. Çünkü parametre ve seviye artışı ile birlikte yapılması gereken deney sayısı yüksek miktarda artış gösterir. Tam faktöriyel deney tasarımında deney sayısı, parametre sayısının (n) seviye sayısı (l) kuvveti şeklinde hesaplandığı (l^n) için seviye ve parametre sayısındaki artış üstel olarak deney sayısının artışına sebep olmaktadır. Örneğin 2 seviyeli ve 4 parametrelili bir deney tasarımında yapılması gereken deney sayısı $2^4=16$ olurken her parametre için 3 seviyenin incelenmek istendiği bir tasarımda $3^4=81$ adet deney yapılması gerekmektedir. Bu kadar deneyin yapılması ve incelenmesi parametrelerin etkilerinin sadece doğrusal olarak hesaplanabilecek olmasından kaynaklı olarak verimli olmayacaktır. Bu tasarım yerine tüm kombinasyonlar içerisinde bir kısmının seçildiği ve böylece mümkün olan kombinasyonları önemli oranda azaltarak değerlendirilmesine olanak sağlayan kısmi faktöriyel deney tasarımı özellikle zamandan ve iş gücünden tasarruf sağlanmasını sağlayacak bir yöntem olmaktadır. Kısmi faktöriyel deney tasarımları 1/2, 1/4, 1/8 ve 1/16 şeklinde yapılabilmektedir. Ancak avantajlarının olması yanında deney sayısında yapılan azaltma bazı ana etkilerin ve/veya parametreler arasındaki etkileşimlerin karışmasına ve etkilerin birbirlerinden ayrı olarak değerlendirilememesi gibi olumsuzluklara da sebep olabilmektedir. Zaman, malzeme ve iş gücü tüketiminde elde edilen önemli miktardaki azalmalar parametreler arasındaki etkileşimlerin ayrıştırılmasından fedakârlık edilmesine sebep olmaktadır. Kısmi faktöriyel deney tasarımında deney sayısı azaltılırken dikkate alınmayacak deneyler özellikle en üst seviyedeki etkileşimler olacak şekilde seçilerek deney tasarımının dengeli kalması sağlanır. Kısmi faktöriyel deney tasarımında 1/16'lık tasarımlar genellikle çok parametrenin bulunduğu ve hangi parametrenin sistem üzerinde daha çok etkisinin olduğunun belirlenmesini sağlayan ön çalışmalar aşamasında kullanılırlar (Savaşkan, 2003).

1.11.3. İstatistiksel Deney Tasarımı

Deney sonuçlarının varyans analizi ve regresyon analizi gibi metotlarla incelendiği deney tasarımları istatistiksel deney tasarımları olarak isimlendirilir. Bu tasarımlar varyans analizinin kullanıldığı Taguchi deney tasarımı ve regresyon analizinin kullanıldığı Tepki Yüzeyi deney tasarımları olarak ayrılabilir (Savaşkan, 2003).

İstatistiksel deney tasarımının amacı en fazla ilgili bilginin en az zamanda ve kaynakla toplanmasıdır. Deney tasarımının mümkün olduğu kadar basit ve çözülmeye çalışılan problemin gereksinimlerine uygun olması gerektiği de unutulmamalıdır. Bu sebeple deney tasarımı araştırmaya geleneksel (klasik) yöntemlerden başka yeni bir yaklaşım getirmelidir (Lazic, 2005).

1.11.3.1. Taguchi Deney Tasarımı

İstatistiksel deney tasarımı yöntemleri denilince Taguchi deney tasarımı yöntemi ilk akla gelen yöntem olmaktadır. Taguchi, kendi ismi ile anılan bu istatistiksel yaklaşımı tasarım aşamasının üretim sistemleri optimizasyonlarındaki önemini farkına vardıktan sonra S. Konishi ile birlikte geliştirmiştir. Taguchi'nin getirdiği yaklaşım deney tasarımı olmasının ötesinde kaliteyi ekonomik olarak arttırmayı sağlayacak güçlü, basit, verimli ve sistematik bir yaklaşım olmasıdır. Taguchi tasarımında maliyetleri arttırmadan yüksek kalite elde edebilmek için parametre tasarımı kilit rol oynamaktadır. Taguchi yönteminde parametre tasarımı; deneme hedefinin belirlenmesi, kalite özelliklerinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi, kalite özelliklerini etkileyecek parametrelerin ve seviyelerinin belirlenmesi, uygun dikey sıraların seçilmesi ve parametrelerin seviyelerinde dikey sıralara atanması, denemeler sonucunda belirlenmiş deneylerin dikey sıralarda uygulanması, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak hangi parametrelerin istatistiksel olarak anlamlı olduğunun tespiti için deney verilerinin analiz edilmesi ve optimum parametrelerin ve seviyelerin tespiti ve optimum tasarım parametrelerinin doğrulanması için teyit deneylerinin yapılması aşamalarında yapılmaktadır (Shirsat vd., 2014; Mittal, 2015).

Taguchi, güçlü parametre tasarımı kavramını kullanarak önemli endüstriyel problemlere yaklaşımını anlatmıştır. Güçlü parametre tasarımı yöntemi bir sistemdeki kontrol edilebilir parametrelerin seviyelerinin uygun şekilde seçimi prensibine dayanmaktadır. Seviyelerin seçimi prensibi, sistemin çıktısı için önceden seçilen hedef

etrafındaki fazla sayıdaki değişkene odaklanmaktadır. Bu kontrol edilebilen parametrelere kontrol parametreleri adı verilmektedir. Hedef etrafındaki değişkenlerin sayısındaki fazlalığın mevcut olan ve gürültü parametreleri veya gürültü değişkenleri olarak adlandırılan ikinci bir parametre setinden kaynaklandığı varsayılmaktadır (Myers vd., 2016). Güçlü parametre tasarımının amacı gürültü parametreleri sebebiyle meydana gelen değişimden etkilenmeyen bir sistem tasarlamaktır. Bu da uygun şekilde seçilmiş kontrol edilebilen parametrelerle ve gürültü parametrelerinin sistemi etkilememesi ile mümkün olmaktadır. Taguchi deney tasarımı yönteminde deney sonunda elde edilen veriler sinyal/gürültü (S/N) şeklinde bir dönüşüm uygulanarak değerlendirilmektedir. S/N oranı değerleri küçük değer en iyi olduğu, büyük değer en iyi olduğu ve ortalama değer en iyi olduğu şeklinde hedeflenen kalite değerine göre farklı formüllerle hesaplanabilmektedir. S/N oranı hangi hedefe göre hesaplanmış olursa olsun en yüksek S/N oranı değerine sahip parametre seviyesi en iyi sonucu veren seviye olarak kabul edilmektedir. Ayrıca parametrelerin ne kadar etkili oldukları da varyans (ANOVA) analizi ile belirlenmektedir (Savaşkan, 2003).

1.11.3.2. Tepki Yüzey Deney Tasarım Yöntemleri

Tepki yüzey yöntemleri sistemleri oluşturmak, geliştirmek ve optimize etmek için kullanılan istatistiksel ve matematiksel teknikler bütünüdür. Ayrıca yeni ürünlerin tasarlanmasında, geliştirilmesinde formüle edilmesinde de önemli uygulama alanlarına sahiptir. Tepki yüzey yöntemleri sistem çıktısı üzerinde birden fazla parametrenin etkili olduğu ve çıktının optimize edilmek istenildiği durumlarda çok kullanışlıdır. Regresyon analizini kullanarak sistemin çıktısı ile deney parametreleri arasındaki korelasyonu matematiksel olarak ifade ederler. Tepki yüzey yöntemleri sıralı deneylerden oluşan yöntemlerdir. Optimum noktaya ulaşmak için hızlıca ve verimli olacak şekilde en çok artışın veya azalışın olduğu yönde hareket edilmesi prensibine dayanırlar. Box-Behnken deney tasarımı ve Merkezi Bileşik deney tasarımı en çok kullanılan yöntemlerdendir (Savaşkan, 2003; Montgomery 2013; Myers vd., 2016).

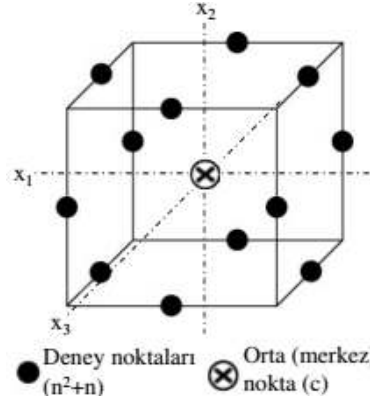
1.11.3.2.1. İki Seviyeli Tam ve Kısmi Faktöriyel Deney Tasarımı

Faktöriyel tasarımlar birden çok parametrenin olduğu deneylerde çıktı değişkeni üzerinde etkili olan parametrelerin ortak etkilerinin incelenmesi gerekli olduğunda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Faktöriyel tasarımların çok özel kullanım durumlarından birisi incelenen her parametrenin sadece iki seviyesinin olduğu durumlardır. Çünkü bu tarz tasarımlarda 2^n kadar deney mevcuttur ve bu nedenle de bu tasarımlar “ 2^n faktöriyel tasarımlar” olarak adlandırılırlar. Bu tasarım genellikle tarama çalışmalarında kullanılmaktadırlar. Bu tür çalışmalar parametrelerin ne kadar etkili olduklarını belirleyebilmek için yapılan çalışmalardır (Savaşkan, 2003; Myers vd., 2016).

2^n faktöriyel tasarımda parametrelerin sayısı arttığında tasarımda yapılması gereken deney sayısı hızlıca artış gösterir. Örnek olarak 2^6 tasarımı 64 deneye ihtiyaç duymaktadır. Bu tasarımda 6 deney ana etkileri ve 15 deney ikili parametre etkileşimlerini açıklamaktadır. Geriye kalan 42 deney üçlü ve daha fazla parametre etkileşimini açıklamaktadır. Bu aşamada araştırmacı üçlü ve daha fazla parametre etkileşimlerinin ihmal edilebilir olduklarına karar verebilirse sadece ana etkileri ve ikili parametre etkileşimlerini içeren ve tüm deney tasarımının bir kısmını oluşturan deneyleri yapacaktır. Bu tür kısmi faktöriyel tasarımlar endüstride yaygın bir şekilde kullanılan tasarımlardır (Myers vd., 2016).

1.11.3.2.2. Box-Behnken Deney Tasarımı

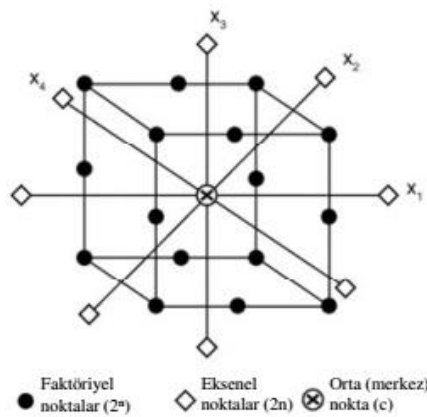
Box ve Behnken 1960 yılında deney parametrelerinin üç seviyeli oldukları durumlar için ikinci dereceden tepki yüzeylerine uygun olan özel bir deney tasarımı geliştirmişlerdir. Tasarım dengeli tamamlanmamış blok tasarımı yapısını temel almaktadır. Tasarım her parametre için merkez noktalarını da içeren birbirine eşit uzaklıkta üç seviyeden oluşuyor olduğundan tasarımda yer alan deneyleri bir küp üzerinde göstermek mümkün olmaktadır (Şekil 1.7). Tasarımın bir diğer önemli noktası yüzeylerde ve köşelerde deney noktası bulunmuyor ve tüm deneylerin en az bir parametresinin orta seviyede bulunuyor olmasıdır (Savaşkan, 2003; Myers vd., 2016).



Şekil 1.7. 3 parametrel bir Box-Behnken deney tasarımının deney noktalarının gösterimi (Yazıcı, 2012).

1.11.3.2.3. Merkezi Bileşik Deney Tasarımları

Box ve Wilson'un 1951 yılında geliştirdikleri Merkezi bileşik deney tasarımları ikinci dereceden modellerin çözümünde çok kullanılan tasarımlardır. Bu kadar çok tercih sebebi olmasının sebebi sıralı deneyleri kullanıyor olmasıdır. Merkezi bileşik tasarımlar 2^n kadar tam veya kısmi faktöriyel, $2n$ kadar ekstenel ve c kadar da merkez nokta deneylerinden oluşurlar. Merkez noktalarda 3-5 kadar deney tekrarı yapılarak deneysel hatanın belirlenmesi sağlanır. Şekil 1.8'de 4 parametrel bir merkezi bileşik deney tasarımını bir küp üzerinde göstermektedir (Montgomery, 2013).



Şekil 1.8. 4 parametrel bir Merkezi bileşik deney tasarımının deney noktalarının gösterimi (Yazıcı, 2012).

Merkezi bileşik deney tasarımı faktöriyel deney noktaları -1 ve +1, eksenel deney noktaları $-\alpha$ ve $+\alpha$ ve merkez deney noktaları ise 0 (sıfır) ile kodlanırlar. Deney tasarımı eksenel noktalar $\alpha = 2^{n/4}$ eşitliği ile hesaplandığında tasarım “döndürülebilir” olarak isimlendirilmektedir. Döndürülebilir olmaları tepki yüzey deney tasarımı yöntemlerinin seçilmelerinin en temel sebebidir. Merkezi bileşik deney tasarımı için kodlu seviyelere karşılık gelen gerçek değerlerin hesaplanması Tablo 1.12’de görülmektedir (Yazıcı, 2012; Montgomery, 2013).

Tablo 1.12. Merkezi bileşik tasarımda parametrelerin kodlu ve gerçek değerlerinin arasındaki ilişki (Yazıcı, 2012).

Kod	Parametrelerin gerçek değerleri
$-\alpha^*$	En düşük $X_{\min}$
-1	Düşük $[(X_{\max} + X_{\min})/2] - [(X_{\max} - X_{\min})/2\alpha]$
0	Orta $(X_{\max} + X_{\min})/2$
+1	Yüksek $[(X_{\max} + X_{\min})/2] + [(X_{\max} - X_{\min})/2\alpha]$
$+\alpha^*$	En yüksek $X_{\max}$

* $\alpha = 2^{n/4}$ (n: parametre sayısı)

$X_{\max}$: En büyük x değeri

$X_{\min}$: En küçük x değeri

Deney tasarımı herhangi bir kodlu değere karşılık gelen gerçek değeri bulmak için ise aşağıdaki eşitlik kullanılır (Yazıcı, 2012):

$$X_{\text{kodlu}} = \left(\frac{X_{\text{gerçek}} - X_{\text{orta}}}{X_{\text{orta}} - X_{\text{düşük}}} \right) \quad (1.17)$$

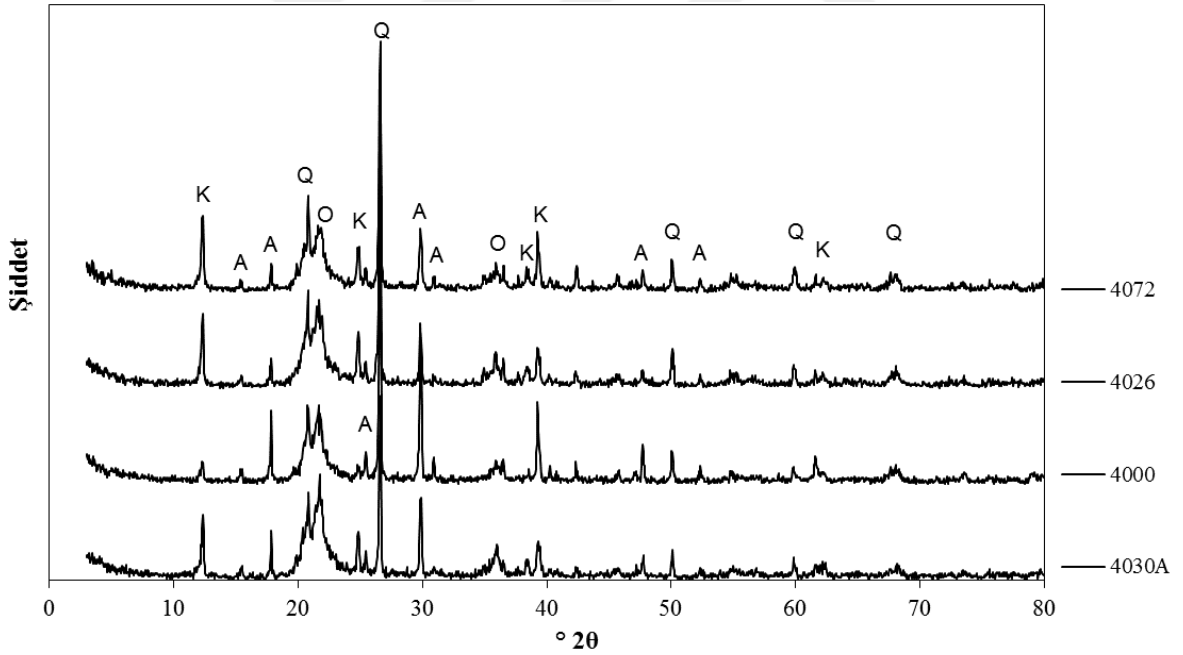
Burada; X_{kodlu} : kodlu değer (- α , -1, 0 gibi); $X_{\text{gerçek}}$, X_{orta} ve $X_{\text{düşük}}$ sırasıyla kodlu değere karşılık gelen gerçek değerlerdir.

Şekil 2.2. Mumcu kaolin ocağı (a), numunelerin alındığı stok sahası (b)

Alınan kaolin numuneleri laboratuvar ortamına getirildikten sonra öncelikle çeneli kırıcı kullanılarak tamamı 1 mm'den ince olacak şekilde kırılmış ve karakterizasyon işlemlerinde kullanmak üzere örnek bölme ve azaltma yöntemleri kullanılarak uygun boyut ve miktarlarda paketlenmiştir. Kaolin numunelerinin mineralojik olarak tanımlayabilmek, yapıda hangi minerallerin olduğunun tespiti ve bu sayede deneysel çalışmalarda hangi örneğin kullanılacağına belirlenebilmesi için X-ışını Difraktometresi (XRD) analizleri ve kimyasal analiz verileri kullanılarak da MINSQ hesaplamaları yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarına numunelerin yoğunluklarının tespiti ile başlanmış ve numunelerin yoğunlukları ortalama olarak $2,45 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Bu değer kaolinit ($\sim 2,75 \text{ g/cm}^3$) için düşük bir değer olup yapıda yoğunluğu daha düşük olan bir mineral varlığını düşündürmüştür.

Numunelerin mineral içeriklerinin belirlenmesi için de XRD analizleri yapılmıştır. Numunelere ait XRD grafikleri Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Ham numunelerin XRD grafikleri (K: Kaolin, Q: Kuvars, A: Alunit, O: Opal)

XRD analizlerine göre numunelerin genel olarak kaolinit, kuvars, opal ve alunit minerallerini içerdikleri belirlenmiştir. Kaolinit ($\sim 2,75 \text{ g/cm}^3$), kuvars ($\sim 2,65 \text{ g/cm}^3$) ve alunit ($\sim 2,74 \text{ g/cm}^3$) minerallerinin yoğunluklarının birbirlerine yakın olmasından yapıda tespit edilen opal varlığının, opalin sahip olduğu düşük yoğunluğu sebebiyle ($\sim 2,09 \text{ g/cm}^3$)

örneklerin ölçülen ortalama yoğunluklarının ($2,45 \text{ g/cm}^3$) düşük olmasına sebep olduğu düşünülmüştür.

Alunit için $4,95 \text{ Å}$ ($17,8^\circ 2\Theta$) ve $2,98 \text{ Å}$ ($29,8^\circ 2\Theta$) pikleri, kaolinit için $7,16\text{-}7,2 \text{ Å}$ ($12,34^\circ 2\Theta$) piki, kuvars için $4,26 \text{ Å}$ ($20,83^\circ 2\Theta$), ve $3,35 \text{ Å}$ ($26,6^\circ 2\Theta$) pikleri ve opal için $4,05 \text{ Å}$ ($21,745^\circ 2\Theta$), $2,48 \text{ Å}$ ($36^\circ 2\Theta$) pikleri belirleyici piklerdir.

Örneklerin temel oksit bileşiklerinin ve kızdırma kayıplarının (K.K.) belirlenmesi için kimyasal analiz çalışmaları yapılmıştır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Ham numunelerin kimyasal analiz sonuçları

Numune Kodu	%										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	SO ₄ ⁻²	K.K.
4000	65,2	13,93	1,04	0,11	0,03	0,07	2,74	0,23	9,189	11,026	15,96
4026	72,8	14,89	0,24	0,11	0,03	0,05	1,05	0,29	3,546	4,255	9,98
4030-A	70,0	15,02	0,47	0,12	0,03	0,05	1,48	0,30	4,869	5,843	11,59
4072	68,7	16,91	0,66	0,13	0,05	0,05	1,39	0,30	4,469	5,363	11,67

Temin edilen örnekler kod adları ile sülfat içeriklerine göre yüksekten düşüğe doğru 4000, 4030A, 4072 ve 4026 şeklinde sıralanmaktadırlar.

2.2. Metot

Deneylerde kullanılacak şekilde hazırlanmış olan 4030A kodlu kaolin numunesi tane boyutlarına ayrılmış ve her bir tane boyutunun kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Fiziksel ayırma çalışmalarında; SiO₂ ve SO₄⁻² içeriklerinin tane boyutuna bağlı olarak bir değişiklik gösterip göstermediği tespit edilmeye çalışılmıştır. Burada sınıflandırma ve öğütme yöntemleri uygulanmıştır.

2.2.1. Yaş Elek Analizi Deneyi

-1 mm boyutuna getirilen malzemedan 510 g alınarak, 500, 250, 125, 62, 38 ve 20 μm eleklerden oluşan elek serisinden yaş eleme yöntemi ile elenerek tane boyutu sınıflarına ayrılmıştır. Elde edilen her tane sınıfının kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Öğütme Deneyleri

Kaolin örneklerinin serbestleşmesini sağlamak ve en uygun çalışma boyutunu tespit edebilmek için seramik değirmen kullanılarak Seramik Öğütme-1 ve Seramik Öğütme-2 şeklinde isimlendirilmiş kısa süreli ve uzun süreli olmak üzere iki farklı koşulda ve her seferinde çeneli kırıcı ile -1 mm boyutuna getirilen 4030A örneği kullanılarak öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çeneli kırıcı kullanılarak -1 mm boyutuna getirilen 4030A örneği seramik değirmen ile zirkon bilyeler kullanılarak değirmen hacminin %60'ı kullanılacak şekilde öğütülmüştür. Öğütme çalışmalarının koşulları Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Öğütme çalışmaları koşulları

	Örnek Miktarı (g)	Bilye Şarj Oranı (%)	Pulpte Katı Oranı (%)	Değirmen Hızı Kritik Hızın (devir/dk)	Süre (dk)
Seramik Öğütme-1	300	22,5	25	%80 (102)	20
	300				10
Seramik Öğütme-2	305	22,5	25	%80 (102)	60
	305				
	305				
	305				
	305				
	305				
	305				

Seramik öğütme-1 deneylerinde 10 ve 20 dk süre ile yapılan iki ayrı öğütme sonucunda elde edilen malzemeler birleştirilmiş ve toplam malzemedan 500 g olacak şekilde temsili örnek alınmıştır. 500 g malzeme sırasıyla 106, 75, 53, 38 ve 20 µm elek serisinden yaş eleme yöntemi ile elenerek tane boyutu sınıflarına ayrılmıştır.

Seramik öğütme-2 deneylerinde elde edilen yedi ayrı malzeme her öğütme sonunda 106 µm elekten elenmiştir. Daha sonra 106 µm altında kalan yedi ayrı öğütme ürünü birleştirilmiş ve 500 g olacak şekilde temsili örnek alınmıştır. 500 g malzeme 38 ve 20 µm eleklerden yaş eleme yöntemi ile elenerek tane boyutu sınıflarına ayrılmıştır.

2.2.3. Alkali Çözündürme Çalışmaları

İnce boyuta getirilmiş numunelerin NaOH ile muamele edilerek, SO_4^{2-} içeriğinin uzaklaştırmasına etkisi tespit edilmeye çalışılmış aynı zamanda bu çalışmalarda zaman, sıcaklık ve çözücü konsantrasyonu gibi değişkenlerin de SO_4^{2-} uzaklaştırma üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Kimyasal çözündürme deneylerinin tamamı çeker ocak içerisinde ısıtıcı özellikli manyetik karıştırıcı kullanılarak geri soğutucu ile kapalı bir sistem oluşturularak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Çözündürme deneylerinde kullanılan deney düzeneği

İkinci seri öğütme sonrası yapılan yaş elek analizinde 20 μm boyut altına geçen numune; 90-95°C sıcaklıkta, NaOH ile değişen konsantrasyonlarda (0,1-2 M) ve sürelerde (10-480 dk) 100 ml hacim içerisinde çözündürülmüştür. Deneylerde kullanılan katı miktarı deneyin türüne göre değişiklik göstermek ile birlikte çoğunlukla %2 katı oranında çalışılmıştır (Tablo 2.3-2.6). Çözündürme işlemi sonucunda katı-sıvı ayırımı santrifüj ile yapılarak berrak sıvı ayrılmıştır. Ayırma işleminin ardından sıvıya geçen SO_4^{2-} miktarı tespit edilmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında kalan katı kısım, çözünüp ancak sıvıya geçemeyen olası SO_4^{2-} içeriğinin sıvıya alınabilmesini sağlamak için 100 ml sıcak saf su ile 2 saat süresince 90-95°C'de karıştırılarak yıkanmıştır. Bu işlem karıştırma işlemleri ardından yapılan santrifüj işlemleri sonucunda temin edilen berrak çözeltiden SO_4^{2-} içeriği gözlemlenmeyene kadar devam ettirilmiştir.

Tablo 2.3. NaOH konsantrasyon etkisini belirleme çalışmaları deney koşulları

Deney Adı	Katı Miktarı (g)	Kalan Katı (g)	Kütle Azalışı (%)	Hacim (mL)	Konsantrasyon (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
KT05	2	1,88	6	100	0,01	80	10
KT1	2	1,81	9,5	100	0,025	80	10
KT2	2	1,80	10	100	0,05	80	10
KT3	2	1,80	10	100	0,1	80	10
KT4	2	1,62	19	100	0,2	80	10
KT5	2	1,48	26	100	0,5	80	10
KT6	2	1,14	43	100	1	80	10

Tablo 2.4. Sabit yüksek NaOH konsantrasyonu deneylerinin koşulları

Deney Adı	Katı Miktarı (g)	Hacim (mL)	Konsantrasyon (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
M1T	2	100	2	95	10
M2T	2	100	2	95	30
M3T	2	100	2	95	120
M4T	2	100	2	95	300
M5T	2	100	2	95	480

Tablo 2.5. 5 saatlik NaOH çözündürme deneyleri koşulları

Deney Adı	Katı Miktarı (g)	Hacim (mL)	Konsantrasyon (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
52000	2	100	2	95	300
51500	2	100	1,5	95	300
51000	2	100	1	95	300
50500	2	100	0,5	95	300

Tablo 2.6. 8 saatlik NaOH çözündürme deneyleri koşulları

Deney Adı	Katı Miktarı (g)	Hacim (mL)	Konsantrasyon (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
82000	2	100	2	95	480
81500	2	100	1,5	95	480
81000	2	100	1	95	480
80500	2	100	0,5	95	480

2.2.4. Isıl İşlem Sonrası Çözündürme Çalışmaları ve Deneylerin Tasarımı

NaOH kullanılarak yapılan doğrudan çözündürme deneylerine ek olarak öğütme sonrası elde edilen -20 μm numune; numunenin karakteristik özelliklerinin bozulmaya başladığı sıcaklık değerlerinin (550°C) altında kalacak şekilde ısıtılma tabi tutulmuştur. Isıl işlem çalışmalarında numune yüksek ısıya dayanıklı porselen kâse içerisinde oda sıcaklığındaki fırına konulduktan sonra çalışılacak sıcaklığa ayarlanan fırın çalıştırılıp kavurma sıcaklığına gelmesi beklendi. Kavurma sıcaklığına ulaşıldıktan sonra belirlenen kavurma süresince numune fırın içerisinde tutuldu. Süre sonunda fırının soğuması beklenilmeden numune çıkartılıp desikatörde oda sıcaklığına gelmesi beklenildi. Isıl işlem çalışmalarında doğrudan çözündürme çalışmalarında kullanılan malzemeden farklı olarak %3,03 SO_4^{-2} içeriğine sahip -20 μm boyutundaki malzeme kullanılmıştır. Çözündürme deneyleri; çeker ocak içerisinde ısıtıcı özellikli manyetik karıştırıcı ile sağlanan karıştırma kullanılarak geri soğutucu ortamında çözündürme hacmi sabit kalacak şekilde yapılmıştır.

Bu çalışma kapsamında ısıtılma sonrası uygulanan çözündürme testlerinde tepki yüzey yöntemlerinden merkezi bileşik (Central Composite Design, CCD) deney tasarımı (MBT) kullanılmıştır. Tasarımların oluşturulmasında Design-Expert (2010) yazılımı kullanılırken elde edilen verilere varyans analizi (ANOVA) yardımı ile istatistiksel değerlendirme yapılmıştır. Deney tasarımı sonuçları kodlu seviyelere göre değerlendirilmiştir.

Isıl işleme tabi tutulmuş numunenin SO_4^{-2} içeriğinin su ve NaOH kullanılarak çözündürme çalışmalarına ait koşullar bir deneysel tasarım hazırlanarak belirlenmiştir. Kullanılan tasarımda incelenen parametreler ve seviyeleri Tablo 2.7’de ve seviyelere göre deney tasarımı ise Tablo 2.8’de gösterilmiştir.

Tablo 2.7. Isıl işlem sonrası yapılan çözündürme deneylerinde incelenen parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler				
	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
	-2	-1	0	+1	+2
A: NaOH Kons. (M)	0	0,05	0,1	0,15	0,2
B: Süre, (dk)	10	40	70	100	130
C: Sıcaklık, (°C)	50	60	70	80	90
D: Katı Oranı, (%)	0,50	1,13	1,75	2,38	3,00

Tablo 2.8. Isıl işlem sonrası yapılan çözündürme deneylerinde uygulanan deney tasarımının kullanılan parametre seviyelerine göre gösterimi

Deney No	Parametreler			
	A (NaOH Kons., M)	B (Süre, dk)	C (Sıcaklık, °C)	D (Katı Oranı, %)
1	+1	+1	-1	-1
2	0	0	0	+2
3	0	0	0	0
4	-2	0	0	0
5	0	0	0	-2
6	-1	-1	-1	-1
7	0	0	0	0
8	+2	0	0	0
9	+1	+1	+1	-1
10	0	0	0	0
11	0	-2	0	0
12	0	0	-2	0
13	-1	+1	-1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	+1	-1	-1	+1
16	-1	-1	+1	-1
17	0	0	+2	0
18	-1	+1	+1	+1
19	0	+2	0	0

2.3. Uygulanan Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri

Deneylere konu olan kaolin numunelerinin tanımlanmasını sağlamak, tam olarak içeriğinin tespiti ve yapılarının net bir şekilde anlaşılabilmesi için bazı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yoğunluklarının belirlenmesi için piknometre ile yoğunluk testleri, boyuta göre tanelerin dağılımlarının tespiti için tane boyut dağılım analizleri, yapıda hangi minerallerin olduğunun belirlenmesi için XRD (X-ışını Difraktometresi), kimyasal bileşiminin tespiti için XRF (X-ışınları Floresan Spektroskopisi), ısı değişimine göre yapıda meydana gelen değişimlerin tespiti için TGA (Termo Gravimetrik Analiz)-DTA (Diferansiyel Termal Analiz) analizleri, elementlerin birbirleri ile yaptıkları bağların belirlenebilmesi için FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi) mineral dağılımlarını daha net görebilmek için bir görüntüleme yöntemi olan SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) incelemeleri yapılmıştır. XRF verilerinin değerlendirilmesinin kolaylaştırılması için de MINSQ programı kullanılmıştır. Ayrıca boyut sınıflarına göre

serbestleşme oranlarının analizi (MLA) yapılarak tanelerin bağlı olma durumları ve oranları, tane sınıflarının mineralojik modal analizleri de yapılmıştır.

2.3.1. Yoğunluk Tayini

Ham kaolin numunesinin yoğunluğu, 250 ml hacmindeki cam piknometrelerde 20-25 g örnek kullanılarak, üç kez tekrarlanan deneylerin sonuçlarının ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Piknometre kılcal başlığı ile birlikte 105-110°C arasındaki sıcaklıkta kurutulur, desikatörde soğutulur ve tartılarak ağırlığı (A) belirlenir. 0,5 mm'den daha ince boyuta öğütülmüş temsili numune, etüvde 105-110°C'de kurutulur ve desikatörde soğutulur. Piknometrenin ¼'ü dolacak şekilde piknometreye kuru örnek konur. Numune + piknometre tartılarak, ağırlık (B) kaydedilir. Piknometre içindeki numunenin üzerine çıkana kadar saf su eklenir ve desikatöre konularak vakum ortamı altında numune içerisindeki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması sağlanır. Kullanılacak ilave saf su da vakum ortamında desikatör içerisinde bekletilir. Hava kabarcıklarının çıkışı gözlemlenmeyene kadar süren vakumlama işleminin ardından piknometreye saf su ilave edilir. İlave edilen saf su piknometrenin kapağı kapatıldığında kapaktaki boşluğu doldurmalı ancak dışarı dökülmemelidir. Bu durumda piknometre tartılır (C). Bu aşamadan sonra piknometre boşaltılıp temizlendikten sonra kapaktaki boşluktan su dışarı dökülmeyene kadar saf su ile doldurulur ve tartılır (D). Buna göre yoğunluk tayini;

$$\text{Görünür yoğunluk} = \frac{(B - A)}{(D - A) - (C - B)} \times \rho \quad (2.1)$$

ρ : Ölçüm sıvısının özgül ağırlığı (saf su için 1 g/cm³)

eşitliği kullanılarak belirlenmiş olur.

2.3.2. Tane Boyut Dağılımı İncelemeleri

Kullanılan kaolin numunesinin tane boyut dağılımlarının belirlenmesi için Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Malvern marka Mastersizer Hydro 2000 MU model cihaz (Şekil 2.5) kullanılmıştır. Tane boyut dağılım

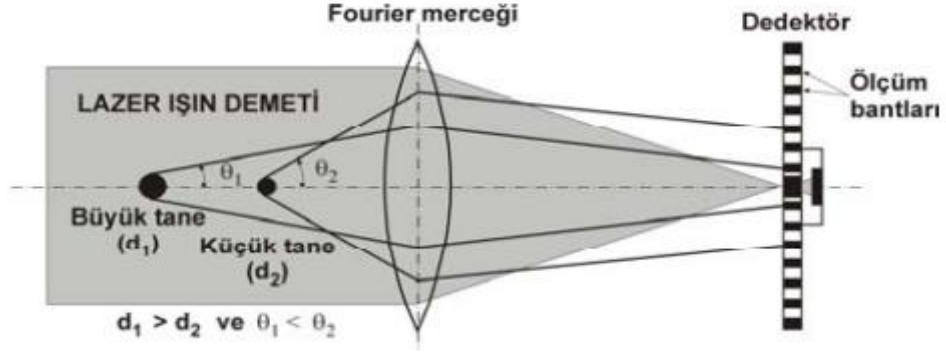
analizlerinde numune su dolu behere yavaş yavaş ilave edilerek uygun analiz konsantrasyonuna gelmesi sağlanmış ve beher içerisi gözlemlenerek gerekli durumlarda 1 dk kadar ultrasonik dağıtma kullanılmış, karışımın içerisinde topak kalmadığından emin olunduğunda ölçüm başlatılmıştır. 4 seri okuma neticesinde alınan ortalama ile numuneye ait; d_{10} , d_{20} , d_{50} ve d_{90} değerleri elde edilmiştir.



Şekil 2.5. Malvern Master Sizer 2000 tane boyut dağılım analiz cihazı

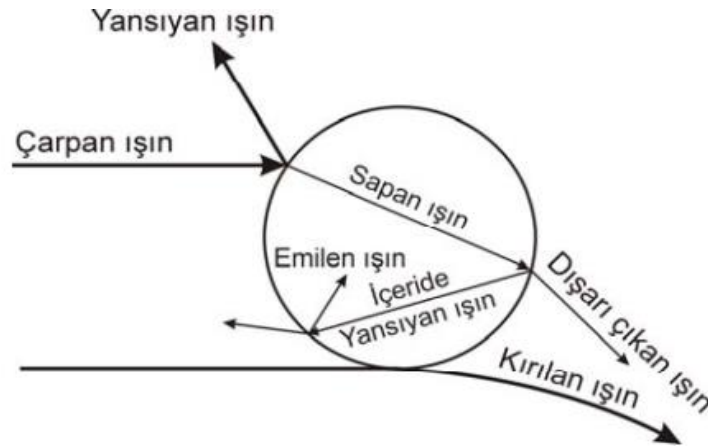
Cihaz, lazer kırınım teknolojisini kullanarak 0,02-2000 μm boyut aralığındaki tanelerin analizini kırmızı renkli He-Ne lazer ışınları ile $\lambda = 0,633 \mu\text{m}$ dalga boyunda gerçekleştirmektedir.

Lazer kırınım metodunda, su akışı içerisinde hızla hareket eden taneler lazer ışınlarının önünden geçerken, lazer ışınları tanelere çarpar ve belli açılarla kırılarak Fourier merceğinin olarak adlandırılan merceğin (Şekil 2.6) üzerine düşerler ve dedektörün üzerine odaklanırlar. Dedektörün üzerinde odaklanan ışınlar cihazın yazılımı tarafından sayısallaştırılır. Buradan; tanelerin büyüklükleri ışınların kırılma açısından, tanelerin hacimce yüzdeleri ise ışınların yoğunluğundan hesaplanmaktadır. Işınların kırılma açısı ile tanelerin büyüklükleri arasındaki ters ilişki hesaplamaların yapılmasına olanak sağlayan ana etmendir. Büyük taneler lazer ışınlarını küçük açıyla, küçük taneler ise daha büyük bir açıyla kırılmaktadır. Lazer kırınım metodunda ışın demeti ve tane etkileşimi şematik olarak Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Işınlardan kırılma açıları ile tanelerin büyüklükleri arasındaki ilişki (Özer ve Orhan, 2007).

Lazer kırınım metodunda, ölçümü yapılan tanenin çapı o taneyle aynı kırılma desenini veren eşdeğer kürenin çapı olarak hesaplanmaktadır. Lazer ışını küre şeklindeki bir taneye çarptığında, ışınların bir kısmı tane tarafından kırılır, bir kısmı tanenin içerisine girer ve bir kısmı da tane tarafından geri yansıtılır. Tanenin içerisine giren ışının bir kısmı kırılarak tanenin dışına çıkarken, bir kısmı ise tanenin içinde geri yönde yansıdıktan sonra dışarı çıkar ve/veya tane tarafından absorplanır. Taneye çarpan ışınların izledikleri yollar Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir. Tanelerin yüzeylerinde kırılan ışınlar tanelerin büyüklüklerinin hesaplanmalarında kullanılmaktadır (Özer ve Orhan, 2007).



Şekil 2.7. Küresel bir taneye çarpan ışınların kırılım şekilleri (Özer ve Orhan, 2007).

2.3.3. XRF İncelemeleri

Ham kaolin numunelerinin içerisindeki bileşiklerin miktarları Kanada’da bulunan ACME Laboratuvarlarında lityum borat ile ergitme diskler şeklinde hazırlanan numunelerin X-ışınları Floresans (XRF) yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca toplam kükürt içerikleri ASTM D4239 Sulfur (Method A) yöntemine göre tayin edilmiştir. Devam eden çalışmalarda elde edilen numunelerin kimyasal analizleri de Skyray EDX3600B EDXRF Spektrometre cihazı ile hava vakum ortamında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi minerallerin elementel bileşimlerini belirlemede kullanılan etkin ve sıkça kullanılan yöntemlerden biridir.

X-ışını kaynağından gönderilen x-ışınları numuneyi oluşturan atomlar tarafından hapsedilir. Ancak bu ışınların enerjisi numuneyi oluşturan atomların hapsedme eşiğinin üzerine çıkarsa atomun iç orbitallerinden bir elektron koparak atomun iyonlaşmasına sebep olur. Kararsız bir duruma dönüşen iyonlaşmış atomun tekrar kararlı durumuna dönebilmesi için kaybettiği elektronu üst orbitallerden bir elektron ile doldurması gerekir. Üst orbitallerden bir elektronun bir alt orbitale geçişi esnasında her elementin kendine özgü olan ve floresans adı verilen bir x-ışını yayılır.

Numunede meydana gelen ışımlar dedektörler tarafından kaydedilir ve bu değerler bilgisayarda analiz sonuçlarına dönüştürülür. Berilyum XRF yöntemi ile analizi yapılabilecek en hafif elementtir. Ancak sodyum elementinden hafif elementler x-ışınlarının hafif elementler için verimsiz olması sebebiyle genellikle bu yöntemle analiz edilmezler.

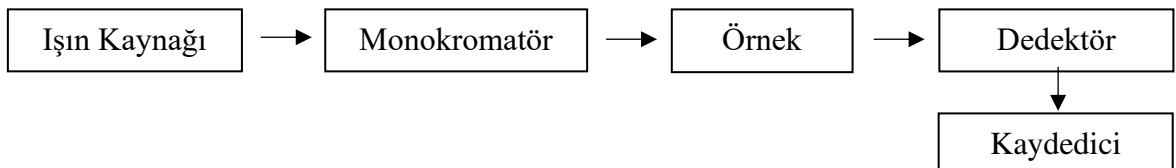
XRF spektrometreleri bu prensiple çalışırlar ve günümüzde pek çok analizci tarafından kolay ve hızlı bir şekilde sonuç vermesi sebebiyle malzemelerin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılırlar. XRF spektrometrelerde analiz için düşük miktarlarda numune yeterlidir ve analiz neticesinde numuneye hiçbir şekilde zarar verilmez. Diğer elementel analiz yöntemleri ile karşılaştırıldığında numune hazırlama ve analiz maliyetlerinin daha düşük olmasının yanında, asit buharı gibi zararlı gazlara maruz kalmadan analiz yapmaya imkan tanıyor olması büyük avantajlarındandır (Asil, 2007).

2.3.4. UV Spektrofotometre ile SO_4^{2-} Analizleri

Alkali çözündürme işlemleri sonrasında yapılan katı-sıvı ayırımı neticesinde elde edilen sıvıdan yeterli miktarda alınarak gerektiğinde saf su ile seyreltilmiştir. pH değerleri gerekli görüldüğünde %5 HCl kullanılarak hafif asidik olacak şekilde ayarlanmış ve uygun pH değerlerindeki sıvılar 10ml'lik tüplere konulmuştur. Daha sonra BaCl_2 tabletleri eklenerek karıştırma çubuğu ile tablet dağılana kadar kısa bir süre karıştırılmış ve 5 dk süre ile bekletilmiştir. 5 dk'lık bekleme süresinin ardından 1 dk daha çubuk ile karıştırıldıktan sonra zaman kaybetmeksizin Palintest Fotometre 5000 UV Spektrofotometre cihazında 520 nm dalga boyunda SO_4^{2-} ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucunda sülfat iyonu konsantrasyonu mg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca gravimetrik yöntem ile ölçüm de yapılarak spektrofotometre cihazının ölçüm doğruluğu teyit edilmiştir.

Fotometri işlemi bir çözelti içerisindeki çözünmüş madde miktarını ışık geçirgenliği ile ölçme olarak ifade edilebilir. Burada ölçüm çözeltiden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarına göre yapılmaktadır. Bu ölçümleri yapan cihazlara da fotometre denir.

Fotometrelerde ışık demeti, analizi yapılan örnek üzerine filtreler kullanılarak ayrılarak gönderilirken, ışık demetinin yarıklar veya prizmalar kullanılarak ayrıldığı cihazlar spektrometre olarak adlandırılmaktadır. Absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi olarak adlandırılan cihaz ise suda çözünmüş maddenin ışını absorplaması ilkesine dayanır. Spektrofotometreyi oluşturan başlıca elemanlar olan ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör), dedektörün ve işlem sırasının basit olarak gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir. Işın kaynağından çıkan ışın demeti örnekten geçtikten sonra dedektör tarafından algılanır ve elektrik sinyaline çevrilerek optik sinyal bir kaydedici ile ölçülür. Ana bileşenlerine ek olarak spektrofotometrelerde ışın demetini yönlendirmek ve odaklamak için mercekler, aynalar, ışık bölücüler, giriş ve çıkış aralıkları da bulunmaktadır. Örnekler ışın demetinin dalga boyundan etkilenmeyen malzemeden üretilmiş örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir (URL-2, 2020).



Şekil 2.8. Spektrofotometre çalışma prensibi

2.3.5. X-Işınları Difraktometresi (XRD) İncelemeleri

Ham alunitli kaolin numunesinin mineral içeriğinin tespiti RigakuD/max-IIIC marka XRD (X-ray difraktometre) kullanılarak, $3-80^\circ$ 2θ ölçüm aralığında, $0,02^\circ$ 2θ okuma adımları ile $3^\circ/\text{dk}$ ölçüm hızında ve $\text{CuK}\alpha$ ($1.54\text{\AA}$) radyasyon ortamında yapılmıştır.

Günümüzde kil minerallerinin X-ışınlarında incelenmesi bir X-ışınları toz difraktometresinde çalışmayı zorunlu kılmaktadır. Toz kamera yöntemini kullanmanın hala bazı avantajları olmakla birlikte, difraktometrenin kullanımının kolay ve hızlı olması yanında iyi kalitedeki difraksiyon piklerinin ölçümü toz difraksiyon laboratuvarlarında bir standart olarak bu yöntemin yerleşmesini sağlamıştır. Kil minerallerinin X-ışınları toz difraktometresinde incelenmesinde kullanılan önemli özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

Bir difraktometre genellikle bir X-ışını jeneratörü, numunenin dönmesi ve difraksiyon açılarının ölçülmesi için bir gonyometre ve difrakte ışını ölçmek, büyütme ve kaydetmek için daireleri hesaplayan bir X-ışını sayıcı tüpünden oluşur. Bir difraktogram difraksiyon açısına karşın sürekli olarak şiddeti kaydeder ve kayıtlar şerit grafik halinde veya bazı çıktı aletlerinde doğrudan alınır.

Kil mineralleri tekrarlanmalı veya periyodik bir şekilde atomlarının düzenlendiği ince kristallerden oluşur. Gönderilen bir X-ışını böyle bir yapı üzerine çarptığında ışınlarda genel bir saçınım olur, saçınım yapan ışınlar bunlara dokunur veya bozuluma uğratar. Bununla birlikte belirli yönlerde saçınım yapan ışınlar bir diğeri ile faz halindedir ve yeni dalga şeklini oluşturur. Bu kasılmış genişim difraksiyon olarak bilinir. Oluşan difraksiyonun yönü kristalin birim hücresinin şekline ve boyutuna bağlı iken; difraksiyonun şiddeti, gerçek atomik dizilim veya kristal yapısının doğasına bağlıdır.

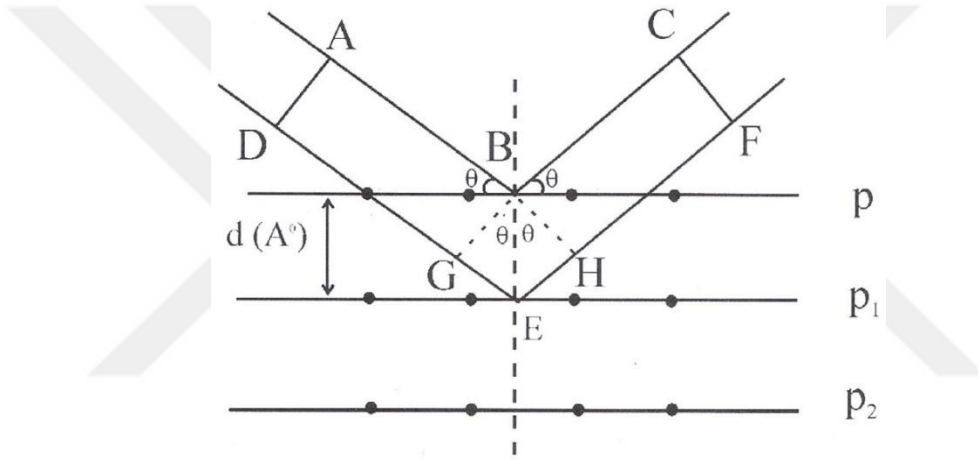
X-ışını difraksiyonu, n bir tam sayı, λ kullanılan metalin X-ışınının dalga boyu, θ X-ışınının gelme açısı ve d , kristalin atom düzlemleri arasındaki mesafe olup, bir yansıma oluşur. Yansımanın oluşma şartları Bragg eşitliğine göre tanımlanır:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Tabaka yapılı bir kristalin d mesafesindeki atomlarının paralel düzlemlerinden θ açısında λ dalga boyundaki paralel X-ışınları Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Şekilde P, P_1 ve P_2 atomik düzlemler, d : düzlemler arasındaki mesafe, θ ışının bu düzlemler ile yaptığı açığı ifade etmektedir. Gelen ışık aynı açı ile dik düzlemden yansıtılır, fakat ikinci ve ondan

sonraki düzlemlerden daha uzun yollar geçilerek yansımalar oluşur. Bu yansıtılmalardan birini kuvvetlendirmek için bunların aynı fazda olma koşulu ABC ile DEF arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları kadar olması gerekir ($n\lambda$).

Şekilde BG ve BH, AB ve BC'ye dik ve $AB=DG$, $BC=HF$ 'dir. Her iki dalganın aynı fazda olma koşulunu yerine getirmek için $GE+EH$ 'nin dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. BE, atomik düzlemlere dik olduğu için d 'ye eşit olur. GBE üçgeninde $d \sin \theta = GE$ ve HBE üçgeninde $d \sin \theta = EH$ 'dir. Buradan aynı fazda olma koşulu $GE+EH = 2d \sin \theta = n \lambda$ çıkar ki, bu Bragg eşitliğidir. Bu eşitlikte belli λ ve d değeri için mutlaka θ açısının belli değerler alması gereklidir.

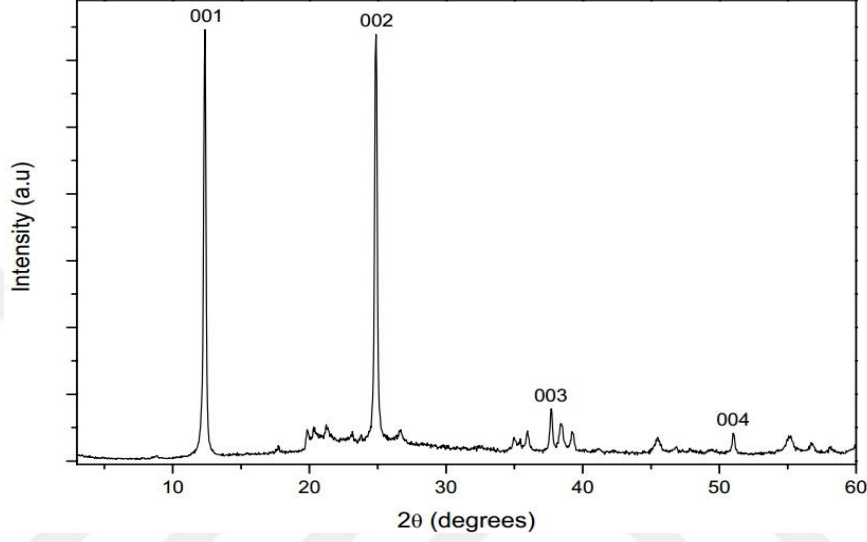


Şekil 2.9. Tabakalı bir yapıdan X-ışınları difraksiyonu ve Bragg yasasının gösterimi (Karakaya, 2006).

Şekilde tabakalı yapısı gözükken kristalin farklı d düzlemlerinden geçen ışınları bir seri yansıma oluşturur. Örneğin, kaolinitin (d_{001}) tabakaları yaklaşık $7,17 \text{ \AA}$ 'da tekrarlanır ve böylece $7,17 \text{ \AA}$ daki yansımanın integral (hkl) serileri $4,37$, $3,58$, $2,49 \text{ \AA}$ 'da oluşur (Şekil 2.10). Kil mineralojisinde böyle yansımalar temel yansımalar olarak nitelendirilir ve kaolinitin 001 , 002 , 003 , 004 ana yansımaları olarak tanımlanır. Kil minerallerinin ana tabakasında temel yansıma oluştuğu için bunların tanımlamada büyük bir önemi vardır. Bu yansımaların şiddetini arttırmak için uygun numune hazırlama yöntemleri kullanılır.

Ardışık tabaka düzlemlerinden X -ışınlarının oluştuğunu kabul etmekle birlikte tabaka yapılı bir kristalde diğer birçok kafes düzlemlinden de difraksiyon oluşur. Kil mineralleri için bu düzlemler genel bir ifade ile bazal olmayan (veya hkl) düzlemler olarak nitelendirilir. Bunlar bazal düzleme eğik veya belirli açılarda oluşur. Bunun için kil

minerallerinin X-ışınlarındaki toz difraksiyon örgüleri bazal ve bazal olmayan yansılardan oluşur ve eğer mineral yüksek düzeyde kristalin yapıda ise difraksiyon tamamen tanımlanabilecek düzeydedir. Bununla birlikte yüksek düzeyde kristalin olan kil mineralleri hariç birçok kil mineralinde çeşitli düzeyde yapısal düzensizliklerin bulunması bazal olmayan düzlemlerden difraksiyonun etkilenmesine sebep olur.



Şekil 2.10. Saf kaolinite ait XRD grafiği (SPS kaolinit, Cornwall, UK) (Gardolinski, 2005).

Bu düzensizlikler sık sık genişleyebilir yapıdaki minerallerin değişik düzeydeki hidrasyonundan, farklı tabaka türlerinin ara tabakalanmasından ve istiflenme oldukça küçük boyutlu kil mineral kristallerinden kaynaklanabilir, bu durumda bazen iki boyutlu kristal gibi kabul edilebilirler. Bir tabakanın a ve b kafes düzlemi bitişik tabakaların a ve b kafes düzlemi ile bir ilişki göstermeyebilir. Böylece düzensiz istifli tabaka yapısı oluşur. Tabakalar arasındaki dik mesafe hala aynı olabilir. Bu şekilde düzensiz materyalin X-ışınları difraksiyon örgüsü nispeten kuvvetli bazal, fakat geniş ve yayvan bazal olmayan yansımalar ile karakterize edilebilir. Eğer genel olarak söyleyecek olursa, bu yansımalar hk indislerini verir. hk indislerinin şekli çoğunlukla karakteristiktir ve düşük açılı yönüne doğru devam eden bir asimmetrik bant halindedir. Bu tür düzensizlik smektitler için oldukça karakteristiktir. Diğer düzensizlik türleri çok kalın ve büyük kristallerden oluşan kaolinitlerde gözlenir.

Bir hkl yansıması özel bir tanımlayıcı anlama sahiptir ve daima ölçülmelidir. $\sim 1,50$ Å'da oluşan 060 ve 06 yansıması diğer hkl yansımalarından şiddetli ve keskindir. Bu

yansımanın ölçümü kil minerallerinin b parametresini ve kil mineralinin di veya trioktahedral minerale ait olup olmadığı hakkında bilgi verir. Genelde dioktahedral minerallerin 060 yansıması 1,49 ve 1,50 Å arasında gözlenirken trioktahedral minerallerin boyutu 1,53 ve 1,55 Å arasındadır (Karakaya, 2006).

2.3.6. Termal Analiz TGA/DTA İnceleme Yöntemleri

Kaolin numunesinin ısı değişimine göre yapısında meydana gelen değişimlerin tespiti için yapılmış olan TGA-DTA analizleri Exstar SII TG-DTA 6300 marka ve model eş zamanlı TGA-DTA analiz cihazında platin krezelerde 20-400°C aralığında dakikada 1°C sıcaklık yükselmesi ve 400-1200°C aralığında da dakikada 5°C sıcaklık yükselmesi şeklinde 10-1200°C sıcaklık aralığında hava ortamında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

Kil mineralleri, sülfatlar, sülfidler, zeolitler, karbonatlar ve grafit gibi minerallerin ısı değişimlerine göre karakterlerinin tanımlanmasında Diferansiyel termal analiz (DTA) uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Termal analiz yapılan aletler çoğunlukla ısı çiftleri (termoçift) ve dayanıklı platinyum metreler kullanırlar. Mineralde dönüşüm başladığında hem ısı absorpsiyonu (endotermik) hem de ısı yayımı (ekzotermik) tepkimeler oluşur. DTA'da sıcaklık ile yapısında değişim meydana gelen örnek ile sıcaklık değişiminden etkilenmeyen referans bir örnek arasındaki sıcaklık farkının (°C) zamana bağlı olarak değişimi belirlenir ve tepkimeler sıcaklığı, termodinamiği ve kinetiği hakkında önemli bilgiler elde edilmesini sağlar. Termogravimetrik analiz (TGA) ise, sıcaklığın değişimine bağlı olarak yapıda meydana gelen gaz ayrılmalarını veya absorpsiyonlarını, faz oluşumlarını veya ağırlık kayıplarının belirlenmesini sağlar. TGA analizinde ağırlık değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilebildiği gibi bu değişimler diferansiyel (dW/dT) olarak da kaydedilebilir ve buna diferansiyel termal gravimetri (DTG) analizi adı verilir. Ağırlık değişimlerinin zamanla değişimi sıcaklığa bağlı olarak kaydedilir ve böylece ağırlık değişim hızı belirlenir. DTG analizinde hangi sıcaklıkta en yüksek ağırlık kaybının olduğu gözlenirken DTA analizinde ise sıcaklık değişimine bağlı olarak yapıda meydana gelen değişimler izlenir.

Killerin özelliklerinin açığa çıkarılması için kullanılan tekniklerin en eski olanlarından bir termal analizdir. Termal analiz sıcaklığın dinamik bir fonksiyonu olarak enerji, ağırlık, boyut ve açığa çıkan gazlar gibi bazı fiziksel parametreleri belirleyen bir

grup analizleri içerir. Ölçülen parametreler sıcaklıkla değişir. Isı miktarının kontrollü bir şekilde kullanılması ile minerallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi nedeniyle bu tekniğe ilgi duyulmuştur. Kil minerallerinin çoğunun ısıtma sırasında birçok tepkimeye uğrayarak değişimler göstermeleri bunların nicel ve nitel tanımlamalarında yararlı sonuçlar vermektedir. Adsorbe suyun buharlaşması gibi bazı tepkimeler düşük sıcaklıklarda oluşurken, organik bileşiklerin ve indirgenmiş haldeki bazı metalik iyonların oksidasyonu orta sıcaklıklarda oluşur. Kristal kafesin OH⁻'in su olarak ayrılması ve CO₃⁻²'in CO₂ halinde kaybı şeklindeki tepkimelerin birçoğu yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Bu tepkimeler endotermik veya ekzotermik olabilir ve faz veya kristal yapı değişimleri bu tepkimelerle oluşabilir (Karakaya, 2006).

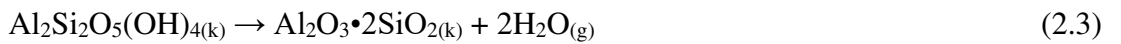
Brindley ve Lemaitre (1987)'ye göre kil minerallerinin termal reaksiyonları rahatlıkla dört kategoriye ayrılabilir:

1. 400°C altında gerçekleşen düşük sıcaklık reaksiyonları
2. 400-750°C aralığında gerçekleşen orta sıcaklık reaksiyonları
3. 750°C üzerinde gerçekleşen yüksek sıcaklık reaksiyonları
4. Oksidasyon reaksiyonları

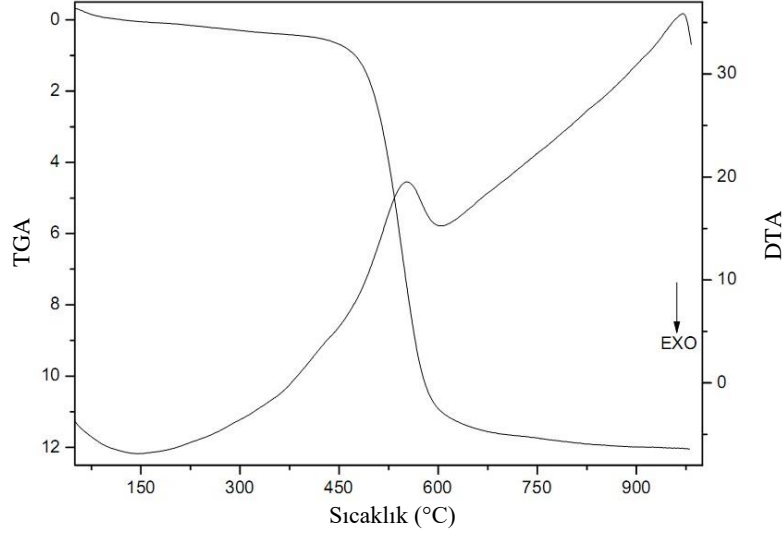
400°C'ye kadar olan gerçekleşen reaksiyonlar daha çok kil mineralinde oluşan su moleküllerinin uzaklaştırılması ile ilgilidir. Bu su molekülleri yüzeye veya tabaka aralarına adsorbe olabilirler. Tabaka arasındaki su molekülleri su tabakasına ait olabileceği gibi tabaka arası yüzeylere hidrojen bağları ile bağlanmış da olabilirler.

Kaolinit ne tabaka arası su tabakası ne de doğal olarak tabaka arasına yerleşmiş su varlığı gösterir. Bu durum, saf kaolinitin düşük sıcaklık bölgesinde gösterdiği termal reaksiyonların dış yüzeylere adsorbe olmuş su moleküllerinin uzaklaştırılmasından ibaret olduğunu göstermektedir. TGA/DTA eğrilerinde bu işlem 400°C'ye kadar ~%0,5'lik bir kütle kaybı (son ağırlık - ilk ağırlık) ve ona eşlik eden çok zayıf bir endotermik pik ile gösterilebilmektedir (Şekil 2.11).

Orta sıcaklık reaksiyonları bölgesinde kaolinit için en önemli reaksiyon olan dehidroksilasyon işlemi;



denkliğine göre oluşur.



Şekil 2.11. Saf kaolinite ait TGA/DTA eğrisi (SPS kaoliniti, Cornwall, UK) (Gardolinski, 2005).

Kaolinitin dehidroksilasyon işlemine ait kütle kaybının 400°C'nin üzerinde başlayıp 650°C civarında tamamlandığı TGA/DTA analizinden (Şekil 2.11) görülebildiği halde bazı küçük kütle kayıplarının 800°C'ye kadar devam ettiği gözlenmiştir. Bu kütle kaybı eşitlik 2.4'e göre teorik olarak %13,96'lık bir değere karşılık gelmektedir. İşlem endotermik bir işlem olup 550-600°C civarında güçlü bir endotermik pik DTA eğrisinde görülmektedir. Kristallenme ve tane boyutu belirtilen sıcaklıkları değiştirebilmektedir. Kötü kristallenmiş küçük boyuttaki tanecikler, iyi kristallenmiş iri boyuttaki taneciklere göre daha düşük dehidroksilasyon sıcaklıkları göstermektedir (Brindley ve Lemaitre, 1987).

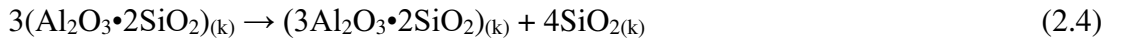
Dehidroksilasyon işleminden sonra kalan ürün metakaolinit olarak adlandırılır ve çoğunlukla amorf yapıdayken dehidroksilasyon işlemi topotaktiktir (yer değiştirme) ve tanecikler psödo-hegzagonal morfolojilerini korurlar. Bu durum tekil metakaolinit tabakalarının yapısal düzenlerini koruduğunu ancak aralarında bu düzenin korunamadığını göstermektedir (Brindley ve Lemaitre, 1987).

Dehidroksilasyon reaksiyonunun oluşum mekanizması henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Homojen bir mekanizma; farklı asiditelere sahip iki komşu hidroksil grubundan daha asidik olana ait protonun daha az asidik olan ile reaksiyona girerek su oluşturduğunu önermektedir. Bu su molekülü tabakalar arası boşlukta tanecikler tarafından uzaklaştırılana kadar difüze edilir. Heterojen bir mekanizma serbest protonların yapının herhangi bir bölgesinde üretildiğini önermektedir. Bu protonlar uzaklaştırma bölgelerine taşınarak burada suyu oluşturacak hidroksil grupları ile reaksiyona girerler. Kaolinitin

elektriksel iletkenliğinin dehidroksilasyon sıcaklığında gösterdiği artış proton yer değişimine ve heterojen mekanizmaya işaret olarak değerlendirilebilir (Brindley ve Lemaitre, 1987).

Kaolinitin dehidroksilasyonuna ait kızılötesi emisyon spektroskopisi (IRES) çalışmaları sürece iki farklı mekanizmanın dahil olduğunu önermektedir (Frost ve Vassallo, 1996). Bu, homojen ve heterojen mekanizmaların eşzamanlı meydana geldiklerine işaret etmektedir ancak mekanizmalara dair nihai bir açıklama henüz yapılamamıştır. IRES çalışmalarının sonuçları kaolinit, halloysit ve dikit için dehidroksilasyon mekanizmalarının farklı olduğunu da ortaya koymuştur. Oluşan su moleküllerinin difüzyonu dehidroksilasyon işlemiinde kesinlikle önemli bir rol oynamaktadır. Farklı kristallenme ve tane boyutlu kaolinit örnekleri farklı ısı özellikleri göstermektedir. Küçük ve kötü kristallenmiş örnekler düşük dehidroksilasyon sıcaklıkları gösterirler. Ancak, dehidroksilasyon reaksiyonunun hız kontrol aşaması suyun difüze olması değil taneciklerin yüzeylerinde biriken suyun uzaklaştırılmasıdır (Brindley ve Lemaitre, 1987).

DTA eğrisinde (Şekil 2.10) görülen yüksek sıcaklık bölgesine ait ilk ısı olayı 950-975°C’de oluşan ekzotermik pik tarafından takip edilen küçük endotermik piktir. Kötü kristallenmiş kaolinitlerde ekzotermik pik geniş bir şekilde oluşur ve 940°C gibi düşük sıcaklıklarda meydana gelir (Gardolinski, 2005). Bu dönüşümlerin kesin tanımlaması hala net değildir. Bu dönüşümler; γ -alüminanın rekristalizasyonu, mullitin çekirdeklenmesi, karışık Si-Al spinelinin rekristalizasyonu veya silisin kuvars içinde rekristalizasyonu gibi farklı reaksiyonlara atfedilebilir (Delmon vd., 1978). Mullit ve krsitobalitin ekzotermik dönüşümü 1000-1100°C’de oluşur ancak 950-1100°C arasında hangi faz veya fazların oluştuğu halen net değildir. Hangi koşulda olursa olsun reaksiyonlar topotaktiktir ve serbest silis dönüşümüne aşağıdaki eşitliğe göre öncülük etmektedir.



1450°C civarında kristobalitin ekzotermik kristallenmesi görülmektedir. En sonunda 1750°C civarında sistem erir (Gardolinski, 2005).

2.3.7. İnfrared Spektrometri (FT-IR) İncelemeleri

FT-IR analizleri kaolin yapısında bulunan elementlerin birbirleri ile yaptıkları bağların belirlenebilmesi için Perkin Elmer marka Frontier model FT-IR spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $4000-550\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında ve 1 cm^{-1} ölçüm hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir.

İnfrared absorpsiyonu hızlı, ekonomik ve yıkıcı olmayan bir fiziksel yöntem olup yapısal analizde yaygın olarak uygulanabilir. IR tekniği hem kristal kafes tanımlamalarında hem de numuneler arasında saf deneysel nitel ilişkilerin açığa çıkarılması bakımından çok yönlüdür. Killerin mineralojik olarak tanımlanmasında yaygın olarak tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden bir tanesi oldukça basit bir teknik olması ve elde edilen sonuçların bağ yapıları hakkında önemli bilgiler vermesidir.

Tabaka silikatlar ve ilgili minerallere ait spektrumların analizlerinin kil malzemelerinin IR analizleri gibi değerlendirilmesi önerilir. Üzerinde çalışılan mineraller mümkün olduğunca saf olarak seçilmelidir. Yaygın bazı kil mineralleri ve inorganik bileşiklerde bulunan absorpsiyon bantları Tablo 2.9'da genelleştirilerek gösterilmiştir.

Tablo 2.9. Minerallerde ve diğer organik bileşiklerde bulunan karakteristik absorpsiyon bant grupları (Karakaya, 2006).

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Anlamı
3700	O-H Titreşimleri
3675-3540	O-H gerilimi yok
3390-2650	O-H gerilimi
1700-1610	O-H gerilim bağları
	H-O-H eğilmesi
950-915	O-H Serbestliği (Dioktahedral)
~890	Al_2OH
~840	$\text{Fe}^{+3}\text{AlOH}$
~800	MgAlOH
~800	$\text{MgFe}^{+3}\text{OH}$
~800	$\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{OH}$
	Si-O Titreşimleri
1100-970	Si-O-Si simetrik olmayan gerilim
800-600	Si-O-Si simetrik gerilim
540-400	Si-O + çeşitli titreşimler
3300-3030	NH^+ Titreşimleri
1485-1390	NH gerilimi
	NH deformasyonu

Tablo 2.9'un devamı

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Anlamı
1490-1410 1085-1050 875-860 750-680	CO ₃ ⁻² Titreşimleri
	Asimetrik gerilim
	Simetrik gerilim
	Düzlem dışı eğilme
	Düzlem içi eğilme
1180-1100 680-580	SO ₄ ⁻² Titreşimleri
	Gerilme
	Eğilme
1100-1000 635-500	PO ₄ ⁻³
	Asimetrik gerilim
	Eğilme

Bir numunede bulunan kolayca nitel olarak belirlenebilen bir mineralin yüzde içeriği genellikle mineralin tanımlayıcı absorpsiyon bandının şiddetine bağlıdır. Jipsit, kaolinit, kuvars ve kalsit gibi belirgin tanımlayıcı bantları olan minerallerin %1-2 konsantrasyonları tanımlanabilir. Smektitler, mikalar ve kloritler gibi yapılarında izomorf yer değişimleri yer alan minerallerin çoklu bileşen halinde bulunduğu tanımlanması, spektrumların belirgin özelliklerinin kimyasal bileşimle değişip spektrumun anahtar bölgelerini örtmesinden kaynaklı zor olabilmektedir.

Kaolin gruba ait mineraller çoğunlukla kil malzemeleri içinde sayılırlar. Değişken düzende ve kristalinitedeki kaolinit ve halloysit çok yaygındır. Oysa dikit nadirdir. Kaolinitin diğer bir polimorfu olan nakrit ise nadiren bulunan bir mineraldir. Kaolin grubunda yer alan bütün minerallere ait spektrumlar özellikle 1100-1150 cm⁻¹ absorpsiyon düzenindeki değişim ile 1200-250 cm⁻¹ aralığında önemli ölçüde benzerlik gösterirler. Bu durum tane boyu ve şekillerinin benzerlik gösteriyor olması şeklinde açıklanabilir.

Spektrumlardaki özel mineral fazlarının tanımlanması, eğer mümkünse miktarının tayin edilmesi için uygun absorpsiyon özellikleri, diğer ilgili bilgiler ışığında aydınlatılacaktır. Seçilen mineraller düzenli ve düzensiz, kristalin ve kristalin olmayan şekildedirler.

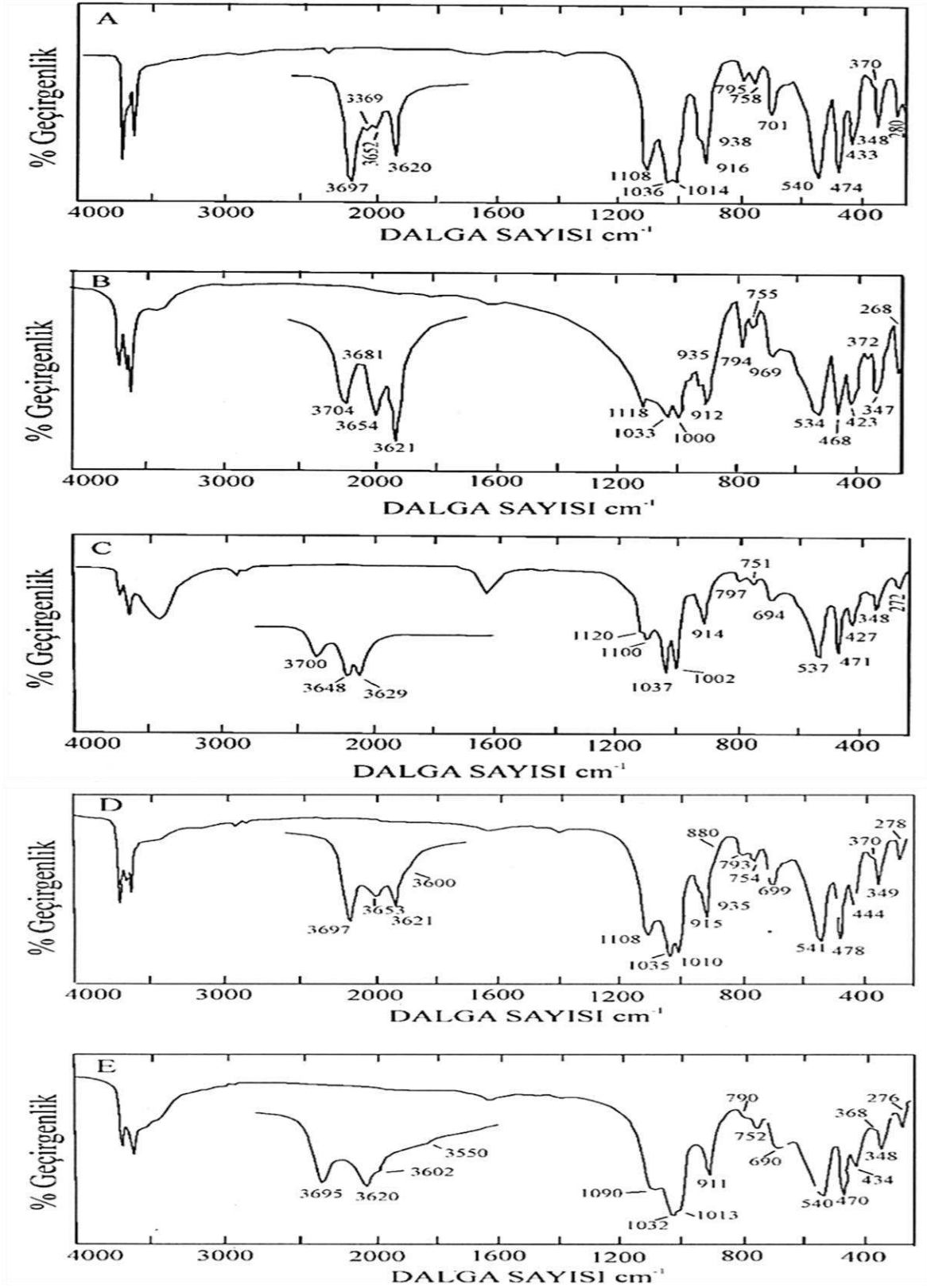
Kaolinit, dikit ve nakrit kaolin polimorfudur ve birbirlerinden OH-gerilim bantlarına ait bağıl yoğunluklardaki ve pozisyonlarındaki farklılıklardan kolayca ayırt edilebilirler (Şekil 2.14). 3620 cm⁻¹ civarındaki bantların iç OH-gruplarından ve 3700 cm⁻¹ civarındaki bantların iç yüzey OH-gruplarından kaynaklandığının kabul edilmesi hala tartışılmaktadır. Spektrumda bütün bantların genişlemelerinin olabilme ihtimaline karşı esas olarak

kaolinitteki OH-gerilim bölgesinde olan düzensizlik belirlenebilir. Esas olarak 3620-3700 cm^{-1} 'deki bantlar değişmezken 3669, 3652 cm^{-1} 'deki bant çifti 3653 cm^{-1} 'de tek geniş bir bant ile yer değiştirmiştir (Şekil 2.12b). Bu oluşum düzensiz kaolinitler ile dikit ve nakritin karşılaştırmasını yapan tipik bir durumdur (Şekil 2.12). Bu da böyle bir düzensizliğin kaolinitin yapısı içindeki dikit ve/veya nakrit tipi yığılmalardan kaynaklanabileceğini belirtir. Özellikle 3700-3620 cm^{-1} 'deki OH-gerilim bantları için, değişken hidrasyonunun sebep olduğu yapısal değişiklikler yüzünden halloysit bantlarında belirgin bir genişleme görülür. Bütün halloysitlerde 3570 cm^{-1} civarındaki zayıf bantlar bulunmaz ve bu da tabaka arası su ve yüzey OH-grupları arasındaki H-bağından kaynaklanabilir (Kodama ve Oinuma, 1963).

Genel olarak 3700-3620 cm^{-1} bant çifti kaolin grubu için karakteristiktir. Kaolin miktarının yarı nicel olarak belirlenmesi de 3700 cm^{-1} absorpsiyon bandından yapılabilir. Bu absorpsiyon bandı diğer birçok mineralin absorpsiyon bantlarından bariz olarak ayırt edilebilir. Kaolinitin 938, 916 cm^{-1} 'deki OH deformasyon bantlarında kaolin grubu için tipiktir ve bu da sırasıyla iç ve iç yüzey OH gruplarının titreşimlerinden ortaya çıkar (Şekil 2.12a). İyi kristalize olmuş kaolinit ile halloysit arasındaki ayrımı yapmada yardımcı olacak olan faydalı bir spektrum bölgesi 750-800 cm^{-1} arasındadır. Burada 795 cm^{-1} ve 758 cm^{-1} 'de bulunan iki zayıf absorpsiyon bandı kaolinit için hemen hemen eşit yoğunluktadır (Şekil 2.12a). Oysa halloysit için 795 cm^{-1} absorpsiyon bandı çok zayıf bir pik görünümündedir. Şekil 2.12d'de verilen düzensiz kaolinitteki bu absorpsiyon bandının bağıl yoğunluğu orta bir değere sahiptir.

Kaolinite işaret eden hidroksil gruplarına ait dört keskin absorpsiyon bandı vardır. Bunlar kaolinit yapraklarına dik veya dike yakın bir dipol osilasyondan kaynaklanan 3697 cm^{-1} bandı ve hemen hemen yapraklara paralel dipol osilasyonlardan kaynaklanan 3670, 3652 ve 3620 cm^{-1} bandlarıdır.

Ledoux ve White (1964) netice olarak daha yüksek referanslı üç absorpsiyon bandının gerçekte yüzey hidroksil grubu yapraklarından ve 3620 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandının da içeri hidroksil gruplarından kaynaklandığını göstermiştir (Karakaya, 2006).



Şekil 2.12. Kaolin minerallerinin IR spektrumları, A: iyi kristalin kaolinit, B: dikit, C: nakrit, D: düzensiz kaolinit ve E: halloysit (Russell ve Fraser, 1994).

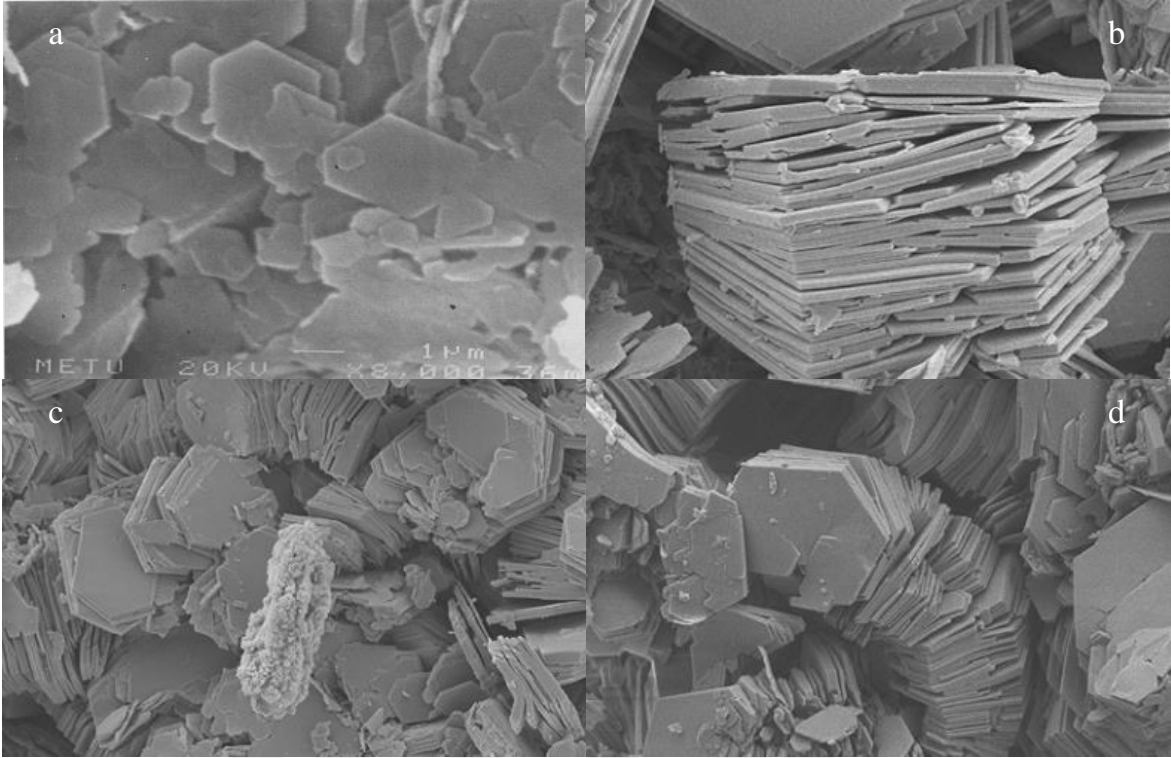
2.3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri kaolin numunesinin bünyesinde bulunan minerallerin dağılımlarının daha net biçimde görülmesi amacı ile yapılmıştır. SEM çalışmaları, Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM laboratuvarlarında, Carl-Zeiss marka Evo LS10 model SEM kullanılarak 20 kV şiddetinde ve 3000 defa büyütme uygulanarak yapılmıştır.

Günümüzde yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu mikroskopların ayırım gücünün çok yüksek olması nedeniyle minerallerin tanımlanması kolaydır. SEM çalışmaları ile minerallerin büyüme özellikleri, morfolojisi ve dokusal ilişkileri tanımlanabilir. Bu mikroskoplarda yapılacak görüntü analizlerinde genelde 1000-35000 büyütme kullanılır ve numunelerde Au-Pd kaplamalar yapılır.

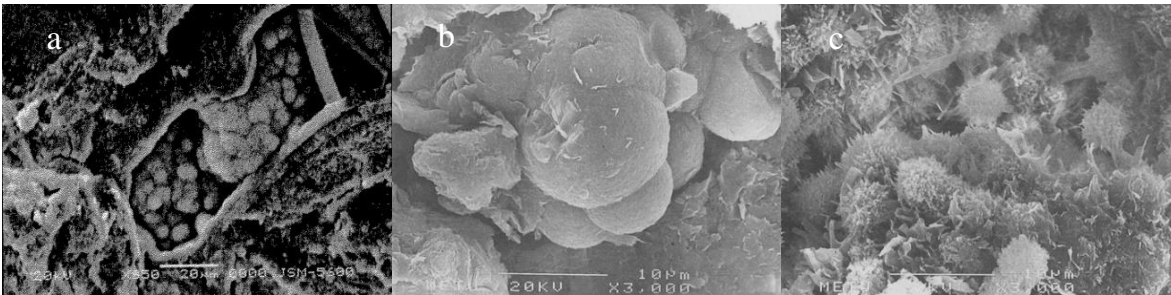
SEM çalışmalarında özellikle örneğin yapısal ayrıntılarının görüntülenmesinde faydalanan en önemli özellik odak derinliğidir. SEM analizlerinde numunelerin vakum altında bozunmamaları ve iletken olma koşulları aranırken analiz için numune hazırlamak oldukça kolaydır. Toz olmayan parça numuneler vakuma dayanıklıdır. Metal örnekler doğaları gereği iletkenlik özelliğine sahip oldukları için ilave Au-Pd kaplama işlemine tabii tutulmalarına gerek kalmadan doğrudan incelenebilmektedir. Seramik gibi yalıtkan numuneler ise SEM incelemesine başlanmadan önce iletken bir tabaka olan Au-Pd ile kaplanırlar. Bu mikroskopta görüntü gözle görülenin büyütülmüş hali olduğundan sonuçların değerlendirilmesi oldukça kolaydır.

Kaolinitlere ait SEM görüntülerinde kaolinit minerali düzenli şekilli kitap sayfası yığılımları görünümünde belirgin altıgen levhalar halinde görünürler (Şekil 2.13). Bununla birlikte belirgin olmayan dış görünümdeki oldukça küçük kristaller halinde de bulunabilir. Kaolinit ve diğer ilişkili minerallerin SEM araştırmaları birçok yayına konu olmuştur (Keller, 1978, 1982; Çelik vd., 1999; Karakaya vd., 2005; Ece ve Ekinci, 2009).



Şekil 2.13. Hekzagonal öz şekilli ve kitabımsı kaolinit kristallerinin görünümü (a: Çelik vd, 1999; b,c,d: Ece ve Ekinci, 2009).

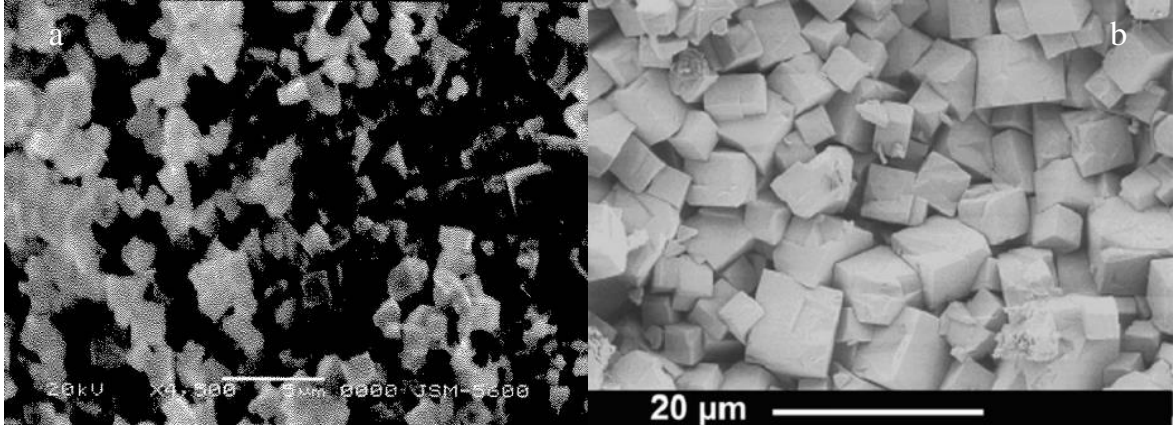
Özellikle kumtaşlarının boşluklarından ve volkanik malzemenin çeşitli çözeltiler etkisinde bozunmasına bağlı olarak opal-kristobalit oluşumları ve otojenik kuvars mineralleri kil mineralleri ile birlikte gözlenebilir. Hidrotermal alterasyona bağlı olarak kristalinitesi yüksek illitlerin oluşumunda öz şekilli kuvars kristalleri gözlenmesi yanında volkanik camdan itibaren ilk bozunma evrelerinde küremsi, yarı küresel şekilli opal, opal-CT ve yüzeyleri iğnemsî küremsi kristobalit oluşumları şeklinde mineralleşmeler gözlenir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Volkanik camın kristobalit (a), opal-CT (b), kristobalitin montmorillonite dönüşümü (c) (Çelik vd., 1999; Karakaya vd., 2005).

Şekil 2.16’da kristobalit iğneciklerinden itibaren montmorillonit dönüşümleri izlenmektedir. Volkanik malzemenin hidrotermal akışkanlar etkisinde bozunması sonucu smektitle birlikte opal gözlenirken, ileri aşamalarda illit kristallerinin kristalinitesinin geliştiği durumlarda kuvars gözlenir.

Sülfat minerallerinden alunite, jarosit ve natroalunite özellikle kaolinite ve kısmen illit ile birlikte asit sülfat alterasyonunun yoğun olduğu ortamlarda oluşabilmektedir (Çelik vd., 1997; Karakaya vd., 2005). Belirtilen ortamlarda oluşan söz konusu sülfat mineralleri çoğunlukla özşekli olarak oluşmaktadır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. a: Öz şekilli jarosit (Karakaya vd., 2005), b: öz şekilli alunitin FE-SEM görünümü (Ece ve Schroeder, 2007).

2.3.9. MINSQ Programı ile Kimyasal Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi

MINSQ, kayaca ait litojeokimyasal verileri kullanarak kayaç bünyesinde bulunan minerallerin oranlarını kantitatif olarak tahmin eden en küçük kareler yöntemi prensibine bağlı olarak MS Excel içerisindeki “Çözücü” eklentisi vasıtasıyla çalışan bir hesap tablosu uyarlamasıdır. Kullanılması kolay ve interaktif olarak gözlemlenen minerale uygulanabilir. Bir kaya örneği için gerçek mineral analizi girdisi yapılarak çalışmaktadır. Programın hesap tablosu formatı ve MS Excel arayüzünde bulunan nümerik “Çözücü” aracı kullanıcıya jeokimyasal problemleri çözmek için büyük bir imkan sağlamaktadır.

MINSQ, kaya numunelerinin esas kimyasal analizlerinden mineral oranlarını hesaplamaya yarayan bir hesap tablosu metodudur. Le Maitre (1981)’nin yayınladığı en

küçük kareler yöntemine göre çalışan GENMIX adlı petrolojik karışım model programına benzemektedir. Ancak GENMIX FORTRAN dilinde yazılmış ve hesaplama işlemlerini anlaşılabilir hale getiren özel veri formatına ihtiyaç duymaktaydı. Burada anlatılan hesaplama işlemi en küçük kareler yönteminin geliştirilmiş bir hali olup MS Excel içerisindeki “Çözücü” aracını kullanmaktadır. Her türlü mineral grubuna uygulanabilir. Hitap ettiği tür çeşitliliği bakımından ele alındığında MINSQ, Cheng ve Sinclair (1995)’in metasomatik örneğe ait yaklaşımı ve Cohen ve Ward (1991)’in SEDNORM programı ile benzerlik göstermektedir. Ancak MINSQ diğer örnekleri ile kıyaslandığında, bileşenleri katı bir mineral düzenine göre aşamalı olarak tayin etmediğinden avantaj sahibidir. MINSQ seçilmiş tüm verilerin oranlarını tekrar tekrar ayarlayarak verilere en uygun çözümü sağlamaya çalışmaktadır.

MINSQ hesap tablosunun gelişimini hızlandıran etki, hidrotermal altere volkanik kayalar içerisindeki fillosilikatların oranlarını tahmin etmek için taşınabilir kısa dalga boylu kızılötesi mineral spektrometrenin kesinliğini test eden bir araştırma projesindeki kantitatif mineralojik veri ihtiyacı olmuştur. Litojeokimyasal verileri hidrotermal mineral gruplarına ilişkilendirilmede alterasyon işaretlerinden daha yüksek kesinlikte anlam ifade etmektedir. Litojeokimyasal veri varlığı, meşakkatli mikroskopik nokta sayımı ve pahalı kantitatif X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniklerine bir alternatif getirmektedir.

MS Excel’de bulunan “Çözücü” aracı lineer olmayan optimizasyon kodu kullanan bir hesap tablosu aracıdır (Anonim, 1998). Tabloda bulunan bir hedef hücredeki değeri, formülle ilişkili 200 kadar veriyi tekrar tekrar değiştirerek minimize ve maksimize edebilir veya kesin bir değere ayarlayabilir.

En küçük kareler yönteminin bu jeokimyasal uygulamasında “Çözücü”, kalanların kareleri toplamını minerallerin oranları tahminlerini özelleştirilmiş bir grupta değiştirerek minimize etmektedir. Kalanlar, kayaç analizinin her bir ana kimyasal bileşeninin analiz edilen ile hesaplanan ağırlıkça yüzde oranları farkını göstermektedir. Hesap tablosu en doğru mineral oranları tahmini için zorlanmış minimizasyon yaklaşımını kullanmaktadır. “Çözücü”, değişen hücreleri 0 ve %100 değerleri arasında tutmak için zorlanmaktadır. Bu, eksi işaretli mineral oranlarının ve %100 değerinden büyük toplam değerlerin çıkmasını önlemektedir (Hermann ve Barry, 2002).

MINSQ, kayaca ait kimyasal analiz verilerini kullanarak kayaç bünyesinde bulunan minerallerin oranlarını kantitatif olarak tahmin eden en küçük kareler yöntemi prensibine

bağlı olarak MS Excel içerisindeki “Çözücü” eklentisi vasıtasıyla çalışan bir hesap tablosu uyarlamasıdır.

MINSQ programı, en küçük kareler yöntemine göre, mevcut kimyasal analiz sonuçlarını değerlendirerek, XRD analizlerinde tespit edilmiş mineraller dikkate alınarak minerallerin yüzdesel olarak dağılımını vermektedir. Bu program kullanılarak kimyasal analiz sonuçlarına göre her bir numuneyi oluşturan minerallerin yaklaşık olarak % değerleri elde edilmiştir.

MINSQ kullanılarak kayaç içerisindeki minerallerin yüzdesel olarak dağılımı hesaplanırken ilk önce Şekil 2.16’da görülen MINSQ dosyası içerisinde “MINSQprotected” sekmesi altında yer alan ve ön tanım olarak minerallerin bileşimlerinin bulunduğu “Mineral Compositions” tablosundan XRD analizlerinde tespit edilmiş mineraller seçilerek Şekil 2.17’de gösterilen ve “MINSQ” sekmesi altında bulunan “Mineral Compositions” tablosuna yerleştirilir. XRD analizlerinde tespit edilen minerallerden Şekil 2.16’daki tabloda yer almaması durumunda tabloda olmayan bu minerallere ait bileşim hesabı, Şekil 2.18’de gösterilen ve “Mineral Composition Calculator” sekmesi altında yer alan mineral bileşim hesaplayıcı kullanılarak yapılmaktadır.

XRD analizinde tespit edilen mineral bileşimleri “MINSQ” sekmesi altındaki “Mineral Compositions” adlı tablonun altına yerleştirildikten sonra minerallerinin yüzdesel dağılımı hesaplanacak örneğin kimyasal analiz verileri Şekil 2.17’de gösterilen “Sample Composition” tablosundaki satıra yazılır. Bu aşamadan sonra excel programı içerisinde bulunan “Çözücü” eklentisi çalıştırılarak hesaplama yapılır. Hesaplama sonucu Şekil 2.17’de görülen “Mineral Estimates” tablosu altında verilir. Bu sonuç buradan “MINSQ Results” tablosuna taşınarak bir sonraki örneğin analizi için uygulama hazır hale getirilir ve yukarıda bahsedilen tüm işlemler kayacı oluşturan mineral bileşimi değişim gösteriyorsa baştan yapılır. Aynı mineral bileşimine sahip örnekler için “Mineral Compositions” tablosunda yer alan minerallerin değiştirilmesine gerek yoktur.

1	MINERAL COMPOSITIONS																Total	
2	wt%	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	CO2	S	Ba	Cu	Pb	Zn	%
3	Quartz	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
4	Kaolinite	46,55	0,00	39,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	86,04
5	Alunite	0,00	0,00	37,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,40	0,00	0,00	15,45	0,00	0,00	0,00	0,00	63,85
6	K feldspar	64,77	0,00	18,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,01
7	Rutile	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
8	Biotite	41,67	0,00	11,79	9,23	0,00	23,30	0,00	0,00	10,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
9																		
10																		
11																		
12																		
13																		
14																		
15																		
16																		
17																		
18	SAMPLE COMPOSITION																	
19	Sample No.	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	CO2	S	Ba	Cu	Pb	Zn	Total
20	4026	72,80	0,29	14,89	0,24	0,01	0,03	0,11	0,05	1,05	0,09	0,00	1,42	0,00	0,00	0,00	0,00	90,98
21	ESTIMATED COMPOSITION	72,80	0,29	14,89	0,04	0,00	0,10	0,00	0,00	1,08	0,00	0,00	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	
22	RESIDUALS	0,00	0,00	0,00	0,20	0,01	-0,07	0,11	0,05	-0,03	0,09	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	
23																		
24	MINERAL ESTIMATES wt%																	
25	Sample No.	Quartz	Kaolinite	Alunite	K feldspar	Rutile	Biotite											Residual SSQ
26	4026,0	59,1	29,1	9,1	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	99,5	0,1	
27																		
28	MINSQ RESULTS (minerals in wt%) [copied from Row 26 and pasted as "values"]																	
29	Sample No.	Quartz	Kaolinite	Alunite	K feldspar	Rutile	Biotite											
30	4030-A	57,6	26,1	12,5	0,2	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	100,0	0,2	
31	4000,0	58,6	12,9	23,4	0,0	0,2	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	99,7	0,9	
32	4072,0	53,4	31,8	11,4	0,0	0,3	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	99,7	0,4	
33	4026,0	59,1	29,1	9,1	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	99,5	0,1	
34																		

Şekil 2.17. MINSQ programı mineralleri yüzde dağılım hesabı tablosu

This spreadsheet converts chemical formulae of minerals to chemical compositions in wt%																			
1																			
2	INSTRUCTIONS: 1. Enter the mineral name in cell A9.																		
3	2. Enter number of cations in the mineral formula into Row 8.																		
4	3. Cells in Row 9 contain formulas that automatically calculate weight percent proportions of major components.																		
5	4. "Copy" rows 8 & 9 and then "paste special" as "Values" into empty rows below.																		
6																			
7	Cations (n)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	C	S	Ba	Cu	Pb	Zn	OH	Total
8	No. of Cations in formula	3,00		1,00	0,50		2,50			1,00								1,50	9,50
9	Biotite	41,67	0,00	11,79	9,23	0,00	23,30	0,00	0,00	10,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,12	100,00
10	Chemical Components (wt%)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	S	Ba	Cu	Pb	Zn	H ₂ O+	Total
11																			
12	Chemical Components	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	S	Ba	Cu	Pb	Zn	H ₂ O+	
13	Molecular Weights of Components	60,09	79,88	101,96	159,69	70,94	40,31	56,08	61,98	94,20	141,94	44,01	32,07	137,33	63,55	207,20	65,39	18,02	
14																			
15	Composition of Minerals in wt%	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	S	Ba	Cu	Pb	Zn	H ₂ O+	Total
16																			
17	No. of Cations in formula	3,00		1,00	0,50		2,50			1,00								1,50	9,50
18	Biotite	41,67	0,00	11,79	9,23	0,00	23,30	0,00	0,00	10,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,12	100,00
19																			

Şekil 2.18. MINSQ programı mineral bileşimi hesaplayıcısı tablosu

2.3.10. Mineral Serbestleşme Analizi Yöntemi

MLA analizi; kantitatif bir mineralojik tayin yöntemidir. İki adet Bruker 5010 SDD dedektör kullanarak atomik numara kontrast görüntüleme (arka saçınım elektronlar veya BSE sinyal yoğunluğu) ve enerji dağılım spektrometresi kombinasyonu ile yapılan bir görüntü analizidir. Burada BSE sinyal yoğunluğu minerallerin ortalama atom numaraları ile orantılıdır. XBSE ölçümleri, hedeflenen minerallerin modal mineralojik analizleri, tane boyut dağılımları, bağlı ve serbest olma durumlarını belirlemek için yapılmıştır.

Bu yöntem kullanılarak parlak kesitlerdeki minerallerin tanımlanması sağlanırken aynı zamanda minerallerin miktarı, tane iriliği ve serbestleşme miktarları gibi mineraller karakteristikleri de belirlenebilmektedir.

MLA analizi, numune içeriğindeki kuvars, opal, kaolinit ve alunitin modal mineralojik analizi, boyut bilgisi, serbestleşme ve bağlı olma durumlarının tespiti için yapılmıştır.

MLA analizi; eleme ile 3 farklı boyut aralığına ($-212/+53\ \mu\text{m}$, $-53/+25\ \mu\text{m}$, $-25\ \mu\text{m}$) ayrılmış numunelerden parlak kesitler hazırlanıp, FEI Quanta 600F SEM mikroskobu altında incelenmesi ile yapılmıştır.

Numunenin bir kısmı Quantachrome Mini-riffler kullanılarak MLA analizinde kullanılacak alikotları elde edebilmek için ayrılmıştır. Alınan bu örnek $212\ \mu\text{m}$, $53\ \mu\text{m}$ ve $25\ \mu\text{m}$ eleklerden elenerek $-212 + 53\ \mu\text{m}$, $-53 + 25\ \mu\text{m}$ ve $-25\ \mu\text{m}$ şeklinde 3 fraksiyon elde edilmiştir. Elde edilen her bir fraksiyondan parlak kesitler hazırlanmıştır.

Hazırlanmış olan parlak kesitlerin FEI Quanta 600F SEM mikroskobu kullanılarak MLA analizleri yapılmıştır. Alan emisyon tabancası 25 kV hızlandırma voltajına ve 5,5 nokta boyutuna ayarlanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Numunelerin Karakterizasyonu

Deneyssel çalışmaya konu olan numunelerin yapılarının net bir şekilde anlaşılabilmesi için bir dizi karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan yoğunluk tespiti çalışmalarında numunelerin ortalama yoğunlukları $2,45 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiş ve bu değer yapıda kaolinitten daha düşük yoğunlukta bir mineralin olduğu düşüncesini geliştirmiştir. Örnekler yapıları XRD analizlerinde (Şekil 2.3) örneklerin yapılarında kaolinit ($2,75 \text{ g/cm}^3$), alunit ($2,74 \text{ g/cm}^3$) ve kuvarsla ($2,65 \text{ g/cm}^3$) birlikte opal ($2,09 \text{ g/cm}^3$) varlığı görülmüş ve ölçülen düşük yoğunluğun sebebinin opal varlığından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Bölgeyi konu alan literatür çalışmalarında da Balıkesir-Sındırgı bölgesinde yer alan kaolinlerin benzer mineral içeriklerine sahip oldukları yapıları XRD çalışmaları ile ortaya konulmuştur (Yılmaz, 2008; Ekinci, 2009; Demirtaş 2011; Tatar, 2012).

Elde edilen XRD grafiklerinde (Şekil 2.3) alunit minerali için; $4,95 \text{ Å}$ ($17,8^\circ 2\Theta$), $3,48 \text{ Å}$ ($25,5^\circ 2\Theta$), $2,98 \text{ Å}$ ($29,8^\circ 2\Theta$), $1,89 \text{ Å}$ ($47,7^\circ 2\Theta$) pikleri, kaolinit minerali için $7,2 \text{ Å}$ ($12,34^\circ 2\Theta$), $3,57 \text{ Å}$ ($24,8^\circ 2\Theta$), $2,34 \text{ Å}$ ($38,36^\circ 2\Theta$), pikleri, kuvars minerali için $4,26 \text{ Å}$ ($20,83^\circ 2\Theta$), $3,35 \text{ Å}$ ($26,6^\circ 2\Theta$), $1,82 \text{ Å}$ ($50,1^\circ 2\Theta$), $1,54 \text{ Å}$ ($59,87^\circ 2\Theta$) pikleri ve opal minerali için $4,05 \text{ Å}$ ($21,745^\circ 2\Theta$), $2,48 \text{ Å}$ ($36^\circ 2\Theta$) pikleri karakteristiktir.

Örneklerin XRD paternlerine bakıldığında (Şekil 2.3) kaolinitin $d_{(001)}$ değerinin $7,16-7,2 \text{ Å}$ ($12,34^\circ 2\Theta$) olması sebebiyle 1T politipi olduğu ve Hinkley kristalinite indeksine göre kaolinit numunesinin kısmen düzenli kaolinit kristallerden oluştuğu daha önceki çalışmalara göre ortaya konulmuştur (Ece ve Ekinci, 2009).

XRD sonuçları örneklerin alunit minerali içeren kaolinit olduklarını göstermiştir. Literatür çalışmaları da bu bulguyu doğrulamaktadır (Ekmekçi vd., 2001; Özdemir ve Çetişli, 2005b; Yılmaz, 2008; Ekinci, 2009; Demirtaş 2011; Tatar, 2012). Örneklerin hepsinde kuvars minerali baskın olarak bulunmaktadır. Kuvars minerali yanında bir başka SiO_2 kaynağı olan opal de analiz sonucunda görülmektedir. Her örnekte en bol bulunan mineral olan kuvars en fazla 4026 isimli örnekte en az ise 4000 isim örnekte bulunmaktadır. Diğer iki örnekte kuvars birbirlerine yakın oranlarda bulunmaktadır. Örnekler arasında en fazla alunit minerali içeren örnek 4000 isimli örnek olurken en az

alunit minerali içeren örnek ise 4026 isimli örnek olmuştur. 4030A isimli örnek ikinci en fazla alunit minerali içeren örnek olmuştur. Kaolinit minerali açısından en zengin örnek 4072 isimli örnek, en fakir örnek ise 4000 isimli örnek olmuştur. 4030A isimli örnek kaolinit açısından ikinci en fakir örnek olmuştur.

Örneklerin temel oksit bileşiklerinin ve kızdırma kayıplarının (K.K.) belirlendiği kimyasal analiz sonuçlarına göre (Tablo 2.1) örneklerde gözlenen SO_3 ve K_2O bileşikleri alunit yapısına dair bariz belirteçlerdir. XRD analiz sonuçlarına da bakıldığında kimyasal analiz sonuçlarında görülen SO_3 ve K_2O bileşiklerinin miktarlarının alunit miktarları ile örtüştüğü de görülebilmektedir. Burada K_2O varlığı yapıda az miktarda da olsa bulunan K-feldispat kaynaklı da olabilmektedir (Ece ve Ekinci, 2009).

Kaolin örneklerinin temin edildiği bölge volkano-sedimentasyon sonucu oluşan bir bölge olması sebebiyle riyodasitik ve dasitik kayaçlardan oluştuğundan K-feldispat ve plajiyoklas mineralleri hakim olarak bulunmaktadır. Bölge ile ilgili yapılan jeolojik çalışmalar da bahsedilen minerallerin varlığını destekler niteliktedir. Ece ve Ekinci, (2009) yaptıkları çalışmada Akdeniz ve Konak'dan (1979) alıntı yaparak bölgenin Akdağ Volkanikleri ve Civanadağ Tüfleri olarak adlandırıldığını ve bu volkanitlerin riyolit, dasit riyodasit ve andezit mineralojik bileşimindeki lavlardan meydana geldiğini söylemişlerdir. Ayrıca Ekinci (2009) çalışmasında Oygür'den (1997) alıntılanarak Mumcu (Balıkesir-Sındırgı)'daki epitermal cevherleşmenin Paleozoyik yaşlı metamorfikler ile Miyosen yaşlı andezitik volkanikler arasında Simav Grabeni'ni dik olarak enine kesen faylar üzerinde geliştiğini ve Elmacı'dan (1989) alıntılanarak Balıkesir-Sındırgı-Düvertepe bölgesinin tabandan tavana Mezozoyik yaşlı karmaşık seri, Senozoyik yaşlı taban tüfü, taban opali, kaolin, tavan opali, dasit tüf, killi kırıtaşı-tüfit, kumlu kaolin, opal, pomzalı riyolitik tüf, camlı riyolitik lav ve riyolit lav birimlerinden meydana geldiğini belirtmiştir.

Buna göre kimyasal analizlerde görülen CaO , MgO ve Na_2O bileşiklerinin kaynakları bu mineral grupları üyelerinden olan ortoklas, albit, biyotit ve hornblend olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca kuvars ve opal varlığı da bahsedilen çalışmalarda ortaya konulmuştur. Bu mineraller de analiz sonuçlarında görülen SiO_2 'nin temel kaynaklarını oluşturmaktadırlar. Bununla birlikte SiO_2 birçok mineralin yapısında da bulunmaktadır. Bunlardan kaolinit ve K-feldispat örneklerde bulunan en temel minerallerdendir. Örneklerdeki yüksek silis içerikleri kuvarsla beraber opal ve K-feldispat ile kaolin dışı kil mineralleri veya kil dışı başka minerallerden de kaynaklanabilmektedir.

Analizlerde görülen Al_2O_3 alunit, kaolinit ve K-feldispat yapılarına işaret etmektedir. Literatürde yer alan çalışmaların birçoğunda Fe_2O_3 içeriği kaolin ile birlikte sıklıkla bulunan demir minerallerine de işaret ederken (Veglio vd., 1993; Veglio vd., 1996; Veglio 1997; Veglio vd., 1998; Ambikadevi ve Lalithambika, 2000; Saikia vd., 2003; Calderon vd., 2005; Lee vd., 2006; Arslan ve Bayat, 2009; Çiftlik, 2010) kimyasal analizleri yapılmış numunelerin hiçbirinde demir mineralleri görülmemektedir. Bayraktar ve arkadaşları ise yaptıkları bir çalışmada Balıkesir bölgesi alunitli kaolinlerdeki demir kaynağının götit ve kaolin tanelerinin yüzeylerine sıvanmış halde bulunan demir hidroksit olduğunu belirtmişlerdir (Bayraktar vd., 1999). Ayrıca Ece ve Ekinci (2009) yılında yaptıkları çalışmada Sındırgı-Düvertepe kaolinlerinin mineralojik bileşiminde jarosit, götit ve Fe-hidroksillerin demir kaynağı olarak bulunduklarını belirtmişlerdir. Bölgeden temin ettikleri kaolinlere uyguladıkları XRD analizlerinde kaolinit, kuvars ve alunitin ana mineraller olduklarını tespit etmişler ancak XRD analizlerinde demir minerallerine işaret eden bir belirtiye rastlamamışlardır. Bu da demir mineralleri miktarlarının XRD analizlerinde görülmeyecek kadar az miktarda olduğuna işaret etmektedir. Sındırgı bölgesi kaolinleri ile yapılan bir başka çalışmada ise Oygür (1997) demir minerali kaynağı olarak biyotit varlığından bahsetmiştir.

Kızdırma kaybı değerleri incelendiğinde ise bu değerlerin SO_3 değerleri ile paralellik gösterdiği ve yüksek SO_3 içeriğine sahip örnekte yüksek iken daha düşük SO_3 içeriğine sahip örnekte daha düşük kızdırma kaybı görülmektedir. Bunun sebebi kızdırma kaybı ölçümünün yapıda bulunan SO_3 'ün bozunma sıcaklığının üzerinde yapıyor olması ve bu sıcaklıklara çıkıldığında yapıdan SO_2 'nin gaz şeklinde uzaklaştırılmasından kaynaklı bir kaybın yaşanıyor olmasıdır. Ayrıca yapıda bulunan H_2O içeriği de kızdırma kaybı değerlerine etki eden bir başka etmendir.

Ülkemizde başka bölgelerde bulunan kaolinlerle kıyaslandığında Bursa-Mustafakemalpaşa bölgesinde bulunan alunitli kaolinlere benzer oranda SO_3 içeriklerine sahip oldukları ancak yine aynı bölgedeki kaolinlerin Al_2O_3 içerikleri göz önüne alındığında Al_2O_3 içerikleri bakımından çok fakir buna ters şekilde SiO_2 içerikleri bakımından fazlaca zengin oldukları görülmektedir (Özdemir ve Çetişli, 2005). Ancak bu kaolinlerin seramik üretiminde kullanılabilmesi için zenginleştirme aşamalarından geçmesi gerekmektedir. Afyon Alayurt'ta bulunan kaolinlerin özelliklerinin SiO_2 ve Al_2O_3 içerikleri bakımından Balıkesir Sındırgı bölgesinden temin edilen kaolinlere benzer olduğu ancak Afyon bölgesindeki kaolinlerde SO_3 içeriğinin çok düşük olduğu tespit edilmiştir.

(Celik, 2010). İstanbul Şile bölgesi kaolinleri Afyon bölgesi kaolinlerinden daha düşük SiO_2 ve daha yüksek Al_2O_3 içeriklerine sahiptirler. SO_3 içerikleri farklılık göstermemektedir. Her iki kaolin örneğinin de seramik üretiminde kullanılmaya uygun kalitede olduğu belirtilmiştir (Celik, 2010).

Seramik sektöründe kullanılan ve sektörde büyük talep gören kaolinlerle kıyaslandıklarında ise Bulgaristan, İngiltere (Bauer ve Berger, 1998) ve Ukrayna kaolinlerinin (Eygi, 2009) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarının ideal oran olan 1,18'e çok yakın oldukları ve Fe_2O_3 ve SO_3 gibi hem renk verici hem de kirletici özelliği olan bileşikler içermedikleri görülmektedir.

Kimyasal içeriklerine ve mineral bileşimlerine göre seramik yapımında kullanılmak amacıyla değerlendirilecek kaolinlerle kıyaslandığında Balıkesir Sındırgı bölgesinden temin edilen örneklerin zenginleştirilmesinin gerekli olduğunu daha net bir şekilde ortaya koyabilmek adına örneklerin mineral yüzde dağılımları kantitatif olarak MINSQ kullanılarak yaklaşık olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Ham numunelere ait kimyasal analiz sonuçlarına bağlı MINSQ hesabı

Numune Kodu	Kuvars	Kaolinit	Alunit	% Rutil	K-Feldispat	Diğer	Toplam
4000	58,6	12,9	23,4	0,2	0,3	1,5	100,0
4026	59,1	29,1	9,1	0,3	0,5	0,4	100,0
4030A	57,6	26,1	12,5	0,3	0,2	0,4	100,0
4072	53,4	31,8	11,4	0,3	0,3	1,1	100,0

Mineral dağılımlarına bakıldığında XRD analizlerinden de ortaya konulmuş sonuçlar teyit edilmiş ve örnekleri oluşturan mineraller; kuvars, kaolinit, alunit ve kimyasal analizlerde de görülen CaO , MgO ve Na_2O bileşiklerinin kaynağı olduğu düşünülen az miktardaki K-feldispat şeklinde tespit edilmiştir. XRD analizlerinde görülmeyen K-feldispatın mineral dağılımlarında görünüyorsa daha önce olası olarak bahsedilmiş olan durumu doğrulamaktadır. Ayrıca az miktarda Rutil de TiO_2 kaynaklı olarak yapı içerisinde bulunmaktadır.

Mineral dağılımları her bir örnekte %50-60 arasında kuvars varlığını göstermektedir. En düşük kaolinit ve en yüksek alunit içeriklerine sahip örnek 4000 isimli örnek olurken, en yüksek kaolinit içeriğine sahip örnek 4072 isimli örnek ve en düşük alunit içeriğine

sahip örnek 4026 isimli örnek olmuştur. Rutil ve K-feldispat içeriklerinin tüm örneklerde benzer oranlarda olduğu görülmektedir. 4030A isimli örnek kuvars, kaolinit ve alunit içerikleri bakımından 4 örnek arasında orta aralıkta kalmaktadır.

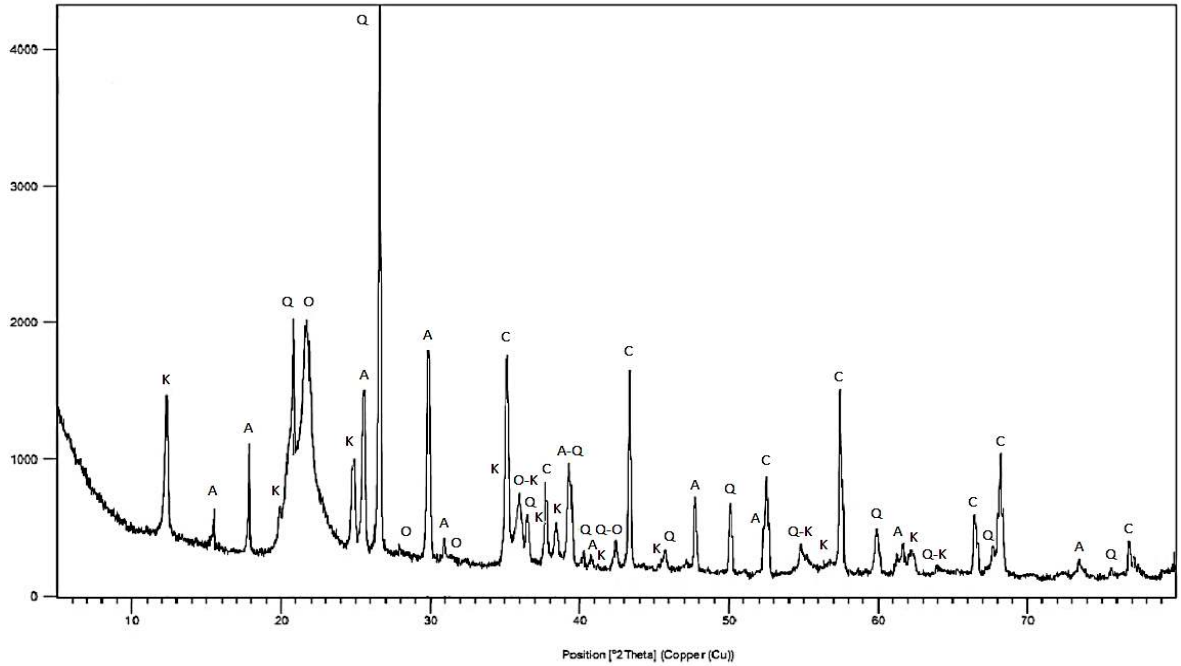
Literatürde birçok araştırmacı tarafından çalışmalara konu edilen kaolin zenginleştirme işlemi; genelde demir minerallerinden, kuvars mineralinden ve sülfat içeriğinden arındırma/temizleme olarak karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal analiz (Tablo 2.1), MINSQ hesaplamaları (Tablo 3.1) ve XRD analizlerine (Şekil 2.3) bakıldığında demir minerallerinin, 4000 isimli örnek hariç örneklerin seramik endüstrisinde kullanılmasına engel teşkil etmediği kolaylıkla görülebilmektedir (Tablo 1.5). Her ne kadar MINSQ hesaplamaları sadece kuvars varlığı olarak tespit etmiş olsa da kaolin örneklerindeki SiO_2 'nin opal kaynağı da olduğu XRD analizlerinde ortaya konulmuş ve literatürde yer alan çalışmalara bakıldığında bu derece yüksek SiO_2 içeriğine sahip kaolin örneklerinin olduğu ancak bu örneklerde de kükürt içeriklerinin değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Örneklerde bu oranlarda bulunan SiO_2 kaolinlerin seramik sektöründe kullanılmasına engel durum teşkil etmezken içerdikleri kükürt oranları bu örneklerin seramik sanayii başta olmak üzere birçok alanda kullanılmasını imkansız hale getirmektedir. Bu sebeple Balıkesir-Düvertepe'de yer alan Matel Endüstriyel Hammaddeler A.Ş.'ye ait olan, Afyon-Alayurt ve İstanbul-Şile-Ömerli'de bulunan kaolinler yüksek SiO_2 içeriklerine rağmen kükürt içeriklerinin çok düşük olması sebebiyle seramik sanayiinde kullanıma elverişli kaolinler durumundadır.

Örneklerde tespit edilen düşük Fe_2O_3 içerikleri örneklerin demir mineralleri tarafından kirletilmediğini ve bu nedenle de demir minerallerinin uzaklaştırılması işlemlerinin yapılmasına gerek kalmamasını sağlamaktadır. SiO_2 içerikleri nispeten yüksek olmasına rağmen örnekler SiO_2 uzaklaştırma işlemlerine de ihtiyaç duymamaktadır. Ancak burada SiO_2 miktarları örneklerin seramik sanayiinde kullanılmalarına engel teşkil etmediği için örneklerin SiO_2 uzaklaştırma işlemlerine tabii tutulmasına gerek olmadığını özellikle belirtmek gerekmektedir. Diğer kullanım alanlarında değerlendirilmeleri istenildiğinde bu durum değişiklik gösterebilir.

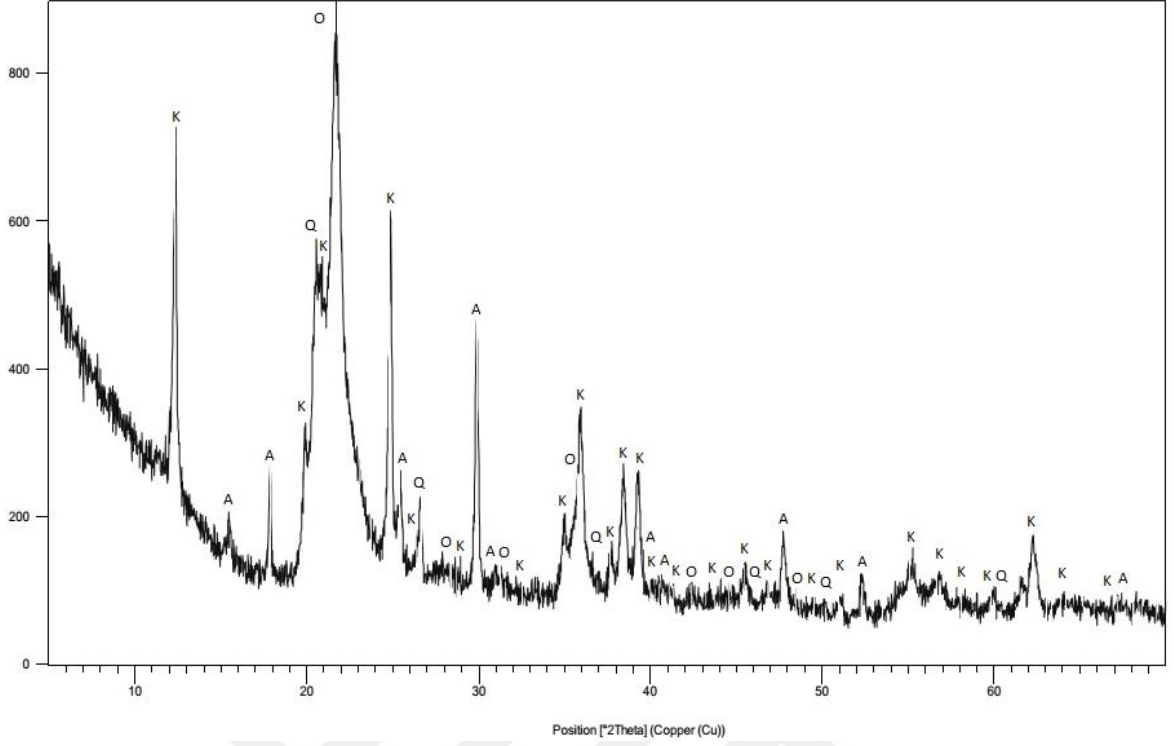
Tablo 1.5'te seramik sanayiinde kullanılacak kaolin standartına göre verilen kimyasal analizden faydalanılarak yapılan MINSQ hesaplaması neticesinde seramik sanayiinde kullanılacak kaolinlerin en fazla %50,8 kuvars, %0,2 alunit ve en az %47,2 kaolinit içermesi gerektiği ortaya konulmuştur. Bu dağılımlar da göz önüne alındığında kimyasal analiz sonuçlarına göre yapılan yorumları destekler nitelikte sonuçlar elde

edilebilmektedir. Kuvars içerikleri bakımından değerlendirildiğinde örnekler seramik sanayiinde kullanılabilme standartlarını karşılarken kaolinit ve alunit için gereken değerleri sağlayamamaktadırlar. Bu durum, yapıdan alunitin uzaklaştırılmasını ve bu sayede dolaylı olarak da kaolinit içeriğinin artırılmasını zorunlu kılmaktadır.

Kimyasal analiz sonuçlarına (Tablo 2.1) göre elde edilen Al_2O_3 , K_2O , SO_3 oranları ve kimyasal analiz verileri kullanılarak hesaplanan (Tablo 3.1) kaolinit ve alunit miktarları değerlendirildiğinde 4 kaolin örneği arasında $\%Al_2O_3$, $\%K_2O$, $\%SO_3$ ve kaolinit ve alunit minerallerinin en yüksek ve en düşük değerlere sahip kaolinlerin arasında değerlere sahip olması sebebiyle 4030A isimli örnek çalışmanın devamında bu özelliklerinden dolayı kullanılacak ham numune olarak belirlenmiş ve detaylı çalışmalar bu örnek kullanılarak yapılmıştır. Detaylı karakterizasyon çalışmaları 4030A isimli örneğe uygulanmıştır. 4030A isimli örneğe ait ham hali ve $-2 \mu m$ boyuta ait detaylandırılmış XRD analizleri Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan 4030A kodlu alunitli kaolinin ham olarak detaylı XRD analizi (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, O: Opal, C: Korundum)



Şekil 3.2. 4030A kodlu alunitli kaolinin -2 μm boyutundaki XRD analizi (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuars, O: Opal)

4030 A isimli örnekten -2 μm boyutunda malzeme, suda çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve böylece mümkün olduğunca kil dışı minerallerin olmadığı bir ürün elde edilmek amaçlanmıştır. Şekil 3.2’de -2 μm boyutundaki malzemede bu doğrultuda yalnızca kuars miktarlarının azaltılabildiği görülmektedir. Bu durum kuvarsın diğer minerallere göre daha iri boyutta olduğunu göstermektedir. Ancak sadece kuars miktarı azaltılmış bir ürün üretilmiş olmasına rağmen kaolin miktarlarında da ciddi bir artış elde edilmiştir. Şekil 3.2 örnek içerisindeki opal varlığını net bir şekilde ortaya koymuştur. Opale ait piklerin -2 μm boyutunda daha belirgin olmasının sebebi kuars miktarının azalması neticesinde opalin daha net tespit edilebilir olmasıdır.

Jones ve Segnit (1971) yaptıkları çalışmada opalleri tanımlamış ve bunun neticesinde opalleri üçe ayırmışlardır. Her bir opal çeşidinin XRD analizlerinde gösterdikleri farklılıklara göre değerlendirmelerde bulunmuşlardır. Buna göre opalleri; Opal C, Opal CT ve Opal A olarak isimlendirmişlerdir.

Opal C: Düzenli kristal yapıya sahip opal olarak tanımlanmaktadır. Opal C’ye ait XRD analizlerinde α -kristobalite ait difraksiyon pikleri açık bir şekilde belirlenebilir

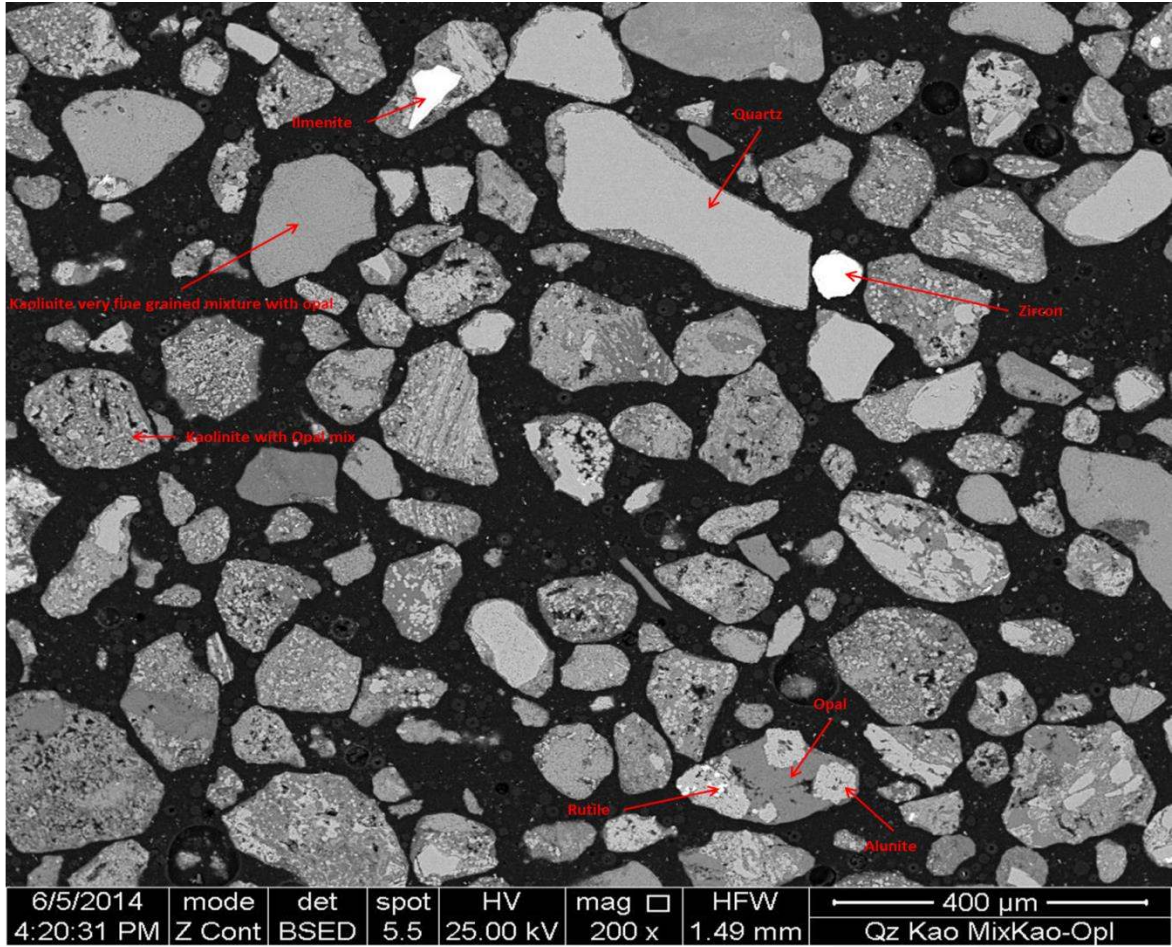
durumdur. Bazı durumlarda tridimit ve ender olarak da kuvarsa ait zayıf tipik pikler de eşlik edebilir.

Opal CT: Düzensiz kristal yapıya sahip opal olarak tanımlanmaktadır. Opal-CT'ye ait XRD analizlerinde; α -kristobalit ve α -tridimite ait tipik pikler görülebilir. Ancak α -tridimite ait pikler kristal yapıdaki düzensizlik arttıkça daha belirgin hale gelmektedir.

Opal A: Yüksek derecede düzensiz hatta neredeyse amorf yapıya sahip opal olarak tanımlanmaktadır. Opal A bir kristalin yapıya sahip olmadığı için XRD analizlerinde sadece $21,6^\circ 2\theta$ ($4,1\text{\AA}$)'da verdiği yayılmış bant ile belirlenebilmektedir.

Bu tanımlamalar göz önüne alındığında Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'deki XRD analizlerinde tespit edilmiş olan opal pikleri için kesin bir tanımlama yapmak doğru olmasa da Karakaya (2006) ve Jones ve Segnit, (1971) çalışmaları dikkate alındığında opallerin Opal CT veya Opal C olduklarına dair belirteçlerden bahsedilebilir. Ancak Ghisoli ve arkadaşlarının (2010) ve Hancıoğlu (2015)'in yaptıkları çalışmalar incelendiğinde analizlerde görülen opal piklerinin Opal CT türü opallerin karakteristiklerini gösterdiği düşünülmektedir. Yine de opallerin türlerinin tespit edilebilmesi için bu doğrultuda çalışmalar gerekmektedir.

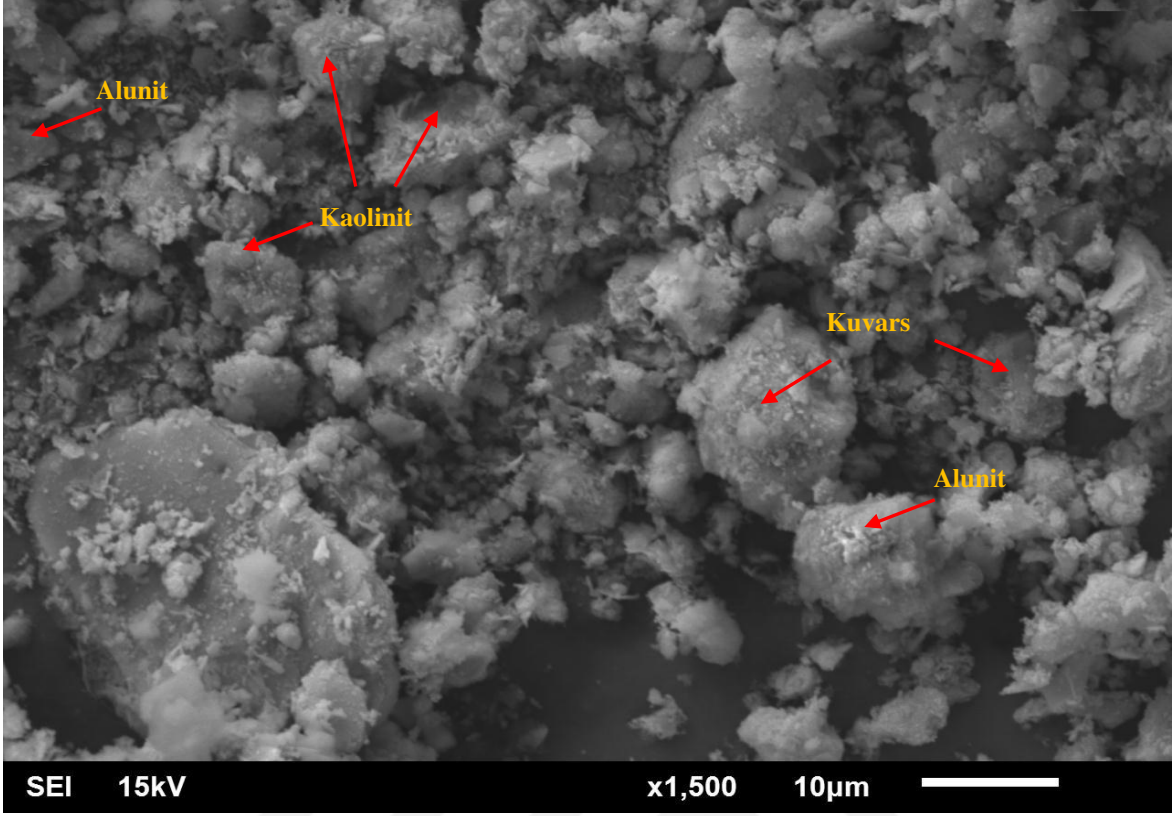
4030A örneğini oluşturan temel mineraller olan kaolinit, alunit, kuvars ve opalin nasıl yapılarda olduğunu görebilmek ve birbirleriyle olan ilişkilerini daha net anlayabilmek için görüntülü analiz yöntemlerinden SEM kullanılarak bu mineraller tespit edilmeye çalışılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. 4030A kodlu numuneye ait 200 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı

Şekil 3.3'te opal-kaolinit karışımları, opal matriksi içerisinde alunite varlığı, kuvars tanecikleri ve nadiren TiO_2 mineralleri olan ilmenit ve rutil görülmektedir. SEM analizleri neticesinde kimyasal analizlerde tespit edilmiş olan az miktardaki TiO_2 içeriğinin ilmenit ve rutil minerallerinden kaynaklandığı görülebilmektedir. XRD analizlerinde görülen opal minerali varlığı yine SEM analizi neticesinde teyit edilmiş hatta opallerin serbest bulunmaktan daha çok kaolinit ve alunite ile karışık yapıda bulundukları belirlenmiştir.

Ayrıca kuvars tanelerinin de kaolinit ve alunite tanelerini kapladığı, kimyasal analiz sonuçlarında çıkan yüksek SiO_2 içeriğinin serbest silisten kaynaklandığı anlaşılmıştır.

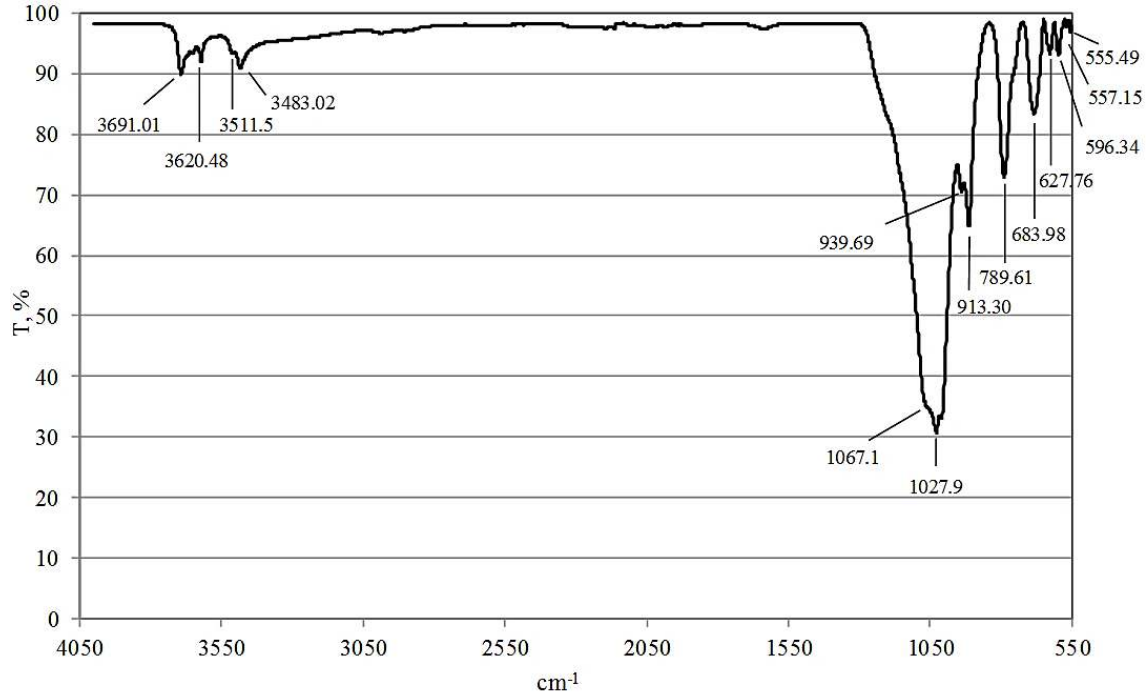


Şekil 3.4. 4030A kodlu numuneye ait 3010 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı

Şekil 3.4’de daha yüksek büyütme oranları kullanılarak alınan SEM görüntüsünde de kaolinit ve alunit mineralleri kuvars minerali üzerlerini kaplamış bir şekilde görülmektedir. Kaolinit mineraline ait tipik kitap şekilli (booklet) yapısı, üzerini kaplayan SiO_2 sebebiyle görüntülenememiştir. Yine alunit mineraline özgü rombusal şekilli kristaller de üzerini kaplayan SiO_2 sebebiyle görüntülenememiştir. Kuvars mineralinin kaolinit üzerini kapladığı benzer bir durum Ece ve Ekinci (2009) tarafından görüntülenmiş ve çalışmalarında bu durumu kaolinit üzerindeki mikro kuvars oluşumları olarak adlandırmışlardır. Aynı çalışmada benzer şekilde alunit mineralini saran yapıların ise ince taneli alunit minerali olduğunu belirtmişlerdir.

SEM görüntüleri değerlendirildiğinde kimyasal analiz sonuçlarında görülen SO_3 içeriklerinin ana kaynağının alunit minerali olduğu görsel olarak teyit edilmiş ve bu düşünce bu sayede biraz daha pekiştirilmiştir.

SEM görüntülerinden elde edilen verilere istinaden minerallerin kimyasal bağ yapılarının tespit edilebilmesi ve bulguların desteklenebilmesi ve böylece yapıda bulunan minerallerin yapısal olarak da belirlenmesini sağlamak adına FTIR analizleri yapılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. 4030A numunesine ait FT-IR grafiği

FT-IR analizleri sonucunda $3700-3600\text{ cm}^{-1}$ band bölgesinde görülen pikler kaolinite ait yüzey hidroksil gruplarının titreşimlerini, $3500-3450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen pikler alunit ve opale ait O-H gerilme titreşimlerini gösteren piklerdir.

1870 ve 1620 cm^{-1} bölgelerinde görülen küçük pikler kuvars varlığına işaret eden Si-O pikleridir.

1200 cm^{-1} bölgesinde görülen hafif omuz alunit ait SO_4^{2-} gerilme titreşimini işaret etmektedir. 1165 cm^{-1} de görülen küçük pik alunit ait O-H bükülme titreşimi pikidir.

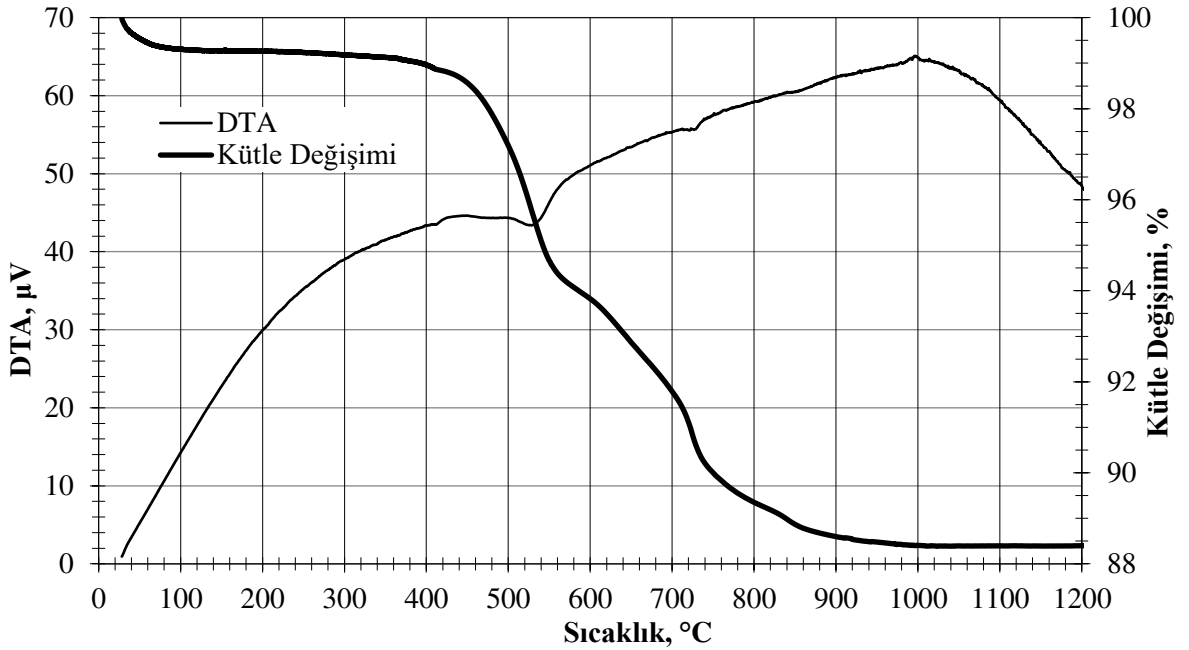
$1100-1000\text{ cm}^{-1}$ band bölgesinde görülen kuvvetli pikler opal varlığına işaret eden Si-O-Si bağlarına aittir. Si-O bağlarına ait $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ band bölgesinde görülen pikler SiO_2 yapısında amorf silis bulunduğunu göstermekte ve önceki analizleri doğrular niteliktedir. Ayrıca bu bölgede alunit ait SO_4^{2-} titreşim gerilme pikleri de görülmektedir.

$940-910\text{ cm}^{-1}$ band bölgesinde görülen piklerin Al-OH bağlarına, $800-750\text{ cm}^{-1}$ band bölgesinde görülen pikler de kaolinite ait $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ bağlarına işaretettir (Kristof vd., 1993; Kamarudin vd., 2011; Ding vd., 2012). Al-Fe-OH bağına ait $900-850\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde olması beklenebilecek olan piklerin mevcut olmaması demir içeriğinin de serbest olduğunu ve kolayca uzaklaştırılabileceğini düşündürmektedir. Bu durum demir mineralleri ile ilgili bir fikir vermektedir. Mineralojik hesaplamalar sonucunda tespit edilemeyen demir minerallerinin pik vermeyecek kadar az miktarda olduğunu da doğrulamaktadır.

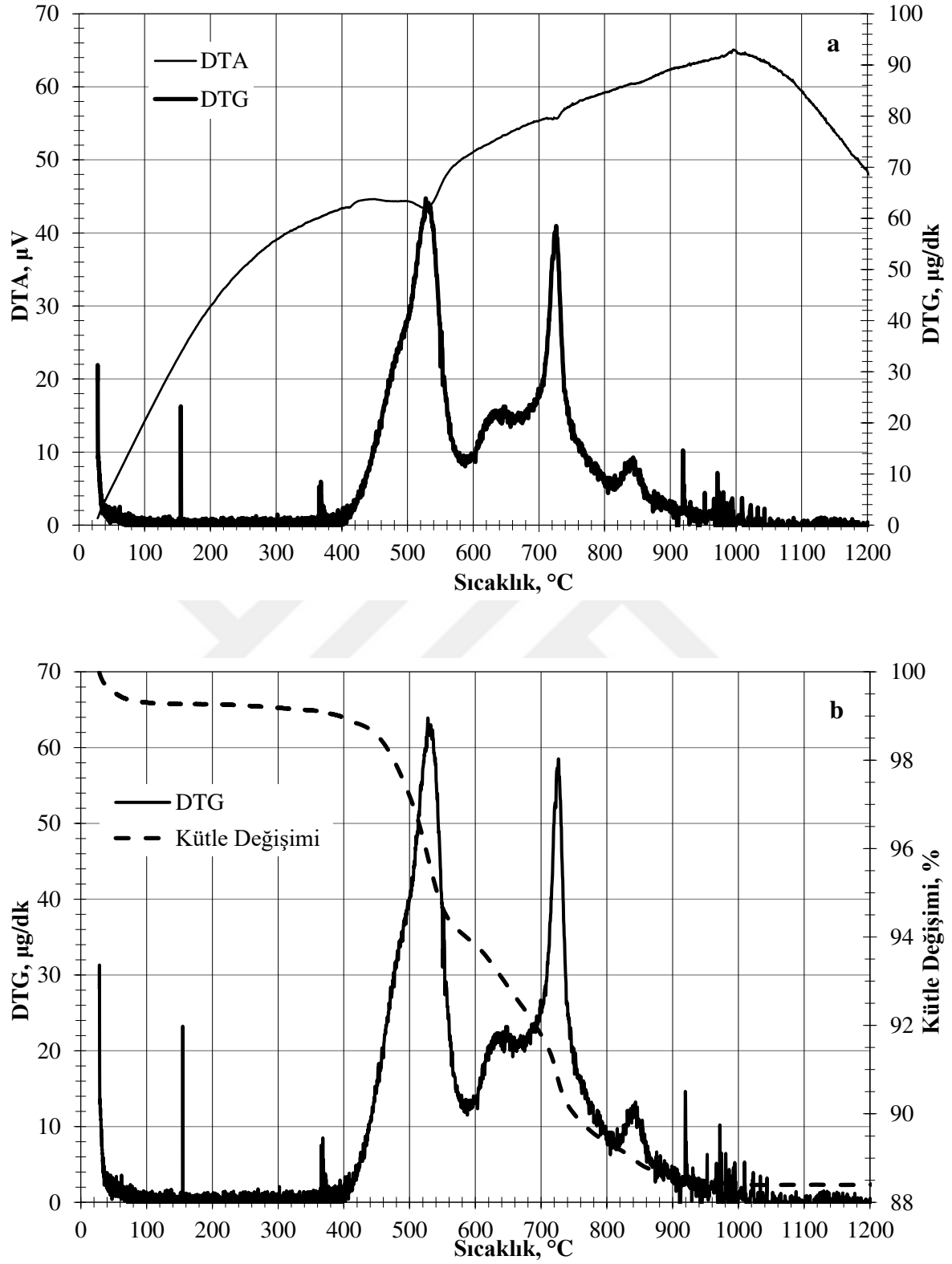
627 ve 684 cm^{-1} bölgelerinde görülen pikler alunite ait SO_4^{2-} gerilme titreşimi pikleridir. Ayrıca 684 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler kaolinite ait Si-O piklerini de ifade etmektedir. 620 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı α -kristobalite özgüdür. Bu pik Opal C için açık bir şekilde görülebilir iken Opal CT ve Opal A'de görülmemektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar da ortaya konulan sonuçları destekler niteliktedir. Rothstein (2006) yaptığı bir çalışmada alunite minerallerini infrared spektroskopisi ile tanımlayan araştırmacıların çalışmalarını derlemiştir. Heah ve arkadaşları (2012) ve Hancıoğlu (2015) yaptıkları çalışmalarda kaolinitin IR piklerini yorumlamışlardır. Hernandez-Ortiz ve arkadaşları (2015) da opal mineralleri üzerine yaptıkları çalışmada doğal opallerin IR piklerini yorumlamışlardır. Bu çalışmalarla da kıyaslandığında FTIR analizi yapılan kaolin örneğin içinde alunite ve opal mineralleri olduğu ve ayrıca opal türünün daha önce de belirtildiği gibi sadece Opal C'de görülen ayırt edici piki göstermemesinden kaynaklı Opal CT olabileceği netleştirilmiştir.

4030 A isimli kaolin örneğinin özelliklerini daha net bir biçimde açığa çıkartmak, tanımlanmasını kolaylaştırmak, ısı değişimlere bağlı olarak davranışlarının tespit edilebilmesi ve ayrıntılı şekilde anlaşılabilmesi için DTA-TGA-DTG analizleri de yapılmıştır (Şekil 3.6 ve 3.7). Isıl davranışlarının yorumlanmasını kolaylaştırmak için analizler birbiri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.6. 4030A numunesine ait DTA - % Kütlesel Değişim grafiği



Şekil 3.7. 4030A numunesine ait termal analiz grafikleri a) DTA-DTG, b) DTG-Kütle değişimi

Analizler sonucunda kaolin numunesinin ısı özellikleri üç yöntem kullanılarak ortaya konulmaya çalışılmıştır. Sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlık kaybının incelendiği TGA analizinde 400°C civarında başlayıp 550°C civarında sona eren bir kütle kaybı, 600°C civarı başlayıp 700°C civarı sona eren bir kütle kaybı, 700°C civarında başlayıp 740°C civarında sona eren bir kütle kaybı ve 800-840°C bölgesinde bir kütle kaybı tespit edilmiştir. 800-840°C bölgesinde meydana gelen hariç diğer kütle kayıpları bariz şekilde görülebilmektedir. Bu kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklarda DTA verilerine bakıldığında da destekleyici nitelikte endotermik pikler görülmekle beraber TGA eğrisinden tespit edilemeyen ve 1000°C’de görülen bir ekzotermik pik de tespit edilmiştir. 4030A kaolin örneğine ait bu TGA-DTA eğrileri Gardolinski (2005)’in bir çalışmasında paylaştığı SPS kaolinine ait TG/DTA eğrisine çok benzerlik göstermektedir. TGA ve DTA analizlerinden elde edilen veriler DTG ile kıyaslandığında ise TGA ve DTA eğrilerinde tespit edilememiş olan 150°C’de de bir kütle kaybının meydana geldiği görülebilmektedir. Ayrıca DTG analizinde 400°C’de başlayan kütle kaybı öncesinde de küçük bir kütle kaybı görülmektedir. 800-840°C aralığında meydana gelen kütle kaybı ise DTG ile daha net bir şekilde görülmektedir. Burada 150°C civarında görülen kütle kaybı yüzey neminin uzaklaştığını göstermektedir. 400°C’de başlayan kütle kaybı öncesi görülen ve yaklaşık olarak 370°C’de tespit edilen kütle kaybı ise dehidroksilasyon aşamasının başlangıcına denk gelmiş olması sebebiyle dehidroksilasyon ilk başladığında oluşan ağırlık azalmasına yorumlanabilir. 400°C’de başlayıp yaklaşık 580°C’de sona eren kütle kaybı önce alunitin daha sonra da kaolinitin dehidroksilasyonunun ($\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) meydana geldiği bölgedir (Arazi ve Krenkel, 1970; Karathanasis ve Hajek, 1982; Küçük ve Yıldız, 2006). 400-500°C arasında görülen kütle kaybı kaolinitin dehidroksilasyonunun ilk aşamasını oluştururken DTG eğrisinden de net bir şekilde anlaşılabileceği gibi 500°C’den sonra artan kütle kaybı bir faz dönüşümünün meydana geldiğini ve 580°C’ye kadar sürdüğünü göstermektedir. İkinci bölüm olarak nitelendirebileceğimiz bu bölüm kaolinitin metakaoline dönüştüğü bölüm olmaktadır (Tunney ve Detellier, 1994; Piga, 1995; Özdemir, 1995; Kakali vd., 2001; Demirtaş, 2011). 720°C’den başlayıp yaklaşık 1000°C’ye kadar devam eden sürede meydana gelen pikler ise alunitin yapısının bozunarak ilk önce amorf Al_2O_3 ve H_2O kaybederek $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ yapısına dönüşmesine ikinci aşamada ise $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ yapısının da bozunarak bünyeden SO_3 yapısının gaz fazında ($\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$) sistemden uzaklaştığına işaret etmektedir. 1000°C’de görülen ekzotermik DTA piki ise kaolinitin mullit yapısına geçiş yaptığını göstermektedir (Kashkai ve Babaev, 1969; Piga, 1995; Erkuş, 2006).

3.1.1. 4030A Numunesinin Modal Mineralojik Analizi

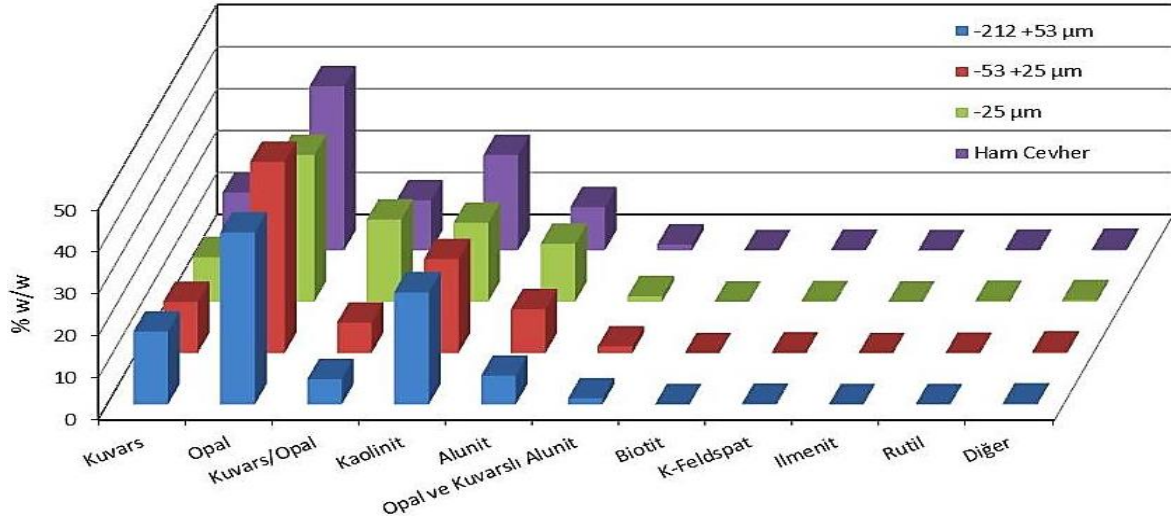
Numune içeriğindeki kuvars, opal, kaolinit ve alunit gibi temel minerallerle birlikte bu minerallerin yanında yer alan minerallerin de modal mineralojik analizi, boyut bilgisi, serbestleşme ve bağlı olma durumlarının tespiti için yapılan MLA analizi neticesinde her bir boyut aralığı için elde edilen modal mineralojik analiz sonuçları Tablo 3.2’de ve her bir boyut aralığına göre minerallerin değişimi Şekil 3.8’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. 4030A numunesine ait modal mineralojik analiz

Mineral (% w/w)	-212 +53 μm	-53 +25 μm	-25 μm	Ham Cevher
Kuvars	17,36	12,20	10,65	13,76
Opal	40,99	45,56	34,97	39,12
Kuvars/Opal	6,04	7,26	19,59	11,95
Kaolinit	26,71	22,37	18,82	22,73
Alunit	6,86	10,45	13,81	10,33
Opal ve Kuvarslı Alunit	1,47	1,61	1,34	1,43
Biotit	0,03	0,01	0,02	0,02
K-Feldispat	0,20	0,11	0,14	0,16
Ilmenit	0,02	0,00	0,00	0,01
Rutil	0,08	0,07	0,24	0,14
Diğer	0,25	0,37	0,42	0,34
Toplam	100	100	100	100,00
Oran	0,43	0,15	0,42	
Yüzde	42,97	14,73	42,30	

Bu deneylerde toplamda 25,18 g numune kullanılmış ve bunun çalışılan tane boyutlarına göre dağılımları iri boyuttan ince boyuta göre sırasıyla; 10,82 g, 3,71 g ve 10,65 g şeklindedir. Buna göre numunenin tane boyut aralıklarına göre yüzdece dağılımları ise tablodan da görülebildiği üzere sırasıyla %42,97, %14,73 ve %42,30 olmuştur. Bu da numunenin çoğunun -212 + 53 μm ve -25 μm boyutlarına nerdeyse eşit şekilde dağıldığını göstermektedir.

Analiz öncesinde yapılan tahminlerin kuvars, opal, kaolinit ve alunitin numuneyi oluşturan temel mineraller olduğu yönünde olması analiz neticesinde doğrulanmıştır. Tablodan da görülebildiği üzere her bir boyut aralığında kuvars, opal, kaolinit, alunit ve bu minerallerin birlikte bulundukları halleri çoğunluğu teşkil etmektedir.



Şekil 3.8. 4030A numunesinin tane boyut aralıklarına göre karşılaştırmalı modal mineralojik dağılımı

Şekilden de görülebildiği gibi tüm tane boyut aralıklarında ve ham cevherde de opal; kuvars, kaolinit ve alunitten daha fazla oranda bulunmaktadır. Minerallerin veya mineral birleşimlerinin birbirlerine göre yüzde miktarlarının sıralaması aşağıda verilmiştir.

Ham Ürün için;

Opal > Kaolinit > Kuvars > Kuvars/Opal > Alunit > Opal ve Kuvarslı Alunit > Diğer

-212/+53 µm için;

Opal > Kaolinit > Kuvars > Alunit > Kuvars/Opal > Opal ve Kuvarslı Alunit > Diğer

-53/+25 µm için;

Opal > Kaolinit > Kuvars > Alunit > Kuvars/Opal > Opal ve Kuvarslı Alunit > Diğer

-25 µm için;

Opal > Kuvars/Opal > Kaolinit > Alunit > Kuvars > Opal ve Kuvarslı Alunit > Diğer

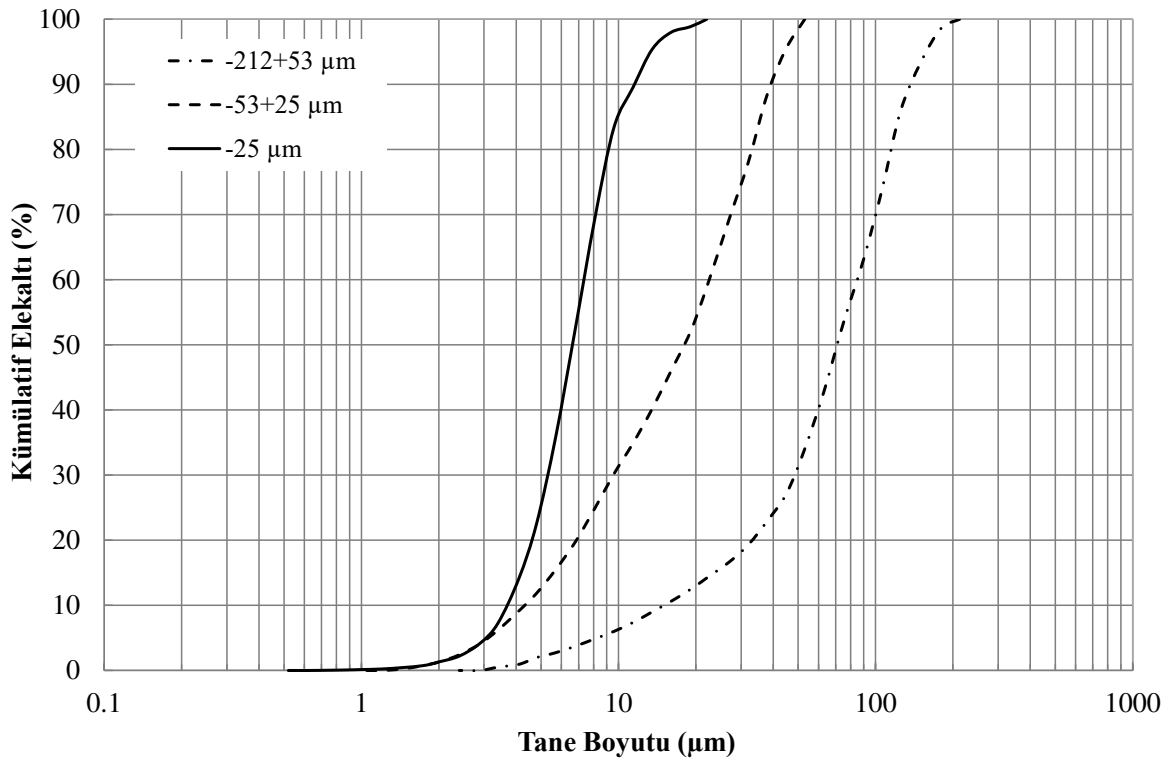
şeklinde gösterilebilir.

Burada dikkat edilmesi gereken, tane boyutu küçüldüğü halde mineral içeriği olarak en fazla bulunan mineralin opal olmasıdır. En ince boyut olan 25 µm altında kalan malzeme hariç diğer tüm boyut aralıklarında da kaolinit en fazla bulunan ikinci mineral olmuştur.

Ayrıca analiz neticesinde; kuvars/opalin bir kısım alunit ile karışmış durumda olduğu, kaolinitin ince boyutta opal ile karışmış durumda olduğu, opalin düşük miktarlarda Al ve bazı taneciklerin de TiO safsızlıkları içerdiği, opal ve kuvars ile bulunan alunit taneciklerinin çoğunluğunun alunitten oluştuğu belirlenmiştir.

3.1.2. Tane Boyut Dağılımları

MLA analizi neticesinde her bir mineralin her bir boyut aralığındaki boyut dağılımı da belirlenmiştir. Burada sırası ile kuvars, opal, kaolinit ve alunit minerallerinin her bir tane sınıfı için boyut dağılımlarını gösterir dağılım eğrileri (Şekil 3.9-3.12), her tane sınıfı için minerallerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırmalı gösterimleri (Şekil 3.13-3.15), her bir minerale ait her boyut aralığındaki d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri (Tablo 3.3-3.6) ve bu değerlerin karşılaştırması (Tablo 3.7) gösterilmiştir.

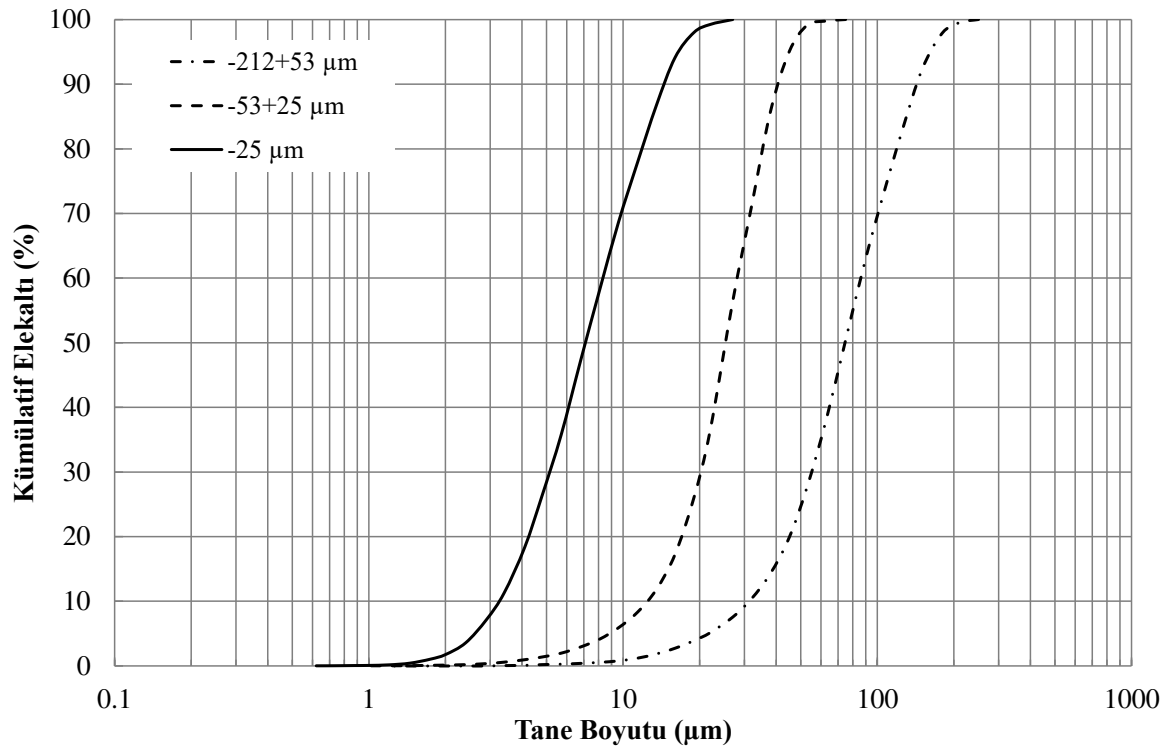


Şekil 3.9. Kuvars için farklı tane boyut aralıklarına göre tane boyut dağılımı

Tablo 3.3. Kuvars için d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri

Kuvars	d_{90} , µm	d_{80} , µm	d_{50} , µm
-212 + 53 µm	139	116	71
-53 +25 µm	39	33	18
-25 µm	12	9	7

Kuarsın tane sınıflarına göre boyut dağılımlarına bakıldığında -212 +53 μm boyut aralığından -25 μm boyut aralığına doğru gidildikçe kırılabilirliğin arttığı -212 +53 μm boyut aralığında malzemenin %50'sinin elek altına geçtiği boyut 71 μm iken bu değerin -53 +25 μm boyut aralığında 18 μm ve -25 μm boyut aralığında 7 μm ' a düşmesi ile ifade edilebilir. -25 μm boyutunda ise malzemenin %90'ının 12 μm altında olması bu boyutta daha fazla kırılabilir olduğunu göstermektedir.

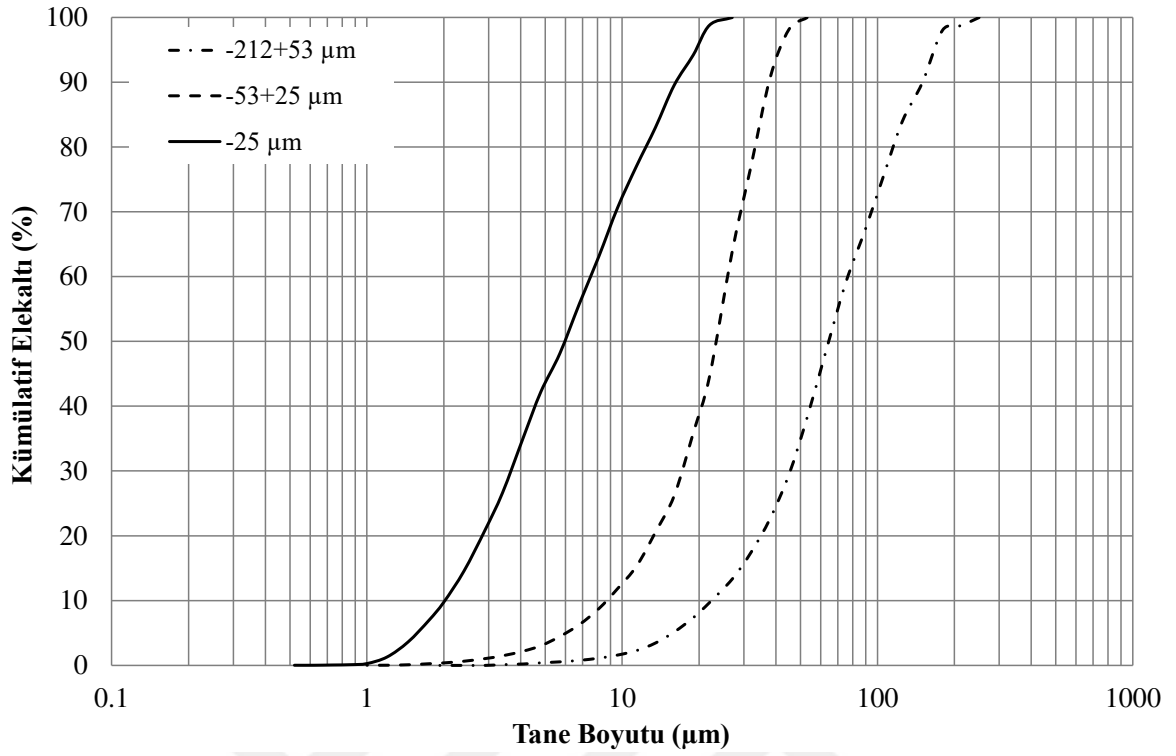


Şekil 3.10. Opal için farklı tane boyut aralıklarına göre tane boyut dağılımı

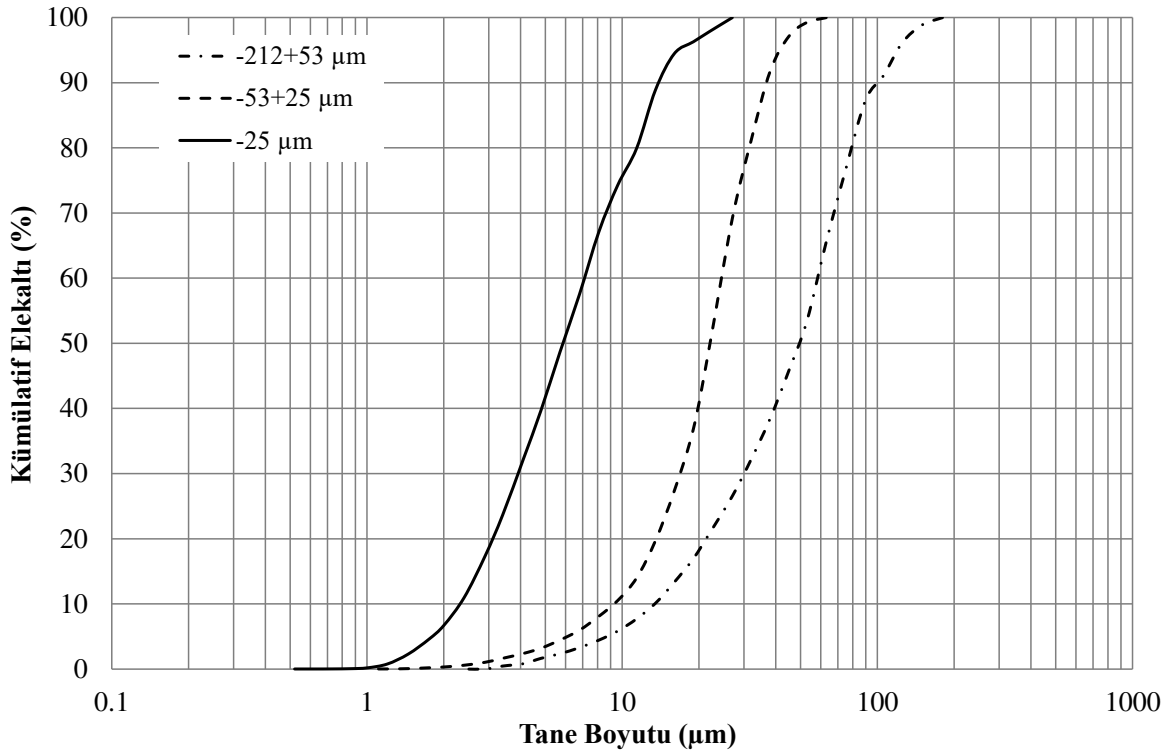
Tablo 3.4. Opal için d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri

Opal	d_{90} , μm	d_{80} , μm	d_{50} , μm
-212 + 53 μm	144	120	75
-53 +25 μm	41	36	25
-25 μm	15	12	7

Opalin tane sınıflarına göre boyut dağılımlarına bakıldığında kuvarsa göre daha az kırılabilirlik gösterdiği ve her bir tane sınıfının kendi içinde düzgün bir dağılım gösterdiği söylenebilir.



Şekil 3.11. Kaolinit için farklı tane boyut aralıklarına göre tane boyut dağılımı



Şekil 3.12. Alunit için farklı tane boyut aralıklarına göre tane boyut dağılımı

Tablo 3.5. Kaolinit için d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri

Kaolinit	d_{90}, μm	d_{80}, μm	d_{50}, μm
-212 + 53 μm	150	116	65
-53 +25 μm	38	33	23
-25 μm	16	12	6

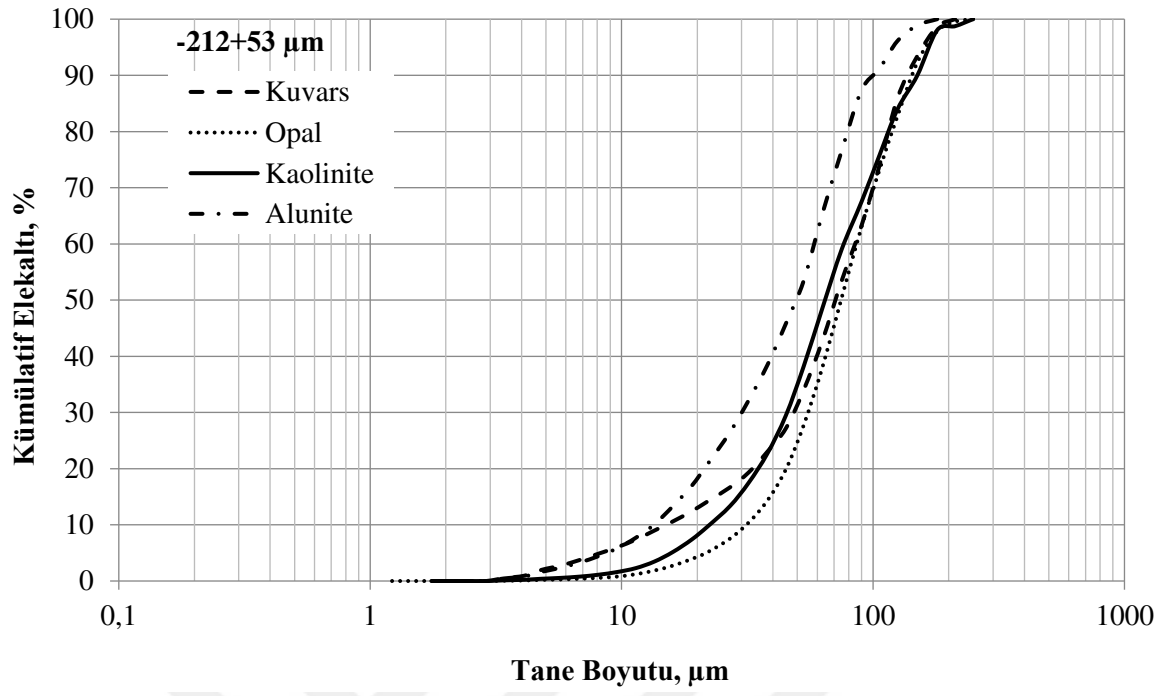
Tablo 3.6. Alunit için d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerleri

Alunit	d_{90}, μm	d_{80}, μm	d_{50}, μm
-212 + 53 μm	101	80	49
-53 +25 μm	37	31	22
-25 μm	14	11	6

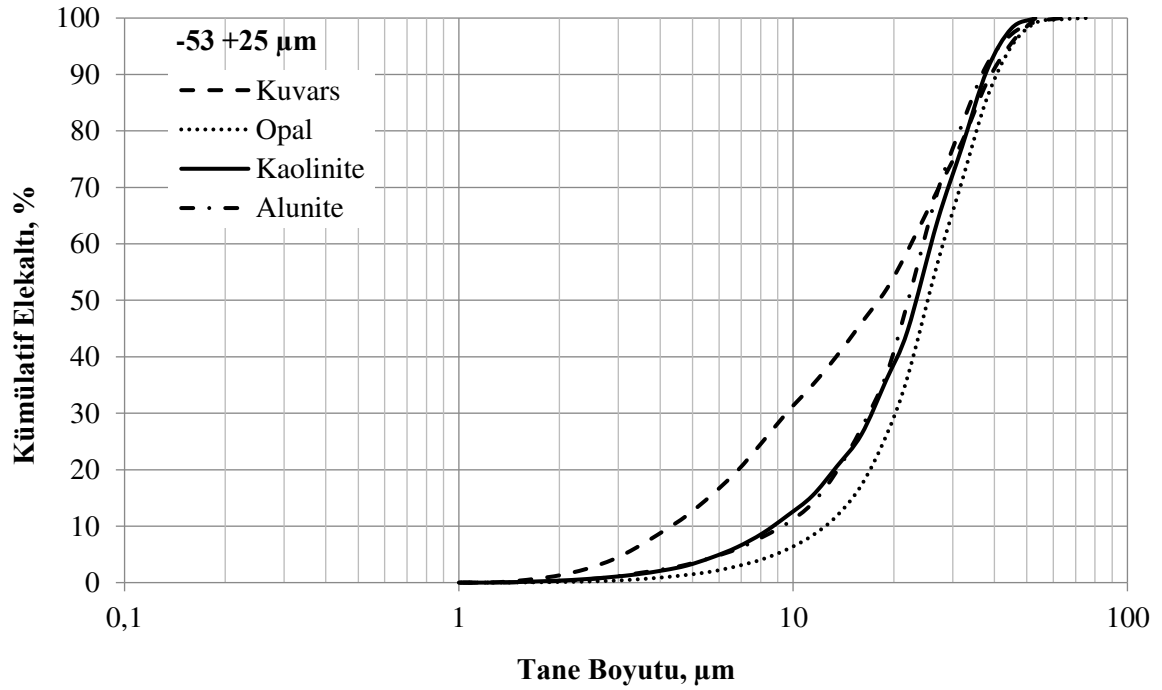
Kaolinit ve alunitin tane sınıflarına göre boyut dağılımları birlikte irdelendiğinde -212 +53 μm boyut aralığında alunit minerali kaolinite göre daha fazla kırılabilirlik göstermişken -53 +25 μm ve -25 μm boyut aralıklarında çok benzer dağılımlar gösterdikleri ve bu boyut aralıklarında kuvars ve opal ile kıyaslandıklarında da benzer kırılabilirlik özellikleri gösterdikleri ve bu sebeple benzer boyut dağılımlarına sahip oldukları görülmektedir. -25 μm boyutunda ise alunit ve kaolinitin kuvars ve opale kıyasla daha fazla kırılabilirlik göstermelerinden kaynaklı olarak daha ince boyuta indikleri görülmektedir.

Tablo 3.7. Minerallerin tane boyut aralıklarına göre d_{80} ve d_{50} değerlerinin karşılaştırılması

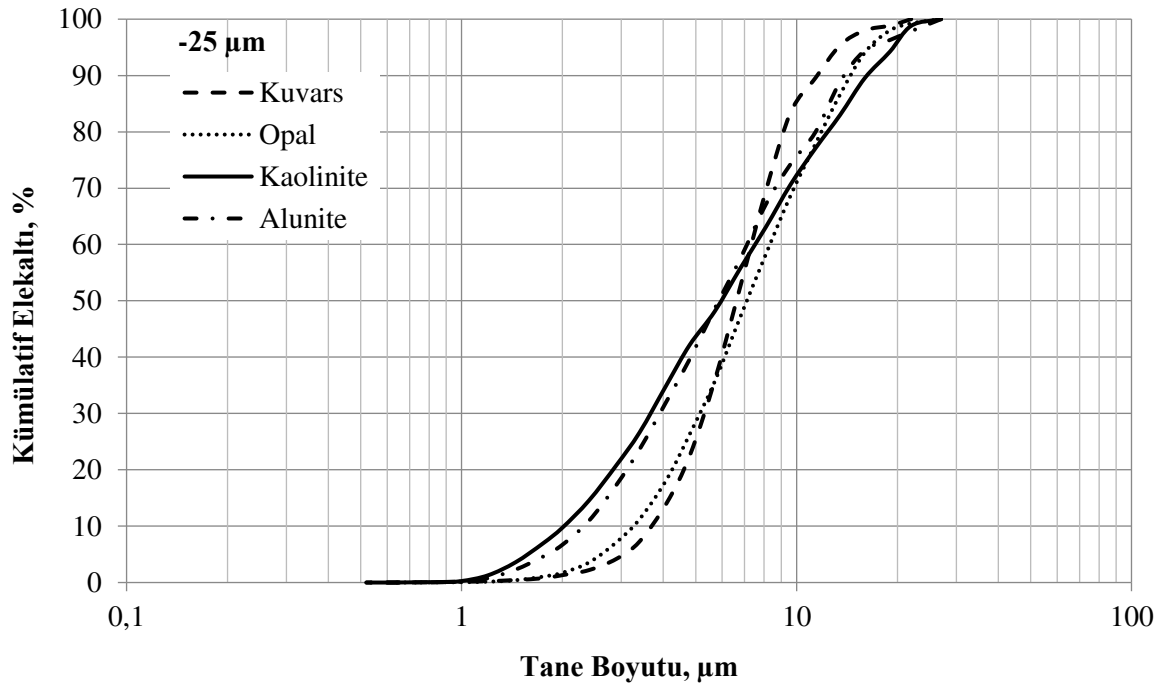
		-212 +53 μm	-53 +25 μm	-25 μm
d_{90}	Kuvars	139	39	12
	Opal	144	41	15
	Kaolinit	150	38	16
	Alunit	101	37	14
d_{80}	Kuvars	116	33	9
	Opal	120	36	12
	Kaolinit	116	33	12
	Alunit	80	31	11
d_{50}	Kuvars	71	18	7
	Opal	75	25	7
	Kaolinit	65	23	6
	Alunit	49	22	6



Şekil 3.13. -212 +53 µm boyutu için minerallerin boyut dağılımlarının karşılaştırılması



Şekil 3.14. -53 +25 µm boyutu için minerallerin boyut dağılımlarının karşılaştırılması



Şekil 3.15. -25 µm boyutu için minerallerin boyut dağılımlarının karşılaştırılması

Tane boyut dağılımı eğrilerine ve d_{90} , d_{80} ve d_{50} değerlerine göre; alunit -212 + 53 µm boyut aralığında diğer minerallere göre daha ince boyutta bulunmaktadır. Bu boyutta diğer mineraller birbirine benzer ufalanma özellikleri göstermektedir. -53 + 25 µm boyut aralığında ise d_{90} ve d_{80} verileri minerallerin birbirlerine benzer ufalanma özellikleri sergilediğini gösterirken d_{50} verileri kuvarsın daha ince boyuta ufalandığını göstermektedir. -25 µm boyutunda ise kuvars daha çabuk incelendiğini ancak daha ince boyutlarda ufalanmanın yavaşladığını ve opal ile benzer bir ufalanma özelliği sergilediği belirlenmiştir. Kaolinit ve alunit ise bu boyut aralığında birbirinin aynı olan ufalanma özelliği sergilemiştir ve daha yavaş olan ufalanma kuvars ve opale göre daha fazla oluşmuştur.

3.1.3. Malzemenin Serbestleşmesi

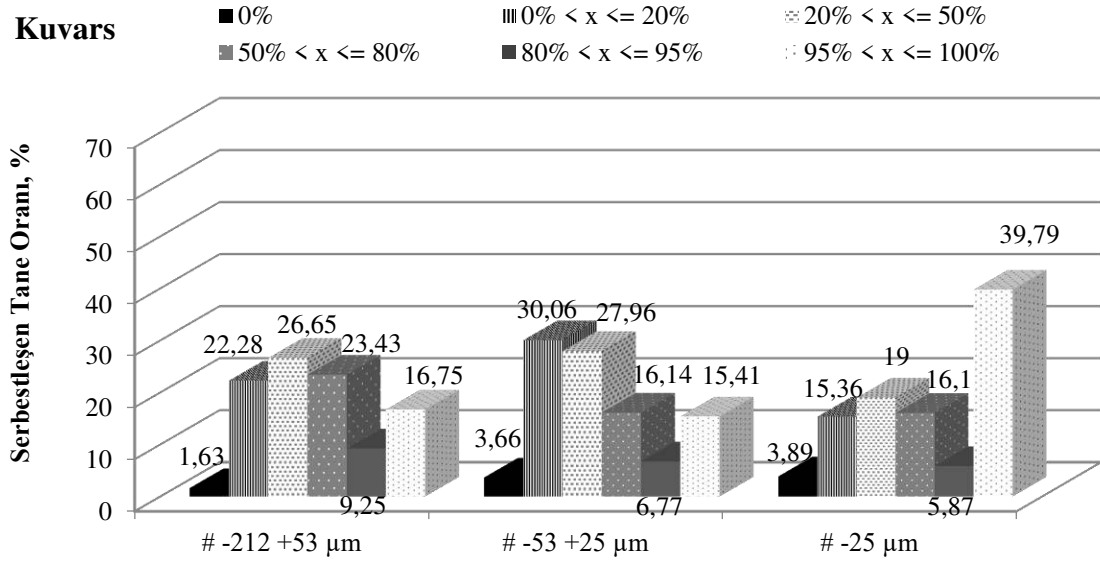
Her bir mineral için tane boyut aralıklarına göre serbestleşen tane oranı değerleri serbestleşme oranı aralıklarına bağlı olarak Tablo 3.8’de ve Şekil 3.16-3.19’de gösterilmiştir.

Ayrıca mineraller arasında boyut aralığı değişimine göre belirli bir serbestleşme oranı içerisindeki serbestleşen tane oranı karşılaştırması da gösterilmiştir (Şekil 3.20-3.25).

Tablo 3.8. Minerallerin tane boyut dağılımlarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları

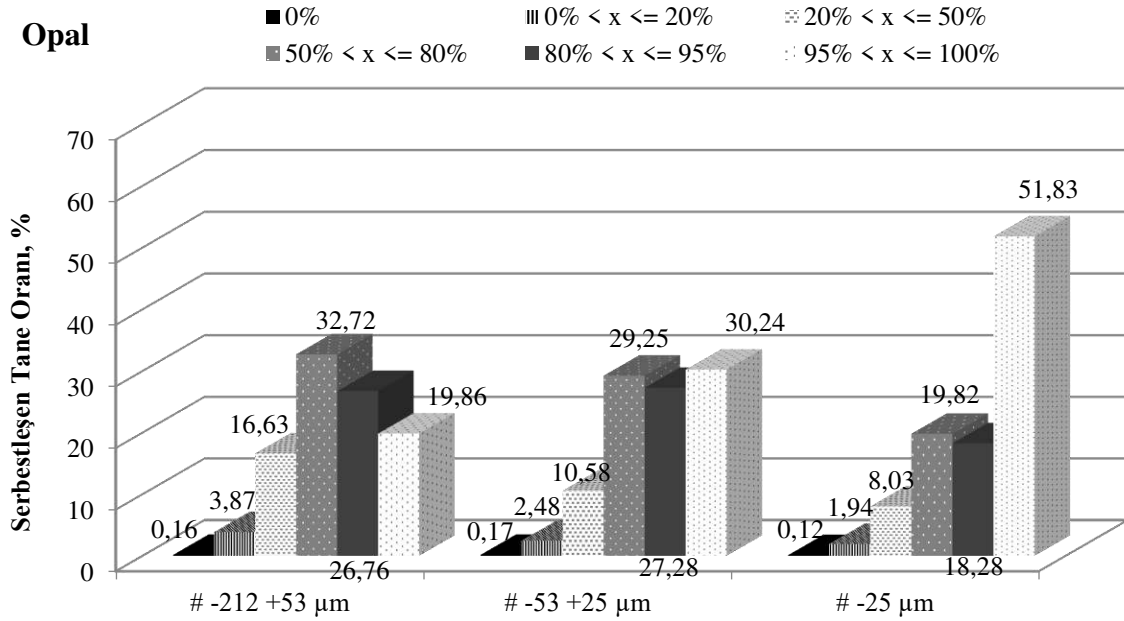
Mineral	Serbestleşme Oranı Tane Boyut Aralığı	Serbestleşen Tane Oranı, %					
		0	0 < x ≤ 20	20 < x ≤ 50	50 < x ≤ 80	80 < x ≤ 95	95 < x ≤ 100
Kuars	-212 +53 µm	1,63	22,28	26,65	23,43	9,25	16,75
	-53 +25 µm	3,66	30,06	27,96	16,14	6,77	15,41
	-25 µm	3,89	15,36	19,00	16,10	5,87	39,79
Opal	-212 +53 µm	0,16	3,87	16,63	32,72	26,76	19,86
	-53 +25 µm	0,17	2,48	10,58	29,25	27,28	30,24
	-25 µm	0,12	1,94	8,03	19,82	18,28	51,83
Kaolinit	-212 +53 µm	0,20	6,56	18,48	29,88	24,15	20,74
	-53 +25 µm	0,29	6,07	14,67	23,89	19,37	35,71
	-25 µm	0,25	3,00	8,44	13,21	7,62	67,48
Alunit	-212 +53 µm	2,69	26,03	29,17	18,80	7,55	15,76
	-53 +25 µm	0,96	12,33	18,44	21,69	11,38	35,20
	-25 µm	0,09	2,72	7,45	11,56	9,10	69,09

Tablo değerlendirildiğinde hiç serbestleşmemiş tane oranları tüm mineraller için çok düşük değerlerdedir. Temel olarak serbestleşen tane oranının boyut küçüldükçe artması beklenir. Burada da boyut küçüldükçe %100’ü serbestleşen tane oranı her mineral için artış göstermiştir. %100 serbestleşen tane oranları değerlerine bakıldığında kaolinit ve alunitin benzer serbestleşen tane oranlarına sahip oldukları görülmektedir. Bazı serbestleşme oranı aralıklarında boyut inceldikçe serbestleşen tane oranı değerlerinin düşmesinin sebebi ise boyutun incilmesi ile birlikte tanelerin serbestleşme oranlarının değişmesidir. Yani tanelerin bir üst sınıf serbestleşme değerine geçmiş olmasıdır.



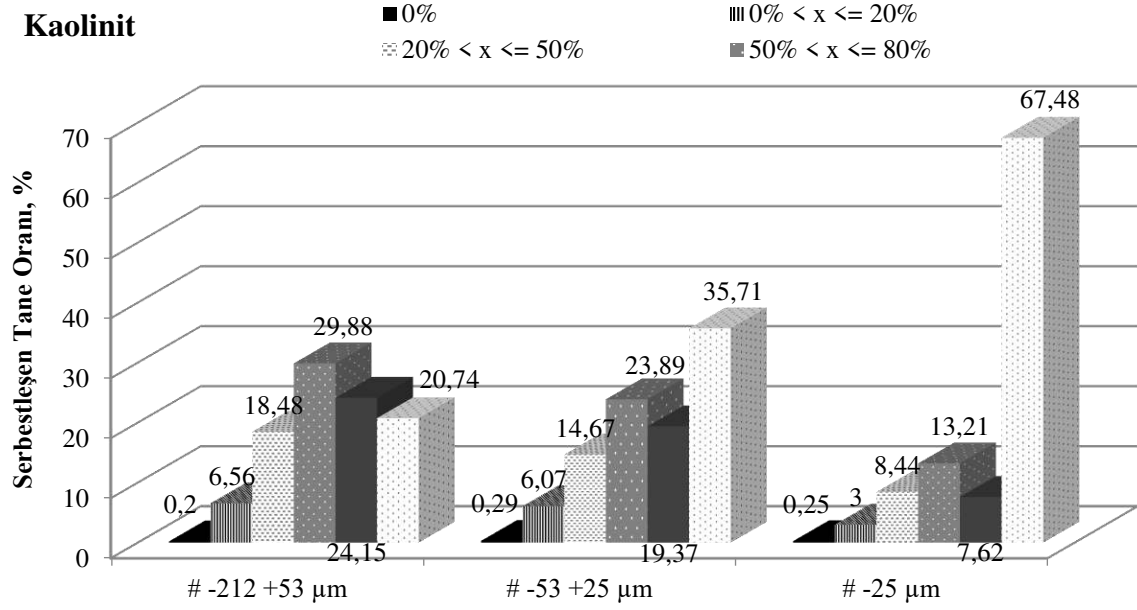
Şekil 3.16. Kuvarsın tane boyut aralıklarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları

İri boyutta kuvarsın %95-100 serbestleşen tane oranı %16,75 iken en ince boyutta tanelerin yaklaşık olarak %40'ı tamamen serbestleşmektedir.



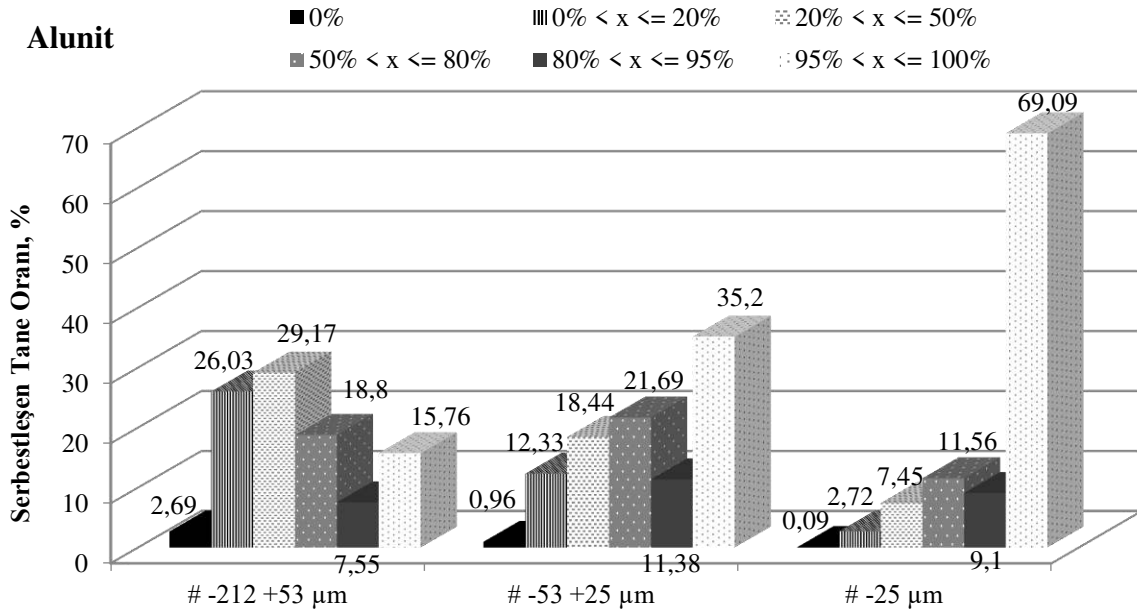
Şekil 3.17. Opalin tane boyut aralıklarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları

Opalin tamamen serbestleşme oranı boyut küçüldükçe artmakta ve en ince boyutta %95-100 serbestleşen tane oranı %51,83 olmuştur.



Şekil 3.18. Kaolinitin tane boyut aralıklarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları

Kaolinitin serbestleşme mekanizması opalin gösterdiği davranışa benzerlik göstermekte ve en ince boyutta daha fazla serbest tane bulunmaktadır. En ince boyutta %95-100 oranında serbestleşen tanelerin oranı %67,48 olmuştur.

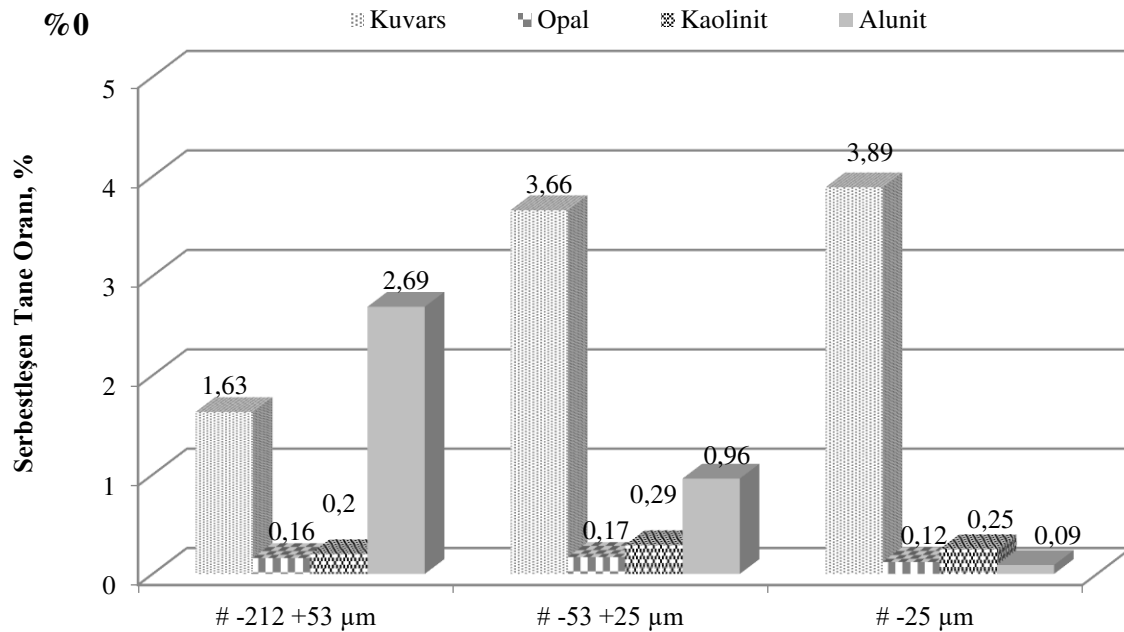


Şekil 3.19. Alunitin tane boyut aralıklarına göre serbest yüzeye bağlı serbestleşme oranları

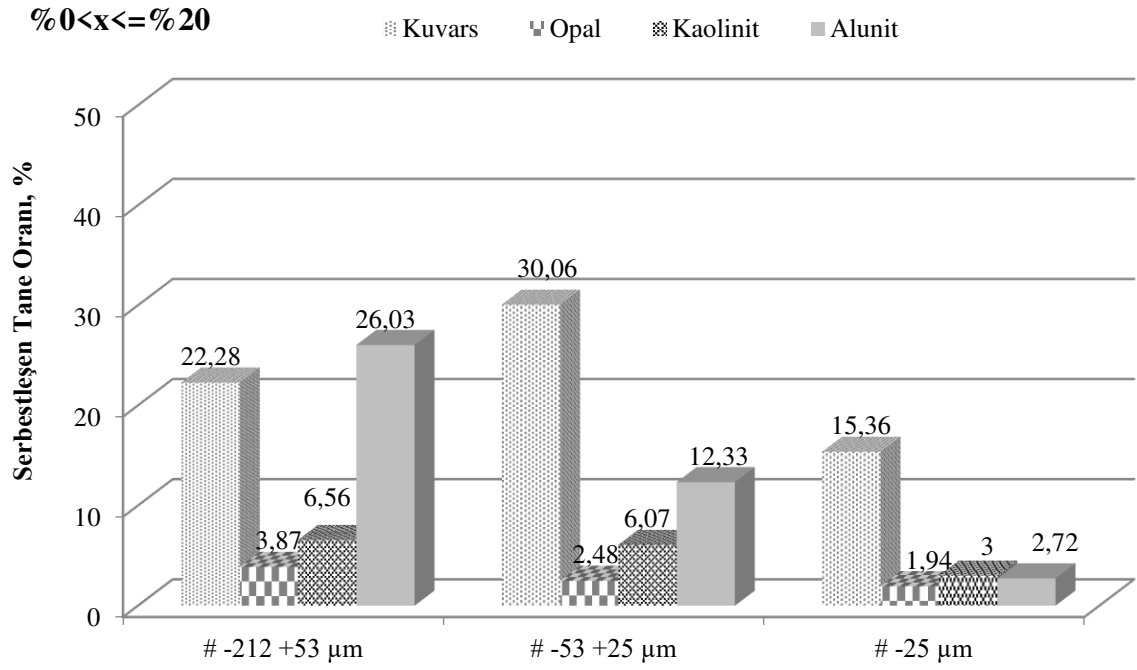
Alunit de opal ve kuvarsa benzer bir şekilde serbestleşme davranışı sergilemektedir. Malzemenin boyutu küçüldükçe serbestleşme oranının arttığı görülmüş, %95-100 oranında serbestleşen tanelerin %69,09 oranında olduğu görülmüştür.

Bu çalışma serbest tane ile çalışılması durumunda ince tane boyutunda çalışılması gerekliliğini açık bir şekilde ortaya koymuştur.

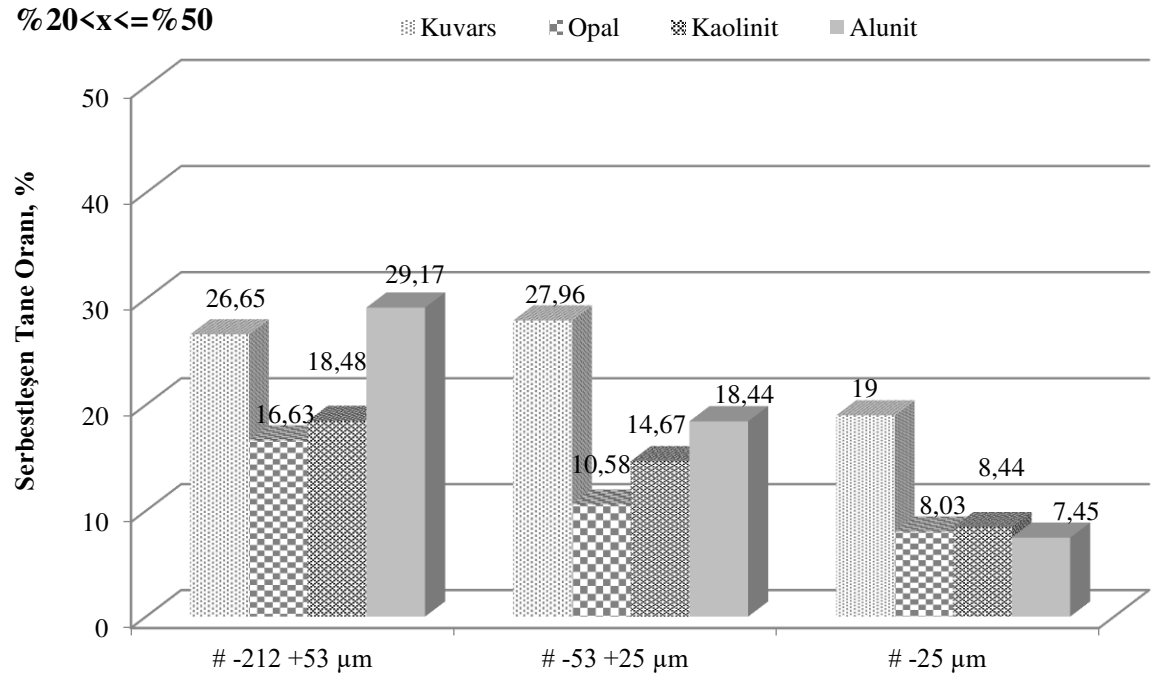
Bunlara ilaveten verilen serbestleşme oranı değerlerine bağlı olarak minerallerin belli boyut aralıklarında birbirlerine göre gösterdikleri serbestleşen tane değişimlerinde; %0 serbestleşme değerinde kuvarsın tüm boyut aralıklarında serbestleşmeden kalabildiğini, opal ve kaolinitin neredeyse hiç serbestleşmeden kalmadığını alunitin ise boyutun küçülmesi ile serbestleşmeyen tane oranının azaldığı görülmektedir (Şekil 3.20). %95-100 serbestleşme oranında alunit ve kaolinite ait serbestleşen tane oranı değerleri en ince tane boyutunda, en fazla olan minerallerdir ve serbestleşen tane oranı değerleri birbirine yakındır (Şekil 3.25). Bu da alunit içeriğinin verimli bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için gerekli olan serbestleşen tane oranı değerlerinin %100 olabilmesi için malzemenin daha da ince boyuta ufalanması gerektiğini göstermektedir. Çalışma boyutu olarak 25 μm 'nin daha da altına öğütülerek elde edilecek bir boyut seçilmelidir.



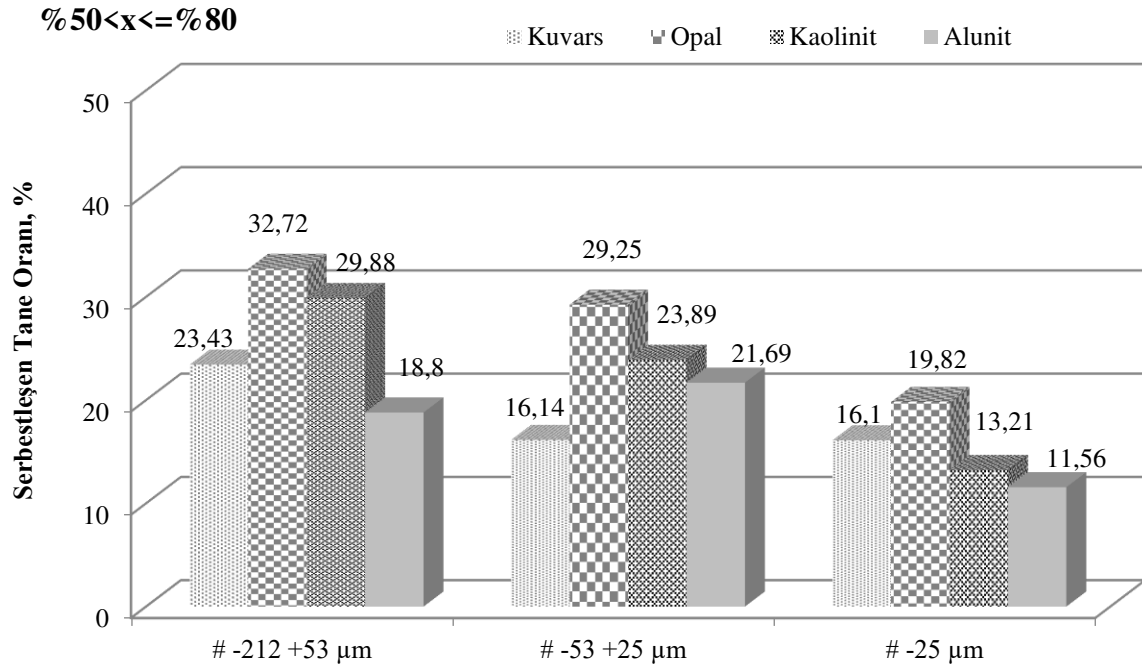
Şekil 3.20. %0 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları



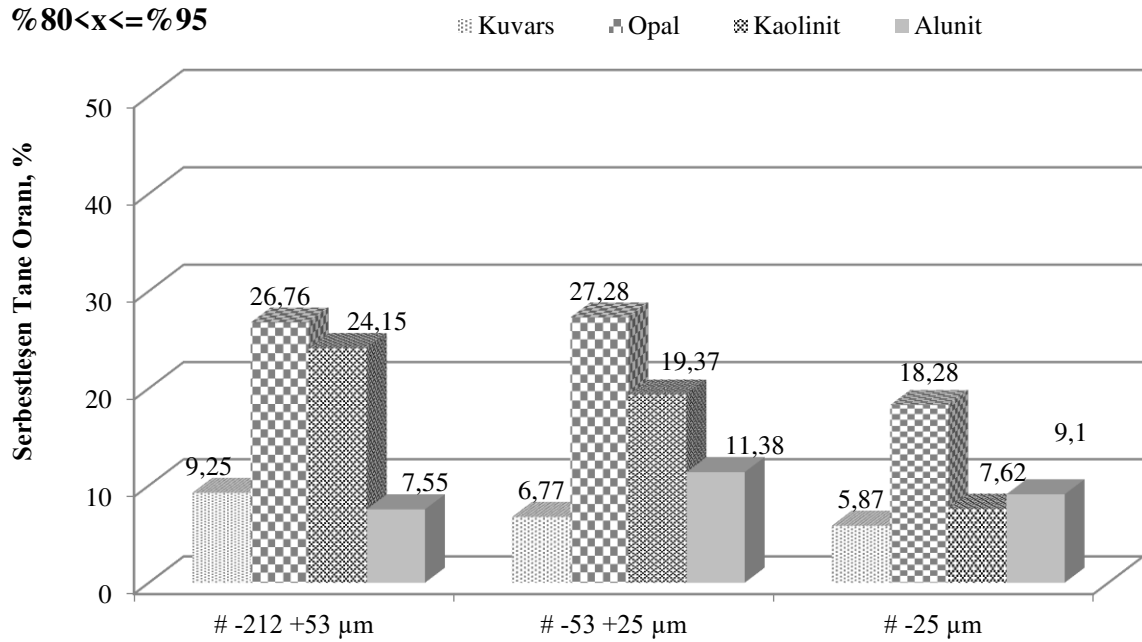
Şekil 3.21. %0-%20 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları



Şekil 3.22. %21-%50 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları

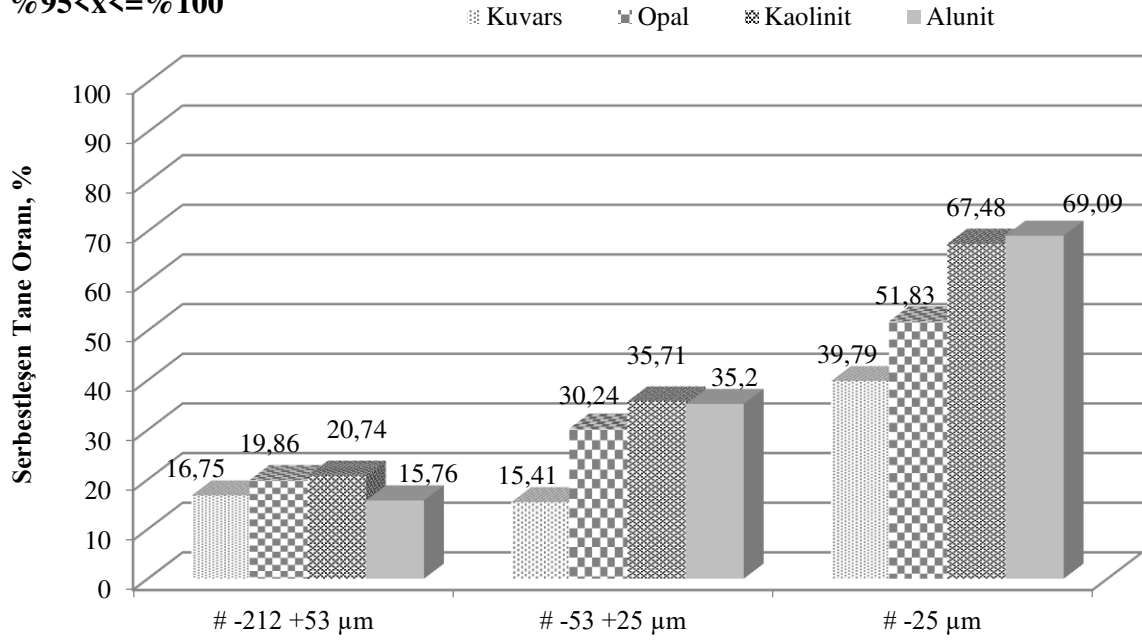


Şekil 3.23. %51-%80 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları



Şekil 3.24. %81-%95 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları

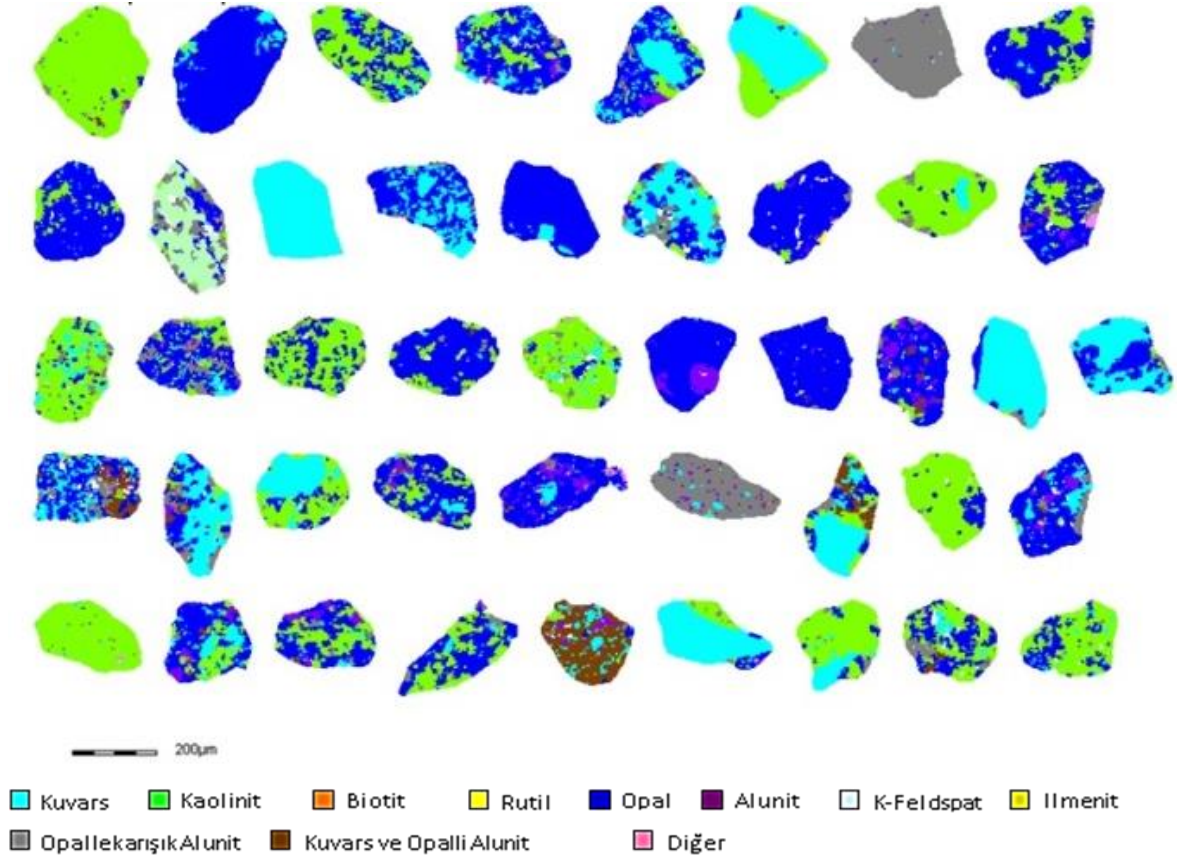
% 95 < x ≤ % 100



Şekil 3.25. %96-%100 serbestleşme oranı için tane boyut aralığına bağlı olarak minerallere göre serbestleşen tane oranları

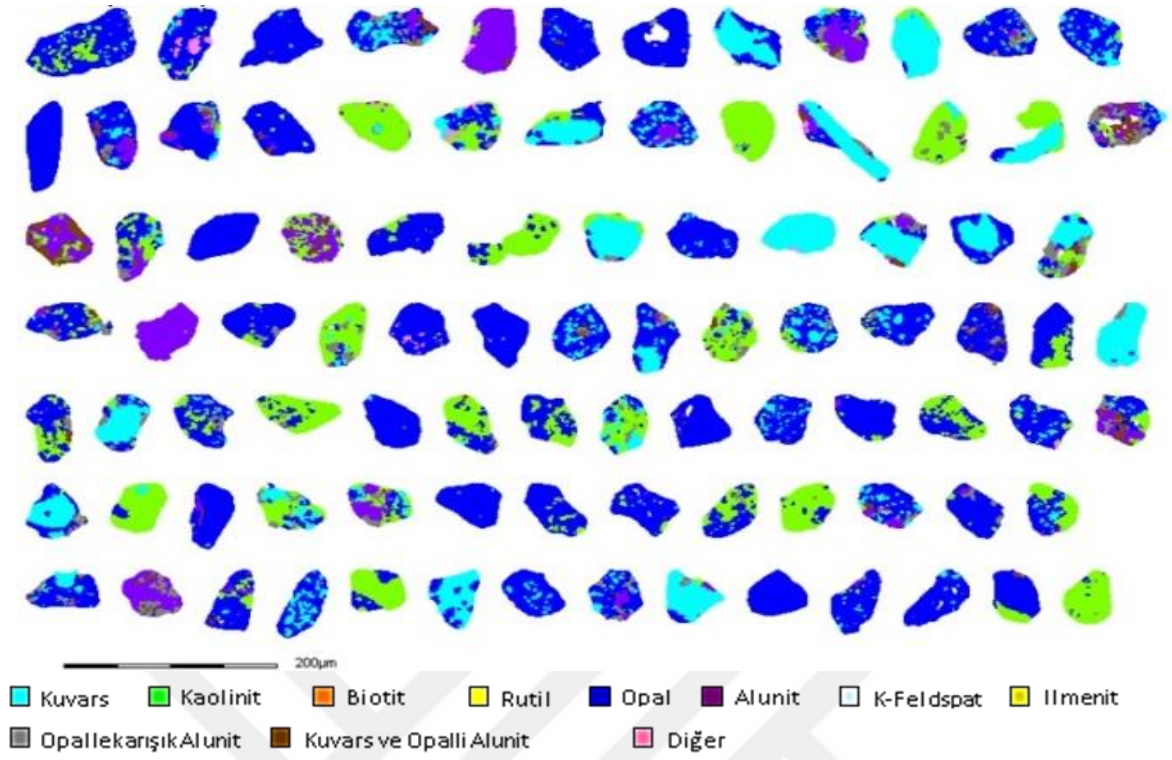
3.1.4. Sınıflandırılmış Görüntüleme

Üç farklı boyut aralığında hazırlanan numunelerin mikroskop altında incelenmesi sonucu her bir boyut aralığında bulunan minerallerin bulunma şekli ve yoğunluklarının renkli olarak gösterimi Şekil 3.26-3.28’de yapılmıştır.

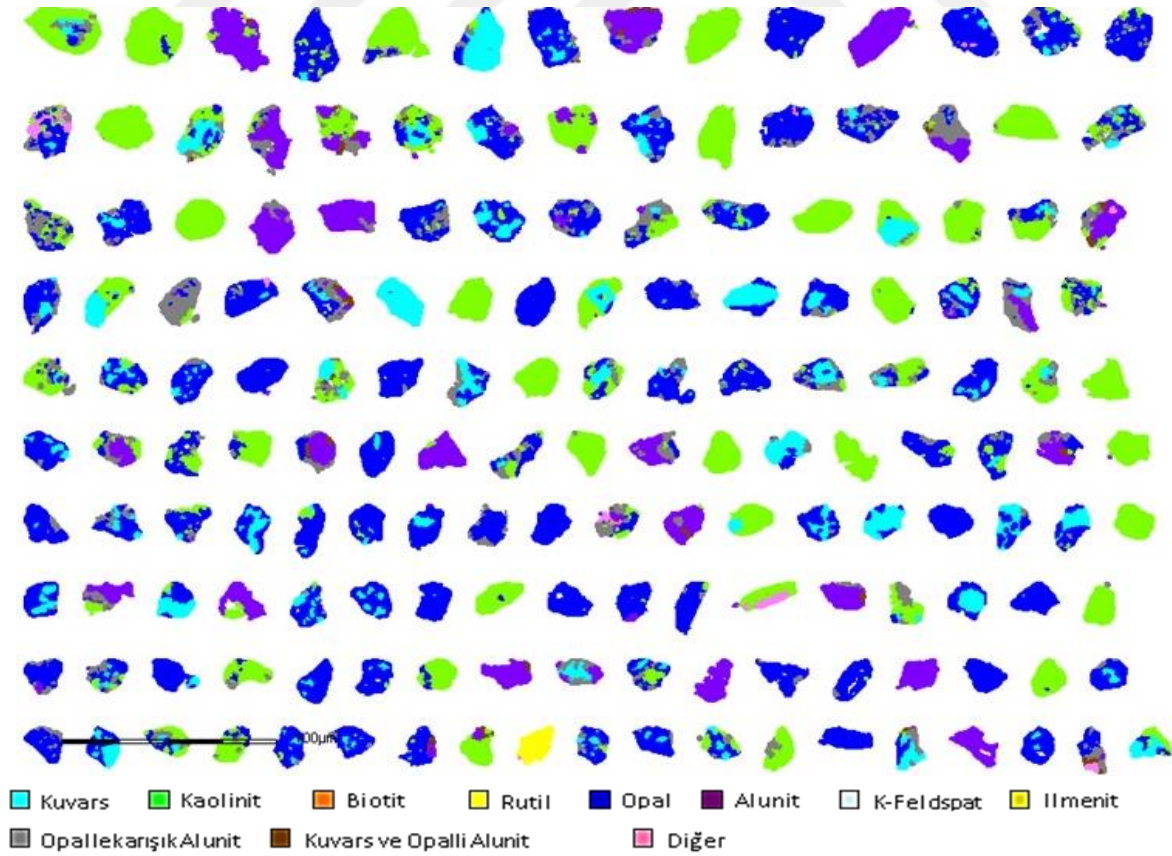


Şekil 3.26. -212+53 µm boyut aralığına ait mikroskopik görsel değerlendirme

Buna göre her tane boyut aralığında opalin baskın bir şekilde bulunduğu, opalin serbest bulunduğu gibi aynı zamanda farklı mineraller ile de bağlı olarak bulunduğu görülmektedir. Bununla birlikte serbestleşme grafiklerine göre de anlaşılan kaolinitin ve alunitin serbestleşme karakteristiklerinin benzer olduğu ve ince boyutta daha fazla serbestleşme gösterdikleri görülmektedir.



Şekil 3.27. -53+25 µm boyut aralığına ait mikroskobik görsel değerlendirme



Şekil 3.28. -25 µm boyut aralığına ait mikroskobik görsel değerlendirme

3.2. Fiziksel Ayırma Çalışmaları

Deneylere konu olan 4030A isimli kaolin numunesi, çeneli kırıcı kullanılarak -1 mm boyutuna indirilmiş ve harmanlandıktan sonra bir miktar temsili numune alınarak yaş elek analizi yapılmıştır. Yaş elek analizi ile tane boyutlarına ayrılarak SO_4^{2-} içeriğinin tane boyut sınıflarına göre nasıl bir dağılım gösterdiği belirlenmeye çalışılmış ve bunun için her bir tane boyut aralığında kalan numunenin kimyasal analizi yapılmıştır (Tablo 3.9).

Ayrıca elde edilen sonuçlara göre her bir boyut sınıfına ait mineral dağılımları MINSQ yardımıyla hesaplanmıştır (Tablo 3.10, 3.11).

Tablo 3.9. Ham örneğe ait boyut sınıflarının kimyasal analiz değerleri

Boyut (mm)	Miktar (g)	Miktar (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	K ₂ O (%)
-1+0,5	110,62	21,87	75,51	16,44	0,49	0,31	5,81	1,44
-0,5+0,25	62,53	12,36	76,03	16,97	0,47	0,32	4,89	1,32
-0,25+0,125	72,65	14,36	75,75	17,23	0,44	0,34	4,94	1,31
-0,125+0,062	68,47	13,54	76,12	17,01	0,45	0,35	4,75	1,33
-0,062+0,038	44,79	8,85	75,02	16,28	0,48	0,35	6,29	1,59
-0,038+0,020	30,28	5,99	74,56	16,87	0,46	0,33	6,18	1,60
-0,020	116,5	23,03	74,63	16,29	0,61	0,33	6,43	1,71
Toplam (hesap.)	505,84	100,00	75,39	16,67	0,50	0,33	5,64	1,48
Toplam (analiz)			74,33	16,87	0,49	0,32	6,40	1,59

Tablo 3.10. Ham örneğe ait boyut sınıflarında minerallerin bulunma % değerleri (MINSQ)

Boyut (mm)	Miktar (%)	Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)	K-Feldispat (%)
-1+0,5	21,87	57,6	5,9	33,4	3,2
-0,5+0,25	12,36	56,0	3,4	36,5	4,0
-0,25+0,125	14,36	55,4	3,4	37,2	4,0
-0,125+0,062	13,54	55,8	3,1	36,8	4,3
-0,062+0,038	8,85	57,8	7,2	31,7	3,2
-0,038+0,020	5,99	56,2	6,6	33,6	3,6
-0,020	23,03	57,5	7,8	31,1	3,6
Toplam (hesaplanan)	100	56,75	5,45	34,12	3,68
Toplam (analiz)		56,4	7,1	33,3	3,3

Tablo 3.11. Ham örnek içerisinde her bir mineralin boyuta göre dağılımı (MINSQ)

Boyut (mm)	Miktar (%)	Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)	K-Feldispat (%)
-1+0,5	21,87	22,19	23,69	21,41	19,02
-0,5+0,25	12,36	12,20	7,72	13,22	13,44
-0,25+0,125	14,36	14,02	8,96	15,66	15,62
-0,125+0,062	13,54	13,31	7,70	14,60	15,82
-0,062+0,038	8,85	9,02	11,70	8,23	7,70
-0,038+0,020	5,99	5,93	7,25	5,89	5,86
-0,020	23,03	23,33	32,98	20,99	22,54
Toplam	100	100	100	100	100

Ham örnek üzerinde yapılan boyut sınıflandırma işlemi numuneyi 7 tane boyutu sınıfına ayıracak şekilde gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.9). Yaklaşık olarak 500 g -1 mm boyutunda numune kullanılmış ve bu miktarın %23'ü 20 µm boyutu altında kalırken yaklaşık olarak %22'si -1+0,5 mm boyut aralığında kalmıştır. -62+20 µm boyut aralığında az miktarda numune kalmışken kalan miktar -0,5 mm +62 µm boyut aralığında yer alan 3 tane sınıfına neredeyse eşit olarak dağılmıştır. Her bir tane sınıfına yapılan kimyasal analizlerde ise, -1+0,5 mm boyut aralığında cevherin SiO₂ içeriği %75,51 iken, 20 µm altında bu değer %74,63'e düşmektedir. Al₂O₃ ve TiO₂ içeriklerinde tane boyutlarına göre bariz farklar oluşmayıp Al₂O₃ yaklaşık olarak %16 civarında ve TiO₂ yaklaşık olarak %0,3 civarında kalırken, SO₄⁻², Fe₂O₃ ve K₂O içeriklerinde tane sınıfları arasında büyük farklar olmamasına rağmen az da olsa ince tane sınıflarına inildikçe bir artış oluşmuştur. Her bir tane boyut aralığında kalan numuneye yapılan kimyasal analiz sonuçları numunenin ham hali ile kıyaslandığında ham numuneyi sadece farklı tane boyutlarına küçültmenin kimyasal içeriklerde fark oluşturma bakımından bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Burada farklı olarak SO₄⁻² ve K₂O içeriklerinin -1 mm +62 µm boyut aralığında kalan tane boyutlarında dikkate değer farklılık gösterdiği söylenebilir. Ancak SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve TiO₂ içerikleri için kayda değer bir değişiklik görülmemiştir.

Minerallerin her bir tane boyut sınıfında bulunma oranları Tablo 3.10'da ve minerallerin tane boyut sınıflarına dağılım oranları da Tablo 3.11'de gösterilmiştir. Buna göre Tablo 3.9'da gözlemlenen değişimlere ilaveten tane boyutlarına göre kuvars içeriği neredeyse hiç değişim göstermezken, kaolinit varlığının ince boyutlara inildikçe bir miktar azaldığı alunit varlığının ise kaolinite ters bir şekilde ince boyutlara inildikçe arttığı tespit

edilmiştir. Örnek bünyesinde az miktarda bulunan K-feldispat varlığı ise tane boyutları arasında büyük bir farklılık göstermemiştir. Tablo 3.11 incelendiğinde minerallerin tane boyut sınıflarına göre dağılımlarının benzerlik gösterdikleri görülebilir. Minerallerin en bol bulundukları tane boyutu $-20\ \mu\text{m}$ olmaktadır. Ayrıca minerallerin $-1+0,5\ \text{mm}$ boyut sınıfında da $-20\ \mu\text{m}$ tane sınıfına benzer oranlarda bulundukları görülmektedir.

Burada alunit içeriği uzaklaştırılması istenen mineral olması sebebiyle dikkatle incelenirse alunitin boyut sınıflarına göre birbirinden daha farklı bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Alunitin yaklaşık olarak %55'i $-1+0,5\ \text{mm}$ ve $-20\ \mu\text{m}$ boyutlarında bulunmaktadır. Daha az bulunduğu $-0,5\ \text{mm} +62\ \mu\text{m}$ boyut aralığında alunitin %25'i bulunmaktadır. Burada $-20\ \mu\text{m}$ boyutu alunitin en fazla bulunduğu boyut olmaktadır.

Kuvars ve kaolinit dağılımları incelendiğinde ise kuvars ve kaolinit arasında önemli bir sertlik farkı olmasına rağmen kuvarsin kil tane boyunda dağılım göstermesi sebebiyle boyuta göre sınıflandırma yoluyla bir uzaklaştırma yapmak mümkün olamamıştır. Ayrıca kaolinit ($\sim 2,75\ \text{g/cm}^3$), kuvars ($\sim 2,65\ \text{g/cm}^3$), opal ($\sim 2,09\ \text{g/cm}^3$) ve alunitin ($\sim 2,74\ \text{g/cm}^3$) yoğunluklarının da birbirlerine çok yakın değerlerde olması da yoğunluk farkına bağlı olarak bir ayırım yapmayı imkansızlaştırmaktadır.

Boyuta göre sınıflandırma deneyi ile cevher içerisindeki minerallerin benzer hareket ettikleri, $20\ \mu\text{m}$ boyutuna kadar bir azalma gösterirlerken $-20\ \mu\text{m}$ boyutunda bir birikme gösterdikleri ve yöntemle seçimli bir alunit uzaklaştırılmasının da mümkün olmadığı tespit edilmiştir.

Ham örneğe yapılan elek analizi neticesinde elde edilen boyuta göre sınıflandırma yoluyla seçimli bir alunit uzaklaştırılmasının mümkün olmadığı sonucu ve tüm minerallerin ince boyutta birikme eğilimi gösteriyor olduğunun tespit edilmiş olması sebebiyle kontrollü öğütme çalışmaları yapılarak mineral dağılımlarında farklılık sağlanması hedeflenmiştir.

Yaş elek analizi yapıldıktan sonra yapılan öğütme deneylerinde de çeneli kırıcı ile $-1\ \text{mm}$ boyuta indirilmiş numuneden temsili olarak alınan örnekler kullanılarak SO_4^{2-} miktarlarının değişimleri gözlemlenmiştir.

Burada $-1\ \text{mm}$ boyutuna çeneli kırıcı kullanılarak kırılmış yaklaşık olarak $500\ \text{g}$ örnek, seramik değirmende zirkon bilyeler kullanılarak tamamı $100\ \mu\text{m}$ boyutu altına inecek şekilde öğütülmüştür. Öğütme sonrasında yapılan eleme sonrası her bir boyut aralığında kalan numunelerin kimyasal analizleri Tablo 3.12'de gösterilmiştir. Minerallerin her bir tane boyut sınıfında bulunma oranları ve minerallerin tane boyut sınıflarına dağılıma

oranları MINSQ programı yardımıyla hesaplanmıştır (Tablo 3.13, Tablo 3.14). Ayrıca öğütme sonrası malzemenin dağılım karakterinin belirlenebilmesi için boyut dağılım analizi de yapılmıştır (Şekil 3.29).

Tablo 3.12. Seramik öğütme-1 boyut sınıflarının kimyasal analiz değerleri

Boyut (μm)	Miktar (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	SO₄⁻² (%)	K₂O (%)
+106	15,53	75,50	17,80	0,47	0,34	4,68	1,20
-106+75	9,72	76,22	17,60	0,42	0,34	4,21	1,20
-75+53	11,21	75,57	17,92	0,41	0,33	4,55	1,23
-53+38	9,41	75,63	17,30	0,42	0,34	4,92	1,38
-38+20	12,17	74,55	18,02	0,42	0,33	5,18	1,49
-20	41,96	74,78	16,64	0,58	0,32	6,04	1,65
Toplam (hesap.)	100,00	75,17	17,29	0,49	0,33	5,27	1,44
Toplam (analiz)		74,33	16,87	0,49	0,32	6,40	1,59

Öğütme sonrasında örnek 6 farklı tane boyutuna ayrılmıştır (Tablo 3.12). Örneğin tane boyutlarına göre dağılımına bakıldığında örneğin yaklaşık olarak %42'si -20 μm boyutuna inerken, %15,5 kadarı +106 μm boyutunda kalmış ve kalan miktar da diğer tane boyut sınıflarına neredeyse eş oranda dağılmıştır. Kimyasal analizler incelendiğinde; SiO₂, Al₂O₃ ve TiO₂ içeriklerinin tüm tane boyutlarında neredeyse eş oranda bulunduğu bu oranların da besleme değerleri ile neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Kuvars ve kaolinit benzer ufalanma-kırılma özellikleri gösterdiğinden bu oranlardaki değişimler birbirlerine benzerlik göstermekte ve bu sebeple de tüm tane boyutlarında eş oranda bulunmaktadır. Bu da bu içeriklere göre bir sınıflandırma gerçekleşmemesini açıklamaktadır.

Fe₂O₃ oranı -20 μm boyutu hariç boyutlarda büyük oranda farklılık göstermez iken Fe₂O₃ oranının -20 μm boyutunda fazla olması çok az miktarda ve serbest olarak bulunduğu düşünülen demir minerallerinin bu boyutta bulunuyor olduğu sonucunu düşündürmektedir. Öğütme yapılmamış malzemeye yapılan elek analizine ait kimyasal analiz sonuçlarında da (Tablo 3.9) -20 μm boyutunda Fe₂O₃ oranının diğer boyut aralıklarındaki Fe₂O₃ oranından fazla olduğu görülmektedir. SO₄⁻² ve K₂O içerikleri değişken ve birbirine paralel oranlarda bulunurken -20 μm boyutunda artış göstererek tane boyutları arasında en fazla bulundukları tane boyutu olmuştur. Alunit varlığının kaynağı

olan bu iki içeriğin -20 μm boyutunda bu kadar yüksek olmasının sebebinin özellikle alunitin yüksek kırılma yapıya sahip olmasından kaynaklı olduğu söylenebilir.

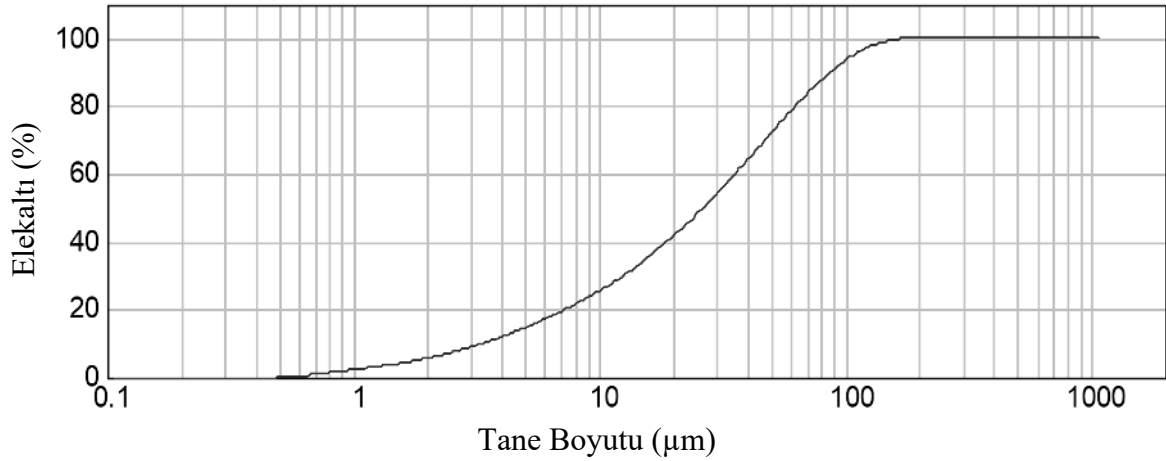
Kimyasal analizlerden elde edilen sonuçların daha net bir biçimde değerlendirilebilmesi için yapılan MINSQ hesaplamaları neticesinde minerallerin her bir tane boyut sınıfında bulunma oranları Tablo 3.13'te ve minerallerin tane boyut sınıflarına dağılım oranları da Tablo 3.14'te gösterilmiştir. Ayrıca örneğe ait tane boyut dağılımı da Şekil 3.29'da gösterilmiştir.

Tablo 3.13. Seramik öğütme-1 boyut sınıflarında minerallerin bulunma % değerleri (MINSQ)

Boyut (μm)	Miktar (%)	Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)	K-Feldpat (%)
+106	15,53	54,1	2,4	39,5	3,9
-106+75	9,72	54,3	1,4	39,7	4,6
-75+53	11,21	53,7	2,0	40,0	4,4
-53+38	9,41	54,8	3,1	37,3	4,8
-38+20	12,17	52,9	3,5	38,6	5,0
-20	41,96	56,3	6,2	33,2	4,1
Toplam (hesap.)	100,00	54,92	4,05	36,62	4,33
Toplam (analiz)		56,4	7,1	33,3	3,3

Tablo 3.14. Seramik öğütme-1 sonunda minerallerin boyuta göre dağılımı

Boyut (μm)	Miktar (%)	Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)	K-Feldpat (%)
+106	15,53	15,30	9,20	16,76	14,00
-106+75	9,72	9,61	3,36	10,54	10,33
-75+53	11,21	10,96	5,53	12,25	11,40
-53+38	9,41	9,39	7,20	9,59	10,44
-38+20	12,17	11,72	10,51	12,83	14,06
-20	41,96	43,02	64,20	38,05	39,76
TOPLAM	100,00	100,00	100,00	100,00	100



Şekil 3.29. Seramik öğütme-1 deneyi sonrası numuneye ait boyut dağılımı

MINSQ hesaplamaları sonucunda elde edilen minerallerin her bir tane boyut sınıfında bulunma oranları incelendiğinde -20 µm boyutu hariç kuvars, kaolinit ve alunitin her tane boyut sınıfında birbirlerine çok yakın oranlarda bulundukları görülmektedir.

Kuvars %54 civarında oranlarda, kaolin %38-39 civarı oranlarda, alunit %2,5 civarı oranlarda ve K-feldispat ise %4,5 civarı oranlarda bulunmaktadır. -20 µm tane boyut sınıfında ise kuvars, alunit ve K-feldispat artış gösterirken, kaolin oranında bir düşüş görülmektedir. Burada alunitin -20 µm tane boyutu sınıfında çok farklı şekilde yüksek oranda bulunması alunitin kırılğan yapısından kaynaklı olarak ince boyutta biriktiği şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca bu durum kaolinit miktarının da göreceli olarak düşmesine sebep olmaktadır. Kuvars ve alunitin artışı ile birlikte kaolinit oranında da göreceli bir düşüş meydana gelmiştir.

Minerallerin tane boyut sınıflarına dağılma oranlarının gösterildiği Tablo 3.15'ten de kuvars, kaolinit ve alunitin en yüksek oranda bulunduğu tane boyut sınıfının -20 µm olduğu daha net bir biçimde görülmektedir. Öyle ki; örnekte bulunan toplam kuvarsın %43'ü, toplam alunitin %64'ü ve toplam kaolinitin %38'i ve K-feldispatın yaklaşık olarak %40'ı -20 µm boyutunda bulunmaktadır.

Burada kaolinitin tane sınıflarına dağılımlarına bakıldığında toplam kaolinitin -20 µm tane sınıfı hariç diğer tane sınıfları arasında birbirine çok yakın oranlarda dağılması ve örneğin de sadece yaklaşık olarak %42'sinin -20 µm tane sınıfında bulunması örneği daha ince boyuta öğütürak dağılmış olan kaoliniti aynı sınıfta bir araya getirmek ve toplam malzeme miktarını da arttırmak hedeflenmiştir. Bu gerekçe ile - 1 mm boyutuna çeneli kırıcı ile küçültülmüş yaklaşık 500 g malzeme daha ince boyuta öğütülmüştür.

Öğütme sonrasında yapılan eleme sonrası her bir boyut aralığında kalan numunelerin kimyasal analizleri Tablo 3.15'te verilmiştir. MINSQ programı yardımıyla hesaplanan minerallerin her bir tane boyut sınıfında bulunma oranları Tablo 3.16'da ve minerallerin tane boyut sınıflarına dağılıma oranları da Tablo 3.17'de gösterilmiştir. Ayrıca malzemenin yapılan öğütme işlemi sonrası boyut dağılımı da Şekil 3.30 gösterilmiştir.

Tablo 3.15. Seramik öğütme-2 boyut sınıflarının kimyasal analiz değerleri

Boyut (μm)	Miktar (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	SO ₄ ⁻² (%)	K ₂ O (%)
+38	29,59	76,56	16,78	0,43	0,35	4,61	1,28
-38+20	14,12	75,76	17,45	0,42	0,35	4,68	1,35
-20	56,29	75,55	16,12	0,54	0,34	5,85	1,61
Toplam (hesap.)	100,00	75,88	16,50	0,49	0,34	5,32	1,47
Toplam (analiz)		74,33	16,87	0,49	0,32	6,40	1,59

Yapılan öğütme işlemi sonrası örnek 3 tane boyut sınıfına ayrılmıştır. Örneğin yaklaşık olarak %30'u 38 μm üzerinde kalırken, %56 kadarı 20 μm altına geçmiştir. Yapılan ince öğütme sonucunda da daha önce yapılan öğütme sonucu elde edilen dağılımlara benzer dağılımlar elde edilmiş ve SiO₂, Al₂O₃ ve TiO₂ oranları 3 tane sınıfında da birbirine benzer şekilde dağılmıştır. Burada yine daha önce de gözlemlendiği gibi SO₄⁻² ve K₂O oranları -20 μm tane sınıfında daha yüksek oranda tespit edilmiştir. Yapılan ince öğütme ile mineral bileşiklerinin bulunma oranlarının eğiliminin değişmediği sadece -20 μm tane sınıfına daha fazla malzeme geçtiği gözlemlenmektedir.

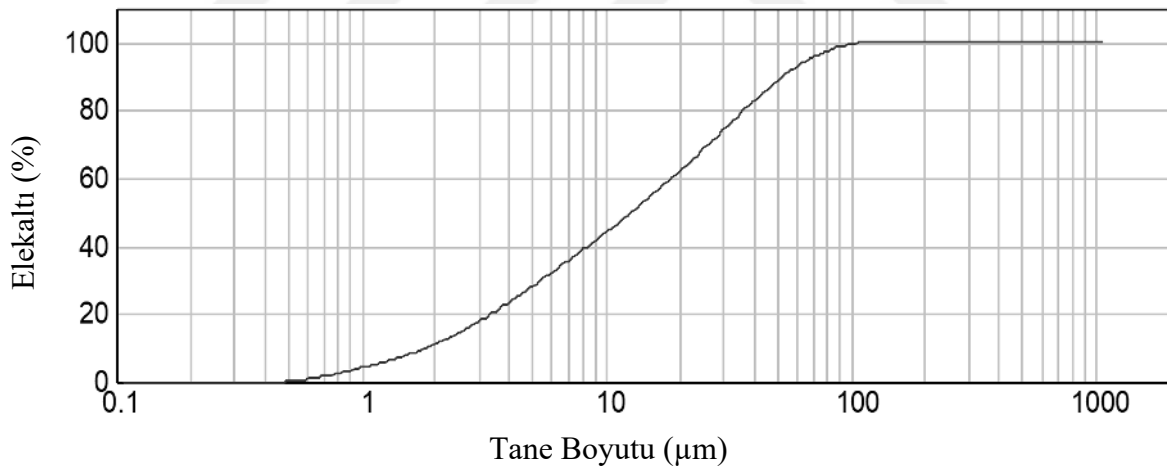
Minerallerin her bir tane boyut sınıfında bulunma oranlarına (Tablo 3.16) bakıldığında; tüm tane boyut sınıflarında kuvars yaklaşık olarak %55 oranında, K-feldspat %4,5 oranında bulunurken, kaolinit ve alunitin oranlarında değişkenlikler görülmektedir. Alunitin -20 μm tane boyutu sınıfında %6 oranı diğer tane boyutu sınıflarından kat kat fazladır. Tersini durum kaolinitin -20 μm tane boyutu sınıfında diğer tane sınıflarına göre daha az bulunması şeklinde gözlemlenmiştir. Burada -20 μm tane boyutu sınıfında kuvars, kaolinit ve alunitin bulunma oranları ilk yapılan öğütmedeki -20 μm tane boyutu sınıfındaki oranlarla aynı kalırken -20 μm tane sınıfında bulunan malzeme miktarında artış meydana gelmiştir. Yani daha fazla malzeme ince boyuta geçerken minerallerin o boyutta bulunma oranlarında büyük bir değişim meydana gelmemiştir.

Tablo 3.16. Seramik öğütme-2 boyut sınıflarında minerallerin bulunma % değerleri (MINSQ)

Boyut (μm)	Miktar (%)	Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)	K-Feldpat (%)
+38	29,59	56,4	2,8	36,5	4,2
-38+20	14,12	54,6	2,6	38,1	4,7
-20	56,29	57,7	6,0	32,1	4,0
Toplam (hesap.)	100,00	56,88	4,57	34,25	4,16
Toplam (analiz)		56,4	7,1	33,3	3,3

Tablo 3.17. Seramik öğütme-2 içerisinde her bir mineralin boyuta göre dağılımı

Boyut (μm)	Miktar (%)	Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)	K-Feldpat (%)
+38	29,59	29,35	18,12	31,54	29,90
-38+20	14,12	13,55	8,03	15,70	15,96
-20	56,29	57,10	73,85	52,75	54,15
TOPLAM	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



Şekil 3.30. Seramik öğütme-2 deneyi sonrası numuneye ait boyut dağılımı

Minerallerin tane boyut sınıflarına dağılıma oranlarına (Tablo 3.17) bakıldığında ise daha önceki öğütme işlemi neticesinde elde edildiği gibi toplam kuvars, kaolinit ve alunitin çok büyük kısımları -20 μm tane boyutunda birikmişlerdir. Daha ince boyuta yapılan öğütme neticesinde bu oranlar ilk öğütmeye göre daha yüksek olmuştur.

Yapılan bu çalışmalar neticesinde SiO_2 ve SO_4^{2-} içeriğinin boyuta göre sınıflandırma işlemi ile değiştirilemediği hatta bu kirleticilerin ince boyutta kaoliniti takip ederek beraber hareket ettikleri gözlenmiştir.

Girgin ve arkadaşlarının (1993) yaptıkları bir çalışmada Sındırgı bölgesi alunitli kaolinleri kullanarak boyut küçültme yöntemi ile alunit uzaklaştırmayı denemişlerdir. Çalışma neticesinde alunitin en küçük tane boyu sınıfında yoğun olarak biriktiği, SiO_2 içeriğinin tane boyu sınıflarına göre farklılık göstermediği ve Al_2O_3 içeriğinin ise boyut küçüldükçe azaldığı tespit edilmiştir. Bunun neticesinde araştırmacılar boyut küçültme ve sınıflandırma yöntemi ile kaolinden alunitin uzaklaştırılamayacağı sonucuna varmışlardır.

Sındırgı bölgesi alunitli kaolinleri ile yapılan bir başka çalışmada da öğütme ve karıştırma-dağıtma gibi geleneksel fiziksel yöntemlerin alunitin kaolinden uzaklaştırılmasında verimsiz olmasının sebebini alunitin $10\ \mu\text{m}$ 'den çok daha ince boyutlarda olan serbestleşme boyutundan kaynaklandığını belirtilmiştir (Koca ve Koca, 2000). Bu sebeple kaolinden alunitin uzaklaştırılmasında esas problemin serbestleşme olduğunu ve çok ince boyutlarda sağlanan serbestleşmenin ise geleneksel yöntemlerin verimsiz olmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir (Koca ve Koca, 2000).

Bu çalışmalara ilave olarak başka araştırmacılar da fiziksel yöntemler kullanılarak alunitli kaolinlerden alunitin uzaklaştırılamayacağını belirtmişlerdir (Sümer, 1991; Yapa, 1993). Literatürde de birçok araştırmacının elde ettiği ve çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular ışığında fiziksel yöntemler kullanılarak herhangi bir alunit uzaklaştırmasının sağlanamayacağı kabul edilerek kimyasal çözündürme işlemlerine geçilmiştir.

3.3. Alkali Çözündürme Çalışmaları

Alunitli kaolinlerden alkali çözündürme yapılarak sülfat uzaklaştırılması ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde çözücü olarak Na_2CO_3 ve KOH 'in kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca çok tercih edilmemekle birlikte Na_2SiO_3 ve Na_3PO_4 kullanımına da rastlanılmıştır. Bu doğrultuda birçok alkali çözündürme çalışmasında yaygın olarak kullanılıyor olan ve alunitli kaolinlerden sülfat uzaklaştırılması ile ilgili herhangi bir çalışmada kullanılmamış olan NaOH , çalışma kapsamında yapılan alkali çözündürme çalışmalarında çözücü olarak seçilmiştir.

3.3.1. Tane Boyut Sınıflarına Göre Alkali Çözündürme Çalışmaları

-1 mm boyutuna çeneli kırıcı kullanılarak küçültülmüş ve tane sınıflarına ayrılmış ham numune NaOH kullanılarak çözündürülmüştür. Deneyler; %10 katı oranında 50°C’de 120 dk süre ile 1 M NaOH konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Her bir tane sınıfına ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.18’de gösterilmiştir.

Tablo 3.18. Tane boyut sınıflarının NaOH çözündürme öncesi ve sonrası kimyasal analiz sonuçları

Boyut (mm)	-0,25+0,125		-0,125+0,062		-0,062+0,038		-0,020	
	Ç.Ö.	Ç.S.	Ç.Ö.	Ç.S.	Ç.Ö.	Ç.S.	Ç.Ö.	Ç.S.
SiO ₂ (%)	75,75	72,73	76,12	71,92	75,02	73,00	74,63	71,54
Al ₂ O ₃ (%)	17,23	17,92	17,01	17,59	16,28	17,61	16,29	17,22
Fe ₂ O ₃ (%)	0,44	0,47	0,45	0,48	0,48	0,50	0,61	0,68
TiO ₂ (%)	0,34	0,42	0,35	0,50	0,35	0,40	0,33	0,68
SO ₄ ⁻² (%)	4,94	6,81	4,75	7,70	6,29	6,797	6,43	8,11
K ₂ O (%)	1,31	1,65	1,33	1,82	1,59	1,70	1,71	2,05

(Ç.Ö.: Çözündürme Öncesi, Ç.S.: Çözündürme Sonrası)

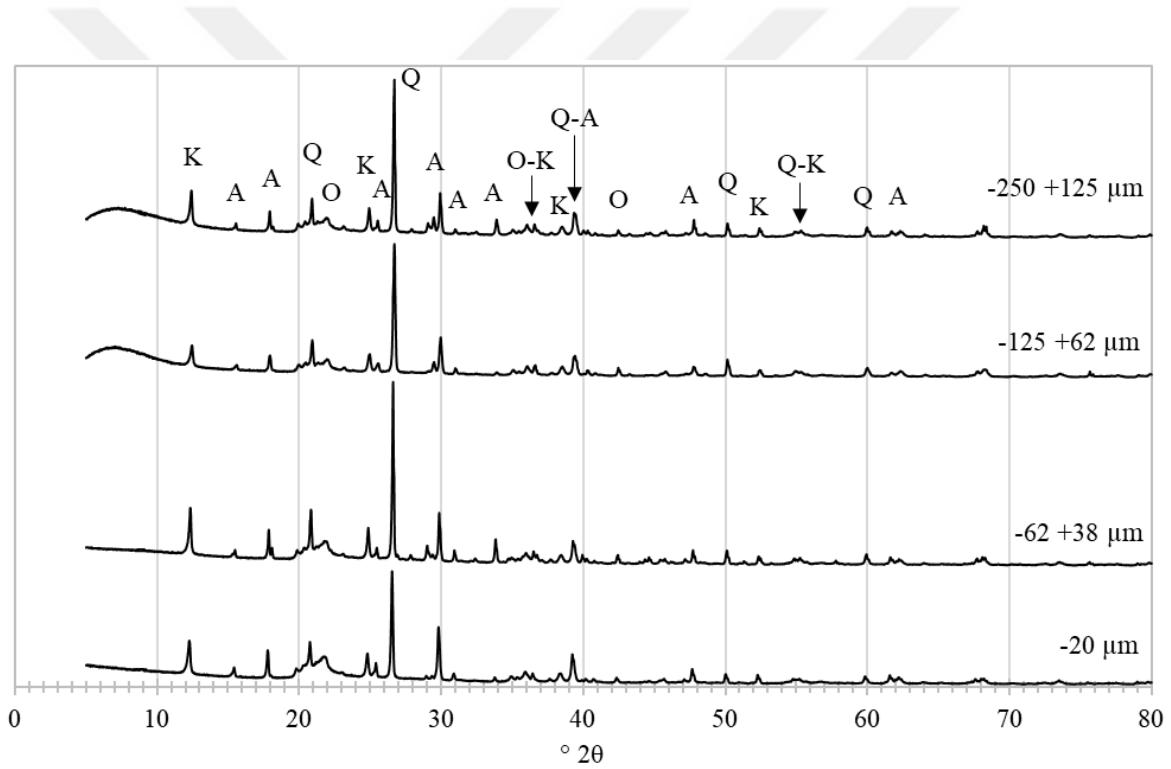
Çözündürme deneyleri sonrası yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre SiO₂ ve Al₂O₃ içerikleri tane sınıfları arasında fazla bir değişim göstermez iken Fe₂O₃, TiO₂, K₂O ve SO₄⁻² içerikleri boyut küçüldükçe artış göstermektedir (Tablo 3.18). Analiz sonuçlarında görülen en ince boyutta SO₄⁻² ve K₂O içeriklerinin en yüksek değerlerde olma durumu alunit mineralinin ince boyutta biriktiğine işaret ederken dolaylı olarak da kaolinit mineralinin en az bulunduğu boyut da en ince boyut olmaktadır. Minerallerin boyutlarda bulunma yüzdeleri Tablo 3.19’da göstermiştir.

Tablo 3.19. Tane boyut sınıflarının NaOH çözündürme öncesi ve sonrası mineral bulunma yüzdeleri (MINSQ) (Ç.Ö.: Çözündürme Öncesi, Ç.S.: Çözündürme Sonrası)

Boyut (mm)	-0,25+0,125		-0,125+0,062		-0,062+0,038		-0,020	
	Ç.Ö.	Ç.S.	Ç.Ö.	Ç.S.	Ç.Ö.	Ç.S.	Ç.Ö.	Ç.S.
Kuvars (%)	55,4	53,8	55,8	54,5	57,8	54,3	57,5	54,6
Alunit (%)	3,4	7,6	3,1	9,8	7,2	7,7	7,8	10,6
Kaolinit (%)	37,2	35,4	36,8	32,8	31,7	34,5	31,1	30,8

(Ç.Ö.: Çözündürme Öncesi, Ç.S.: Çözündürme Sonrası)

Minerallerin her tane boyut sınıfında bulunma yüzdelelerini gösteren tablo incelendiğinde kuvars mineralinin bulunma oranının tane boyut sınıfına göre değişmediği ancak alunit ve kaolinit mineralinin oranlarının birbirlerine ters olacak şekilde değişim gösterdiği ve en ince tane boyutunun alunitin en fazla bulunduğu tane boyutu iken kaolinitin ise en az bulunduğu tane boyutu olduğu görülmektedir. Ayrıca çözündürme öncesi mineral dağılım değerlerine bakıldığında kaolinit oranlarında bir düşüş görülürken alunit oranlarında artış görülmektedir. Bu durum alunit minerali yerine bir miktar kaolinit çözündürüldüğünü düşündürmektedir. Azalan kaolinit göreceli olarak alunit oranında bir artış olarak yansımaktadır. Burada oluşan değişimleri daha açık bir şekilde inceleyebilmek için tane sınıflarının XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 3.31).



Şekil 3.31. Tane boyut sınıflarının NaOH çözündürme sonrası XRD analizleri

Şekil 3.31 incelendiğinde ham numuneye yapılan yaş elek analizi ile farklı tane boyutlarına sınıflandırılan malzemeye yapılan NaOH çözündürmelerinin tane sınıflarında bir fark oluşturmadığı, yapıyı oluşturan kaolinit, alunit, kuvars ve opal minerallerinin tüm tane sınıflarında net bir biçimde gözlemlendiği görülmektedir. Tablo 3.19'da gözlemlenen kaolinit ve kuvars minerallerindeki düşüşler minerallerin yapıdaki mevcudiyetlerini çok etkilemeyecek seviyede olduğu anlaşılmıştır.

Bu değerler dikkate alındığında mevcut koşullarda yapılan NaOH ile çözündürme işlemlerinin bir iyileştirme sağlamadığı görülmüş ve bu sebeple de kimyasal çözündürme çalışmalarına ince boyuta öğütülmüş malzeme ile devam edilmiştir.

3.3.2. Öğütme Sonrası Alkali Çözündürme Çalışmaları

1. seri öğütme işleminin ardından alınan numune 106 μm 'den elenerek +106 μm boyutundaki malzeme ayrılmış, -106 μm boyutunda kalan malzeme 75, 53, 38 ve 20 μm 'den elenerek 5 farklı tane boyutu sınıfı oluşturulmuştur. 2. seri öğütme işleminin ardından alınan numune 106 μm 'den elenerek +106 μm boyutundaki malzeme ayrılmış, -106 μm boyutunda kalan malzeme 38 ve 20 μm 'den elenerek 3 farklı tane boyutu sınıfı oluşturulmuştur. Her iki öğütme işleminin ardından elde edilen tane sınıfları %10 katı oranında 50°C'de 2 saat 1M NaOH konsantrasyonunda çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Çözündürme işleminin ardından katı-sıvı ayırımı yapılmış ve sıvıdan SO_4^{-2} analizi yapılmıştır. Öğütme işlemleri sonrasında yapılan çözündürme işlemlerine ait SO_4^{-2} değerleri sırasıyla Tablo 3.20 ve Tablo 3.21'te verilmiştir.

Tablo 3.20. 1. Seri öğütme sonrası yapılan çözündürme işlemi SO_4^{-2} analiz sonuçları

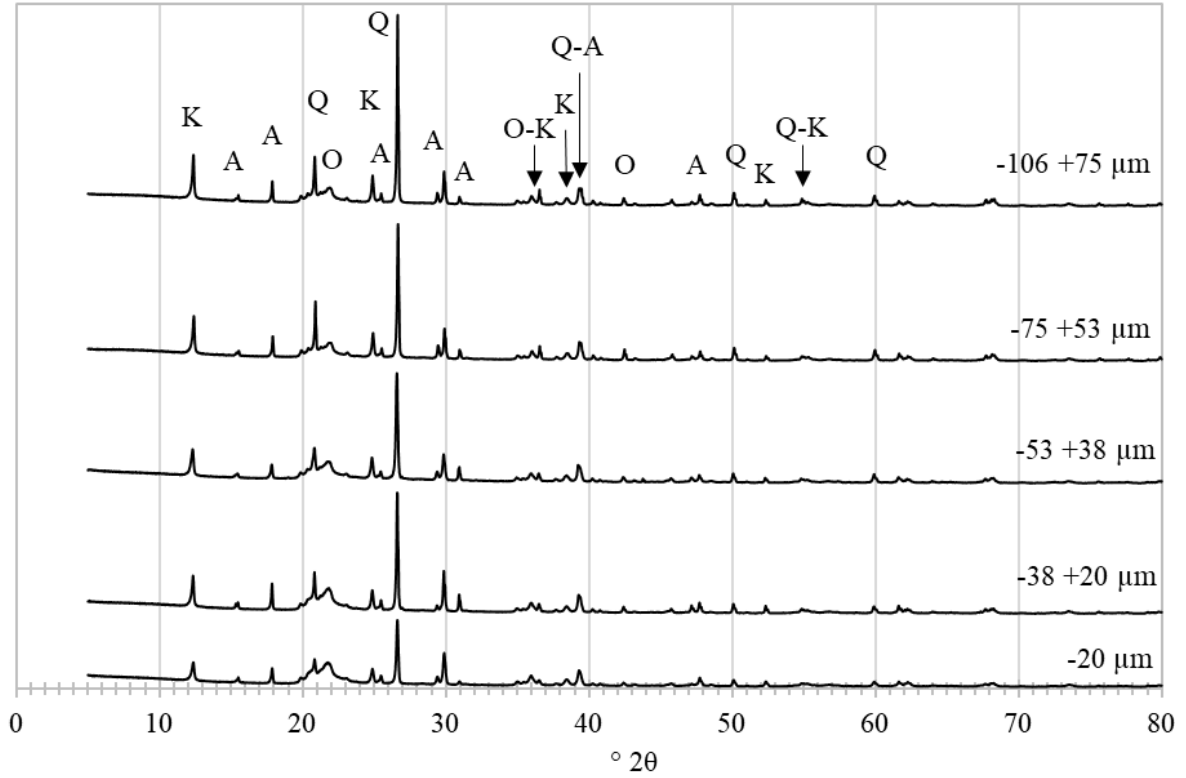
Tane Boyutu (μm)	Çözündürme Öncesi SO_4^{-2} , %	Çözündürme Sonrası SO_4^{-2} , %	Çözünme Verimi, %
-106+75	4,21	4,20	0,24
-75+53	4,55	4,54	0,15
-53+38	4,92	4,91	0,2
-38+20	5,18	5,16	0,39
-20	6,04	6,00	0,61

Tablo 3.21. 2. Seri öğütme sonrası yapılan çözündürme işlemi SO_4^{-2} analiz sonuçları

Tane Boyutu (μm)	Çözündürme Öncesi SO_4^{-2} , %	Çözündürme Sonrası SO_4^{-2} , %	Çözünme Verimi, %
+38	4,61	4,61	0,11
-38+20	4,68	4,67	0,19
-20	5,85	5,82	0,51

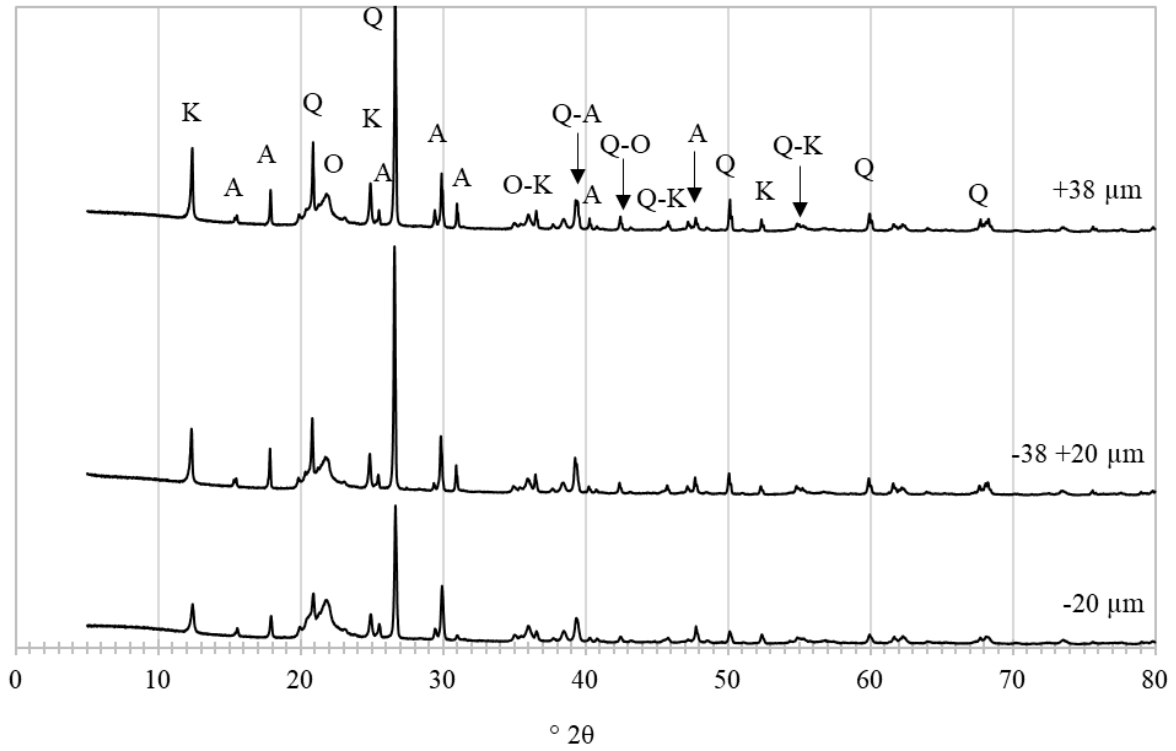
Boyut küçültme işlemlerinin ardından yapılan NaOH çözündürmeleri neticesinde Tablo 3.20 ve Tablo 3.21'den de görülebileceği gibi bu koşullar altında anlamlı bir SO_4^{-2}

uzaklaştırması tespit edilememiştir. En yüksek SO_4^{2-} uzaklaştırma verimi $-20\ \mu\text{m}$ tane boyutunda meydana gelmiş olmasına rağmen bu değerler de yok denecek kadar düşük seviyelerdedir. Öğütmeler sonrasında yapılan çözündürmelerden elde edilen katı numunelere ayrıca XRD analizleri (Şekil 3.32 ve 3.33) yapılarak yapılardaki mineral varlıkları ve değişimleri izlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.32. 1. seri öğütme sonrası tane sınıflarının çözündürme sonrası XRD analizleri

Şekil 3.32, 1. seri öğütme sonrası oluşturulan tane sınıflarına yapılan çözündürme çalışmalarının tane sınıflarına göre bir farklılık oluşturmadığını, yapıda; kaolinit, alunit, kuvars ve opal minerallerinin bulunmaya devam ettiklerini ancak $-20\ \mu\text{m}$ tane sınıfında kaolinit ve alunit minerallerine işaret eden piklerin şiddetlerinin azaldığını göstermektedir. Bu durumda çözündürmeler sonucunda elde edilen çok düşük SO_4^{2-} çözünme verimini doğrular niteliktedir.



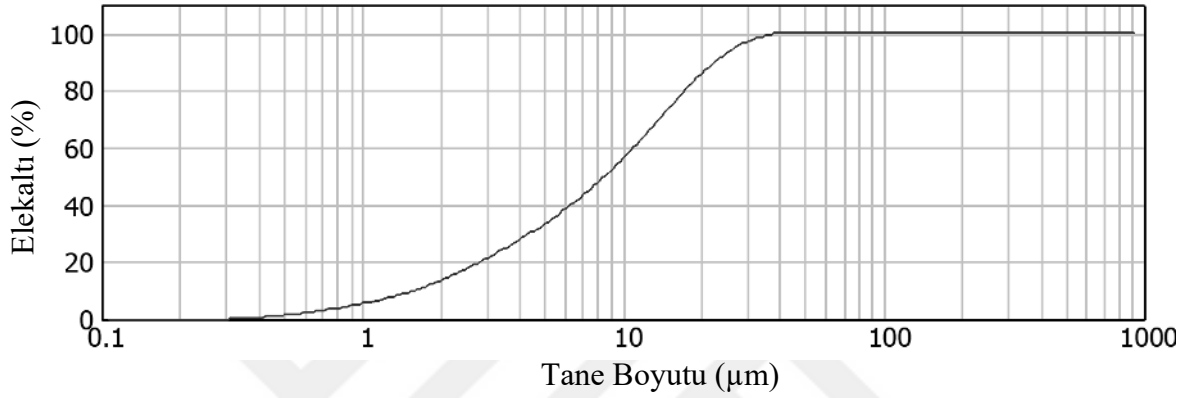
Şekil 3.33. 2. seri öğütme sonrası tane sınıflarının çözündürme sonrası XRD analizleri

2. seri öğütme sonrası oluşturulan tane sınıflarına yapılan çözündürme çalışmalarından kalan katılara ait XRD analizleri (Şekil 3.33) incelendiğinde de tane sınıflarına göre kaolinit, alunit, kuvars ve opal minerallerinin farklılık göstermedikleri, tüm tane sınıflarında hala bulundukları görülmektedir. Ancak 1. seri öğütme sonrası elde edilen -20 µm tane sınıfına uygulanan çözündürmeden elde edilen sonuca benzer olarak 2. seri öğütme sonrası elde edilen -20 µm tane sınıfına yapılan çözündürme katısına ait XRD grafiğinde de kaolinit ve alunit minerallerine işaret eden piklerin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum da çözündürmeler sonucu görülen çok düşük SO_4^{2-} çözünme verimleri ile örtüşmektedir.

1. seri öğütmeye ait -20 µm tane sınıfından göreceli olarak daha fazla miktarda SO_4^{2-} uzaklaştırılması sağlanmış görünmesine karşın kaolinit içeriklerinin ikinci seri öğütmeye ait -20 µm tane sınıfında daha yüksek olmasından kaynaklı olarak (Tablo 3.17) çözündürme çalışmalarına ikinci seri öğütmeye ait -20 µm tane sınıfı ile devam edilmiştir.

3.3.3. 2. Seri Öğütme -20 µm Boyutu Çözündürme İşlemleri

Daha önce öğütme ürünü tane boyut sınıflarına yapılan çözündürme işlemlerinin ardından deneylerden elde edilen sonuçlara göre çalışılacak malzeme; 2. seri öğütme sonrası üretilen -20 µm boyutundaki malzeme olarak belirlenmiştir. 2. seri öğütme sonrası üretilen -20 µm boyutundaki malzemenin boyut dağılımı Şekil 3.34'te gösterilmiştir.



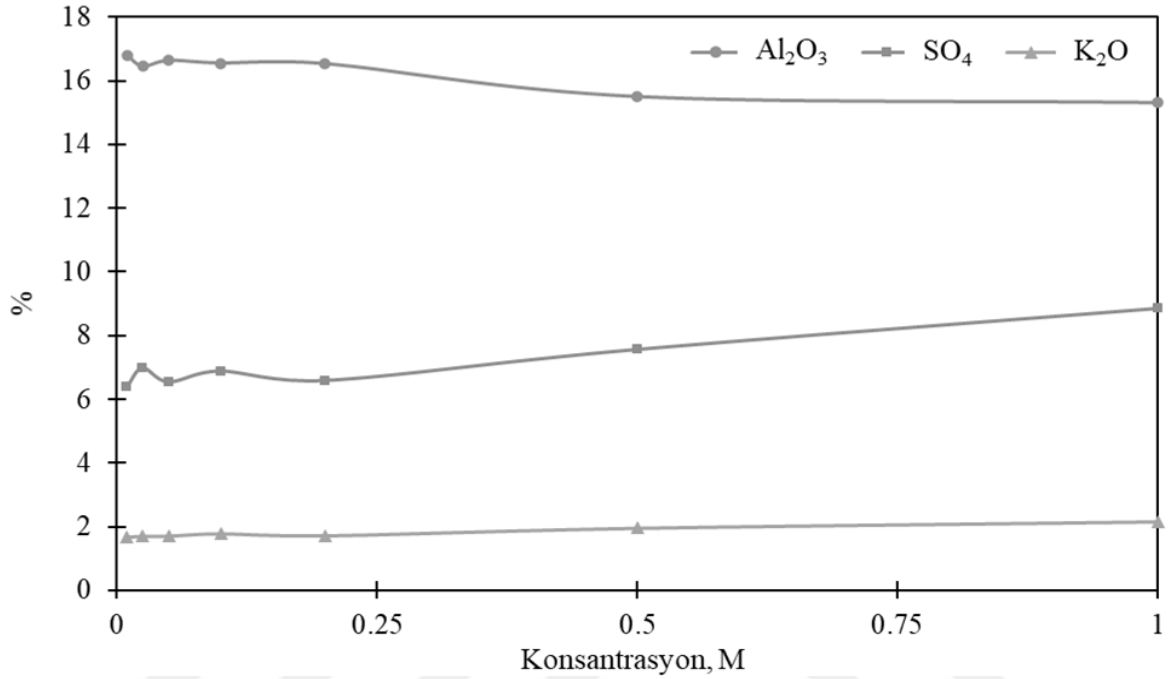
Şekil 3.34. 2. Seri öğütme -20 µm malzemenin boyut dağılımı

-20 µm boyutundaki malzemedan SO_4^{2-} uzaklaştırma çalışmalarında NaOH konsantrasyonunun etkisinin belirlenebilmesi için çalışmalar yapılmıştır. NaOH konsantrasyonunun çözündürme işlemi üzerine etkisinin tespiti için süre ve sıcaklık sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda çözündürme işlemleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda kalan katı malzemelere ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.22'de kimyasal analiz sonuçlarına göre yapılan minerallerin dağılım hesaplamaları da Tablo 3.23'te verilmiştir.

Tablo 3.22. NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan çözündürme deneylerinin kimyasal analiz sonuçları

Konsantrasyon (M)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	K ₂ O (%)
0,01	74,40	16,80	0,42	0,33	6,37	1,68
0,025	74,12	16,45	0,44	0,31	6,98	1,70
0,05	74,32	16,63	0,46	0,35	6,53	1,71
0,1	74,01	16,55	0,42	0,36	6,88	1,78
0,2	74,36	16,53	0,44	0,37	6,58	1,72
0,5	74,05	15,50	0,49	0,45	7,56	1,95
1	72,56	15,31	0,60	0,52	8,87	2,15
Besleme	75,55	16,12	0,54	0,34	5,85	1,61

Kimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında çözücü konsantrasyonu artışı ile birlikte Al_2O_3 oranlarında bir azalış gözlenirken SO_4^{-2} ve K_2O oranlarında bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin birbirlerine göre değişimi Şekil 3.35'te gösterilmiştir.



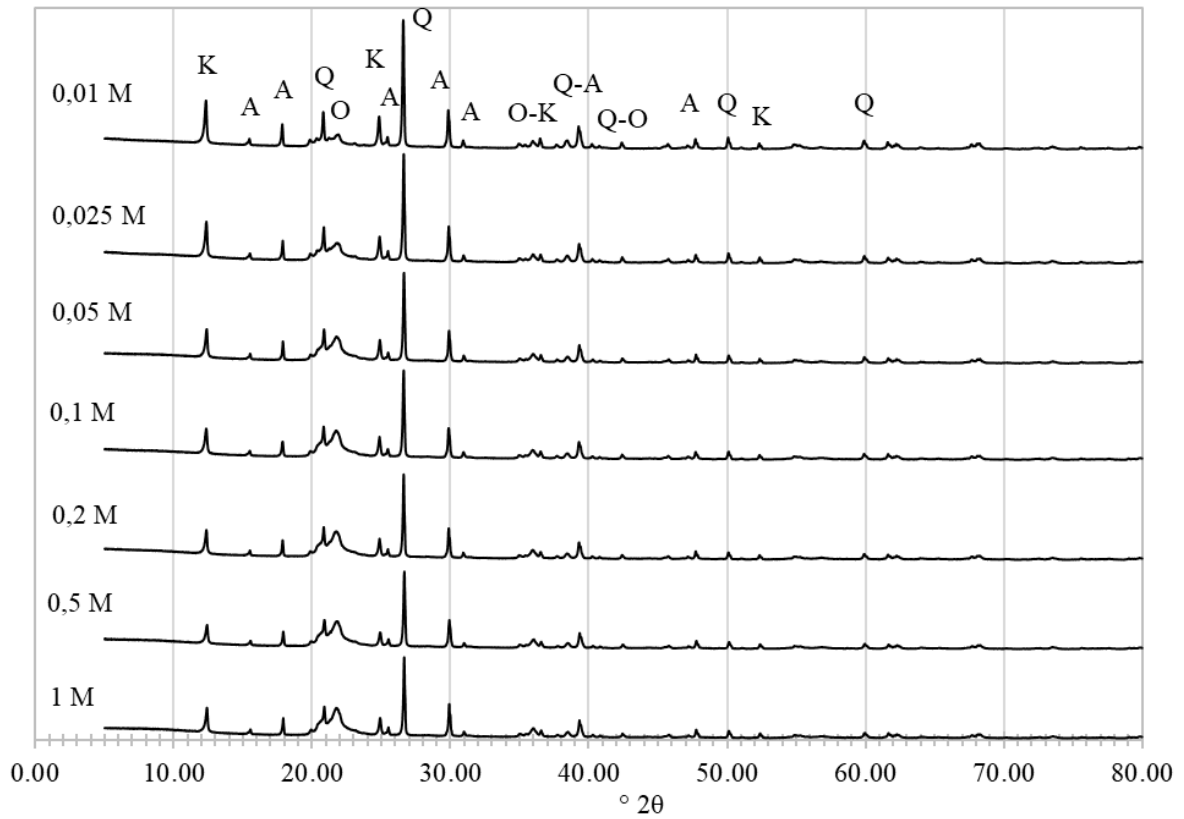
Şekil 3.35. NaOH konsantrasyonuna göre Al_2O_3 , SO_4^{-2} ve K_2O değişimi

Al_2O_3 düşüşü ile SO_4^{-2} artışının neredeyse simetrik hareket ettiği K_2O artışının ise daha yataya yakın bir eğim ile gerçekleştiği görülmektedir. Burada artan çözücü konsantrasyonunun kaolinit bünyesinde olan Al_2O_3 'ü çözüldürdüğü bu sebeple de Al_2O_3 azalırken göreceli olarak SO_4^{-2} ve K_2O içeriklerinin arttığı düşünülmektedir.

Tablo 3.23. NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak minerallerin bulunma oranları

Konsantrasyon (M)	Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)
0,01	56,2	7,0	32,9
0,025	57,4	8,6	31,0
0,05	56,7	7,6	32,1
0,1	56,9	8,4	31,2
0,2	56,9	7,7	31,7
0,5	59,1	10,4	26,9
1	59,5	13,3	24,2
Besleme	57,7	6,0	32,10

Mineral dağılımlarının gösterildiği Tablo 3.23'e bakıldığında da bu sonucu destekler bulgular görülmektedir. NaOH konsantrasyonunun en yüksek olduğu durum kaolinit içeriğinin en düşük olduğu durum olurken bu konsantrasyon aynı zamanda alunit içeriğinin en yüksek olduğu durum olmaktadır. Burada kuvars içeriği de azalan kaolinit içeriği oranında göreceli olarak bir artış göstermiş gibi görülmektedir. Konsantrasyon artışına bağlı olarak azalan kaolinit içeriğini sebebinin daha net anlaşılabilmesi için XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 3.36).



Şekil 3.36. Artan NaOH konsantrasyonlardaki çözündürmelere ait çözündürme sonrası katıların XRD grafikleri

XRD analizleri neticesinde artan NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak yapıdaki mineral değişimleri incelendiğinde ana minerallerin hala mevcut oldukları özellikle 0,1M NaOH konsantrasyonlarının altındaki konsantrasyonların hiçbir etki göstermediği sadece daha önce de gözlemlendiği gibi 1M NaOH konsantrasyonunda kaolinit ve alunit minerallerine ait piklerin şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir. Tablo 3.22'de tespit edilen Al_2O_3 oranındaki ve Tablo 3.23'te gözlenen kaolinit mineralindeki azalışlar XRD analizlerinde gözlenen düşüşlerle izah edilebilir. Alunite ait piklerde de düşüşler görülmesine rağmen

Tablo 3.22’de SO_4^{-2} ve K_2O oranlarının ve Tablo 3.23’te de alunit miktarının artış gösteriyor olması ise ancak kaolinit mineralinin daha fazla azalması sebebiyle alunit içeriğinin göreceli olarak artması şeklinde yorumlanabilir.

MINSQ hesaplamaları ve XRD analizleri ışığında 10 dk çözündürme sürelerinde değişen NaOH konsantrasyonlarında yapılan çözündürmelerin, numunede bulunan alunitin çözünmesini sağlamadığı gibi aksine kaolinitin çözünmesine neden olduğu anlaşılmıştır.

Kısa sürelerde yapılan çözündürme işlemlerinin SO_4^{-2} uzaklaştırma açısından verimsiz olduğu görüldükten sonra sürenin SO_4^{-2} uzaklaştırma verimi üzerine olan etkisinin tespit edilmesine çalışılmıştır. Ayrıca kullanılan NaOH konsantrasyonunun arttırılması gerektiği de anlaşılmıştır. Bu amaçla değişen sürelerde, sabit katı oranı, NaOH konsantrasyonu ve sıcaklıkta çözündürme çalışmaları yapılmıştır. Bu deneylere ait kimyasal analiz sonuçları (Tablo 3.24) ve kimyasal analiz sonuçlarına göre hesaplanan mineral dağılımları (Tablo 3.25) gösterilmiştir.

Tablo 3.24. Yüksek NaOH konsantrasyonu deney katılarının kimyasal analiz sonuçları

Süre (dk)	Kütle Kaybı (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	SO_4^{-2} (%)	K_2O (%)
10	41,5	76,34	16,14	0,89	0,60	4,79	1,24
30	44,5	77,74	16,64	0,98	0,67	3,11	0,86
120	45	80,81	17,17	1,05	0,75	0	0,22
300	19,5	81,86	16,67	0,88	0,59	0	0,00
480	18,5	81,44	17,12	0,84	0,59	0	0,00
Besleme		75,55	16,12	0,54	0,34	5,85	1,61

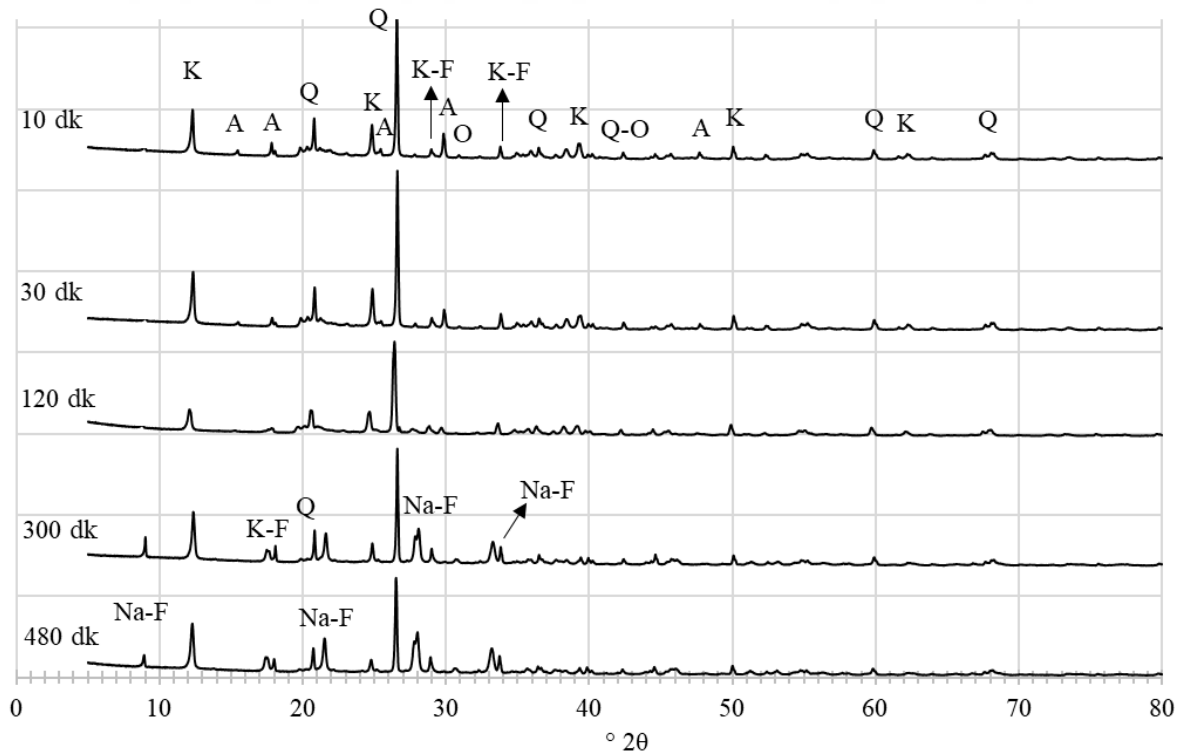
Tablo incelendiğinde SO_4^{-2} ve K_2O oranlarında sürenin artışına paralel olarak bir düşüş görülmektedir. SO_4^{-2} ve K_2O oranlarında gözlenen bu düşüşler çözündürme süresinin artışı ile birlikte alunitin çözüldüğünü düşündürmektedir. Al_2O_3 oranları artan süreye göre çok fazla değişkenlik göstermezken SiO_2 oranlarında yapıdan alunitin uzaklaştırılmasından kaynaklı göreceli olarak bir artış görülmektedir. Burada dikkat çeken husus; çözündürme sürelerine bağlı olarak meydana gelen kütle kayıplarının 300 ve 480 dk süren çözündürme çalışmalarında azalıyor olmasıdır. Yapıdan alunit uzaklaştıkça, artması gereken kütle kayıplarının 300 ve 480 dk’lık çözündürme deneylerinde azalıyor gibi görünüyor olmasının sebebinin alüminyumun sodyumlu bir yapıda çökeliyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Mineral dağılımlarının gösterildiği Tablo 3.25 incelendiğinde de çözündürme süresinin artışı ile birlikte yapıda alunitin kalmadığı kaolinit ve kuvars miktarlarında alunitin yapıdan uzaklaştırılmış olması sebebiyle göreceli olarak bir artışın olduğu görülmektedir.

Tablo 3.25. Sabit yüksek NaOH konsantrasyonu deneylerinin mineral dağılımları

Süre (dk)	Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)
10	57,2	2,8	35,3
30	57,1	0,0	39,1
120	61,4	0,0	38,6
300	63,1	0,0	36,9
480	62,2	0,0	37,8
Besleme	57,7	6,0	32,10

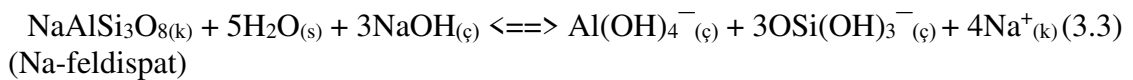
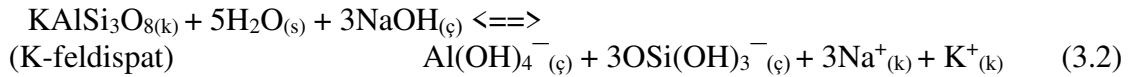
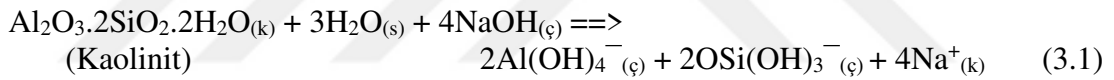
Mineral dağılımlarındaki değişimlerin daha açık bir şekilde gözlemleyebilmek için XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 3.37).



Şekil 3.37. Yüksek NaOH konsantrasyonunda süreye bağlı olarak yapılan çözündürmelerin XRD grafikleri

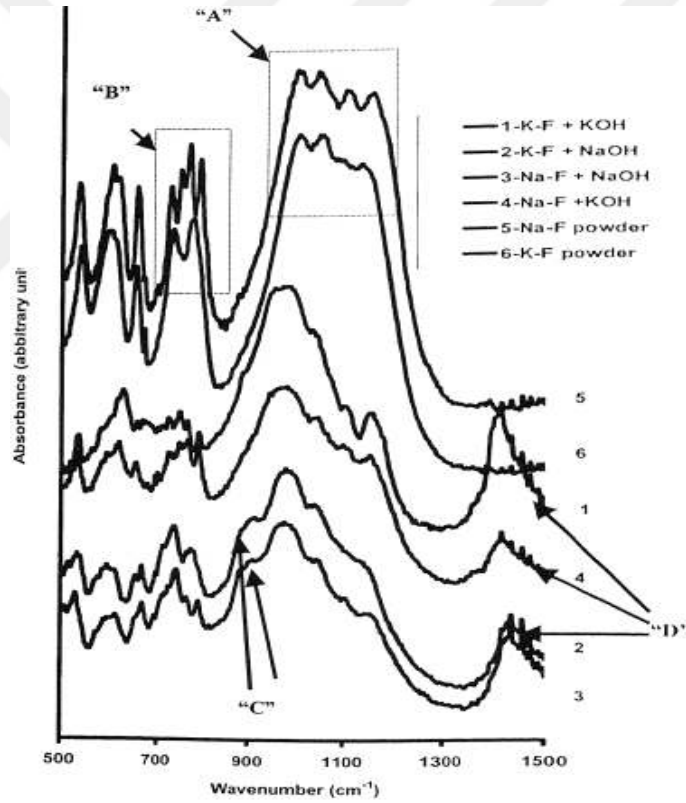
Şekil 3.37 incelendiğinde çözündürme süresinin artışı ile birlikte alunit mineraline işaret eden piklerin kayboldukları kaolinit, kuvars ve opale işaret eden piklerin ise görülmeye devam ettikleri belirlenmiştir. Ayrıca 300 ve 480 dakikalık çözündürmelerde yeni piklerin oluştuğu da gözlemlenmiştir. Burada Na-feldispat yapısının uzun süren çözündürme süreleri ile çökdikleri ve K-feldispatın piklerinin de belirgin hale geldikleri tespit edilmiştir. Tablo 3.24'te belirtilen 120 dakikalık çözündürmeye kadar artan kütle kayıplarının 300 ve 480 dakikalık çözündürmelerde azalmış olması bu şekilde açıklanabilmektedir.

Bu durum Xu'nın (2002); kaolinitin, Na-feldispatın ve K-feldispatın NaOH ile çözündürülmesi mekanizmasını incelediği bir çalışmada, kaolinitin ve K-feldispatın $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{OSi}(\text{OH})_3^-$, Na^+ ve K^+ şeklinde çözünmesi ve daha sonra da hidrate sodyum aluminasilikat, hidrate potasyum aluminasilikat, hidrate sodyum ve potasyum aluminasilikat, Na-feldispat ve K-feldispat gibi çökeleklerin oluşmasından kaynaklanabiliyor olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Xu (2002) bu çalışmada kaolinitin, K-feldispatın ve Na-feldispatın NaOH ile çözündürülme reaksiyonlarını sırasıyla;



şeklinde ifade etmiştir. Xu (2002) oluşabilecek çökelekler içerisinde Na-feldispatın ve K-feldispatın daha olası olduklarını belirtmiştir. Bunun sebebi olarak da Na-feldispatın ve K-feldispatın benzer kristal yapılarına ve çözelti içerisinde de benzer çözünmeyen bileşenlere sahip olmalarından kaynaklı olarak Na-feldispatın veya K-feldispatın çekirdeklenme etkisi göstereceğini belirtmiştir. NaOH ile çözünme sonucunda çözeltiye geçen $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ve $\text{OSi}(\text{OH})_3^-$ 'ün Na^+ veya K^+ ile bileşik oluşturarak Na-feldispat veya K-feldispat taneleri üzerinde çökeceğini de belirtmiştir. Çalışma kapsamında yaptıkları FT-IR analizlerinde de K-feldispatın ve Na-feldispatın NaOH ile çözündürülmesi sonrası meydana gelen değişimleri incelemiştir (Şekil 3.38).

Şekil 3.38’de Na-feldispat ve K-feldispat arasındaki en büyük fark 700-1200 bölgesinde A ve B ile işaretlenmiş olarak görülmektedir. Na-feldispat ve K-feldispatın NaOH ile çözündürülmesi sonrasında bu bölgedeki piklerin keskinliklerini kaybederek genişledikleri tespit edilmiştir. Bu durumun NaOH çözündürmesi esnasında bazı Al-Si çökeleklerinin Na-feldispat ve K-feldispat tanelerinin yüzeylerine çökelmelerinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. 2 ve 3 ile işaretlenmiş olan eğrilerde C ile gösterilen bölgede sonradan oluştuğu gözlenen piklerin düzensiz hidrate yüzeylerinden dönüşen Si-O gerilmelerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. 1490 cm^{-1} ’de görülen ve D ile işaretlenmiş olan pikler ve 900 cm^{-1} ’de görülen ve C ile işaretlenmiş pikler ise bazı tür Al-O çökeleklerine ve Na ile ilişkili Si-O çökeleklerinin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.38. Na-feldispat ve K-feldispatın FTIR analizleri (Xu, 2002).

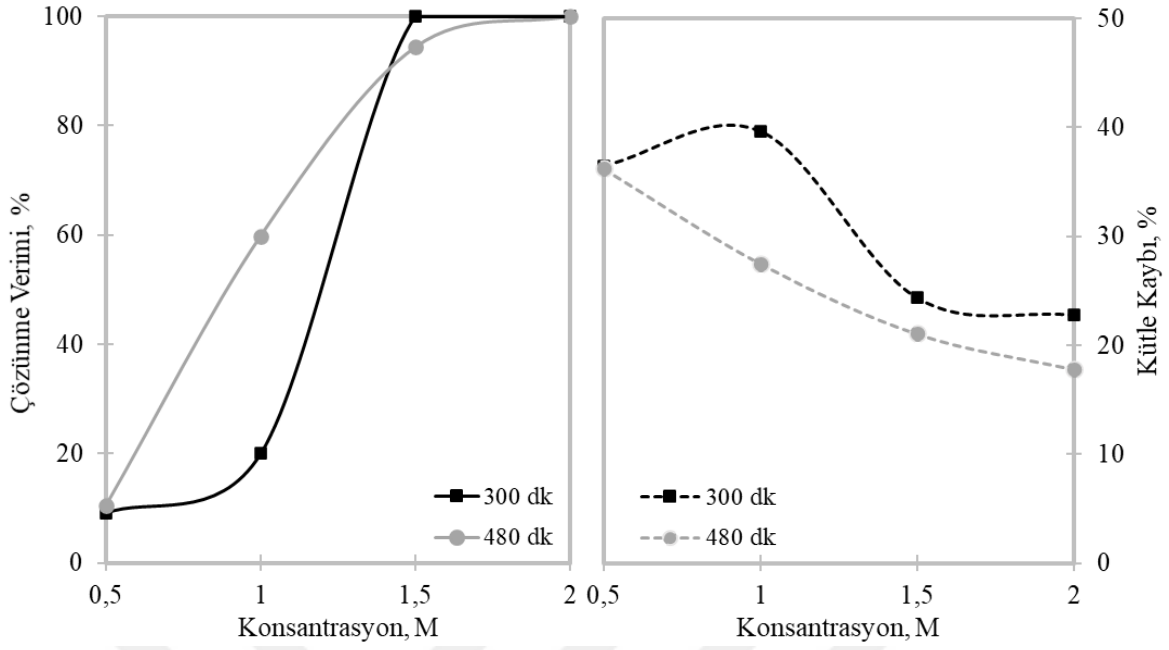
Sabit yüksek NaOH konsantrasyonlarında değişen sürelerde yapılan çözündürme çalışmalarında gözlemlenen kütle kayıplarındaki azalışlar bu mekanizma ile açıklanabilmektedir. Çözücü konsantrasyonunun yüksek olması çökelmenin meydana gelmesi için önemli bir etken iken çözündürme süresinin de bir diğer etken olduğu bu sayede söylenebilmektedir.

Yüksek NaOH konsantrasyonunda ve uzun sürelerde yapılan çözündürmeler neticesinde kütle kayıplarında gözlemlenen değişimleri daha detaylı değerlendirebilmek için farklı NaOH konsantrasyonlarında 300 ve 480 dakikalık çözündürme deneyleri yapılmıştır. Bu sayede uzun çözündürme sürelerinde NaOH konsantrasyonu değişiminin SO_4^{-2} çözünme verimi üzerine etkisi de irdelenmiştir. Çözündürme çalışmaları 2, 1,5, 1 ve 0,5M NaOH konsantrasyonlarında yapılmış ve deney neticesinde katıda oluşan kütle değişimleri ve SO_4^{-2} çözünme verimleri hesaplanmıştır (Tablo 3.26).

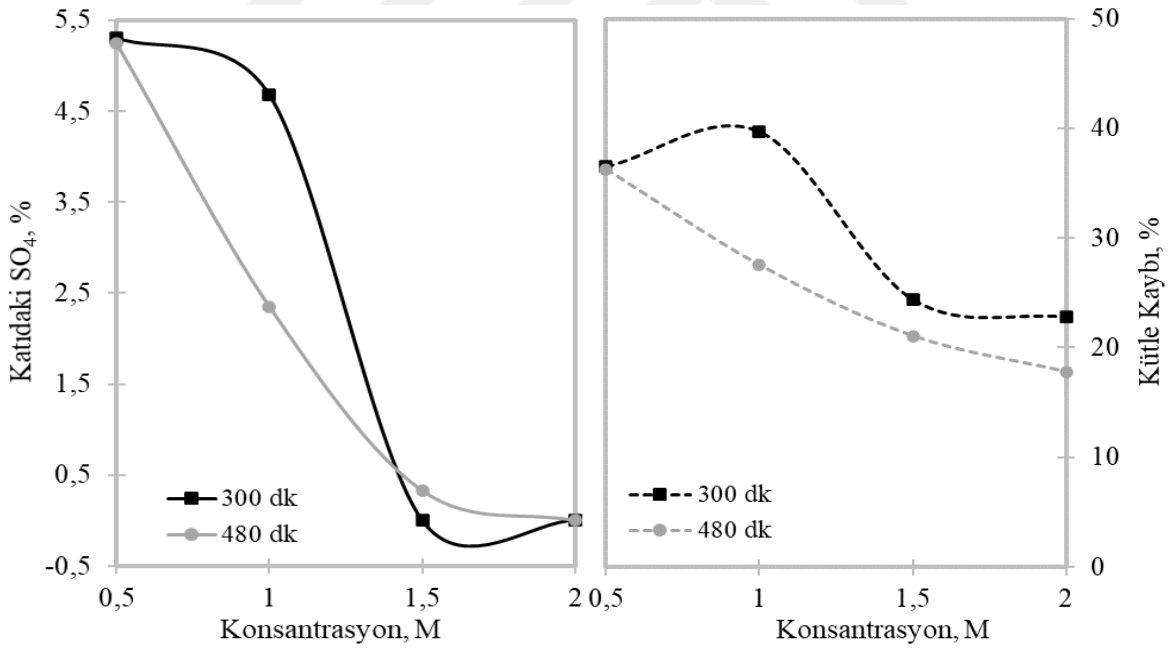
Tablo 3.26. 5 ve 8 saatlik NaOH çözündürme deneylerine ait SO_4^{-2} çözünme verimleri ve çözündürme sonucunda oluşan kütle kayıpları

Süre (dk)	Konsantrasyon (M)	Çözündürme Sonrası SO_4^{-2} (%)	SO_4^{-2} Çözünme Verimi (%)	Kütle Kayıpları (%)
300	0,5	5,31	9,16	36,49
	1	4,68	20	39,68
	1,5	0	100	24,4
	2	0	100	22,8
480	0,5	5,24	10,45	36,25
	1	2,35	59,83	27,528
	1,5	0,33	94,36	21,07
	2	0	100	17,8

Deney sonuçlarına göre 300 ve 480 dakikalık çözündürme çalışmalarında NaOH konsantrasyonu artışı ile SO_4^{-2} çözünme veriminin arttığı bununla birlikte 480 dakikalık çözündürmelerinden 300 dakikalık çözündürmelerine göre daha yüksek SO_4^{-2} çözme verimi elde edildiği tespit edilmiştir. 300 dakikalık çözündürme çalışmalarında 1,5M ve 2M NaOH konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda %100 SO_4^{-2} çözünmesi ile tam uzaklaştırma elde edilmişken 480 dakikalık çözündürme çalışmalarında %100 SO_4^{-2} uzaklaştırma 2M NaOH konsantrasyonunda elde edilmiştir. %94 SO_4^{-2} çözünme veriminin elde edildiği 480 dakikalık 1,5M NaOH konsantrasyonda yapılan deney sonucunda katıda kalan SO_4^{-2} miktarı katının seramik sanayinde kullanılmasına engel teşkil etmeyecek seviyededir. Daha düşük NaOH konsantrasyonlarında her iki çözündürme süresi için de SO_4^{-2} çözünme verimleri düşük değerlerde kalmıştır. Yapılan çözündürme sonuçlarını elde edilen SO_4^{-2} uzaklaştırma verimleri üzerinden değerlendirirken meydana gelen kütle kayıplarına da dikkat etmek gerekmektedir. Kütle kayıplarına karşılık oluşan SO_4^{-2} çözünme verimleri ve katıdaki SO_4^{-2} miktarı değişimleri sırasıyla Şekil 3.39 ve Şekil 3.40'ta gösterilmiştir.



Şekil 3.39. NaOH konsantrasyon değişimine bağlı olarak SO_4^{2-} çözünme verimi ve kütle kaybı değişimi

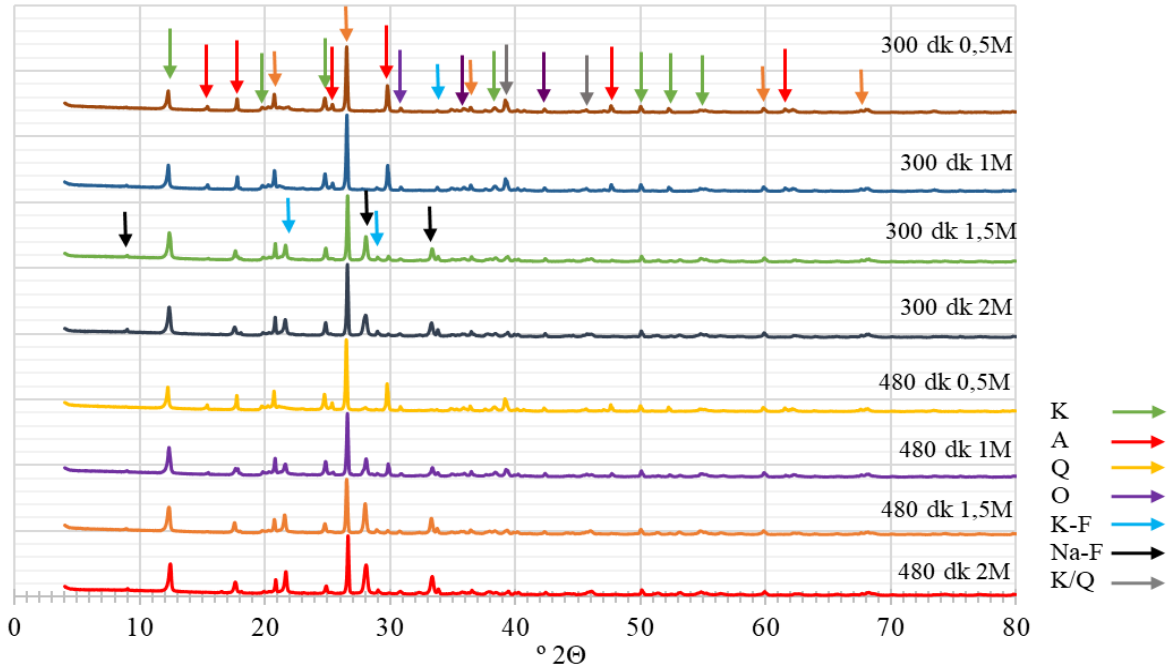


Şekil 3.40. NaOH konsantrasyon değişimine bağlı olarak katıdaki SO_4^{2-} miktarı ve kütle kaybı değişimi

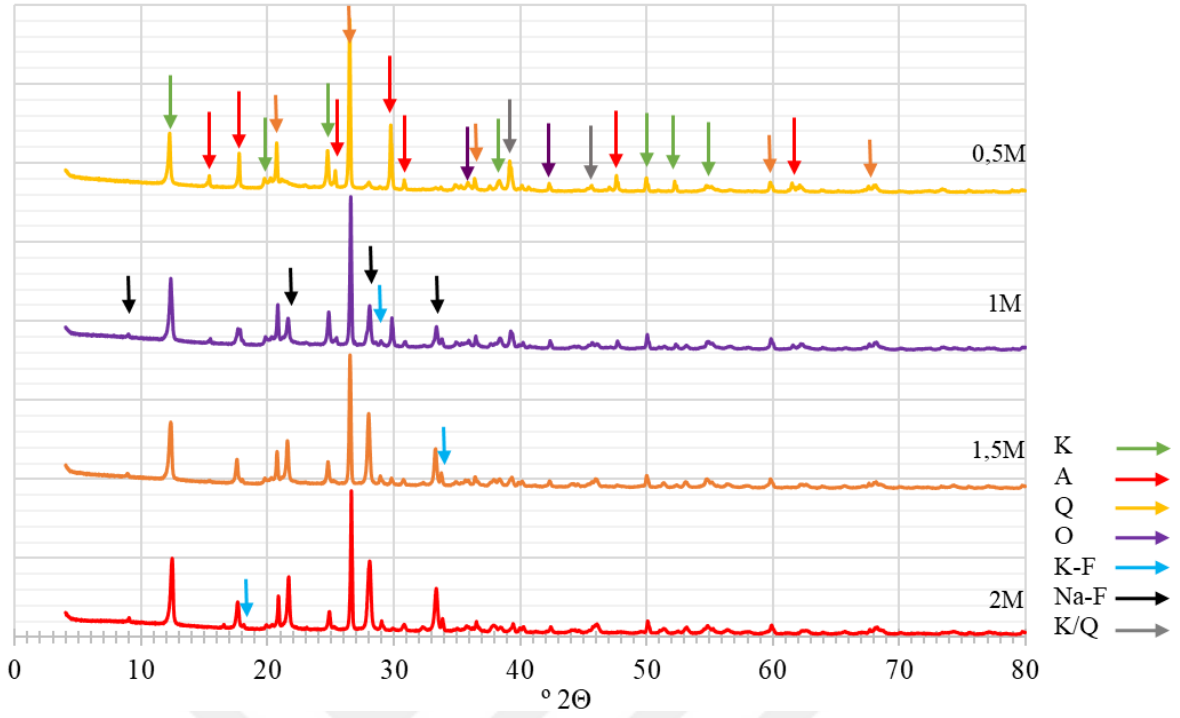
Tablo 3.26, Şekil 3.39 ve Şekil 3.40'tan görülebildiği gibi NaOH konsantrasyonu artışı ile birlikte 300 dakikalık çözündürme çalışmalarında kütle kaybında önce bir artış daha sonra ise bir düşüş görülürken 480 dakikalık çözündürme çalışmalarında NaOH

konsantrasyonu artışı ile kütle kayıplarında düşüş izlenmiştir. Kütle kayıplarında gözlemlenen bu düşüş daha önce de açıklanmış olan çözünen bileşenlerin Na-feldispat yapısında çökeliyor olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde (Xu, 2002) konsantrasyon artışı ile oluştuğu belirtilen bu olayın süreye de bağlı olarak ortaya çıktığı Tablo 3.26'da elde edilen kütle kayıpları ile Tablo 3.24'teki kütle kayıpları kıyaslandığında daha net görülebilmektedir. 300 ve 480 dk'lık çözündürmelerde 0,5M NaOH kullanıldığında kütle kayıpları %36 civarında gerçekleşirken 120 dk'lık çözündürme çalışmalarında kütle kayıpları %45 olarak gerçekleşmiştir (Tablo 3.26). Buradan düşük konsantrasyonlarda uzun süreli çözündürmelerde de çökelmenin oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu durum Şekil 3.39'da daha açık bir şekilde görülebilmektedir. Özellikle 480 dk'lık çözündürme eğrilerine bakıldığında konsantrasyonun artışı ile birlikte kütle kaybındaki düşüşün SO_4^{2-} çözünme verimi artışına paralel hareket ettiği yine Şekil 3.40'ta da katıdan SO_4^{2-} uzaklaştırılırken kütle kaybının düşüşü de artması gereken kütle kaybı miktarlarının azalma sebebinin bir çökeltme olduğunu göstermektedir.

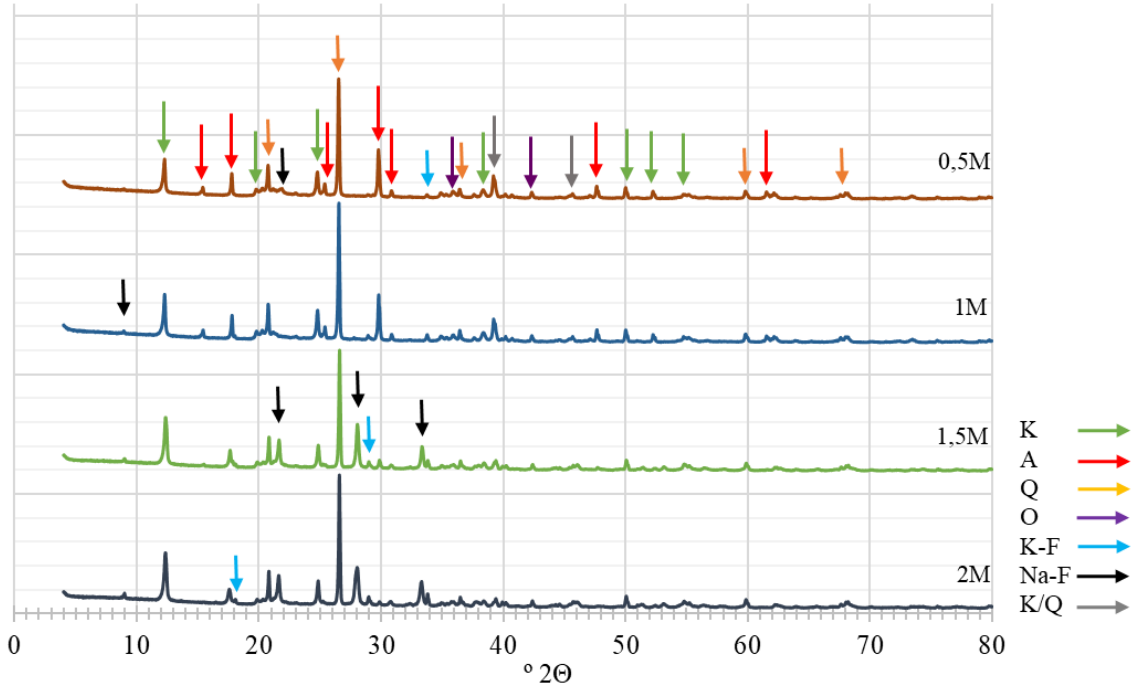
Aynı koşullarda değişen NaOH konsantrasyonları ile yapılan deneyler arasında meydana gelen farklılıkları görebilmek ve özellikle meydana gelen çökelmeleri tanımlayabilmek için XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır (Şekil 3.41-3.46).



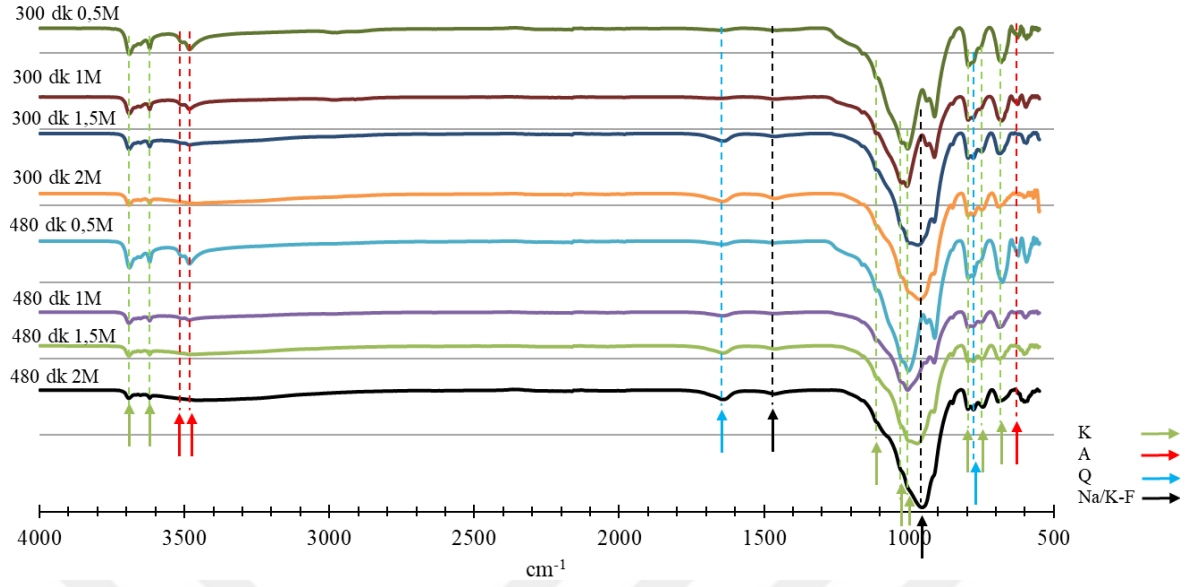
Şekil 3.41. 8 deneyin XRD grafiği (K: Kaolinit, A: Alunit, O: Opal, Q: Kuvars, K-F: K-Feldispat ($\text{K(AlSi}_3\text{O}_8)$), Na-F: Na-Feldispat ($\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$), K/Q: Kaolinit/Kuvars) (%2 Katı oranı, 95°C)



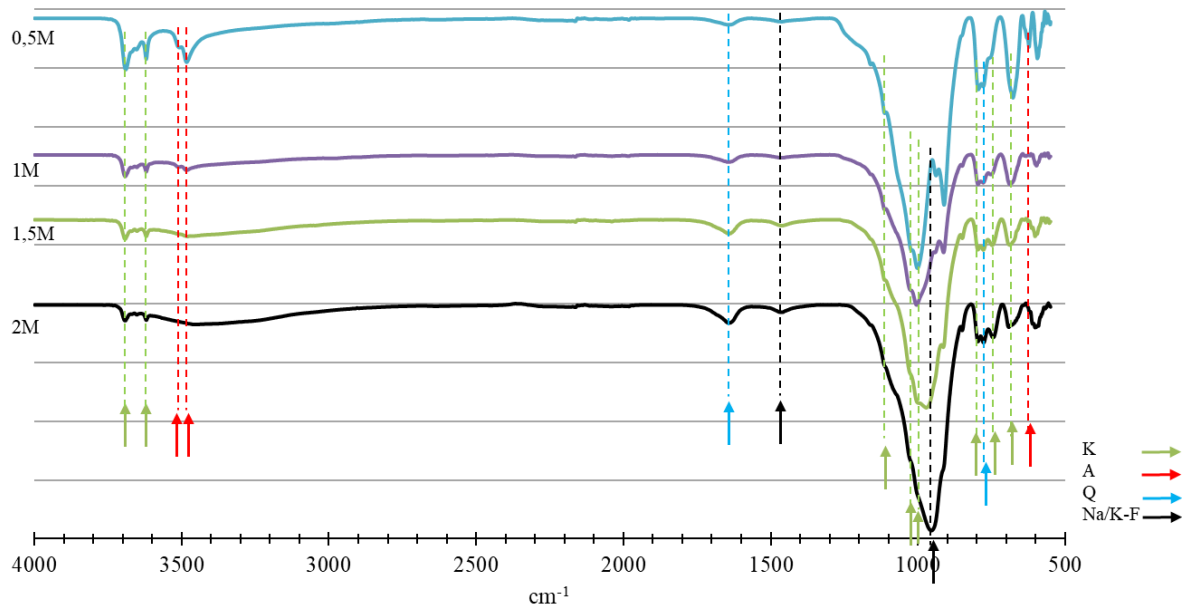
Şekil 3.42. 8 saatlik deneylerin XRD grafikleri (K: Kaolinit, A: Alunit, O: Opal, Q: Kuvars, K-F: K-Feldispat ($K(AlSi_3O_8)$), Na-F: Na-Feldispat ($Na(AlSi_3O_8)$), K/Q: Kaolinit/Kuvars) (%2 Katı oranı, 95°C)



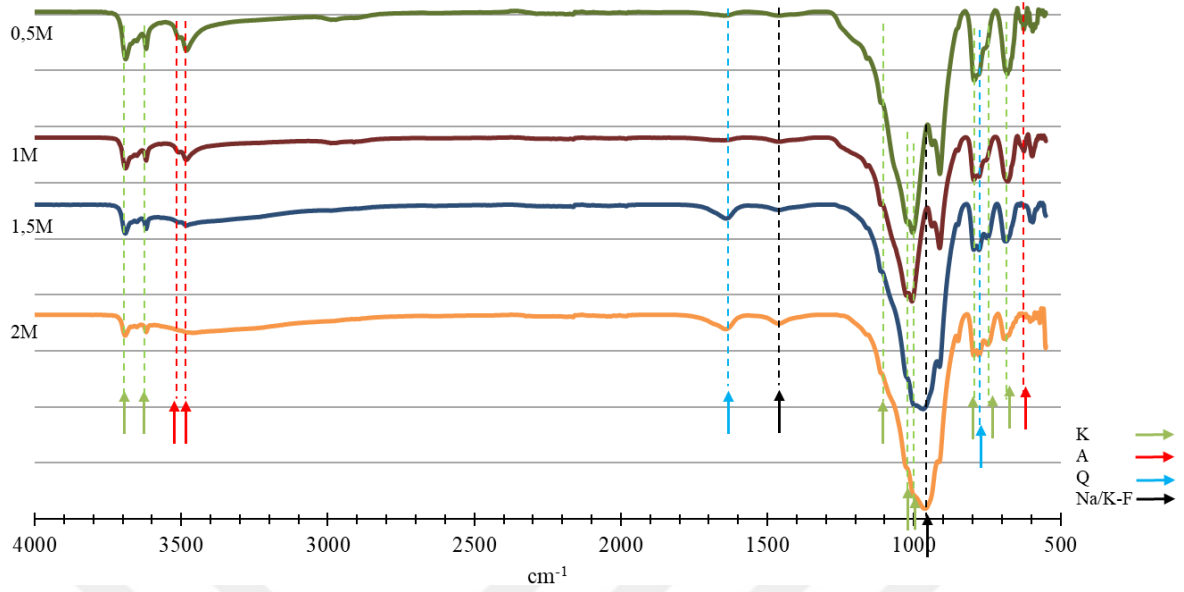
Şekil 3.43. 5 saatlik deneylerin XRD grafikleri (K: Kaolinit, A: Alunit, O: Opal, Q: Kuvars, K-F: K-Feldispat ($K(AlSi_3O_8)$), Na-F: Na-Feldispat ($Na(AlSi_3O_8)$), K/Q: Kaolinit/Kuvars) (%2 Katı oranı, 95°C)



Şekil 3.44. 8 deneyin FTIR analizleri (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, Na/K-F: Na/K-Feldispat (Na, K(AlSi₃O₈)) (%2 Katı oranı, 95°C)



Şekil 3.45. 8 saatlik deneylerin FTIR analizleri (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, Na/K-F: Na/K-Feldispat (Na, K(AlSi₃O₈)) (%2 Katı oranı, 95°C)



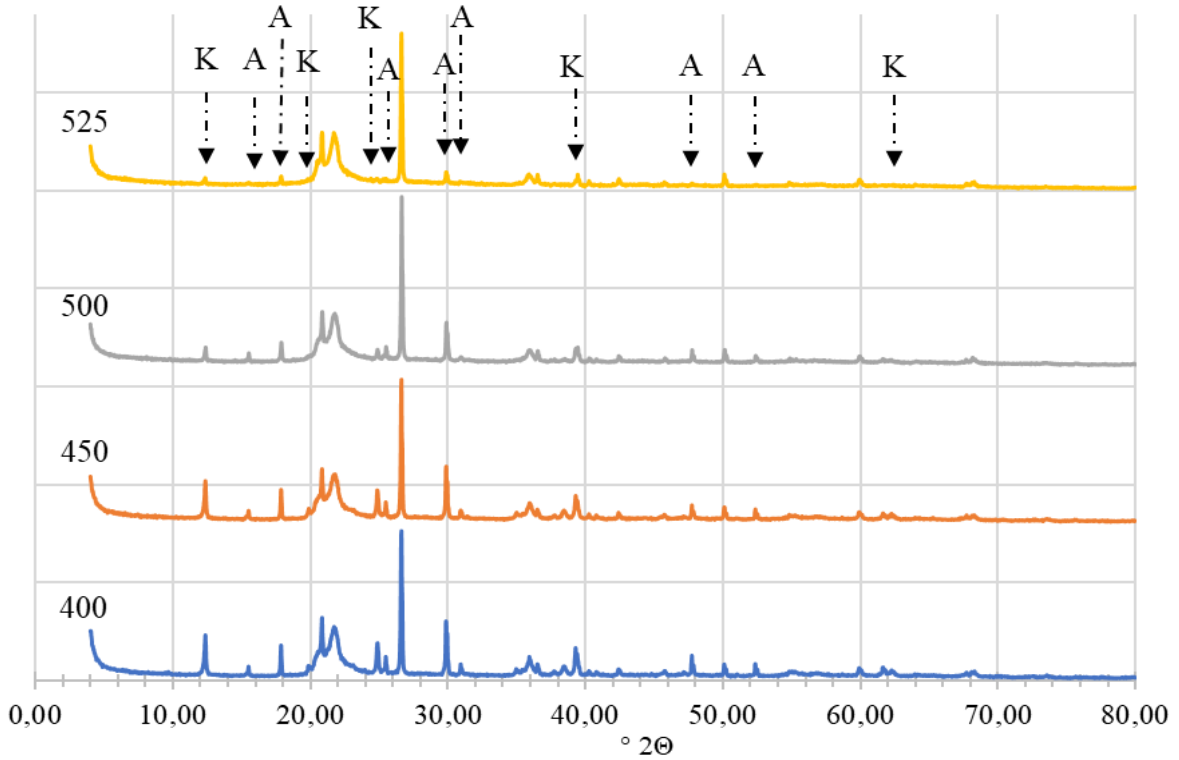
Şekil 3.46. 5 saatlik deneylerin FTIR analizleri (K: Kaolinit, A: Alunit, Q: Kuvars, Na/K-F: Na/K-Feldispat ($\text{Na, K(AlSi}_3\text{O}_8)$) (%2 Katı oranı, 95°C)

XRD grafiklerine bakıldığında konsantrasyon artışı ile belirleyici kaolinit piklerinin görülmeye devam edildiği, alunit piklerinin kaybolduğu, kuvarsa işaret eden piklerde bir değişimin oluşmadığı ve çözündürme çalışmaları sonucunda meydana gelen kütle kayıplarına paralel bir şekilde Na ve K-feldispat varlığına işaret eden piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu pikler Na-feldispat için 9° , 22° , 28° ve 33° 2θ 'da görülebilen K-feldispat için 18° , 29° ve 34° 2θ 'da görülmektedir. Yani kaolinit zarar görmezken alunitin uzaklaştırılabildiği ancak artan konsantrasyon ile yapıda Na-feldispat formunda çökelmelerin oluştuğu tespit edilmiştir.

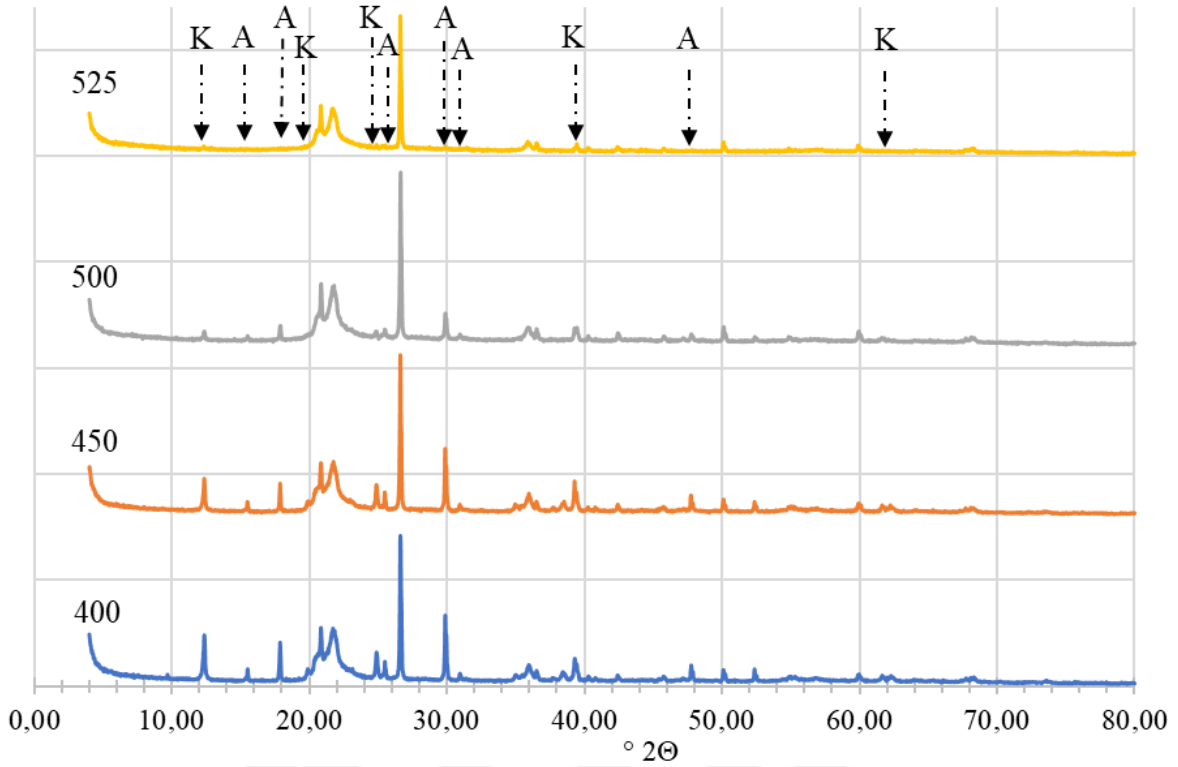
FTIR analizlerinde de XRD analizlerini teyit edecek şekilde kaolinit varlığına işaret eden piklerin görülmeye devam edildiği, alunit piklerinin konsantrasyon artışı ile kaybolduğu ve yine aynı şekilde konsantrasyon artışı ile Na/K-feldispat formlarının varlığına işaret eden değişimler gözlenmiştir. Burada 900 cm^{-1} bölgesindeki pikin NaOH konsantrasyonu artışı ile kaybolması ve 1400 cm^{-1} bölgesindeki pikin ise NaOH konsantrasyonu artışı ile belirgin hale gelmesi Na/K-feldispat varlığına işaret etmektedir.

3.4. Isıl İşlem Deneyleri

Kaolin numunesi bünyesinde bulunan SO_4^{-2} 'ün alkali ortamda uzaklaştırma imkanları araştırıldıktan sonra, ısıtım işlem sonrası da SO_4^{-2} 'ün yapıdan uzaklaştırılabilir olup olmadığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu doğrultuda malzemenin önce bir ısıtım işleme tabi tutulması daha sonra ise çözündürülmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda kaolin numunesi, DTA-TGA-DTG analizi sonucunda elde edilen eğriler (Şekil 3.6 ve 3.7) ışığında 525°C 'nin üzerine çıkılmamak koşulu ile 4 farklı sıcaklıkta (400 , 450 , 500 ve 525°C) ve 3 ve 6 saatlik sürelerde kavrulmuştur. Isıtım işlem sıcaklığının 525°C ile sınırlandırılmış olmasının sebebi çalışılan kaolinit numunesinin 550°C üzerinde yapı değişimine uğrayarak (dehidroksilasyon tamamlanıp metakaolin oluşuyor) bozunuyor olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 3.6, 3.7). 3 ve 6 saatlik sürelerde farklı sıcaklıklarda yapılan kavrular sonrası yapılan çözüdürmelere göre en uygun kavrma sıcaklığının ve kavrma süresinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla kavrma sonrası numunelerin XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır. (Şekil 3.47 ve 3.48).



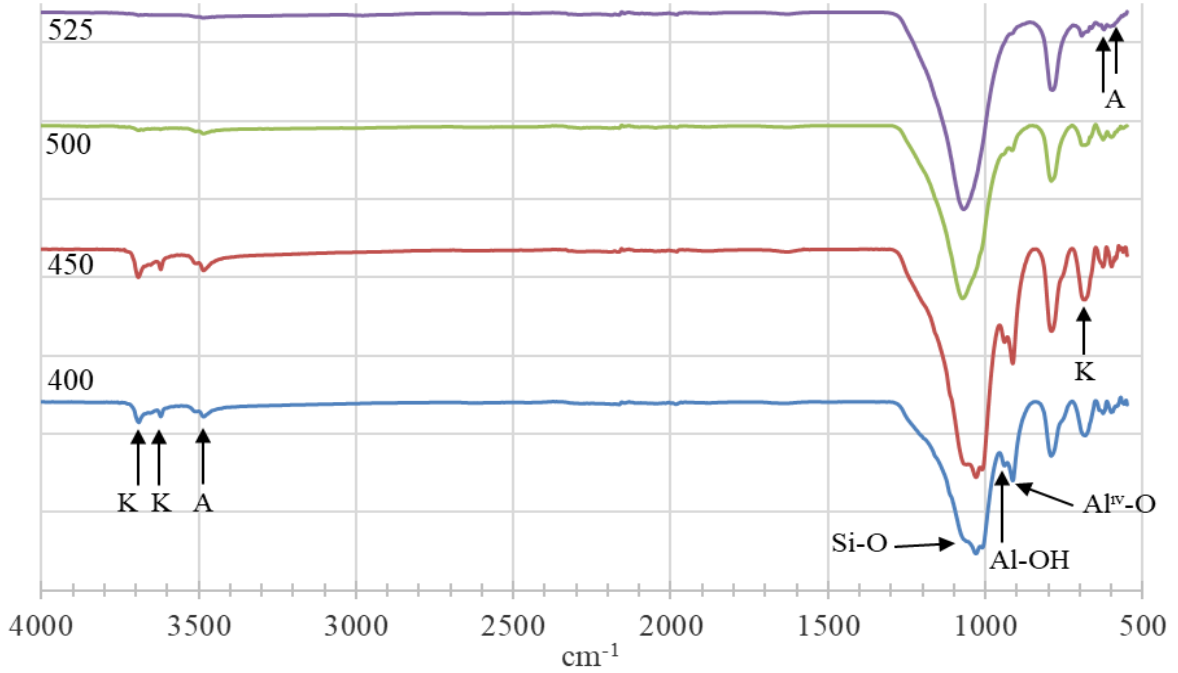
Şekil 3.47. Farklı sıcaklıklarda 3 saat kavrulmuş malzemelerin XRD grafikleri (K: Kaolinit, A: Alunit)



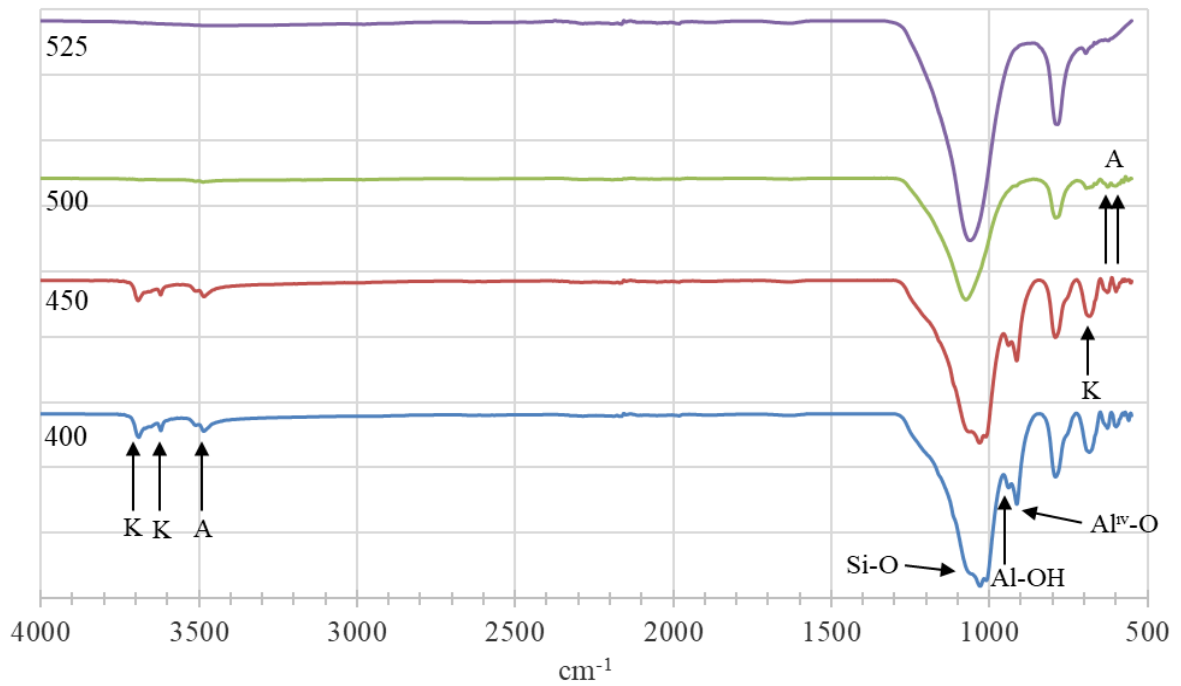
Şekil 3.48. Farklı sıcaklıklarda 6 saat kavrulmuş malzemelerin XRD grafikleri (K: Kaolinit, A: Alunit)

XRD analizleri kaolinit ve alunite bazında irdelendiğinde görülebildiği üzere 3 ve 6 saatlik analizlere göre her iki sürede de sıcaklığın artışına bağlı olarak kaolinit ve alunite miktarlarında azalma söz konusu olmaktadır. Burada 500°C üzeri sıcaklıklarda 6 saat süren kavurma neticesinde (Şekil 3.48) alunitin ve bununla birlikte kaolinitin de ciddi miktarda kaybolduğu görülmektedir. 3 saatlik kavurma neticesinde (Şekil 3.47) ise 500°C üzeri sıcaklıklarda daha düşük sıcaklıklara göre bir azalma tespit edilmiş olmasına rağmen kaolinitte meydana gelen azalma alunite oranla daha az olmuştur. Ancak halen alunite varlığına işaret eden pikler görülmeye devam etmektedir. Burada tespit edilen kaolinit azalmasının alunite oranla daha az olduğu durumu FTIR analizleri ile de teyit edilmiştir (Şekil 3.49 ve Şekil 3.50). FTIR analizleri incelendiğinde XRD analizlerini destekler nitelikte bir eğilim olduğu ve kavurma süresinin artışına bağlı olarak özellikle 500°C üzeri sıcaklıklarda kaolinit ve alunite işaret eden bağlara ait piklerin neredeyse kayboldukları görülebilmektedir. Ancak 3 saatlik kavurma süresinde 500°C üzeri sıcaklıklarda her ne kadar bir azalma söz konusu ise de alunite işaret eden bağlara ait pikler neredeyse tamamen yok olmuşken kaolinitte işaret eden bağlara ait piklerin görülmeye devam ettiği sadece 4000-3500 cm^{-1} bölgesinde olan ve kaolinitte bulunan hidroksil grupların varlığına

işaret eden bağ piklerinin tamamen kaybolduğu gözlemlenmektedir. Bu durum da 525°C sıcaklık seviyelerinde tamamlanmamış olsa da bariz bir dehidroksilasyonun olduğuna işaret etmektedir.

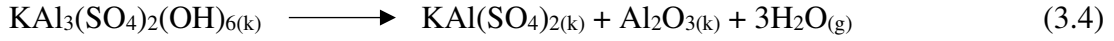


Şekil 3.49. Farklı sıcaklıklarda 3 saat kavrulmuş malzemelerin FTIR grafikleri

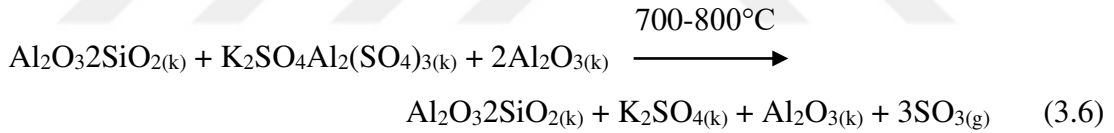
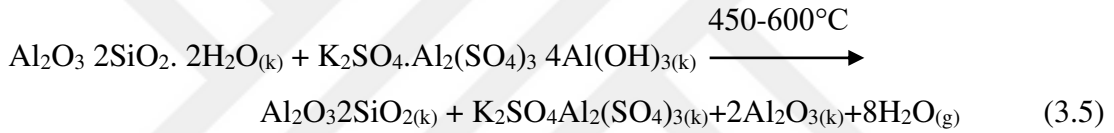


Şekil 3.50. Farklı sıcaklıklarda 6 saat kavrulmuş malzemelerin FTIR grafikleri

500°C ve üzeri sıcaklıklardaki kavurma sonucunda; alunite ait piklerin kaybolması alunitin dehidroksilasyona uğruyor ve yapının $KAl(SO_4)_2$ yapısına dönüşüyor olmasından kaynaklandığı araştırmacılar tarafından da ortaya konulmuştur (Mohammadi ve Salarirad, 2013). Meydana gelen bu bozunma;



denklemleri ile ifade edilmiştir (Mohammadi ve Salarirad, 2013). $KAl(SO_4)_2$ kaynaklı sülfat yapısının ise 800°C'ye kadar bozunma göstermediği yine aynı çalışmada belirtilmiştir. Küçük ve Gülaboğlu (2002) ise bir çalışmada alunitin dehidroksilasyonunu incelemiş ve çalışma sonucunda alunitin dehidroksilasyonu sonucunda meydana gelen $KAl(SO_4)_2$ yapısının oluştuğunu XRD analizlerinde gözlemlemişlerdir. Bu durum daha ayrıntılı olarak

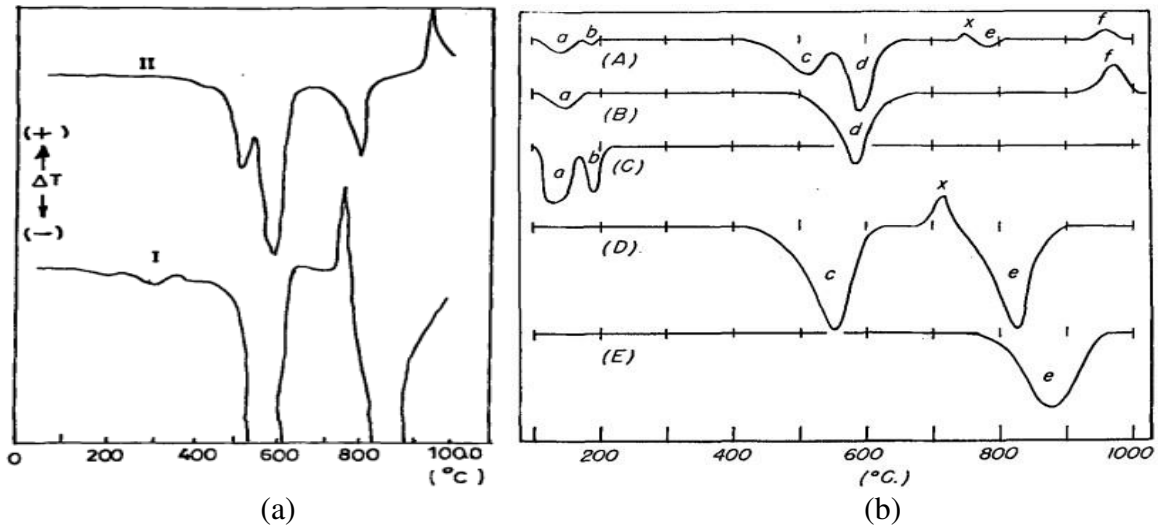


reaksiyonları ile ifade edilebilir.

Denklem 3.6'da kaolinit ve alunite minerallerinin yapı sularını 450-600°C'de kaybederek kaolinitin metakaoline alunitin ise kalsine şapa dönüştüğünü, denklem 3.7 ise 700-800°C'de kalsine şap yapısındaki $Al_2(SO_4)_3$ yapısının Al_2O_3 (γ-alümina) ve SO_3 yapısına bozunduğunu göstermektedir (Özdemir, 1995; Demirtaş, 2011). 850°C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise γ-alümina α-alüminaya dönüşürken sıcaklığın 1000°C'nin üzerine çıkması ile önce amorf mullit ve tridimit oluşurken daha sonra mullit ve kristobalit oluşumu gözlenir. Ayrıca 1100-1250°C aralığında K_2SO_4 yapısı bozunarak K_2O ve SO_3 oluşur (Gülensoy, 1968).

XRD ve FTIR analizleri sonucunda da gözlemlenen alunite mineralinin azalması ve Küçük ve Gülaboğlu (2002) çalışmalarındaki XRD analizlerinde $KAl(SO_4)_2$ yapısının tespit edilmiş olması bu bağlamda açıklanabilir.

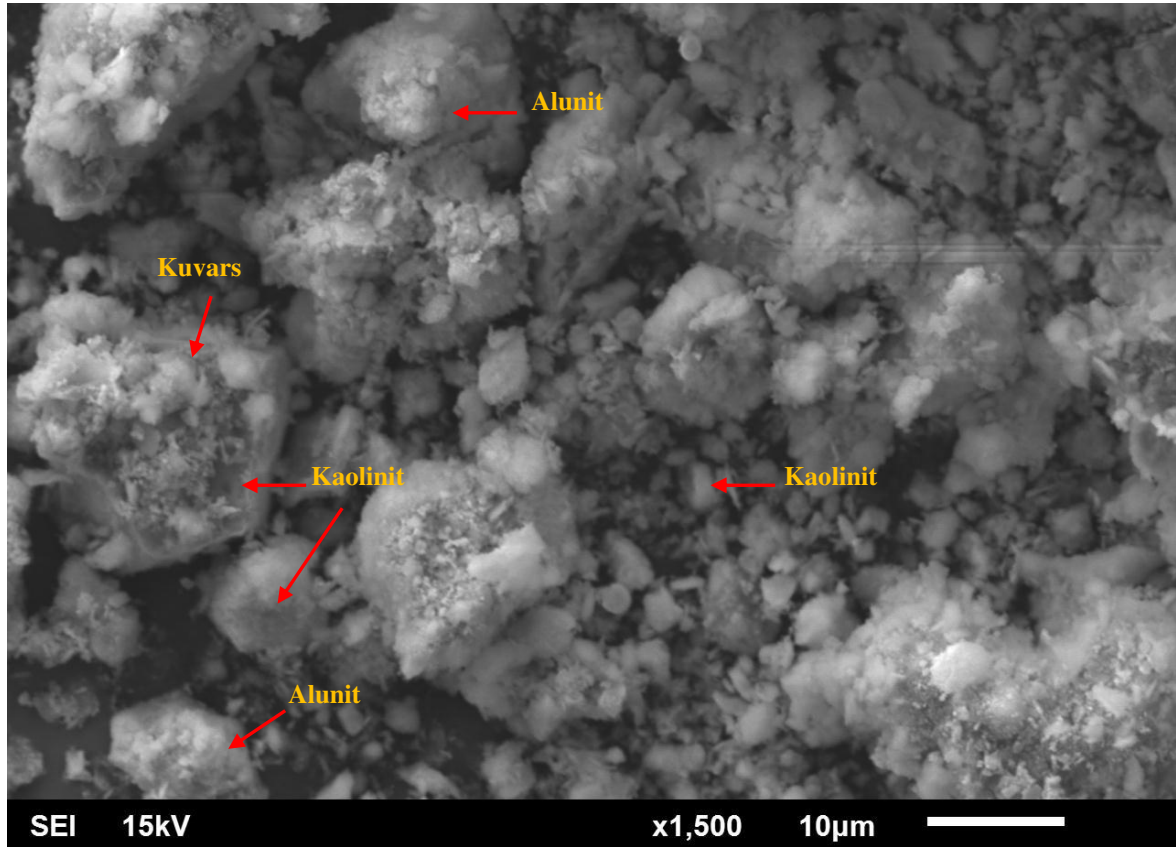
Alunitli kaolinlerin termal bozunma reaksiyonlarını inceleyen araştırmacılar Knizek ve Fetter (1947) alunit mineralinin alunitli kaolin yapısına olan etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada alunitin yapı suyunu 600°C’de kaybettiğini ancak alunitli kaolin yapısında yapı sularının bünyeden uzaklaştığı sıcaklık bölgesinde iki farklı endotermik pik oluştuğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 3.51a). Bunlardan daha düşük sıcaklıkta olan küçük pikin alunitin yapı suyunun uzaklaşmasına işaret ettiğini, 600°C değerine yakın sıcaklıkta gözlenen endotermik pikin ise kaolinit mineralinin yapı suyunun uzaklaşmasına işaret ettiğini belirtmişlerdir. Alunitli kaolinlerin termal bozunma karakteristiklerini inceleyen bir başka araştırmacı da (Gamal, 1950) Knizek ve Fetter (1947)’in çalışmalarında elde ettikleri bulguları destekleyen sonuçlara ulaşmıştır. Gamal (1950) çalışmasında Mısır’ın Sina yarımadasında bulunan alunitli kaolinlerin termal karakteristiklerini inceleyerek alunit, kaolinit ve alunitli kaoline ait DTA eğrilerini belirlemiştir (Şekil 3.51b). Şekil 3.51’de A, B ve D’ye bakıldığında Knizek ve Fetter (1947)’in çalışmalarında ortaya koydukları gibi alunitli kaolin cevherine ait yapı suyunu kaybetme sıcaklıklarında önce alunit ait daha sonra ise kaoline ait yapı suyunu kaybetmelerini gösterir endotermik pikler görülmektedir.



Şekil 3.51. (a) Alunit (I) ve Alunitli kaolin (II) cevherlerine ait DTA eğrileri (Knizek ve Fetter, 1947); (b) Sina alunitli kaolin cevherine DTA eğrileri. Sina alunitli kaolini (A), Sina kaolini (B), Alçıtaşı (C), Potasyum alunit (D), Kalsine şap (E) (Gamal, 1950).

Bu durum da XRD ve FTIR analizlerinde gözlemlenen alunit minerali pikleri kaybolurken kaolinit piklerinin görünür kalmasını açıklamaktadır. XRD, FTIR ve literatür

bilgileri ışığında 525°C’de 3 saat kavrulmuş malzemede meydana gelen değişimi daha net belirleyebilmek için SEM ve kimyasal analizleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.52, Tablo 3.27). Tablo 3.27’de ayrıca kimyasal analiz verilerinden elde edilen MINSQ değerlendirmesine de yer verilmiştir.



Şekil 3.52. 525°C’de 3 saat kavrulmuş malzemenin SEM görüntüsü

Tablo 3.27. 525°C’de 3 saat kavrulmuş malzemenin kimyasal analizi ve MINSQ değerlendirmesi

SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO₄⁻² (%)	K₂O (%)
67,98	14,81	0,63	0,43	0,05	2,97	1,72
Kuars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)	K-Feldispat (%)			
50,4	5,5	29,7	5,7			

Şekil 3.52 incelendiğinde; XRD analizinde azalmış olarak görülmesine rağmen görülmeye devam eden alunitin varlığı net bir şekilde görülebilmektedir. Kimyasal analiz

sonuçlarına göre tespit edilen SO_4^{-2} yapıda alunit varlığına işaret etmektedir. Buradan FTIR analizlerinde kaybolan alunit ve kaolinite işaret eden piklerin minerallerin dehidroksilasyona uğramaları sebebiyle kayboldukları aslında minerallerin hala yapıda oldukları sonucuna ulaşılmaktadır. Ayrıca 525°C 'de 3 saat süre ile yapılan ısıtıl işlemin yapıdan yaklaşık olarak %2 oranında SO_4^{-2} 'nin uzaklaşmasına da sebep olduğu bu durumun da Ogburn ve Stere (1929) çalışmalarında elde ettikleri bulgularla örtüştüğü belirlenmiştir.

3.5. Isıl İşlem Sonrası Alkali Çözündürme Deneyleri

Isıl işleme tabii tutulmuş numunenin SO_4^{-2} içeriğinin su ve NaOH kullanılarak çözündürme çalışmaları için merkezi bileşik deney tasarımı kullanılarak oluşturulan deney koşulları Tablo 3.28'de ve bu deneyler sonucunda elde edilen SO_4^{-2} çözünme verimleri ve çözündürme sonrası katıdaki SO_4^{-2} tenörü değerleri Tablo 3.29'da verilmiştir. Çözündürme çalışmalarında 525°C 'de 3 saat ısıtıl işleme tabii tutulmuş numune kullanılmıştır.

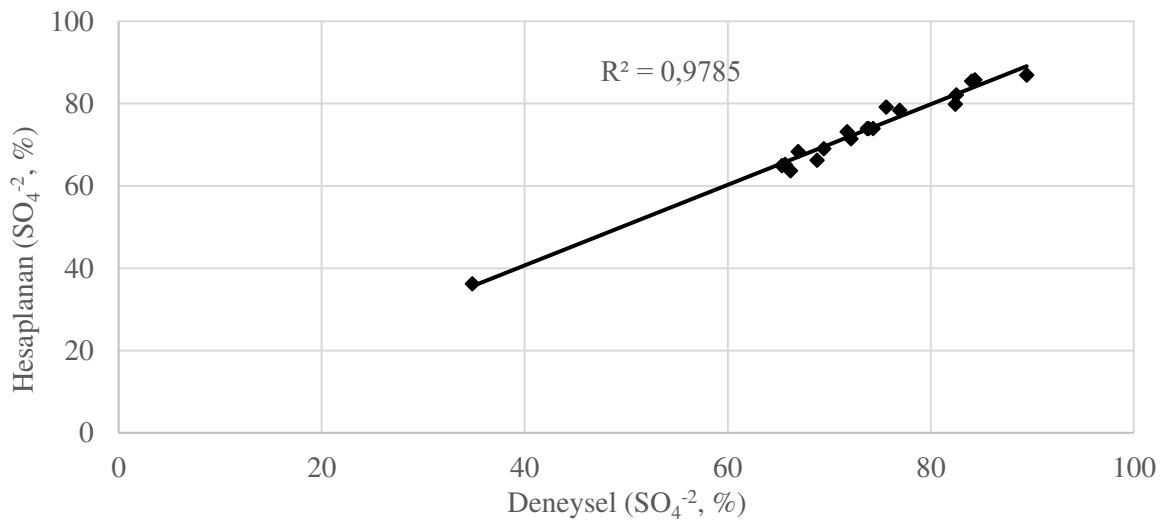
Tablo 3.28. Isıl işlem sonrası yapılan çözündürme deneylerine ait deneysel tasarım

Deney No	Parametreler			
	A (NaOH Kons., M)	B (Süre, dk)	C (Sıcaklık, $^\circ\text{C}$)	D (Katı Oranı, %)
1	0,15	100	60	1,13
2	0,10	70	70	3,00
3	0,10	70	70	1,75
4	0,00	70	70	1,75
5	0,10	70	70	0,50
6	0,05	40	60	1,13
7	0,10	70	70	1,75
8	0,20	70	70	1,75
9	0,15	100	80	1,13
10	0,10	70	70	1,75
11	0,10	10	70	1,75
12	0,10	70	50	1,75
13	0,05	100	60	2,38
14	0,15	40	80	2,38
15	0,15	40	60	2,38
16	0,05	40	80	1,13
17	0,10	70	90	1,75
18	0,05	100	80	2,38
19	0,10	130	70	1,75

Tablo 3.29. 525°C de 3 saat kavrulmuş kaolinin çözündürme testlerinde SO_4^{2-} çözünme verimleri ve katı SO_4^{2-} tenörleri

Deney No	NaOH Kons.	Süre	Sıcaklık	Katı Oranı	SO_4^{2-} Çözünme Verimi, %	Katı SO_4^{2-} Tenörü, %
1	0,15	100	60	1,13	82,53	0,53
2	0,1	70	70	3,00	66,94	1,00
3	0,1	70	70	1,75	73,89	0,79
4	0,00	70	70	1,75	34,86	1,98
5	0,1	70	70	0,50	84,35	0,48
6	0,05	40	60	1,13	65,64	1,04
7	0,1	70	70	1,75	73,77	0,80
8	0,2	70	70	1,75	84,04	0,48
9	0,15	100	80	1,13	89,45	0,32
10	0,1	70	70	1,75	74,34	0,78
11	0,1	10	70	1,75	71,76	0,86
12	0,1	70	50	1,75	72,16	0,85
13	0,05	100	60	2,38	65,33	1,05
14	0,15	40	80	2,38	82,42	0,53
15	0,15	40	60	2,38	69,46	0,93
16	0,05	40	80	1,13	66,19	1,03
17	0,1	70	90	1,75	75,63	0,74
18	0,05	100	80	2,38	68,81	0,95
19	0,1	130	70	1,75	76,94	0,70

Deneyler sonunda yapılan istatistiksel değerlendirme sonucunda, determinasyon katsayı (R^2) 0,9785 (Şekil 3.53) olarak bulunurken belirlenen modele ait varyans analizi (ANOVA) tablosu Tablo 3.30'da sunulmuştur.



Şekil 3.53. SO_4^{2-} çözündürme veriminin hesaplanan ve deneysel değerler arasındaki ilişki

Tablo 3.30. 525°C’de 3 saat kavrulmuş kaolinin çözündürme testlerinde SO_4^{2-} çözünme verimi sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	F Tablo Değeri*	P Değeri
Model ⁺	14	2353,87	168,13	13,02	5,873	0,0119
A-NaOH Kons.	1	1209,34	1209,34	93,62		0,0006
B-Süre	1	13,39	13,39	1,04		0,3661
C-Sıcaklık	1	59,47	59,47	4,60		0,0985
D-Katı Oranı	1	151,43	151,43	11,72		0,0267
A*B	1	18,10	18,10	1,40		0,3021
A*C	1	31,42	31,42	2,43		0,1939
A*D	1	9,08	9,08	0,7033	7,71	0,4489
B*C	1	1,22	1,22	0,0948		0,7736
B*D	1	102,40	102,40	7,93		0,0480
C*D	1	10,04	10,04	0,7773		0,4278
A ²	1	222,83	222,83	17,25		0,0142
B ²	1	4,18	4,18	0,3236		0,5999
C ²	1	2,32	2,32	0,1795		0,6936
D ²	1	12,39	12,39	0,9593		0,3828
Hata	4	51,67	12,92			
Toplam	18	2405,54				

*F Tablo Değeri, Ek Tablo 1’de yer alan F değerleri tablosundan alınmıştır.

Bir model veya modeli oluşturan parametrelerin istatistiksel olarak anlamlılık durumları; F değerleri veya P değerleri kullanılarak test edilir. F değerlerine göre yapılan anlamlılık testinde ANOVA tablosunda yer alan model veya parametrelerin her birine ait hesaplanan F değeri, belirlenmiş anlamlılık seviyesine (α) göre bulunan F tablo değerinden büyük ise bu durumda model ve/veya parametre istatistiksel olarak anlamlı kabul edilir. P değerlerine göre yapılan anlamlılık testinde ise modelin veya parametrelerin P değeri belirlenmiş anlamlılık seviyesinden (α) büyük olduğunda model ve/veya parametre anlamsız olurken P değeri belirlenmiş anlamlılık seviyesinden (α) küçük olduğunda model ve/veya parametre anlamlı olarak değerlendirilir (Yazıcı, 2012).

Tablodan da görülebildiği üzere matematiksel model $\alpha=0,05$ anlamlılık seviyesinde (%95 güven aralığı) anlamlıdır. Buradaki anlamlılık, P değeri dikkate alınarak ulaşılan bir sonuçtur. Ancak Tablo 3.30’da verilen ANOVA analizinde sadece önerilen model, NaOH konsantrasyonu, Katı Oranı, Süre-Katı Oranı ikili etkileşimi, NaOH konsantrasyonunun ve Katı Oranının ikinci dereceden etkileri P değerine göre anlamlı bulunurken bu parametrelerin tamamı da F değerlerine göre anlamlılık göstermemektedir. Tablo 3.30’da

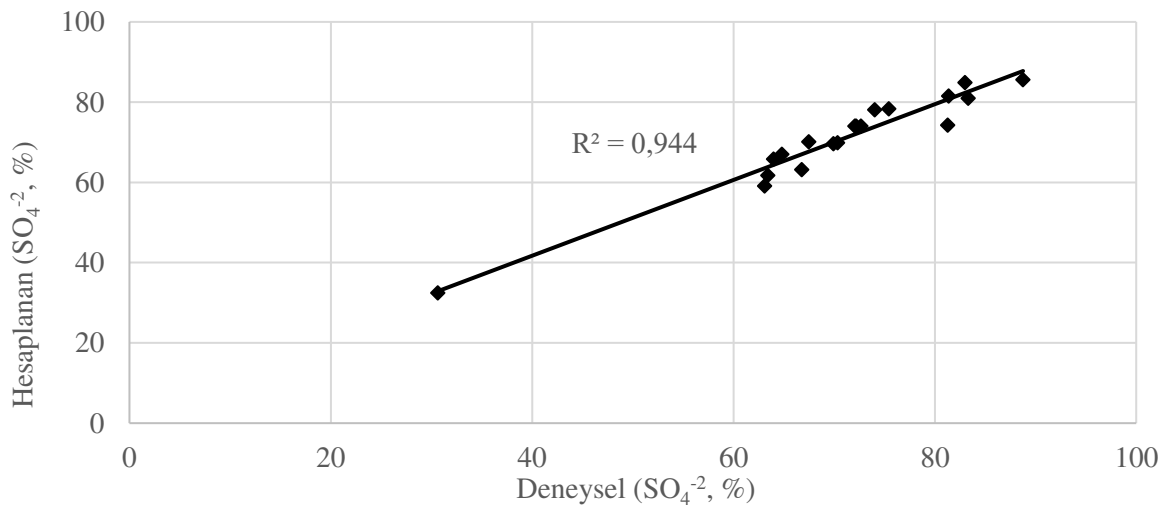
yer alan birçok parametrenin anlamlılık göstermiyor olması sebebiyle bu modele ait bir model denklemi oluşturulmayarak anlamsız olan parametreler “geriye doğru (backwards)” yöntemi ile elenerek anlamlı parametrelerden oluşan bir ANOVA analizi elde edilmiş (Tablo 3.31) ve bu analiz sonucunda $\%SO_4^{-2}$ çözünme verimi için kullanılabilecek model denklemi de oluşturulmuştur. İstatistiksel değerlendirme sonucunda, determinasyon katsayısı (R^2) gerçekte dikkate alınması gereken değer olan 0,944 olarak değişmiştir (Şekil 3.54).

Tablo 3.31. 525°C’de 3 saat kavrulmuş kaolinin çözündürme testlerinde SO_4^{-2} çözünme verimi sonuçlarına göre “geriye doğru” yöntemi kullanılarak yapılan varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	F Tablo Değeri*	P Değeri	Katkı (%)
Model ⁺	6	2270,87	378,48	33,72	2,99	<0,0001	
A-NaOH Kons.	1	1209,34	1209,34	107,76		<0,0001	57,89
B-Süre	1	67,07	67,07	5,98		0,0309	3,21
C-Sıcaklık	1	59,47	59,47	5,30	4,75	0,0401	2,85
D-Katı Oranı	1	172,89	172,89	15,41		0,0020	8,28
B*D	1	102,40	102,40	9,12		0,0107	4,90
A ²	1	343,30	343,30	30,59		0,0001	16,43
Hata	12	134,67	11,22				6,45
Toplam	18	2405,54					100

*F Tablo Değeri, Ek Tablo 1’de yer alan F değerleri tablosundan alınmıştır.

$$^+ \text{Çözünme Verimi } (\%SO_4^{-2}) = 75,58 + 12,30*A + 2,05*B + 1,93*C - 3,29*D + 5,06*BD - 3,60*A^2$$



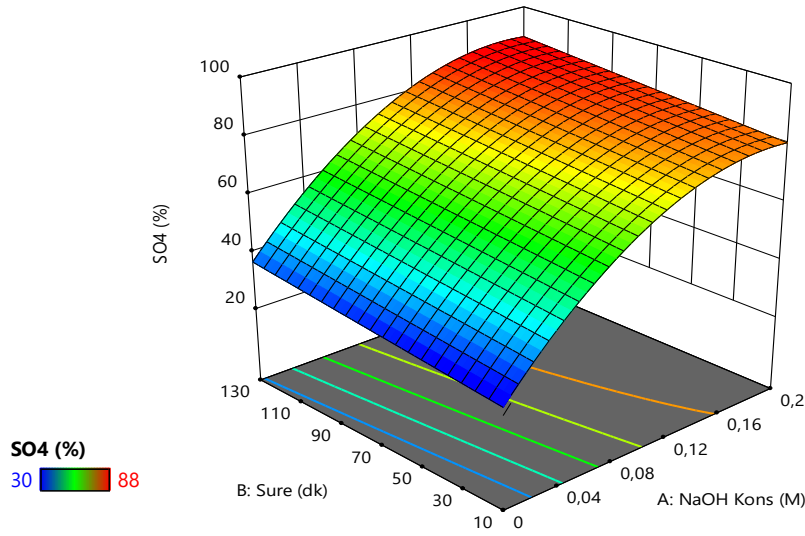
Şekil 3.54. SO_4^{-2} çözündürme veriminin hesaplanan ve deneysel değerler arasındaki ilişki

Tablo 3.31 incelendiğinde önerilen modelin F değerinin F tablo değerine göre ve P değerinin de $\alpha=0,05$ anlamlılık seviyesinde anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca NaOH konsantrasyonunun, sürenin, sıcaklığın ve katı oranının SO_4^{2-} çözünmesi üzerindeki ana etkilerinin tamamının $\alpha=0,05$ anlamlılık seviyesinde anlamlı oldukları bulunmuştur. Etkileşimler değerlendirildiğinde ise süre-katı oranı (BD) etkisi ve NaOH konsantrasyonunun ikinci dereceden etkisi (A^2) %95 güven düzeyine göre anlamlı olarak belirlenmiştir. Parametreler F değerlerine göre incelendiklerinde ana etkilerinin, süre-katı oranı (BD) etkileşimli etkisinin ve NaOH konsantrasyonunun ikinci dereceden etkisinin (A^2) anlamlı oldukları ve modele etki ettikleri görülmektedir. Ancak burada sürenin, sıcaklığı ve süre-katı oranı etkileşiminin etkilerinin çok düşük olduğu NaOH konsantrasyonunun, katı oranının ve NaOH konsantrasyonunun ikinci dereceden etkisinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Parametrelerin modele olan katkıları da hesaplandığında ana parametre olarak NaOH konsantrasyonunun en yüksek katkı sağlayan (%57,89) parametre olduğu yine NaOH konsantrasyonunun ikinci dereceden etkisinin de %16,43 ile modele yüksek katkı sağladığı görülmektedir. Katı oranı %8,28 katkı sağlarken modeli oluşturan diğer parametreler ise %5'in altında oranlarda katkılar sağlamaktadırlar.

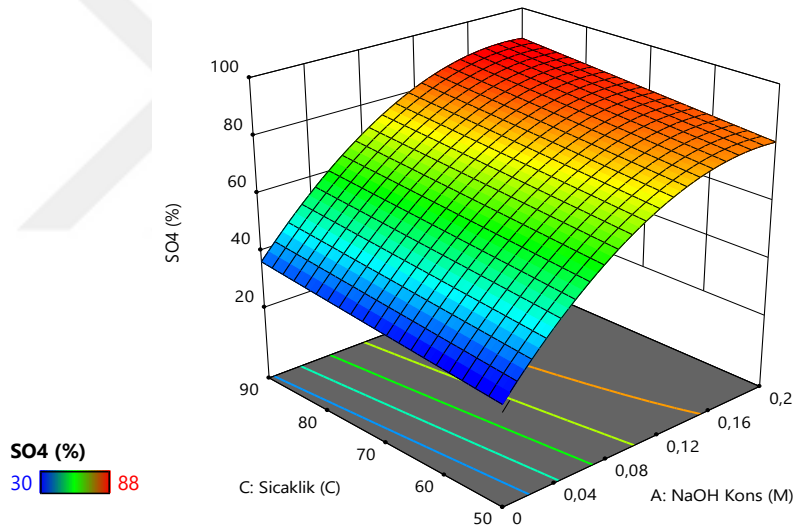
Çözünme verimi denklemi incelendiğinde ana parametrelerden NaOH konsantrasyonu, süre ve sıcaklık model üzerinde pozitif etki gösterirken katı oranının negatif etki gösterdiği görülmektedir. Sinerjik etki olarak da sadece süre-katı oranı parametrelerinin birlikte değerlendirildiğinde pozitif bir etki gösterdiği görülmektedir. Ayrıca ikinci dereceden etki olarak da NaOH konsantrasyonunun negatif bir etki gösterdiği belirlenmiştir. Parametrelerin çözünme verimi üzerindeki ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri Şekil 3.55-3.57'de gösterilmiştir.

İkinci dereceden modellerde ikinci dereceden katsayıların eşzamanlı tahmini için sadece 1 serbestlik derecesine izin verildiğinden (Myers vd., 2016) ve bu çalışmada kullanılan tasarım olan merkezi bileşik deney tasarımı da ikinci dereceden modeller için kullanılan bir tasarım olduğundan varyans analizi sonucunda her parametrenin serbestlik derecesi 1 olarak bulunmuştur.

Her ne kadar modelden parametreleri çıkarmak determinasyon katsayısını (R^2) düşürse de anlamsız parametrelerin modelde bulunması yapılan istatistiki çalışmaların doğasına aykırı olup ANOVA tablolarını anlamsızlaştırdığı için R^2 değerindeki düşüş istatistiki anlam önceliğinden dolayı göze alınmıştır. R^2 değerinde meydana gelen düşüşe rağmen elde edilen model hala çok güçlü olan bir modeldir ($R^2=0,944$) (Şekil 3.54).

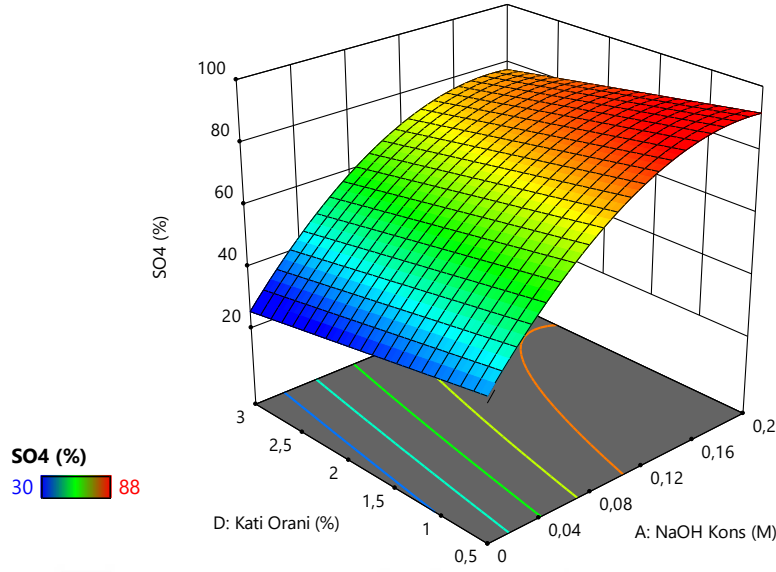


Şekil 3.55. NaOH konsantrasyonunun süreye bağlı olarak SO_4^{-2} çözünme verimine etkisi (Sıcaklık: 70°C , Katı Oranı: %1,75)



Şekil 3.56. NaOH konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı olarak SO_4^{-2} çözünme verimine etkisi (Süre: 70 dk, Katı Oranı: %1,75)

Yüzey grafiklerinden de görülebildiği üzere NaOH konsantrasyonu SO_4^{-2} çözünme verimi üzerinde en etkin parametredir. Süre ve sıcaklığın SO_4^{-2} çözünme verimi üzerine olan etkisi daha düşük iken katı oranının olumsuz etkisi tespit edilmiştir. Sürenin ve sıcaklığın artışına bağlı olarak SO_4^{-2} çözünme veriminde her NaOH konsantrasyonu için bir artış gözlemlenmiştir. Ancak katı oranının artışına bağlı olarak SO_4^{-2} çözünme verimlerinde düşüşlerin meydana geldiği tespit edilmiştir.



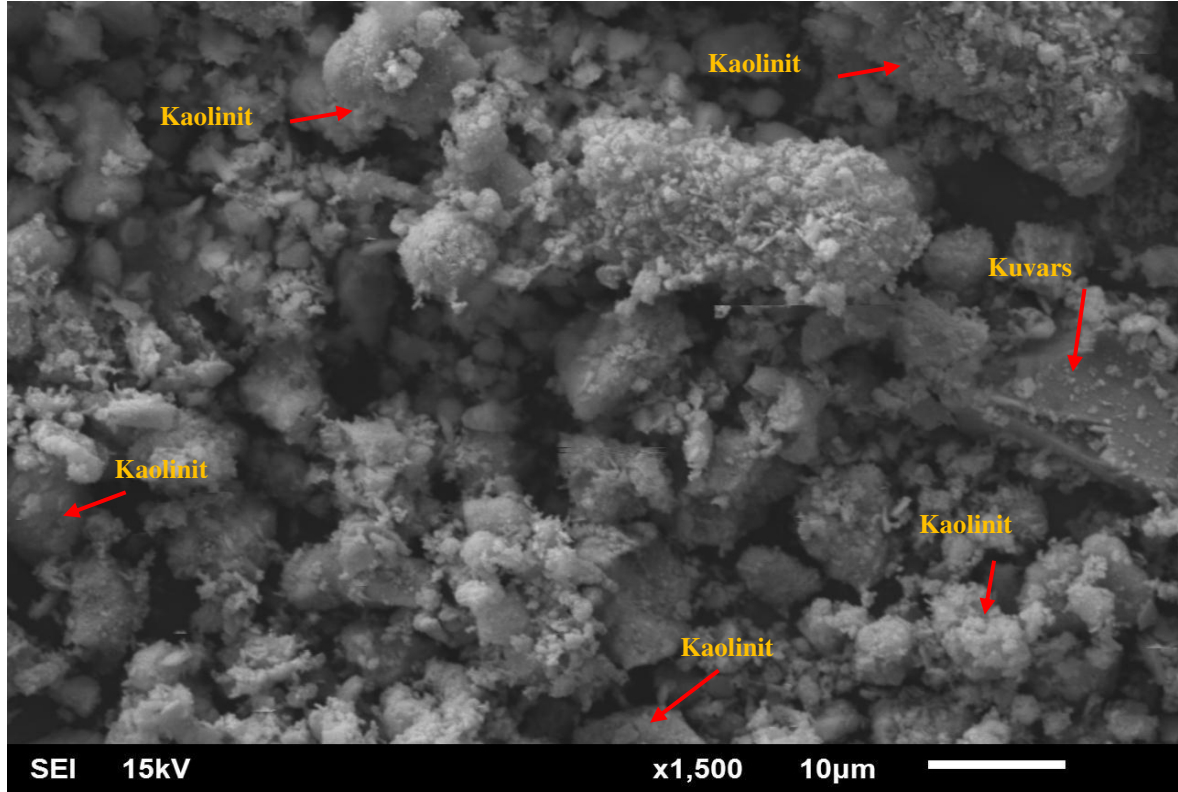
Şekil 3.57. NaOH konsantrasyonunun katı oranına bağlı olarak SO_4^{-2} çözünme verimine etkisi (Süre: 70 dk, Sıcaklık: 70°C)

Bu çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek SO_4^{-2} çözünme veriminin elde edilebileceği çözündürme koşulları yapılan varyans analizi neticesinde elde edilen matematiksel model denkleminde faydalanarak (Tablo 3.31) belirlenmiştir.

Buna göre en yüksek SO_4^{-2} çözünme veriminin elde edildiği koşullar; 0,195 M NaOH konsantrasyonu, 127 dakika çözünme süresi, 80°C çözünme sıcaklığı ve %2,55 katı oranı şeklinde hesaplanmıştır. Ayrıca bu koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışma ile de alunitin tamamen uzaklaştırılabildiği belirlenmişken (Şekil 3.58, Tablo 3.32) toplamda ise %13 civarında bir kütle kaybının meydana geldiği görülmüştür.

Luo ve arkadaşlarının alunit (%74,14), kaolinit (%6,74) ve kuvars (%18,56) içeren alunit atıklarından alunitin çözündürülmesini hedefledikleri bir çalışmalarında KOH kullanarak merkezi birleşik tasarımda oluşturdukları deney tasarımı ile potasyum, alüminyum ve silisyum çözünmesini sırasıyla %99,5, %84 ve %5,6 oranında sağlamışlardır. Çalışma sonucunda atıklarda bulunan kaolinit ve kuvars miktarlarında bir değişim gözlemlenmemişlerdir (Luo vd., 2017b). Ancak çalışma sonunda yaptıkları XRD analizlerinde her ne kadar kaolinit ve kuvars varlığı tespit edilebilmiş, özellikle kaolinitin ne kadarının çözündüğüne dair bir bilgi paylaşmamışlardır. Ayrıca yine Luo ve arkadaşlarının yine alunit atıklarını kullanarak yaptıkları başka bir çalışmadaki yüksek KOH konsantrasyonlarında yaptıkları deneysel koşullara benzer koşullarda yapılan

çalışmada alunitin tamamen çözündürülmesi sağlanabilmişken kütlece ~%50 oranında bir kayıp meydana geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.58. En yüksek SO_4^{2-} çözünme verimi koşullarındaki deneyin SEM görüntüsü

Tablo 3.32. En yüksek SO_4^{2-} çözünme verimi koşullarında yapılan deneyin kimyasal analiz sonuçları ve MINSQ hesaplamaları

SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO₄²⁻ (%)	K₂O (%)	Na₂O (%)
72,66	12,40	0,69	0,41	0,013	0,46	0,66	1,34
Kuvars (%)	Alunit (%)	Kaolinit (%)	K-Feldispat (%)				
56,7	0,0	29,9	3,1				

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, pişirilmesi sonrasında çatlaklara ve gözeneklere sebep olması nedeniyle kaolinlerde istenmeyen SO_4^{-2} içeriğinin uzaklaştırılması için direkt ve ısıtılmış işlem sonrası alkali çözündürme yöntemlerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışmalarda ülkemizin kaolin cevheri rezervlerinin çok büyük bir kısmının bulunduğu Balıkesir Sındırgı bölgesinden temin edilen alunitli kaolin cevheri kullanılmıştır.

Alunitli kaolin cevheri incelendiğinde kaolinit minerali dışında yapısında bol miktarda SiO_2 kaynağı olan kuvars ve opal bulunduğu ve SO_4^{-2} kaynağı olan alunit içerdiği tespit edilmiştir. Cevherin yoğunluk ölçümleri de opal içeriğini doğrulamaktadır.

Ham örneğin öğütülmesinden sonra gerçekleştirilen tane boyutuna göre sınıflandırma çalışmalarında alunitin fiziksel zenginleştirme yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılmasının, alunitin her boyut aralığında kaolinit minerali ile birlikte bulunuyor olmasından kaynaklı mümkün olmadığı tespit edilmiştir.

Deneylerde kullanılan kaolin örneğinin Fe_2O_3 içeriğinin düşük olarak bulunmakta ve XRD çalışmalarında da demir minerali varlığına işaret eden bir pikin görülmemiştir. Bu bulgular cevherde pişirme sonrası renk verici özelliği ile kirletici olarak kabul edilen demir minerallerinin yapıda çok az olduğunu göstermektedir.

Elektron mikroskobu ile yapılan mineral serbestleşme incelemeleri ve yapılan ön çözündürme çalışmaları alunitin, yapı içerisinde opal kapanımları içerisinde bulunduğu bunun da boyut küçültme işlemi yapılmadan doğrudan çözündürme işlemi yapılmasına engel olduğunu göstermektedir.

Öğütme çalışmaları sonucunda 20 μm boyutunun altında nispeten daha fazla SO_4^{-2} içerdiği görüldüğünden çözündürme deneylerinin bu boyut sınıfında gerçekleştirilmiştir.

Değişen NaOH konsantrasyonlarında 10 dakika sürelerde %2 katı ve 95°C sıcaklıkta yapılan çözündürme çalışmaları sonucunda 1M NaOH konsantrasyonunda çok düşük miktarlarda kaolinitin ve alunitin yapıdan uzaklaştırılabildiği XRD analizleri ve MINSQ hesaplamaları ile tespit edilmiştir.

2M NaOH konsantrasyonunda, %2 katı oranında 90-95°C sıcaklıklarda 10, 30, 120, 300 ve 480 dakikalık sürelerde yapılan direkt çözündürme çalışmaları neticesinde alunitli-kaolin cevherinin bünyesinde bulunan SO_4^{-2} içeriğinin 120 dakikalık çözündürme sonucunda yapıdan tamamen uzaklaştırılabildiği tespit edilmiştir. Ancak bu çalışmalar

sonucunda %45 civarında kütle kayıpları belirlenmiştir. Yapılan incelemeler kütle kayıplarının yüksek alkali konsantrasyonu nedeniyle kaolinin de çözünmesi nedeniyle meydana geldiğini göstermiştir.

Alunitli kaolin cevherinden SO_4^{2-} içeriğinin uzaklaştırılabilirliği ısıtma işlemi tabii tutulmuş örneklerin NaOH kullanılarak çözündürülmesi ile de belirlenmeye çalışılmıştır.

Alunitli kaolin örneği, kaolinitin dehidroksilasyona uğrayıp ısıtma bozunma sıcaklığı olan 550°C sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda (400°C , 450°C , 500°C ve 525°C) kavurulduktan sonra en uygun kavurma sıcaklığının 525°C olduğu ve en uygun kavurma süresinin de 3 saat olduğu belirlenmiştir.

Isıtma işlemi uygulanmış malzemeye yapılacak çözündürme çalışmaları merkezi bileşik deney tasarımı kullanılarak tasarlanmış ve NaOH konsantrasyonu, süre, sıcaklık ve katı oranı deney parametreleri olarak belirlenmiştir. Her bir parametrenin 5 seviye olacağı şekilde tasarlanan tasarım sonucunda ANOVA analizi ile oluşturulan model %95 anlamlılık seviyesine göre anlamlı olarak bulunurken determinasyon katsayısı (R^2) 0,944 olarak elde edilmiştir. Ayrıca ANOVA analizi sonucunda NaOH konsantrasyonunun, sürenin, sıcaklığın, katı oranının, süre-katı oranı ikili etkileşiminin ve NaOH konsantrasyonunun ikinci dereceden etkisinin %95 anlamlılık seviyesine göre anlamlı oldukları ve model üzerinde etkili oldukları belirlenmiştir.

ANOVA analizi neticesinde oluşturulan SO_4^{2-} çözünme verimi denklemi kullanılarak en yüksek SO_4^{2-} çözünme veriminin elde edildiği parametre değerleri hesaplanmış ve 0,195M NaOH konsantrasyonunda, 80°C sıcaklıkta, 127 dakika süre ile, %2,55 katı oranında yapılan çözündürmenin en yüksek SO_4^{2-} uzaklaştırma verimini sağladığı belirlenmiştir. Bu değerlerde yapılan teyit çalışmalarında toplam kütle kaybı %13 olarak gerçekleştirilerek yapıdan alunitin tamamen uzaklaştırıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmanın neticesinde alunit içeren kaolin cevherlerinin direkt çözündürme yöntemi ile alunitten arındırılmayacağı ısıtma işlemi sonrası ise daha düşük kütle kayıplarına sebep olarak alunitin uzaklaştırılabileceği tespit edilmiştir.

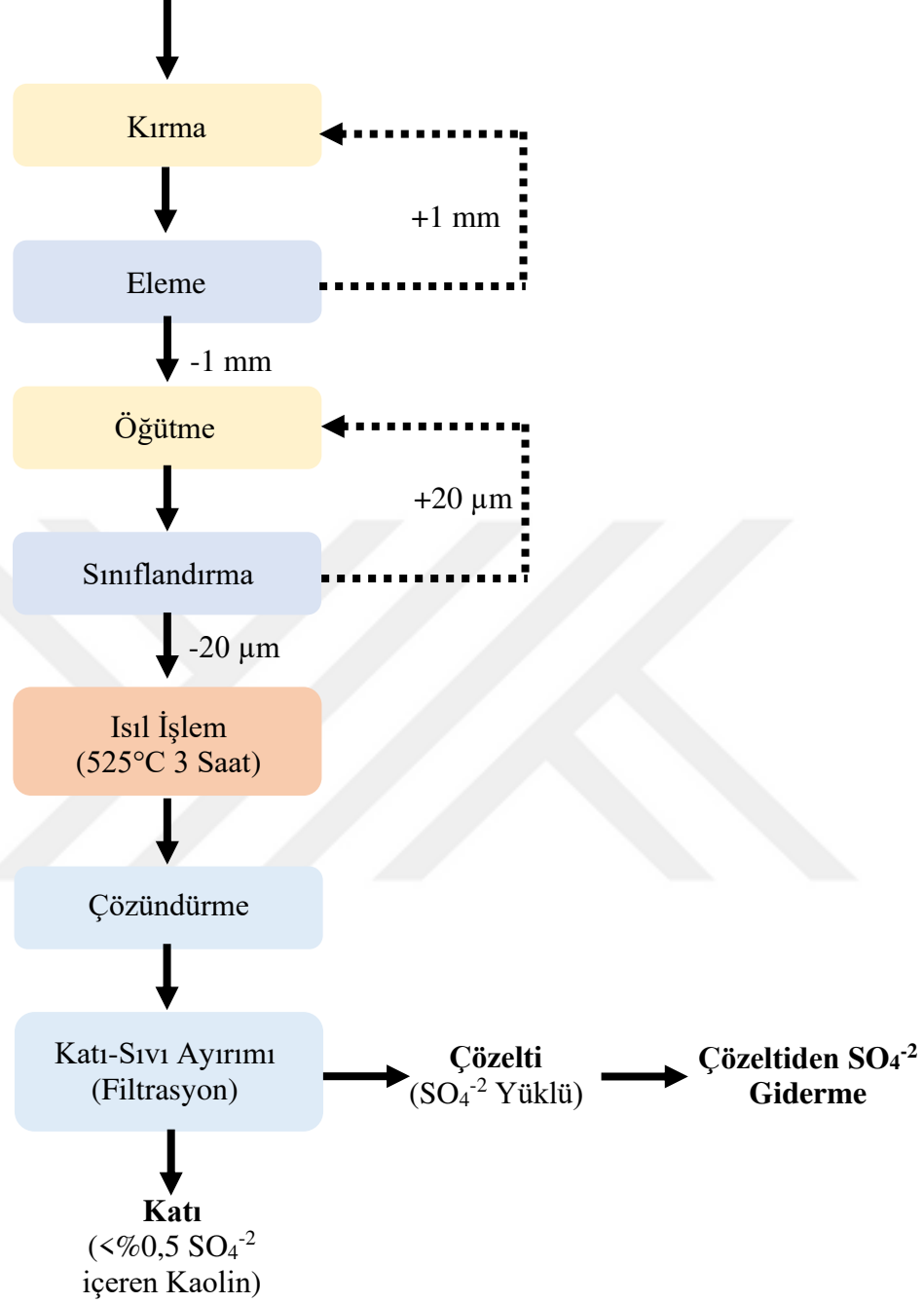
Bu çalışmada deneysel çalışmalar gerçekleştirilirken detaylı maliyet analizleri yapılmamış olmakla beraber gerek ısıtma işlemi prosesinin ve gerekse de katı-sıvı ayırma işlemlerinin maliyetlerinin yüksek olabileceği göz önüne alındığında ısıtma işlemi sonrası çözündürme çalışmalarının maliyetinin yüksek olabileceğini göstermektedir.

Ayrıca üretilen ürünün kağıt sanayiinde kullanılması istenildiğinde sektörün şartları olan malzemenin %90-95'inin 2 µm boyutunun altında olması gerekliliği, ürünün daha ince boyuta öğütülmesi gerekeceğinden ilave bir öğütme maliyetini de ortaya çıkartacaktır.

Tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular ışığında alunitli kaolinlerden en yüksek verimle SO_4^{-2} 'nin uzaklaştırılması için önerilen akım şeması Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Alunitli kaolinlerden sülfat içeriğinin uzaklaştırılmasını hedefleyen bu çalışma sonucunda fiziksel yöntemler kullanılarak sülfat içeriğinin uzaklaştırılamayacağı bu sebeple kimyasal çözündürme yöntemlerinin uygulanması gerektiği bunun da ısıtma işlemi tabii tutulan malzemeye uygulandığında olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



Alunitli Kaolin Cevheri

Şekil 4.1. Alunitli kaolinlerden SO_4^{2-} uzaklaştırılması için önerilen akım şeması

5. KAYNAKLAR

- Abdel-Khalek, N.A., Omar, A.M.A. ve Hassan Y., 1996. Froth Flotation of Ultrafine Egyptian Kaolin Ore, Changing Scopes in Mineral Processing, Kemal, M., Arslan, V., Akar, A. ve Canbazoglu, M., AA Belkama, Rotterdam, 395-400.
- Akdeniz, N. ve Konak, N., 1979. Menderes Masifinin Simav Dolayındaki Kaya Birimleri ve Metabazik, Metaultrabazik Kayaların Konumu, TJK Bülteni, 22, 175-184.
- Akıncı, Ö., 1969. Bilecik Bölgesi Kaolin Yatakları ve Civarının Jeolojisi, Kaolinlerin Seramik Özellikleri, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Dergisi, 70, 67-82.
- Al-Zahrani, A.A. ve Abdul-Majid, M.H., 2009. Extraction of Alumina from Local Clays by Hydrochloric Acid Process, Journal of King Abdulaziz University: Engineering Science, 20, 2, 29-41.
- Alpar, S.R., Gürgey, İ., Rodopman, K. ve Ustaer, C., 1973. Sülfat ve Pirit İhtiva Eden Kaolin Minerallerinin Arıtılması, TÜBİTAK, Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No: MAG-246, İstanbul, 38 s.
- Ambikadevi, V.R. ve Lalithambika, M., 2000. Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-Stained Kaolinite, Applied Clay Science, 16, 133-145.
- Arslan, V. ve Bayat, O., 2009. Kimyasal Liç ve Biyoliç Yöntemleri ile Kaolin Cevherinden Demirin Uzaklaştırılması, Kibited, 1, 3, 175-184.
- Arazi, S.C., ve Krenkel, T.G., 1970. Dehydroxylation Heat of Alunite, The American Mineralogist, 55, July-August, 1329-1337.
- Asil, S., 2007. Demir Cevheri Numunelerinde X-ışını Floresans Yöntemiyle Molibden ve Kalay Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Attia, Y.A., 1982. Selective Flocculation: State of The Art Review, SME-AI:ME Annual Meeting, Dallas, Teksas, 1-18.
- Başıbüyük, Z., Yalçın, B. ve Bozkaya, Ö., 2007. Eosen Yaşlı Kösedag Magmatiklerinin Hidrotermal Alterasyonla İlişkili Kil Mineralojisi (Sivas Kuzeydoğusu), 13. Ulusal Kil Sempozyumu, Eylül, Isparta, Bildiri Kitabı: 44-64.
- Bauer, A. ve Berger, G., 1998. Kaolinite and Smectite Dissolution Rate in High Molar KOH Solutions at 35° and 80°C, Applied Geochemistry, 13, 7, 905-916.
- Bayraktar, I., Ersayın, S., Gülsoy, Ö.Y., Ekmekçi, Z. ve Can, M., 1999. Temel Seramik ve Cam Hammaddelerimizdeki (Feldispat, Kuvars ve Kaolin) Kalite Sorunları

ve Çözüm Önerileri, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Ekim, İzmir, Bildiri Kitabı: 22-33.

- Berger, B.R. ve Henley, R.W., 1989. Advances in The Understanding of Epithermal Gold-Silver Deposits, The Geology of Gold Deposits: The Perspective in 1988, Keays, R.R., Hansay, W.R.H. ve Groves, D.I., Society of Economic Geologists, Melbourne, Australia, 667 s.
- Bloor, E.C., 1957. Plasticity, A Critical Survey, Transactions and Journals of British Ceramic Society, 56, 423-481.
- Bonney, C.F., 1994. Removal of Iron from Kaolin and Quartz: Dissolution with Organic Acids, Hydrometallurgy'94, Temmuz, Cambridge, İngiltere, 313-323.
- Bove, D., Rye, R.O. ve Hon, K., 1988. Evolution of The Red Mountain Alunite, Lake City, Colorado, USGS, Open Report 90-0235, Virginia, 32 s.
- Brindley, G.W. ve Lemaitre, J., 1987. Thermal, Oxidation and Reduction Reactions of Clay Minerals, Chemistry of Clays and Clay Minerals, Newman, A.C.D., Longman Scientific & Technical, Essex, UK, 319-370.
- Calderon, G.D.T., Rodriguez, J.I., Ortiz-Mendez, U. ve Torres-Martinez, L.M., 2005. Iron Leaching of a Mexican Clay of Industrial Interest by Oxalic Acid, Journal of Materials Online, 1, 1-8.
- Can, M.S. ve İnel, İ., 1988. Alunitli Kaolinler ve Refrakter Sanayiinde Kullanımları, M.T.A. Rapor No: 8912, Ankara.
- Carroll, D. ve Starkey, H.C., 1971. Reactivity of Clay Minerals with Acids and Alkalies, Clays and Clay Minerals, 19, 321-333.
- Celik, H., 2010. Technological Characterization and Industrial Application of Two Turkish Clays for the Ceramic Industry, Applied Clay Science, 50, 245-254.
- Cheng, X. ve Sinclair, A.J., 1995. Metasomatic Norms and Mass Balance Chemico-Mineralogic Models of Hydrothermal Alteration Systems, Exploration and Mining Geology, 4, 365-379.
- Cohen, D.R. ve Ward, C.R., 1991. SEDNORM – A Program to Calculate A Normative Mineralogy for Sedimentary Rocks Based on Chemical Analyses, Computers and Geosciences, 17, 1235-1253.
- Çakır, A., 2007. Danaçayır (Sındırgı, Balıkesir) Bölgesindeki Kaolin Yatağının Jeolojisi ve Mineralojik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Çelik, M., Karakaya, N. ve Temel, A., 1997. Giresun Yöresi Alunit, Kaolen ve Diğer Metal Dışı Mineralleşmelerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Ekonomik

Önemlerinin Araştırılması, TÜBİTAK, Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve Çevre Araştırma Grubu, Proje No: YDABÇAĞ-139, Konya, 172 s.

- Çelik, M., Karakaya, N. ve Temel, A., 1999. Clay Minerals in Hydrothermally Altered Volcanic Rocks, Eastern Pontides, Turkey, Clays and Clay Minerals, 47, 6, 708-717.
- Çetişli, H., Gedikbey, T. ve Özdemir, M., 1993. Alunitli Kaolinlerin Değerlendirilmesi: Kimyasal Yöntem ile Sülfat Giderilerek Kaolin Üretimi, 6. Ulusal Kil Sempozyumu, Eylül, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 471-482.
- Çiftlik, S., 2010. Kaolin Cevherinden Metallerin Liç Yöntemi ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- D.P.T., 1995. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (1995-1999), Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Yayın No, 2418/477, Başbakanlık Basımevi, Ankara, 203 s.
- D.P.T., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (2001-2005), Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Yayın No: 2611/622, Başbakanlık Basımevi, Ankara, 224 s.
- Day, N., 1996. Kaolinitin Hidrosiklonla Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Day, N. ve Toroğlu, I., 1997. Bilecik (Söğüt) Yöresi Killerinin AKW Hidrosiklonu ile Zenginleştirilmesi, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Ekim, İzmir, Bildiriler Kitabı: 187-192.
- Delmon, B., Herbillon, A. J. ve Bulens, M., 1978. Critical Assessment of The Joint Use of Various Physico-Chemical Techniques in The Study of The Thermal Transformation of Kaolin, Proceedings of the International Clay Conference, Temmuz, Oxford, 639-648.
- Demirbilek, F., 2007. Kaolinitik ve İllitik Seramik Killerinin Farklı Sıcaklıklarda Mineralojik Yapılarının, Plastikliklerinin ve Fiziksel Özelliklerinin Değişimi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Demirtaş, G., 2011. Farklı Alünit İçeriğine Sahip Balıkesir-Sındırgı-Düverteoe Alünitli Kaolinlerinin Pişme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Design-Expert, 2010. DOE Software, Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA, Deneme sürümü, 8.0.7.1. USA.

- Ding, S., Zhang, L., Ren, X., Xu, B., Zhang, H. ve Ma, F., 2012. The Characterization of Mechanical Grinding on Kaolinite Structure and Thermal Behaviour, Energy Procedia, 16, 1237-1240.
- Ece, I. ve Yüce, A.E., 1999. Kaolin, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, Türkiye Endüstriyel Mineraller Envanteri, İstanbul, 83 s.
- Ece, Ö.I. ve Ekinici, B., 2009. Tektonik Olarak Aktif Simav Grabeni Boyunca Oluşan Düvertepe Kaolin-Alunit Yataklarının Mineralojik-Jeokimyasal Değişimi ve Orijini, TUBİTAK ÇAYDAĞ-106Y070, İstanbul, 189 s.
- Ece, Ö.I. ve Schroeder, P.A., 2007. Clay Mineralogy and Chemistry of Halloysite and Alunite Deposits in The Turplu Area, Balıkesir, Turkey, Clays and Clay Minerals, 55, 1, 18-36.
- Ekinici, B., 2009. Düvertepe-Şapçı (Sındırgı, Balıkesir) Bölgeleri Kaolin (+/- Alunit) Oluşumlarının Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ekmekçi, Z., Gülsoy, Ö., Ersayın, S., Bayraktar, İ., 2001. Desulphurisation of İvrindi Alunitic Kaolin, Yerbilimleri, 23, 53-60.
- Erkan, Z.E., 2002. Balıkesir – Sındırgı Düvertepe Bölgesi Döküştepe Mevkii Kaolin Cevherinin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Erkuş, S., 2006. Asidik Ortamda Alunitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Elmacı, M., 1989. Balıkesir İli-Sındırgı İlçesi-Düvertepe Nahiyesi Güneyi ve Çıkrıkçı Kuzeyi ÖİR 1930 No'lu M.T.A. Alüminyum (Kaolen) Ruhsatlı Sahasına Ait Maden Jeolojisi Raporu, M.T.A. Rapor No: 2889, Ankara.
- Eygi, M.S., 2009. Seramikte Kaolin Kullanımının Polielektrolit Katkısıyla Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Frost, R.L. ve Vassallo, A.M., 1996. The Dehydroxylation of The Kaolinite Clay Minerals Using Infrared Emission Spectroscopy, Clays and Clay Minerals, 44, 635-651.
- Gamal, M.G., 1950. Thermochemical Changes in Alunite and Alunitic Clays, Journal of The American Ceramic Society, 33, 6, 208-210.
- Gardolinski, J.E.F., 2005. Interlayer Grafting and Delamination of Kaolinite, Doctoral Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Sciences of the Christian-Albrechts-University, Kiel.

- Gebhardt, J.E., Piga, L. ve Schena, G., 1998. Flocculation and Flotation Behavior of A Low Grade Alunite Ore, Minerals and Metallurgical Processing, 15, 4, 48-52.
- Genç, S., 1994. Alunitli Kaolinlerden Sülfat Giderilmesi ve Seramik Hammaddesi Üretimi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ghisoli, C., Caucia, F. ve Marinoni, L., 2010. XRPD Patterns of Opals: A Brief Review and New Results from Recent Studies, Powder Diffraction, 25, 3, 274-282.
- Girgin, Ü., Ekmekçi, Z., Erkal, F., 1993. Sındırgı Alunitli Kaolini Zenginleştirme Çalışmaları, Türkiye 13. Madencilik Kongresi, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 549-560.
- Grim, R.E., 1962. Applied Clay Mineralogy, Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York, 422 s.
- Gülensoy, H., 1968. Türk Alünitlerinin Termogravimetrik ve Mikrokalorimetrik Metotlarla Etüdü ve Piroliz Ürünlerinin Suda ve Sülfat Asidindeki Çözünürlüklerinin Tesbiti, MTA Enstitüsü Dergisi, 71, 63, 93-128.
- Güneş, A.N., Akçıl, A.U., Çiftlik, S. ve Handırı, İ., 2009. Kaolinlerin Organik Asitler Kullanılarak Liç Yöntemiyle Saflaştırılması, TUBİTAK, Proje No: 108M180, Isparta, 62 s.
- Hancıoğlu, Ç., 2015. Kaolin ve Bentonit Türü Killerde Bulunan Silikaların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hashimoto, I. ve Jackson, M.L., 1958. Rapid Dissolution of Allophane and Kaolinite-Halloysite after Dehydration, Clays and Clay Minerals, 7, 1, 102-113.
- Heah, C.Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Bnhussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., Ruzaidi, C.M. ve Liew, Y.M., 2012. Study on Solids-to-Liquid and Alkaline Activator Ratios on Kaolin-Based Geopolymers, Construction and Building Materials, 35, 912-922.
- Heald, P., Foley, N.K. ve Hayba, D.O., 1987. Hydrothermal Eruptions in The Waiotapu Geothermal System, New Zealand. Their Origin, Associated Breccias, and Relation to Precious Metal Mineralization, Economic Geology, 80, 1640-68.
- Hedenquist, J., 1986. Mineralization Associated with Volcanic-Related Hydrothermal Systems in The Circum-Pacific, Transactions, 4th Circum Pacific Energy and Mineral Resources Conference, American Association of Petroleum Geologists, Ocak, Singapur, 513-524.
- Hemley, J.J., Hostetler, P.B., Gude, A.J. ve Mountjoy, W.T., 1969. Some Stability Relations of Alunite, Economic Geology, 64, 599-612.

- Henley, R.W. ve Ellis, A.J., 1983. Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geological Review, Earth Science Review, 19, 1-50.
- Hermann, W. ve Berry, R.F., 2002. MINSQ-A Least Squares Spreadsheet Method for Calculating Mineral Proportions from Whole Rock Major Element Analyses, Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2, 361-368.
- Hernandez-Ortiz, M., Hernandez-Padron, G., Bernal, R., Cruz-Vazquez, C. ve Castano, V.M., 2015. Nanocrystalline Mimetic Opals: Synthesis and Comparative Characterization vs. Natural Stones, International Journal of Basic and Applied Sciences, 4, 2, 238-243.
- Hofmann, U.K., Weiss, A., Koch, G., Mehler, A. ve Scholz, A., 1955. Intracrystalline Swelling, Cation Exchange and Anion Exchange of Minerals of The Montmorillonite Group and of Kaolinite, Clays and Clay Minerals, 4, 273-287.
- Hoşgün, H.L., Altıokka, M.R. ve Çıtak, A., 1997. Kaolinin HCl ve NaOH Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, Eylül, Kütahya, Bildiriler Kitabı: 195-204.
- Iannicelli, J., 1976. High Extraction Magnetic Filtration of Kaolin Clay, Clays and Clay Minerals, 24, 64-68.
- İpekoğlu, B. ve Kurşun, I., 1999. Dumanlı Kaolinlerin Zenginleştirilmesi, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Ekim, İzmir, Bildiriler Kitabı: 16-21.
- Jones, J.B. ve Segnit, E.R., 1971. The Nature of Opal. I. Nomenclature and Constituent Phases, Journal of the Geological Society of Australia, 18, 1, 57-68.
- Jozefaciuk, G. ve Bowanko, G., 2002. Effect of Acid and Alkali Treatments on Surface Areas and Adsorption Energies of Selected Minerals, Clays and Clay Minerals, 50, 6, 771-783.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S. ve Badogiannis, E., 2001. Thermal Treatment of Kaolin: The Effect of Mineralogy on the Pozzolonic Activity, Applied Clay Sciences, 20, 73-80.
- Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Binhussain, M., Ruzaidi, C.M., Luqman, M., Heah, C.Y. ve Liew, Y.M., 2011. Preliminary Study on Effect of NaOH Concentration on Early Age Compressive Strength of Kaolin-Based Green Cement, 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process, Ekim, Singapur, 18-24.
- Karakaya, Ç.M., 2006. Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri, ODTÜ Basımevi, Ankara, 640 s.

- Karakaya, M.Ç., Karakaya, N. ve Ekmekçi, M., 2005. Doğu Karadeniz Bölgesindeki Bazı Maden Yatakları ile Yüzey ve Yer Altı Suyu Kimyası Arasındaki İlişkinin Araştırılması, TUBİTAK, YDABÇAĞ-103y016, 159 s.
- Karathanasis, A.D. ve Hajek, B.F., 1982. Revised Methods for Rapid Quantitative Determination of Minerals in Soil Clays, Soil Science Society of America Journal, 46, 2, 419-425.
- Kashkai, M.A. ve Babaev, I.A., 1969. Thermal Investigation on Alunite and Its Mixtures with Quartz and Dickite, Mineralogical Magazine, 37, 285, 128-134.
- Keller, W.D., 1978. Classification of Kaolins Exemplified by Their Textures in Scan Electron Micrographs, Clays and Clay Minerals, 26, 1, 1-20.
- Keller, W.D., 1982. Anauxite Viewed by Scanning Electron Microscopy, Clay and Clay Minerals, 30, 5, 391-393.
- Knight, J.E., 1977. A Thermochemical Study of Alunite - Enargite - Luzonite - Tennantite Deposits, Economic Geology, 72, 1321-1336.
- Knizek, J.O. ve Fetter, H., 1947. Alunite and Clays, Transactions and Journal of British Ceramic Society, 46, 22-46.
- Koca, S., 1990. Alunitli Kaolinler, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Koca, S. ve Koca, H., 2000. Carrier Flotation of Alunite From Kaolin Clay, XXI. International Mineral Processing Congress, Temmuz, Roma, İtalya, Bildiriler Kitabı: C11-1-8.
- Koca, S. ve Özdağ, H., 1994. Flotation of Alunite From Kaolin, Progress in Mineral Processing Technology, A.A. Balkema, Rotterdam, 596 s.
- Kodama, H. ve Oinuma, K., 1963. Identification of Kaolin Minerals in The Presence of Chlorite by X-Ray Diffraction and Infrared Absorbption Spectra, Clays and Clay Minerals, 11, 236-249.
- Kristof, E., Zoltan Juhasz, A. ve Vassanyi, I., 1993. The Effect of Mechanical Treatment on The Crystal Structure and Thermal Behaviour of Kaolinite, Clays and Clay Minerals, 41, 5, 608-612.
- Küçük, A. ve Gülaboğlu, M.Ş., 2002. Thermal Decomposition of Şaphane Alunite Ore, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 6028-6032.
- Küçük, F. ve Yildiz, K., 2006. The Decomposition Kinetics of Mechanically Activated Alunite Ore in air Atmosphere by Thermogravimetry, Thermochimica Acta, 448, 107-110.

- Lazic, Z.R., 2004. Design of Experiments in Chemical Engineering, 1st edition, Wiley-VCH, Weinheim, 619 s.
- Ledoux, R.L. ve White, J.L., 1964. Infrared Study of Selective Deuteration of Kaolinite and Halloysite at Room Temperature, Science, 145, 47-49.
- Lee, S.O., Tran, T., Park, Y.Y., Kim, S.J. ve Kim, M.J., 2006. Study on The Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic Acid, International Journal of Mineral Processing, 80, 144-152.
- Lofthouse, C.H., 1981. The Beneficiation of Kaolin Using A Commerical High Intensity Magnetic Separator, IEEE Transactions on Magnetics, 17, 6, 3302-3304.
- Luo, M-J., Liu, C-L., Jiang, Y., Xue, J., Li, P. ve Yu, J-G., 2017b. Green Recovery of Potassium and Aluminium Elements From Alunite Tailings Using Gradient Leaching Process, Journal of Cleaner Production, 168, 1080-1090.
- Luo, M-J., Liu, C-L., Xue, J., Li, P. ve Yu, J-G., 2017a. Leaching Kinetics and Mechanism of Alunite From Alunite Tailings in highly Concentrated KOH Solution, Hydrometallurgy, 174, 10-20.
- Luz, A.B. ve Middea, A., 2004. Purification of Kaolin by Selective Flocculation, 43rd Annual Conference of Metallurgists of CIM, Ağustos, Hamilton, Ontario, Canada, 243-253.
- Mackenzie, R.C., 1959. The Classification and Nomenclature of Clay Minerals, Clay Minerals Bulletin, 4, 52-66.
- Mittal, M., 2015. Application of Taguchi Method for Optimization of Process Parameters in Improving the Productivity of Corrugation Operation, International Journal of Research, 2, 10, 537-545.
- Mohammadi, M. ve Salarirad M.M., 2013. Dehydroxylation Kinetics of Alunite, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 7333-7340.
- Montgomery, D.C., 2013. Design and analysis of experiments, 8th edition, Wiley, 757 s.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. ve Anderson-Cook, C.M., 2016. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, 4th edition, Wiley, 855 s.
- Nazarov, Sh.B., Gulakhmadov, Kh.Sh., Khakdodov, M.M. ve Aminov, Sh.G., 2001. Processing of Aluminum Sulfates into Alumina, Russian Journal of Applied Chemistry, 74, 8, 1392-1394.
- Newns, A. ve Pascoe, R.D., 2002. Influence of Path Length and Slurry Velocity on The Removal of Iron from Kaolin Using High Gradient Magnetic Separator, Minerals Engineering, 15, 6, 465-467.

- Ogburn, S.C. ve Stere, H.B., 1929. Thermal Decomposition of Alunite, Industrial and Engineering Chemistry, 24, 3, 288-290.
- Oygür, V., 1997. Anatomy of an Epithermal Mineralization: Mumcu (Balıkesir-Sındırgı), Inner-Western Anatolia, Turkey, Bulletin of The Mineral Research and Exploration, 119, 29-39.
- Özdemir, M. ve Çetişli, H., 2005a. Extraction Kinetics of Alunite in Sulfuric Acid and Hydrochloric Acid, Hydrometallurgy, 76, 217-224.
- Özdemir, M. ve Çetişli, H., 2005b. Sulphate Removal from Alunitic Kaolin by Chemical Method, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 3213-3219.
- Özdemir, M., 1995. Alunitli Kaolinlerden Kimyasal Yöntem ile Sülfat Giderilmesi, Alunitli Kaolinlerin Potasyum Sülfat ve Alüminyum Sülfat Üretiminde Kullanılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özkurt, Ö., 1999. Deney Tasarımları ve İstatistiksel Veri Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özer, M. ve Orhan, M., 2007. Zeminlerin Tane Büyüklüğü Dağılımının Lazer Kırınım Yöntemiyle Belirlenmesi, Politeknik Dergisi, 10, 3, 331-337.
- Piga, L., 1995. Thermogravimetry of a Kaolinite-Alunite Ore, Thermochimica Acta, 265, 177-187.
- Poling, B.E., Thomson, G.H., Friend, D.G., Rowley, R.L. ve Wilding, W.V., 2008. Chemical Engineers' Handbook, 8th edition, Section 2: Physical and Chemical Data, The McGraw Hill, USA, 2728 s.
- Raghavan, P., Chanrasekhar, S. ve Damodaran, A.D., 1997. Value Addition of Paper Coating Grade Kaolins by The Removal of Ultrafine Coloring Impurities, International Journal of Mineral Processing, 50, 4, 307-316.
- Rothstein, Y., 2006. Spectroscopy of Jarosite Minerals, and Implications for the Mineralogy of Mars, MSc Thesis, Mount Holyoke College, Department of Astronomy, Massachusetts.
- Russell, J.D. ve Fraser, A.R., 1994. Infrared Methods, Clay Mineralogy: Spectroscopic and Determinative Methods, Chapman and Hall, London, 67 s.
- Rye, R.O., Bethke, P.M. ve Wasserman, M.D., 1992. The Stable Isotope Geochemistry of Acid Sulfate Alteration, Economic Geology, 87, 225-262.
- Saikia, N.J., Bharali, D.J., Segupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R.L., Saikia, P.C., Borthakur, P.C., 2003. Characterization, Beneficiation and Utilization of a Kaolinite Clay from Assam, India, Applied Clay Science, 2, 93-103

- Sainz, M.A., Serrano, F.J., Amigo, J.M., Bastida, J. ve Caballero A., 2000. XRD Microstructural Analysis of Mullites Obtained from Kaolinite-Alumina Mixtures, Journal of the European Ceramic Society 20, 403-412.
- Savaşkan, M., 2003. Deney Tasarımı Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Kullanımı ile İnce Sert Seramik Kaplı Matkap Uçlarının Performans Değerlendirmesi ve Optimizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sayın, S.A., 1995. Kaolinit İçeren Kil Yataklarının Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi, VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Eylül, Ankara.
- Seyhan, İ., 1972. Kaolin, Bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları Jeolojisi, MTA Enstitüsü Yayınları, Eğitim Serisi: 13, Ankara, 58 s.
- Shirsat, L.S., Khutafale, N.D. ve Tamboli, R.A., 2014. Implementation of Taguchi Design of Experiment for Better Surface Finish in Milling Operations, International Journal of Engineering Development and Research, 2, 1, 440-444.
- Sümer, G., 1991. Alunitli Kaolinlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tatar, İ., 2012. Alunitli Kaolinlerden Değişik Zenginleştirme Yöntemleriyle Elde Edilen Ürünlerin Kullanım Alanlarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- TUİK, 2020. Türkiye İstatistik Kurumu, Kaolin İthalat-İhracat Verileri.
- Tunçay, N.Ö., 2006. Karışım ve Taşıma Maliyetlerinin Minimizasyonunda Doğrusal Programlarının Kullanılması ve Bir Maden İşletmesi İçin Uygulama Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Tunney, J. ve Detellier, C., 1994. Preparation and Characterization of an 8.4 Å Hydrate of Kaolinite, Clays and Clay Minerals, 42, 4, 473-476.
- URL-1, <http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/maden-yataklari>. 03 Mayıs 2019.
- URL-2, <https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/fezag/126425/5-UV%20Spektrofotometre.pdf> UV Spektrofotometre Deney Föyü. 08 Eylül 2020.
- URL-3, <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/clays/mcs-2018-clays.pdf> Mineral Resource Program, Production of clays. 30 Ocak 2018.
- Ustuer, C. ve Gürgey, I., 1975. The Separation of Alunite in Alunitic Kaolin by Selective Flocculation, Clays and Clay Minerals, 23, 468 472.

- Veglio, F., 1997. Factorial Experiments in The Development of A Kaolin Bleaching Process Using Thiourea in Sulphuric Acid Solutions, Hydrometallurgy, 45, 181-197.
- Veglio, F., Pagliarini, A. ve Toro, L., 1993. Factorial Experiments for The Development of A Kaolin Bleaching Process, International Journal of Mineral Processing, 39, 87-99.
- Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P. ve Marabini, A.M., 1998. Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric Acids, International Journal of Mineral Processing, 54, 183-200.
- Veglio, F., Passariello, B., Toro, L. ve Marabini, A.M., 1996. Development of A Bleaching Process for A Kaolin of Industrial Interest by Oxalic, Ascorbic and Sulphuric Acids: Preliminary Study Using Statistical Methods of Experimental Design, Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, 1680-1687.
- Worrall, W.E., 1982. Ceramic Raw Materials, Pergamon Press, New York, 111 p.
- Xu, H., 2002. Geopolymerisation of Aluminasilicate Minerals, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne, Australia.
- Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö., 2003. Sivas Batısındaki (Yıldızeli-Akdağmadeni) Hidrotermal Kaolin ve I-S Oluşumlarının Mineralojisi ve Jeokimyası, Türkiye Jeoloji Bülteni, 46, 1-23.
- Yapa, N., 1993. Alunitli Kaolinlerin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yazıcı, E.Y., 2012. Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı, Doktor Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yılmaz, B., 2008. Alunitli Kaolinlerden Sülfat Giderilmesi ve Seramik Hammaddesi Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

6. EKLER

Ek Tablo 1. F Tablosu ($\alpha=0,05$ 'e göre)

$\alpha=0,05$		Pay Serbestlik Derecesi														
Payda Serbestlik Derecesi		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	1	161,448	199,500	215,707	224,583	230,162	233,986	236,768	238,883	240,543	241,882	242,983	243,906	244,690	245,364	245,950
	2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385	19,396	19,405	19,413	19,419	19,424	19,429
	3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,763	8,745	8,729	8,715	8,703
	4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,936	5,912	5,891	5,873	5,858
	5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,772	4,735	4,704	4,678	4,655	4,636	4,619
	6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,027	4,000	3,976	3,956	3,938
	7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,603	3,575	3,550	3,529	3,511
	8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,687	3,581	3,500	3,438	3,388	3,347	3,313	3,284	3,259	3,237	3,218
	9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,102	3,073	3,048	3,025	3,006
	10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,135	3,072	3,020	2,978	2,943	2,913	2,887	2,865	2,845
	11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,818	2,788	2,761	2,739	2,719
	12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,717	2,687	2,660	2,637	2,617
	13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714	2,671	2,635	2,604	2,577	2,554	2,533
	14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,565	2,534	2,507	2,484	2,463
	15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,707	2,641	2,588	2,544	2,507	2,475	2,448	2,424	2,403
	16	3,007	3,007	3,239	3,239	3,239	3,239	3,239	3,239	3,239	3,634	3,634	3,634	3,634	3,634	3,634
	17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494	2,450	2,413	2,381	2,353	2,329	2,308
	18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,374	2,342	2,314	2,290	2,269
	19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423	2,378	2,340	2,308	2,280	2,256	2,234
	20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,310	2,278	2,250	2,225	2,203

ÖZGEÇMİŞ

Orta ve lise öğretimini Tokat-Turhal Anadolu Lisesinde bir yılı İngilizce hazırlık eğitimi olmak üzere 7 yılda 2001 yılında tamamladı. 2001 yılında KTÜ Maden Mühendisliği Bölümüne yerleşti. Lisans eğitimini “Bor Zenginleştirme Atığı Killerden Lityum Kazanımı” adlı lisans tez çalışmasıyla ve 2005 yılında bölüm ikinciliği derecesiyle tamamladı. Aynı yıl KTÜ Maden Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine ve Fen bilimleri Enstitüsü bünyesinde 50/d maddesine bağlı olarak bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yüksek lisans eğitiminin ders aşamasını KTÜ Maden Mühendisliği Anabilim Dalında tamamladıktan sonra tez çalışması için İTÜ-MTA-TÜBİTAK-MAM iş birliğinde yürütülen “Türkiye Bentonitlerinden Teknolojik Ürünler Elde Edilmesi” isimli ve 106G106 kodlu projede yer almış ve bu proje bünyesinde “Reşadiye Bentonitinin Amin ile Modifikasyonu ve Epoksi Bazlı Nanokompozit Malzeme Üretimi” isimli çalışmayla 2008 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır.

2014 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde 50/d maddesine bağlı olarak yapmakta olduğu Araştırma Görevliliği görevi sona ermiş ve aynı yıl Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi bünyesinde 33/a maddesine bağlı olarak Maden Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamıştır. Halen bu görevini sürdürmektedir.

SCI indeksli dergilerde 2 adet, ulusal dergilerde 1 adet makalesi, ulusal ve uluslararası sempozyumlarda birçok bildirisi bulunmaktadır.

İyi derecede İngilizce ve başlangıç seviyesinde Almanca bilen yazar evlidir.