

**BALIKESİR – SINDIRGI DÜVERTEPE BÖLGESİ
DÖKÜŞTEPE MEVKİİ KAOLİN CEVHERİNİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı

121755

Zehra Ebru ERKAN

Eylül, 2002

İZMİR

121755

Yüksek Lisans Tezi Sınav Sonuç Formu

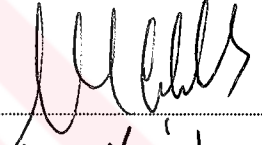
Zehra Ebru ERKAN, tarafından **Yrd.Doç.Dr.Ufuk MALAYOĞLU** yönetiminde hazırlanan “**Balıkesir – Sındırgı – Düvertepe Bölgesi Döküştepe Mevkii Kaolin Cevherinin Zenginleştirilmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Yrd.Doç.Dr. Ufuk MALAYOĞLU

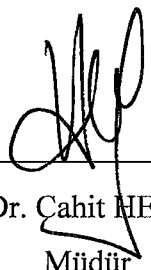
Yönetici


Prof. Dr. Ali AKAN

Jüri Üyesi


Yrd.Doç.Dr. Mürdet GÖLAL

Jüri Üyesi


Prof. Dr. Cahit HELVACI
Müdür

Fen.Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarında yaptığım araştırmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve görüşlerinden yararlandığım sayın hocam Yrd.Doç.Dr.Ufuk MALAYOĞLU'na teşekkür ederim.

Bütün eğitim hayatım boyunca gösterdikleri anlayış ve yardımlarıyla birlikte maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Zehra Ebru ERKAN

ABSTRACT

This study includes enrichment of kaolin with hydrocyclone at Balıkesir – Sındırgı – Düvertepe Region Döküştepe Site. Firstly, general information about clays have been given. Among the clay groups, data about kaolin will be examined within the experiment have be quated. Besides, researches about kaolin deposits, washing and enrichment techniques, the equipments used in Turkey and world have been mentioned and examples have been given. After describing the use of kaolin in paper sector and its required qualities, information about Döküştepe Site kaolin deposits have been given. After describing cracking, grinding, classification, mechanical distribution and enrichment with hydrocyclone tecniques which have been used in the experiment, due to each experiment result, tables have been organized by doing chemical analysis of required parts and these tables have been completed with graphics. Interpreting in the light of data obtained from the results of the study, proposals have been presented to authorities.

Keywords : Kaolin, Düvertepe, hydrocyclone, enrichment, paper.

ÖZET

Bu çalışma Balıkesir – Sındırgı – Düvertepe Bölgesi Döküştepe Mevkii kaolinlerinin hidrosiklon ile zenginleştirilmesini kapsamaktadır. İlk olarak killer hakkında genel bilgiler verilmiştir. Kil gruplarından, deney kapsamında incelenecek olan kaolin hakkındaki bilgiler aktarılmıştır. Ayrıca Türkiye’de ve Dünya’da kaolin yatakları, yıkama ve zenginleştirme yöntemleri, kullanılan ekipmanlar konusunda yapılan araştırmalardan bahsedilmiş ve örnekler sunulmuştur. Kağıt sektöründe kaolin kullanımı, istenilen nitelikleri anlatıldıktan sonra Döküştepe mevkii kaolin yatakları hakkında bilgiler sunulmuştur. Deneyde kullanılan yöntemlerden; kırma, öğütme, sınıflandırma, mekanik dağıtma ve hidrosiklon ile zenginleştirme yöntemleri anlatıldıktan sonra her deney sonucuna göre, gerekli kısımların kimyasal analizleri yapılarak tablolar düzenlenmiş, ve bu tablolar grafikler ile tamamlanmıştır. Çalışma sonuçlarından elde edilen verilerin ışığı altında yorumlar yapılarak, öneriler ilgililerin dikkatine sunulmuştur.

Anahtar sözcükler : Kaolin, Düvertepe, hidrosiklon, zenginleştirme, kağıt.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İçindekiler	IV
Tablolar	VIII
Şekiller	X

Bölüm Bir

KİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1 Kil Minerallerinin Tanımı	1
1.2 Maden Kanunu'na Göre Kilin Tanımı	4
1.3 Kil Minerallerinin Oluşumu.....	4
1.4 Killerin Mineralojik ve Tabakalı Yapısı	6
1.5 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	8
1.5.1 Endüstride Kullanım Alanlarına Göre Killerin Sınıflandırılması	13
1.5.1.1 Kaolin	13
1.5.1.2 Bağlama Kili	13
1.5.1.3 Halloysit Türü Kil Grubu	14
1.5.1.4 Şamot Killeri (Ateş Kili)	14
1.5.1.5 Bentonitler	15

1.5.1.6 Yıkama Kili	15
1.5.1.7 Diğer Killer	15

Bölüm İki **KAOLİN**

2.1 Kaolin Hakkında Genel Bilgiler	17
2.2 Kaolinin Tanımı	17
2.3 Kaolin Yataklarının Sınıflandırılması	22
2.3.1 Primer Kaolin Yatakları	22
2.3.2 Sekonder Kaolin Yatakları	25
2.4 Kaolin Kalitesini Belirleyen Unsurlar	27
2.5 Kaolinin Kullanım Alanlarındaki Özellikleri ve Ürün Standartları	30
2.6 Dünya Kaolin Yatakları ve Rezervi	33
2.7 Dünya’da Kaolinin Tüketim Alanları	34
2.8 Sektörde Faaliyet Gösteren Önemli Organizasyonlar	35
2.9 Türkiye’deki Kaolin Yatakları ve Rezervi	36
2.10 Türkiye’de Kaolinin Tüketim Alanları	40
2.11 Türkiye’de Faaliyet Gösteren Önemli Organizasyonlar	40

Bölüm Üç

BALIKESİR – SINDIRGI – DÜVERTEPE BÖLGESİ DÖKÜŞTEPE MEVKİİ **KAOLİN CEVHERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER**

3.1 Balıkesir–Düvertepe Kaolin Yataklarının Genel Durumu ve Oluşumu	42
3.2 Sıcak Suların Kökeni ve Bileşimi	43
3.3 Kaolinleşme	45
3.4 Düvertepe Alunit Sorunu	49

Bölüm Dört

KAOLİNİN KAĞIT SEKTÖRÜNDE KULLANIMI

4.1 Kağıt Sektöründe Kaolin Kullanımı	51
---	----

4.2 Teknolojide Kağıt Sektörünün Yeri	52
4.3 Kağıt Sektörünün Hammadde Sorunları	52
4.4 Kağıt – Karton Türlerinin Uluslararası Literatürde Sınıflandırılması	53
4.5 Kağıt Sanayiinde Kaolinin Kullanımı ve Özellikleri	54
4.6 Kağıt Sektöründeki Kuruluşlar	59
4.7 Dünya Kağıt – Karton Sanayiinde Türkiye’nin Yeri	61

Bölüm Beş

KAOLİNİN DİĞER SEKTÖRLERDE KULLANIMI

5.1 Seramik Sektöründe Kaolin Kullanımı	63
5.2 Seramik, Çimento ve Cam Sektöründe Önemli Organizasyonlar.....	66

Bölüm Altı

KAOLİN ZENGİNLEŞTİRME

6.1 Kaolinin Üretim Yöntemi ve Teknolojisi	67
6.2 İnce Öğütmenin Önemi	69
6.3 İnce Öğütmede Proses Teknolojileri	69
6.4 Kaolin Hazırlama ve Zenginleştirme Yöntemleri	70
6.4.1 Kuru Hazırlama İşlemi	70
6.4.2 Yaş Hazırlama İşlemleri	71
6.4.3 Kaolinin Öğütülmesi	71
6.4.4 Kaolinin Mekanik ve Kimyasal Olarak Dağıtılması	72
6.4.5 Kaolinin Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi	73
6.4.5.1 İşletme Şartlarına Bağlı Değişkenlerin d_{50} ’ye Etkisi	83
6.4.5.2 Hidrosiklonların Uygulama Alanları	84
6.4.5.3 Hidrosiklonların Avantajları Dezavantajları	86
6.4.6 Yüksek Alan Şiddetli Manyetik Ayırıcı	88
6.4.7 Isıl İşlem ve Liç Yöntemi İle Zenginleştirme	88
6.4.8 Flotasyon İle Zenginleştirme	88
6.5 Kaolin Özelliklerinin Tespitinde Sanayide Uygulanan Testler	89

6.5.1 Tane Dağılım Testi	89
6.5.2 Döküm Testi	90
6.5.3 Küçülme Testi	91
6.5.4 Mukavemet Testi	91
6.5.5 Su Emme Testi	92
6.5.6 Kimyasal Analizler.....	93
6.5.6.1 XRF Spektrometre İçin Numune Hazırlama	94
6.5.6.2 DTA – Diferansiyel Termal Analiz	95
6.5.7 Mineralojik Analizler	95

Bölüm Yedi

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Numunenin Alınışı ve Hazırlanışı	97
7.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar	98
7.3 Numunenin Kimyasal Özellikleri	98
7.4 Numunenin Mineralojik Özellikleri	98
7.4.1 XRD (X-Ray Difraksiyon)	98
7.5 Elek Analizleri	100
7.5.1 Kuru Elek Analizi	100
7.5.2 Yaş Elek Analizi	100
7.6 Kırma Deneyleri	106
7.7 Öğütme Testleri	107
7.8 Mekanik Dağıtma Testleri	115
7.9 Deneylerde Kullanılan Hidrosiklon ve Özellikleri	116

Bölüm Sekiz

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

SONUÇ VE ÖNERİLER	149
KAYNAKLAR	152

TABLOLAR

	Sayfa
Tablo 1.1 Degans’a göre kil minerallerinin sınıflandırılması	10
Tablo 1.2 R.L.Bates’e göre kil minerallerinin sınıflandırılması	11
Tablo 2.1 Kaolininin ürün standartları	31
Tablo 2.2 Kaolinlerin kullanım alanlarına göre bazı özellikleri	32
Tablo 2.3 Dünya ülkeleri yıllık kaolin üretimi	33
Tablo 2.4 Dünya kaolin rezervleri	34
Tablo 2.5 Dünyada kullanım alanlarına göre kaolin tüketim oranları	35
Tablo 2.6 Türkiye kaolin üretimi, tüketim ve ihracatı	38
Tablo 2.7 Türkiye kaolin yatakları, tenörleri, kullanım alanları ve rezervleri	39
Tablo 2.8 Türkiye kaolinlerinin tüketim alanları	40
Tablo 2.9 Türkiye’de kaolin konusunda üretim yapan firmalar	41
Tablo 4.1 Kağıt – karton alt gruplarının sektördeki payları	54
Tablo 4.2 Kağıt sanayiinde kaolinin parlaklık ve tane boyut kriterleri	56
Tablo 4.3 Kağıt kalite kaolinlerinin fiziksel özellikleri	56
Tablo 4.4 Kağıt sektöründe söz sahibi kuruluşlar	60
Tablo 4.5 Tablo 4.4 baz alınarak özel sektör ve kamu kuruluşlarının karşılaştırılması	61
Tablo 4.6 Dünya kağıt fabrikalarının sayısı ve ortalama kapasiteleri	62
Tablo 5.1 Seramik kaolinleri ile diğer sektörlerde kullanılan kaolinlerin karşılaştırmalı kimyasal bileşimleri	65
Tablo 5.2 Seramik kalite kaolinlerinin fiziksel özellikleri	66

Tablo 7.1 Besleme malı yaş elek analizi	101
Tablo 7.2 Besleme malı yaş elek analizi tane fraksiyonlarının kimyasal analizi..	102
Tablo 7.3 Besleme malı Al_2O_3 oranına bağlı elek – metal çizelgesi	103
Tablo 7.4 Besleme malı kuvars oranına bağlı elek – metal çizelgesi	104
Tablo 7.5 Çeneli kırıcı çıkışı yaş elek analizi	106
Tablo 7.6 Seramik bilyalı değirmende kuru öğütme testi sonuçları	109
Tablo 7.7 Kuru öğütme sonucu 60 dk'lık malzeme ile deneme sonuçları	109
Tablo 7.8 Seramik bilyalı değirmende yaş öğütme süresi testi sonuçları.....	110
Tablo 7.9 30 dk'lık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu doğrudan eleme sonuçları	112
Tablo 7.10 30 dk'lık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu mekanik dağıtma testi sonuçları	112
Tablo 7.11 30 dk'lık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu doğrudan eleme sonucu $%Al_2O_3$ oranının elek – metal çizelgesi	113
Tablo 7.12 30 dk'lık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu mekanik dağıtma testi sonucu $%Al_2O_3$ oranının elek – metal çizelgesi	113
Tablo 7.13 Değirmene beslenen malzeme arttırılarak öğütme süresi tespiti	115
Tablo 7.14 –0.063 mm, %60 katı oranı, pH 7'de mekanik dağıtma testi	116
Tablo 7.15 Pülpte katı oranının mekanik dağıtmaya etkisi, karıştırma süresi 10 dk.	116
Tablo 7.16 pH testi sonuçları, %12 katı oranında	117
Tablo 7.17 –0.063 mm, %60 katı oranı, pH 10'da mekanik dağıtma testi	118
Tablo 7.18 %10 katı oranında, doğal pH'da hidrosiklon çalışması sonuçları	125
Tablo 7.19 %10 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon alt ve üst akım sonuçları	126
Tablo 7.20 %7.5 katı oranında, doğal pH'da hidrosiklon çalışması sonuçları.....	128
Tablo 7.21 %7.5 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon alt ve üst akım sonuçları	129
Tablo 7.22 %5 katı oranında, doğal pH'da hidrosiklon çalışması sonuçları	131
Tablo 7.23 %5 katı oranında, doğal pH'da hidrosiklon alt ve üst akım sonuçları	132
Tablo 7.24 %7.5 katı oranında, pH 10'da hidrosiklon çalışması sonuçları	134
Tablo 7.25 %7,5 katı oranında, pH 10'da hidrosiklon alt ve üst akım sonuçları...	135
Tablo 7.26 Hidrosiklona uygulanan giriş basınçlarına bağlı % katı oranları tablosu	137

ŞEKİLLER

	Sayfa
Şekil 1.1 Kaolin minerallerindeki tetrahedral ve oktahedral yapılar	7
Şekil 1.2 İdeal kaolinin kafes yapısı	8
Şekil 2.1 Hisarsan akım şeması	37
Şekil 3.1 Balıkesir – Sındırgı Yöresi maden haritası	47
Şekil 6.1 Hidrosiklonun yapısal görünümü	76
Şekil 6.2 Hidrosiklona besleme malının verilmesi için giriş tipleri	77
Şekil 6.3 Hidrosiklonun şematik gösterimi	77
Şekil 6.4 Hidrosiklon gövdesi bölümleri	79
Şekil 6.5 Hidrosiklon alt çıkış biçimleri	80
Şekil 6.6 Hidrosiklon içindeki ayırım ortamları	87
Şekil 7.1 X-Ray difraksiyon grafiği	99
Şekil 7.2 Besleme malı yaş elek analizi elek üstü ve elek altı eğrileri	101
Şekil 7.3 Besleme malı normal dağılım eğrisi	102
Şekil 7.4 Besleme malı Al_2O_3 oranının % tenör ve % dağılım grafiği.....	105
Şekil 7.5 Besleme malı kuvars oranının % tenör ve % dağılım grafiği	105
Şekil 7.6 Çeneli kırıcı çıkışı yaş elek analizi kümülatif elek üstü ve elek altı eğrileri	106

Şekil 7.7 Çeneli kırıcı çıkışı normal dağılım eğrisi	107
Şekil 7.8 Deneylerde takip edilen kapalı devre öğütme sistemi	107
Şekil 7.9 Öğütme süresi tespitinde – 63 mikron tane fraksiyonu grafiği	110
Şekil 7.10 Öğütme sürelerine göre %Al ₂ O ₃ tenörü değişimi	111
Şekil 7.11 Öğütme sürelerine göre %SiO ₂ tenörü değişimi	111
Şekil 7.12 30 dk'lık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu doğrudan eleme sonucu %Al ₂ O ₃ tenör ve %Al ₂ O ₃ dağılım grafiği	114
Şekil 7.13 30 dk'lık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu mekanik dağıtma sonucu %Al ₂ O ₃ tenör ve %Al ₂ O ₃ dağılım grafiği	114
Şekil 7.14 Pülpte katı oranının mekanik dağıtmaya etkisi, karıştırma süresi 10 dk	117
Şekil 7.15 pH'a bağlı mekanik dağıtma süresi tespiti	118
Şekil 7.16 Hidrosiklon bölümlerinin birbiri ile bağlantı şekli	119
Şekil 7.17 Deneylerde kullanılan hidrosiklonun farklı bir tipi	121
Şekil 7.18 Deneylerde kullanılan hidrosiklonun şekilsel görünümü	122
Şekil 7.19 Hidrosiklonun deney düzeneğindeki yuvaya oturtuluş şekli	123
Şekil 7.20 Hidrosiklon deney düzeneğinden bir görünüm	124
Şekil 7.21 %10 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenörü	126
Şekil 7.22 %10 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenörü.....	127
Şekil 7.23 %10 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenörü	127
Şekil 7.24 %7,5 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenörü	129
Şekil 7.25 %7,5 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenörü	130
Şekil 7.26 %7,5 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenörü	130
Şekil 7.27 %5 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenörü	132

Şekil 7.28 %5 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenörü	133
Şekil 7.29 %5 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenörü	133
Şekil 7.30 %7,5 katı oranında pH=10'da hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenörü	135
Şekil 7.31 %7,5 katı oranında pH=10'da hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenörü	136
Şekil 7.32 %7,5 katı oranında pH=10'da hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenörü	136
Şekil 7.33 1 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenör değişimi	138
Şekil 7.34 1 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenör değişimi	138
Şekil 7.35 1 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenör değişimi	139
Şekil 7.36 2 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenör değişimi	139
Şekil 7.37 2 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenör değişimi	140
Şekil 7.38 2 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenör değişimi	140
Şekil 7.39 3 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenör değişimi	141
Şekil 7.40 3 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenör değişimi	141
Şekil 7.41 3 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenör değişimi	142
Şekil 7.42 4 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenör değişimi	142
Şekil 7.43 4 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenör değişimi	143

Şekil 7.44 4 bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenör değişimi	143
Şekil 7.45 4,8-5-5,2 bar basınçlara ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SO ₃ tenör değişimi	144
Şekil 7.46 4,8-5-5,2 bar basınçlara ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %Al ₂ O ₃ tenör değişimi	144
Şekil 7.47 4,8-5-5,2 bar basınçlara ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünlerindeki %SiO ₂ tenör değişimi	145
Şekil 7.48 Kaolin zenginleştirme 1.bölüm akım şeması	146
Şekil 7.49 Hidrosiklon çalışmalarında takip edilen akım şeması	147
Şekil 7.50 Çalışma sonucu önerilen tesis akım şeması	148



BÖLÜM BİR

KİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1 Kil Minerallerinin Tanımı

Kil, madensel değeri olan taşların veya cevherlerin fiziksel nedenlerle en ileri derecede parçalanmalarıyla 2 mikron ve daha küçük boyutlu taneciklerin bir alanda birikmesi sonucu oluşan sedimanter kayadır.

Kil, çok ince taneli bir kayadır. Kilin esas maddesi sulu alüminyum silikat, türüne göre Mg ve Fe gibi diğer elementleri de içerirler. İnce taneler 2-5 mikron arasında olduğundan gözle veya normal mikroskopla görülmeleri hemen hemen mümkün değildir.

Kilin tanımı ilk defa Agricola tarafından 1546 yılında yapılmıştır. Plastiklik, tane boyutu ve pişirme sonucunda sertleşme gibi kavramlarla birlikte bir çok kez revize edilmiştir. Mackenzie (1963), kil içindeki her minerali kil minerali olarak tanımlamanın yanlış olacağını vurgulamıştır. Çünkü bir çok eser minerallerin kil karakterinde olmadığını belirtmiştir. Kil mineralinin önceki tanımlarını Bailey,

(1980), kil minerallerinin fillosilikat olmasıyla denk tutmuştur. Kil mineralini fillosilikat olarak tanımlamak çamurlu kil özelliklerinin kil unsurlarının özellikleriyle karşılaştırmada problem yaratır.

Doğal nedenler ile ufalanan taş ve madenlerin büyük kısmı su veya doğal sıvılar tarafından kimyasal yolla eritildikleri veya çözüldüklerinden taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek ayrı bileşiklere dönüşmektedir. Eritici ve çözültici kimyasal etkilere karşın, sadece küçülen ama taneli varlıklarını koruyan maddeler kili oluştururlar. Bunlar, başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementlerdir. Ancak bu elementler killeri değil, birbirleriyle veya çözülmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonları ile birleşerek kil minerallerini meydana getirirler.

Daha açık bir tanım ile anlatılırsa feldspatça zengin magmatik ve volkanik kayaların, kimyasal ve mekanik değişimleri sonucu oluşan, sulu alüminyum, magnezyum, demir, kalsiyum, potasyum ve benzeri elementlerin silikatlarına kil denilmektedir. Parçalanmaya maruz kalmış ana maddelere ve birikme esnasındaki kimyasal şartlara bağlı olarak, farklı kil mineralleri meydana gelir.

Kil mineralleri farklı kuramlarda çalışan bilim adamları tarafından sınıflara ayrılırlar ve öyle incelenirler. Ama ne kadar sınıflandırılırsalar da, içerdikleri elemanlar ve dokular itibariyle birbirlerine çok benzerler. Ayrılmaları için elektron mikroskopta, X ışınlarıyla veya DTA yöntemleriyle incelenmeleri gerekmektedir.

Kil ısıtılınca çok yumuşamakta ve parçalanmadan şekil değiştirebilmektedir, yani plastik bir özellik kazanmaktadırlar. Bu yüzden, elle ve aletle istenen şekil verilebilmektedir. Kurutulduklarında veya pişirildiklerinde çok sertleşirler; suyu elektriği geçirmediği gibi, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı hale gelirler. İşte bu özellikleri sonucunda çok çeşitli sanayi alanlarında kullanılmaktadırlar. Ayrıca geçirimsiz, yumuşak ve yağlı topraktırlar.

Plastiklik özelliğine sahip mineraller fillosilikat olarak bilinir. Çünkü mineraller kristal boyutlarına göre tanımlanmaz. Ancak kil mineralleri fillosilikatlarla kısıtlanamaz. Araştırmalar göstermiştir ki fillosilikat olmayan mineral kurduğunda yada pişirildiğinde sertleşirse ve plastiklik gösterir ise, bu mineral kil mineralidir. Örneğin kil içindeki OH minerali kurutma yada pişirilmeyele sertleşmekte ve plastiklik göstermektedir. Bu nedenle bir kilin fillosilikatlardan oluşması gerekmez. Plastiklik göstermeyenler birleşik mineral, kristal fazda olmayan mineraller birleşik fazdadır. Bu kil minerali tanımı Bailey (1980) tanımından farklıdır. Bailey'e göre kil minerali fillosilikat mineralinden oluşur (Day, 1996, s.4).

Weaver (1989) kil unsurlarının mineralojisi ile tane boyutunu birleştirmenin kavramsal problem yaratacağını, çünkü mineralin özel tanımının olduğunu tane boyutuyla tanımlanamayacağını belirtmiştir.

Doğal olarak oluşan kil, sentetik malzeme içermez. Mineralin standart tanımına göre, büyük miktarlarda organik malzeme içeren bazı toprakları, turba, bataklık çamuru içermeyen inorganik malzemedir. Organik fazlar gibi birleşik fazlar bulunabilir. Plastise malzemenin kalıplandığında herhangi bir şekle gelebilme özelliğidir. Plastik özellikler kildeki ince tane miktarı ile belirtilemez. Bunun nedeni bilim adamlarının kil tane boyutu hakkında ortak bir kabullerinin olmayışıdır. Örneğin kilin tane boyutunu; çoğu jeologlar ve toprakla uğraşan bilim adamları 2 mikrondan ufak, sedimentologlar 4 mikron ve kolloid kimyacılar 1 mikronu kullanmaktadır. Sedimentologlar sadece tane boyutunu göstermek için kil terimini kullanabilmektedir.

Plastiklik aynı zamanda malzeme içindeki parçalar tarafından da etkilenmektedir. Örneğin çoğu glukonit kumlar ince taneli (kum boyutunda) glukonit kristallerinden oluşmaktadır. Malzeme plastik olabilme özelliğine rağmen standart tane boyu analizine göre ince taneler içermemektedir. Bu tür glukonit kumlar killerin bütününden oluşmaktadır. Çoğu flint (ateş) killerin %95'i kaolinitten büyük olmasına rağmen doğal konumlarında plastik değildir ve 75 mikrondan daha

büyük tane boyutuna sahiptirler. Bütünü ince taneli kaolinitten oluşmasına rağmen, kaolin kristallerinin doğasından dolayı plastiklik minimize olmuştur.

1.2 Maden Kanunu'na Göre Kilin Tanımı

Kil kütleleri, etkili kil minerallerine bağlı olarak, kaolin, şiferton, bentonit vb. gibi özel kil isimleri almaktadırlar. Kil kütlelerinde herhangi bir kil mineralinin etkili olmaması halinde, Maden Kanunu kapsamı için ölçüt olarak içerilen alüminyum oksit (Al_2O_3) miktarına bakılmaktadır. Bu oran belli bir sayının altında ise, o kil Maden Kanunu kapsamından çıkarılarak İl Özel İdarelerinin yönetimine terk edilir (Önem, 1997, s.11).

“Halen yürürlükteki 3213 sayılı Maden Kanunu’nu bir maddesi ile değiştiren 3382 sayılı Kanunla belirlenmiş kapsam sınırı % 30 Al_2O_3 olup, bu oranın altında Al_2O_3 içeren killer Kanun kapsamı dışındadır” (Önem, 1997, s.11).

1.3 Kil Minerallerinin Oluşumu

Kil yatakları, killi şist, grovak ve feldspatça zengin kayaçların alterasyon örtüsünün aşınması ve taşınması ile tatlı su havzalarında çökelmelerinden oluşmaktadır. Kaolin ve kil oluşumu tektonik ve epirojenetik hareketlerin yavaşladığı iklimin yağışlı ve sıcak olduğu devirlerde daha yaygındır. Aşınma ve taşınma hızı kaolinleşmeyi hazırlayan kimyasal olayların sona ermesine imkan vermezse, meydana gelen kil ve kaolin yataklarının kalitesi, tane inceliği, plastisite, ateşe dayanıklılık ve homojenitesi düşük olur.

Bir kaya kütlesi içinde kil mineralleri aşağıda belirtilen şekillerde oluşmuş olabilir (Yılmaz, 1987, s.1).

- Şeyl veya çamur taşları gibi killi kayaçların kimyasal değişime uğramaksızın parçalanması ile,

- Genelde feldispatların bazende mafik minerallerin mikalar veya önceden oluşmuş Al-killerinin kimyasal bozuşması ile,
- Volkanik külün karasal ortamda bozuşması ile,
- Depolamadan sonra deniz tabanında yer alan diyajenetik değişimler ile,
- Gömülme, gözenek suyu çökeltilerinin gücü veya metamorfizma başlangıcına kadar süren diyajenetik değişimler ile,
- Değişik şiddetteki metamorfizmalar ile,
- Diyajenez sonrası bozuşma ile (weathering),
- Değişik kayaçların hidrotermal alterasyonu ile.

“Kil yatakları genellikle Tersiyer yaşlıdır. Jeolojik yaş ile beraber diyajenez etkisi de arttığından killer refrakter killere, boksitlere ve şifertona dönüşerek plastisite özelliğini geniş ölçüde kaybederler. İnce seramik killer ve bağlayıcı killer genellikle Neojen, refrakter killer Eosen, boksit ve şiferton ise Karbonifer yaşlıdır” (Day, 1996, s.2).

Denizel oluşumlu kil yatakları killi şistlere dönüştüklerinden ve ateşe dayanıklılığı azaltan özellikleri içerdiklerinden ticari değerleri yoktur. Tektonizma sonucu su yüzeyine çıkarak alterasyon sonucu Neojen killerine dönüşebildiklerinde ticari önem kazanırlar. Denizel jeosenklinallerin merkezinde çökdikleri doğru değildir. Bunlar denize karıştıkları yerde su içindeki tuzları, elektrolitik etkisi ile litoral fasiyesinin bir ürünü olarak sedimantasyona uğrarlar. Fazla alkali ve CaCO_3 içerdiklerinden dolayı değersizdirler. Litoral kuşak dışında derin denizlerde çökelen killer ise genellikle silisli olup, volkanik faaliyetler sonucu oluşmuşlardır (Day, 1996, s.2).

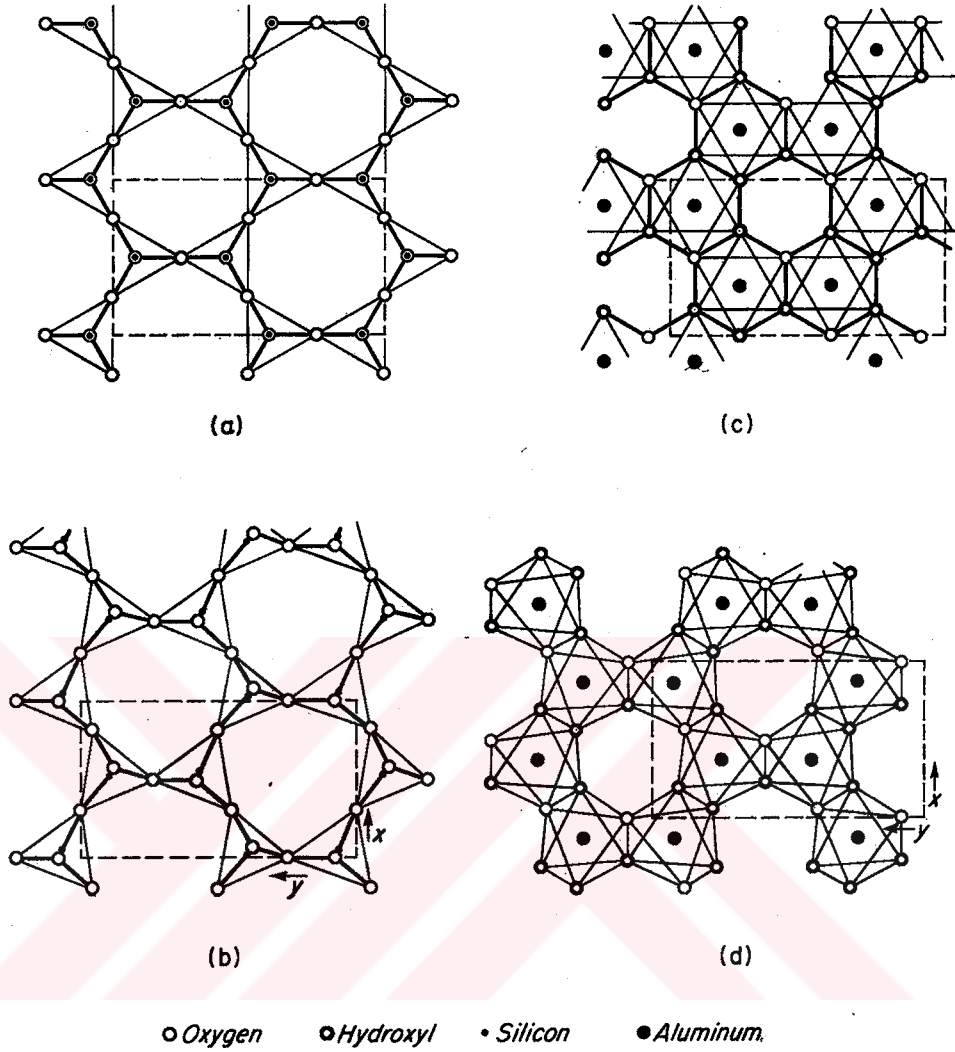
Yüksek kaliteli kil yataklarının oluşumunda humus asitli suların büyük rol oynadıkları linyit-kil ve taşkömürü-şiferton parajenezinden anlaşılmaktadır. Bu asitlerin hem feldispat artıklarını kaolinleştirmesi, hem de killerin refrakter özelliğini bozan unsurları eritmesi ve renkli oksitleri uzaklaştırması, killerin kalitesini yükseltmektedir. Ancak kaolin ve kil oluşumu sırasında açığa çıkan alkalilerin sedimantasyon ortamındaki suyu besin bakımından zenginleştirerek turba oluşumuna yol açtıklarını ve hümik asidin buradan sağlandığını unutmamak gerekir. Metalik

olan ve olmayan bütün maden yataklarının oluşumunda olduğu gibi tektonik hareketlerin kil yataklarında da büyük rolü vardır. Neojen havzaları taban ve çevre kayaları iç yapıdan hiç etkilenmeyen, mevcut eski eklem sistemlerini, tabakalaşma ve kıvrım eksenlerini çaprazlamasına kesen epirojenetik lineasyonlarla sınırlı olabilir. Fakat bu havzalarda kil oluşumu tektonik ve epirojenetik hareketlerin temel masiflerin yapısına uygun bir şekle dönmesi ve yavaşlaması sonucu başlamaktadır. Havza tabanlarında önce kalınlığı 20-30 metreye ulaşan primer alterasyon örtüsü fosil toprakların, bunun üstünde de bir transgresyon konglomerası eşdeğeri olan kumlu ve çakıllı sedimentlerin bulunması ve ekonomik değeri olan killi seviyelerin bundan sonra havzanın ancak belirli zonlarında oluşması, çökmenin temel masiflerin yapısına paralel giden ağır hareketler sırasında oluştuğunu göstermektedir.

1.4 Killerin Mineralojik ve Tabakalı Yapısı

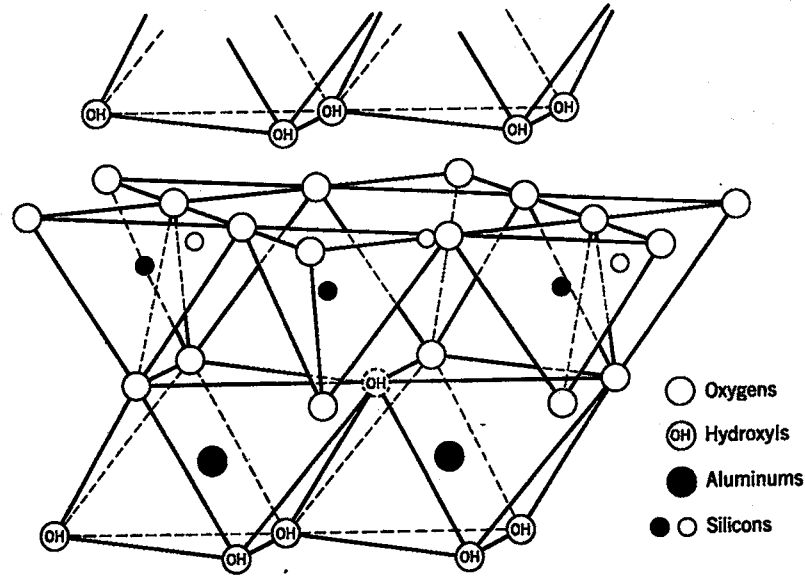
Kil mineralleri farklı iki temel yapı taşından oluşmuştur. Birinci yapı taşının geometrik şekli oktahedral (düzgün sekizyüzlü) olup, merkezde alüminyum, demir, magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller bulunmaktadır. İkinci yapı taşının kristal şekli tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) olup, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller yer almaktadır (Tolun, 1973, s.92).

Şekil 1.1’de kaolin minerallerindeki, tetrahedral ve oktahedral yapılar, Şekil 1.2’de ise ideal kaolinlerin kafes yapısı verilmektedir (Grim,1968, ss.58-61).



Şekil 1.1 Kaolin minerallerindeki tetrahedral ve oktahedral yapılar.

- İdeal tetrahedral yapı
- Dikit mineralindeki tetrahedral yapı
- İdeal oktahedral yapı
- Dikit mineralindeki oktahedral yapı



Şekil 1.2 İdeal kaolin kafes yapısı.

Düzgün sekiz yüzlü yapı taşları köşelerden birbirleri ile birleşerek “gipsit veya alümina” adı verilen düzgün sekizyüzlüler tabakası oluştururlar. Yük denkliğinin korunması için tabaka içindeki düzgün sekizyüzlü merkezlerinden yalnızca 2/3’ü alüminyum ile doludur. Alüminyum yerine merkez atomu olarak magnezyum geçtiğinden bu merkezlerin tümünü doldurur. Bu şekilde oluşmuş tabakaya “Brusit” adı verilir (Tolun, 1973, s.101).

Düzgün dörtyüzlü yapı taşları merkezdeki silisyum atomları bir düzgün altıgen verecek şekilde köşelerden birbirleri ile birleşerek “silika” adı verilen bir düzgün dörtyüzlüler tabakası oluştururlar. Tabakadaki düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde, tepeleri ise buna paralel bir başka düzlem üzerinde yer almaktadır. Düzgün dörtyüzlü yapı taşları köşelerinden bağlanarak ikili bir “silika zinciri”de oluşturabilmektedir (Acar, 1995, s.6).

1.5 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Literatürde kil minerallerinin sınıflandırılmasında bir birliktelik mevcut değildir. Birçok araştırmacı tarafından kabul edilen sınıflandırmalar mevcuttur. Killer, sulu

alüminyum silikat olup bu sınıflama içerisindeki tüm mineraller için partikül boyu 1/256 mm veya 4 mikron olarak verilmektedir.

Grim (1968)'e göre killerin sınıflandırılması aşağıda belirtilmektedir. Grim genel olarak killeri amorf yapılarına ve kristal yapılarına göre ikiye ayırmış ve her iki bölümü kendi içinde gruplandırmıştır.

Amorf yapılarına göre killeri;

Allofon Grup

Kristal yapılarına göre killeri ikiye ayırırlar;

A- İki Tabakalı Olanlar

Bu grupta olan kil mineralleri bir kat silika tetrahederleri ve bir kat alumina oktahederlerinden oluşmuştur.

1 – Eşit boyutta olanlar

Kaolin grubu (kaolinit, dikiit, nakrit)

2 – Bir yönde uzamış olanlar

Halloysit grubu

B – Üç Tabakalı Olanlar

Bu grupta olan kil mineralleri iki kat silika tetrahederleri ve ortada bir kat dioktaheder veya tiroktahederden oluşmuştur.

1 – Genişleyen kristal hücreli

a) Eşit boyutlu simektit grubu

(Montmorillonit, sauconite, vermikulit)

b) Bir yönde uzamış simektit grubu

(Nontronit, saponit, hektorit)

2 – Genişlemeyen kristal hücreli (İllit Grubu)

a) Düzenli, karışık tabakalı olanlar; klorit grubu

b) Zincir yapısında olanlar; Attapulgit, sepiolit, poligorskit

Killerin düzenli bir sınıflandırmasını yapan Degens sınıflandırması Tablo 1.1'de görülmektedir (Degens, 1968).

Tablo 1.1 Degans'a göre kil minerallerinin sınıflandırılması.

TABAKA	OKTAHEDER TABAKANIN YERLEŞİMİ	GENLEŞME	GRUP	CİNSİ	KRİSTAL KİMYASAL FORMÜLÜ
İKİ		ŞİŞMEZ	KAOLİNİT	KAOLİNİT, DICKİT, NAKRİT	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$
TABAKALI MİN (1:1)	DİOKTAHEDRİK	ŞİŞMEZ	HALLOYSİT	HALLOYSİT	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}](H_2O)$
		ŞİŞER	(SEPTE KLORİT)	METAHALLOYSİT	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$
	TRİOKTAHEDRİK	ŞİŞMEZ	7A°-KLORİT (NORMAL-KLORİT)	BERTİERİN (KAOLİN-CHAMOSİT)	$(Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al, Mg)_6(OH)_8[Al, Si]_4O_{10}]$
UÇ		ŞİŞER	MONTMORİLLONİT (SMEKTİT)	MONTMORİLLONİT	$\{Al_2xMgx(OH)_2[Si_4O_{10}]\}^{-x}Na_x.nH_2O$
TABAKALI MİN (1:1)				BEİDELLİT	$\{Al_2(OH)_2[Al, Si]_4O_{10}\}^{-x}Na_x.nH_2O$
		ŞİŞMEZ	İLLİT (HİDRO MIKA)	NONTRONİT	$\{(Fe_2xMgx)(OH)_2[Si_4O_{10}]\}^{-x}Na_x.nH_2O$
				İLLİT	$(K, H_3O)Al_2(H_2O, OH)_2[AlSi_3O_{10}]$
DÖRT	TRİOKTAHEDRİK	ŞİŞER	VERMİKULİT	VERMİKULİT	$(Mg, Fe)_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]Mg.(H_2O)_4$
TABAKALI MİN (2:2)	TRİOKTAHEDRİK	ŞİŞMEZ	14 A°KLORİT (NORMAL KLORİT)	KLORİT	$(Al, Mg, Fe)_3(OH)_2[(Al, Si)_4O_{10}Mg_3(OH)_6]$

Son yıllarda yapılan çalışmalarda kil boyutunun 2 mikrona kadar düştüğü savunulmaktadır. Daha büyük boyutları kil kavramına dahil edilmemektedir.

Kil terimi jenezi belirtmez. Terim hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozuşma ürünleri için, hem de sedimantasyon yoluyla çökelmiş taneler için geçerli bir kavram olarak sayılmakta olup, bu tür küçük parçacıkları oluşturan minerallere göre kimyasal sınıflamalar yapılmıştır. Bu bağlamda R.L.Bates tarafından yapılan diğer bir kil sınıflandırma ise Tablo 1.2’de verilmektedir. Bu iki tablo birbirini tamamlar niteliktedir.

Tablo 1.2 R.L.Bates’e göre kil minerallerinin sınıflandırılması (D.P.T., 1995)

A. Kaolinit Grubu	Bileşimi	Kökeni
1. Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-Ayrışma -Hidrotermal Ayrışma
2. Dikit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-Hidrotermal Ayrışma
3. Nakrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-Hidrotermal Ayrışma
4. Anaksit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-Hidrotermal Ayrışma
5. Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-Ayrışma
6. Endellit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-Ayrışma
B. Smektit Grubu	Bileşimi	Kökeni
1. Montmorillonit	$Mg_2Al_{10}Si_{24}(OH)_{12}(Na,Ca)$	-Hidrotermal Ayrışma
2. Nontronit	$FeSi_{22}Al_{22}O_{60}(OH)_{12}(Na_2)$	-Hidrotermal Ayrışma
3. Saponit	$Mg_{18}Si_{22}Al_2O_{60}(OH)_{12}(Na_2)$	-Hidrotermal Ayrışma
4. Beidelit	$Al_{13}Si_{19}Al_5O_{60}(OH)_{12}(Na)$	-Hidrotermal Ayrışma
5. Hektorit	$Li_2(Al,Fe,Mg_6)(Si_2Al_{12})O_5(OH)$	-Ayrışma
C. İllit Grubu	$(Al_4Fe_4Mg_6)O_{20}(OH)_4Ky(Si_8yAl_y)$	-Ayrışma(Hidromika G.)
D. Klorit Grubu	Bileşimi	Kökeni
1. Atapulgit	$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_{24}H_2O$	-Ayrışma, Kim.Çökelim
2. Sepiyolit	$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$	-Ayrışma, Kim.Çökelim
3. Allofan	$Al.SiO_2.H_2O$	-Ayrışma

Kil minerallerinin çok farklı ve karmaşık mineral yapısında olmaları, içeriklerindeki yabancı maddeler, oluşum yerleri ve özelliklerinin farklı oluşu yukarıdaki sınıflandırmaların dışında farklı sınıflandırmayı aşağıda verildiği gibi gündeme getirmiştir (Malayoğlu, 1995, ss.124-125).

- ◆ Killerin Mineralojik Özelliklerine Göre Gruplandırılması
 - ▶ Kolin Grubu
 - ▶ Smektit Grubu
 - ▶ Mika Grubu
 - ▶ İllit Grubu
 - ▶ Attapulgit Grubu
- ◆ Killerin Yapılarına Göre Gruplandırılması
 - ▶ Amorf Yapılı Killer Grubu
 - ▶ Kristal Yapılı Killer Grubu
- ◆ Killerin Kimyasal İçeriklerine Göre Gruplandırılması
 - ▶ Yüksek Alüminyum İçerikli Grup
 - ▶ Boksit İçerikli Grup
 - ▶ Silikat İçerikli Grup
 - ▶ Demir İçerikli Grup
 - ▶ Kalsit İçerikli Grup
 - ▶ Karbonat İçerikli Grup
- ◆ Killerin Fiziksel Özelliklerine Göre Gruplandırılması
 - ▶ Plastik Özelliklerine Göre Gruplandırılması
 - ▶ Tane Boyutlarına Göre Gruplandırılması
 - ▶ Refrakter Özelliklerine Göre Gruplandırılması
 - ▶ Renk Özelliklerine Göre Gruplandırılması
- ◆ Killerin Üretildikleri Yatak veya Bölgeye Göre Gruplandırılması
- ◆ Killerin Endüstride Kullanım Alanlarına Göre Gruplandırılması

1.5.1 Endüstride Kullanım Alanlarına Göre Killerin Sınıflandırılması

Killerin sınıflandırılmasından ve piyasaya sunumundan önce çok çeşitli test yöntemleri uygulanarak özellikleri tespit edilmektedir. Bu özellikleri tespit edilerek sınıflandırılan killer daha sonra kullanım alanlarına göre piyasa sunulmaktadır.

1.5.1.1 Kaolin

Genellikle feldspatların bozuşmasından oluşan kaolinler, değişen oranlarda feldspat, mika, kuvars, demir ve titan oksitlerle diğer kil minerallerini içerirler. Kullanım alanlarına göre sınıflandırılan killer bazen de silisli, demirli kaolin olarak mineralojik bileşimine, yağlı, sert, döküm, yumuşak, plastik kaolin, refrakter kaolin şeklinde fiziksel özelliklerine göre de sınıflandırılabilirler. Kaolinin kullanım alanlarının sınıflandırılması ise en çok tüketilen ve tüketildiği alanda ana girdi teşkil etmesi ile aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- Seramik alanında kullanılan kaolinler.
- Dolgu alanında kullanılan kaolinler (kağıt, plastik, tekstil, boya, cam)
- Diğer sanayi dallarında kullanılan kaolinler (çimento, ilaç, kozmetik, deri, yağ...)

Kaolin çeşitli yapı ve spesifikasyonlar da olmasının nedeni oluşum esnasındaki ana kayaçların farklılığı ve taşıma, yıkanma olaylarındaki değişkenliklerdir.

Tüketimde en çok kullanım alanı dolgu ve kağıt sanayiinde olmaktadır. Bunu plastik ve seramik sanayii izlemektedir.

1.5.1.2 Bağlama Kili

Kaolin grubu killerin alt grubu olan bu killer oluşum evresindeki farklılıktan ortaya çıkmıştır. Bağlama killeri kaolinlerden daha ince tane yapısına sahiptirler ve daha fazla empürite içermektedir. Özellikle karbonat içerikleri fazladır. Bu tür

killerin içindeki empüritelerin çokluğu ve çeşitliliği özellikle ısı ile renk değişimi özelliğini kazandırmaktadır ve kullanım alanlarını bu empüriteler belirlemektedir. Su absorbe özellikleri ve plastik özellikleri daha fazladır. Bu tür killerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaları ise;

- Seramik sanayiinde kullanılanlar
- Diğer sanayii dallarında kullanılanlar
(yapay abrasivler, emaye, asbest üretimi)

1.5.1.3 Halloysit Türü Kil Grubu

Halloysit, kaolinlerin oluşumunda daha fazla hidrasyona uğramış olan türdür. Bu kil minerallerini kaolinden ayırt etmek oldukça güçtür. Bu mineralleri tanımak için ek olarak fiziksel ve kimyasal testler uygulamak gerekir. Halloysitlerin kullanım alanları ise aşağıdaki alanlarda olmaktadır.

- Seramik ve porselen sanayii
- Döküm sanayii
- Petrol ve yağ endüstrisinde katalizör

1.5.1.4 Şamot Killeri (Ateş Kili)

Bu tür killer genellikle taşkömürü yataklarında, taşkömürü tabakalarının üstünde bulunur. Bu nedenle çoğu kömür madeninde kazı esnasında veya dekapaj yapılırken kazanılırlar. Bu killer genellikle saf ve temiz olarak yani içindeki safsızlıkları çok az bulunur. Bu killer kendi aralarında aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar;

- Plastik
- Semiflint
- Flint
- Nodular Flint

Bu grupların kullanım alanlarına göre sınıflandırılması ise;

- Seramik alanında (fayans, tuğla, kanalizasyon borusu, çanak çömlek,...)
- Diğer kullanım alanları (refrakter sanayii, çimento, sondaj, kimya, dolgu,...)

Bu tür kilin kullanımında ana parametre plastiklik derecesi ve sertliği olmaktadır. Özellikle refrakter alanında kullanımı yüksektir. Az plastiklikleri ve yüksek alümina içeriği ile diğer killerden ayrılırlar ve özellikle fiziksel özellikleri dikkate alınır.

1.5.1.5 Bentonitler

Bütün bentonitler Simektit veya İllit grubu kil minerallerindendir. Simektit mineralleri üç tabakalı bir yapı gösterirler ve bu onların karakteristik özelliğidir. Tabakalar arasında su molekülleri ve bileşebilen iyonlar yer alır. Mevcut bu tabakalar arasında su ve organik moleküller girerek yapının genişlemesine neden olurlar. Bu özellik killerin şişmesi olarak tanımlanırlar. Tabakalar arasındaki değişebilen iyonlar farklı empürütelerin varlığı kilin değişik karakteristik özelliklerini belirler.

1.5.1.6 Yıkama Kili

Montmorillonit grubu killerdendir. Volkanik kökenli oluşumlardandır. Bentonit özelliklerini taşırlar. Çoğu kez bentonit alt grubu olarak tanımlanırlar. Yağ absorbe özellikleri çok yüksektir. Bu nedenle;

- Absorbans ve yağ rafinasyonunda
- İlaç, sondaj ve dolgu sanayiinde kullanılırlar.

1.5.1.7 Diğer Killer

Adi killer yüzeyde bulunurlar ve tuğla imali ile çimento imalinde kullanılırlar. Şistler ise genellikle yakın jeolojik evrelerde oluşmuşlardır. Bunların en çok kullanıldığı alanlar ise tuğla imalatı ve çimento sanayidir.

Bütün bu grupların yanısıra önemli olan bir konuda killerin özelliklerine göre birlikte kullanıldıkları hammaddeler ile uygun kompozisyon sağlamalarıdır. Bu neden ile kağıt üstündeki analiz değerlerinden çok kullanıcı şirketlerin reçetelerine uygunluğu önemlidir.



BÖLÜM İKİ

KAOLİN

2.1 Kaolin Hakkında Genel Bilgiler

Kaolin ismi Çince'deki Jauchon Fu yakınlarındaki “Kauling” tepesinden gelmektedir. Çinliler porselen üretmek için bu tepeden kil üretmişlerdir. Bu nedenle kaoline “China Clay”de denmektedir. Porselen üretiminin eskiden beri kullanılan en önemli hammaddesidir. Son yıllarda kaolin kullanım alanları çeşitlenmiş ve kağıt üretiminde kullanılan kaolin miktarı seramik endüstrisinde kullanılanın üç katına çıkmıştır. Porselen ve kağıt üretiminin dışında kaolin; boya ve plastik dolgu maddesi, refrakter malzeme, çimento, ilaç ve kozmetik sanayiinde de kullanım alanı bulmuştur. En önemli kullanım yeri halen kağıt üretimi olan kaolinin yakın gelecekte gelişen teknolojiye bağlı olarak kullanımı hızla artacaktır.

2.2 Kaolinin Tanımı

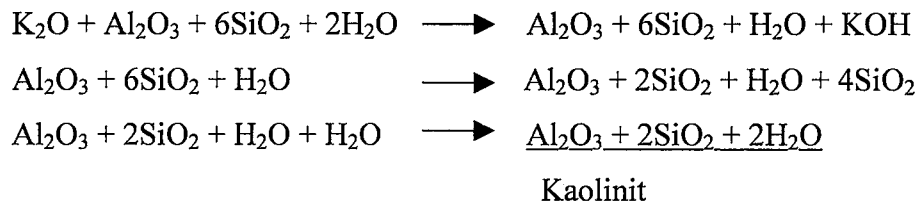
Kaolin granit, feldspat ve diğer magmatik/volkanik kayaçların bozunmaları sonucu oluşan ve ana minerali kaolinit olan sulu alüminyum silikatlardır. Kaolin grubu killerin ana bileşeni alüminyum hidrosilikat olup en önemli mineralleri

dioktahedral sistemli kaolinit $[(Al_4Si_4O_{10}(OH)_8)]$ ve halloysit $[Al_4Si_4O_6(OH)_{12}]$ olarak ticari mineraller sınıfında gösterilir.

Fiziki olarak toprağımsı yapıda; beyazımsı-yeşilimsi veya sarımsı renktedir. Erime derecesi $1760\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Saf oldukları zaman beyaz renkli olup mat görünüştedirler.

Literatürde çoğunlukla, kaolin ve kil aynı anlamı verecek şekilde kullanılmaktadır. Kaolin, beyaz, plastik, yumuşak kil türü olup 2 mikron tane boyutu ile temsil edilmektedir. Kaolinitin özgül ağırlığı $2.6 - 2.63\text{ gr/cm}^3$ ve sertliği 2-2,5 arasındadır. $150 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de su kaybederler.

Kaolinin ana minerali olan ortaklas $\%64.5\text{ SiO}_2$, $\%18.5\text{ Al}_2\text{O}_3$ ve $\%17\text{ K}_2\text{O}$ içerir. Yeraltı ve yerüstü sularının veya asit bünyeli termal eriyiklerin (hidrotermal suların etkisi ile hidrolize olması sonucu bünyesindeki alkali yada toprak alkali iyonlarının çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması) etkisi ile feldspatlar içerdikleri potasyumun tamamını ve silisyumun bir kısmını kaybedip, bunların yerine bir miktar H_2O alarak bileşimi $\%39.5\text{ Al}_2\text{O}_3$, $\%46.5\text{ SiO}_2$ ve $\%14\text{ H}_2\text{O}$ olan kaolin mineraline dönüşür. Bu olaya "kaolinleşme" denir. Kaolin bu değerler ile bir alüminyum hidrosilikat minerali olup değişen oranlarda feldspat artığı, mika, kuvars, potasyum, demir ve titan oksitlerle diğer kil minerallerini içerirler.



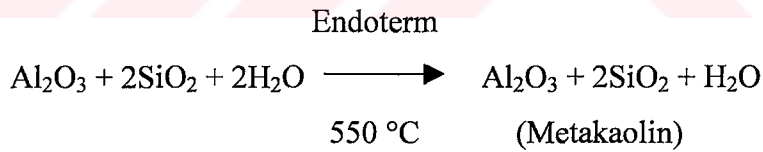
Kaolinin oluşması için ortamın $\text{pH}=4-6$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı $1/2$, montmorillonitin oluşması için, ortamın $\text{pH}=8-9$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı $1/3 - 4$ olmalıdır. Eğer silis asidi peptizasyon nedeniyle erir ve uzaklaşır ise ortamda alüminyum hidroksit bakımından zenginleşme başlar ve sonuçta boksit mineralleri oluşur. Bu şekilde iyonize eriyiklerden kimyasal olarak kristalleşen kaolin grubu minerallerin çökmesi ile kil yatakları, montmorillonit grubu minerallerin taşınıp çökmesi sonucu bentonit

yatakları, alüminyum hidroksit bakımından zenginleşmiş minerallerin yataklanması ile de boksit ve lateritler oluşur (Seyhan, 1972).

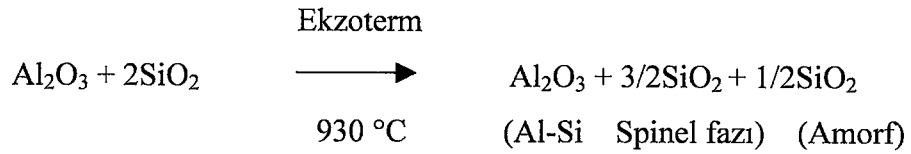
Kaolin grubu minerallerin tanınmasında X ışını difraksiyonu yanında diferansiyel termal analiz (D.T.A.) yöntemi başarılı sonuçlar vermektedir. D.T.A. eğrileri genellikle ekzotermik ve endotermik pikler vermektedir. Ekzotermik reaksiyonlar; organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluşumu, amorf maddelerin kristalleşmesi ile oluşur ve bu reaksiyonlar sonucu sıcaklık açığa çıkar. Endotermik reaksiyonlar; su kayıpları (absorbe edilmiş suyun ve mineral iskeletindeki suların kayıpları), kristal yapının bozulması, karbondioksit veya sülfür trioksit kayıpları sonucu oluşur (Acar, 1995, s.9).

Kaolin; 100 – 150 °C’de ilk endotermik pikini verir. Bu pik fazla belirgin değildir. Ancak halloysit aynı sıcaklıklarda çok belirgin bir endoterm pik verir.

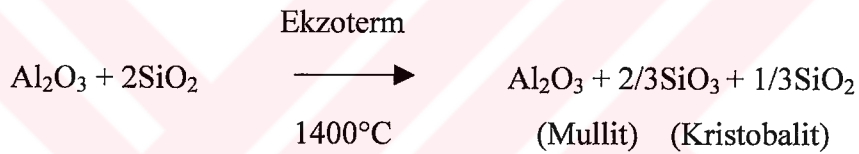
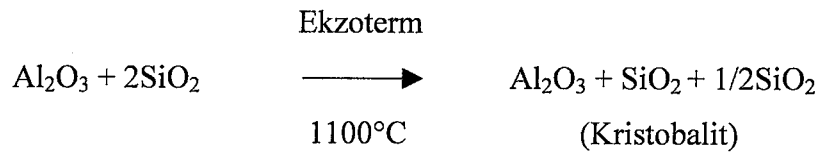
İkinci endoterm pik 550 – 700 °C arasında kuvvetli bir şekilde olup bu reaksiyon ise, kristal suyun verilmesi ile bozulan kristal yapının belirtisidir. Burada oluşan yeni yapıya “metakaolin” adı verilir.



Genellikle 930 – 1200 °C arasında – alümina ve mullitin ($3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$) yeniden kristalleşmesi sonucu kuvvetli bir ekzoterm pik görülür. 1000 °C’de oluşan mullit kristali, kaolinitin tabaka yapısından, iğnemsî forma dönüşmesi halidir. Bu hali çok sert kimyasal tesirlere dayanıklı, mekanik mukavemeti yüksek ve elektriği iletmeyen halidir. Mullit oluşumundan açığa çıkan SiO_2 ’nin bir kısmı başka minerallere (vollastonit) dönüşür. Bir kısımda aynı bünyede silis olarak kalır.



Mullit oluşumu, sıcaklığın artması ile artmaktadır. Silikanın alümina ile tepkimesinden doğan bu faz 1400 °C'ye kadar devam etmektedir. 1200 °C'nin altında oluşan birincil mullit fazı küçük kristallerdir. 1200 – 1400 °C'lerde ise büyük kristalli ikincil mullit fazına dönüşür.



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

“1200 – 1250 °C'lerde amorf SiO₂, safsızlıklarla birleşerek cam oluşturmaktadır. Sıcaklık 1400 °C'ye ulaştığında ise mullit yerini sillimanite (Al₂O₃ + 2SiO₂) bırakmaktadır” (Mackenzie,1972).

Kaolin yatakları içinde mika, kuvars/kristobalit, feldspat, alunit, smektit ve değişik yapıda demir ve titan minerallerine rastlanmaktadır.

Eğer bozuşma sonunda oluşan kaolin başka bir yere taşınırsa sekonder (ikincil), bozuşma olduğu yerde kalırsa primer (birincil) kaolin yataklarının oluşmasını sağlar. Bozuşma ve taşınma yoluyla doğal bir zenginleştirme aşaması geçiren sekonder

kaolin yatakları yaklaşık %35 Al_2O_3 tenörüne yükselirken, primer kaolin yatakları ise %11 – 25 Al_2O_3 tenöründe bulunurlar.

Tablo 1.1’de yapılan sınıflandırma tekrar incelenirse kaolinit; bir kil minerali olup, iki tabakalı eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir mineralojik sınıflandırmadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam şartı nedeniyle kaolinleşme, orjinal ana kayacın alterasyonu (bozunma) ile yerinde gerçekleşen bir cevherleşmedir.

Diğer bir şekilde açıklanırsa; kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orjinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. İster kil yatağında ister kaolin yatağında ana mineralin kaolinit olması, onun kaolin olarak sınıflandırılması için yeterli bir unsurdur. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolinden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil gibi isimlerle orjinal kaynaktan ayrılmaktadır.

Depolanma farkından dolayı, kaolinleşme ile orjinal mineralleri kaolinitten oluşan kil yatağı arasında, bazı küçük farklılıklar olmaktadır. Bunlar;

- Kaolindeki mineraller primer olduğu için içindeki yabancı maddelerin kil yatağından daha az olması nedeniyle görüntüşleri ve pişme renkleri daha beyazdır.
- Primer kaolin yatağı içindeki kaolinit kristalleri kil yatağına göre daha büyük olup, bu farktan dolayı kaolinitik killer daha plastik ve kuru, mukavemetleri daha yüksektir.
- Kaolin cevherleşmesi içindeki kristaller öz şekillidir. Killerde ise köşelerden kırılmalar olmuş ve boyları daha küçülmüştür.

Seramik teknolojisinde safsızlıkları oluşturan Fe_2O_3 (demir), SO_3 (kükürt) gibi bileşimler kaolinlerin en önemli özelliği olup, bunların renk vermesi (Fe_2O_3 , SO_3),

seramikte fırın sıcaklıklarında başka kimyasallarla reaksiyona girerek seramiğin bünyesini bozması özelliklerinden dolayı istenmemektedir.

2.3 Kaolin Yataklarının Sınıflandırılması

Kaolin yataklarının sınıflandırılması ve jenezi iki grupta toplanır.

- Primer kaolin
- Sekonder kaolin

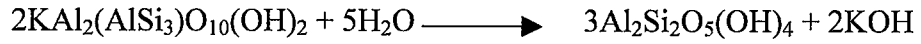
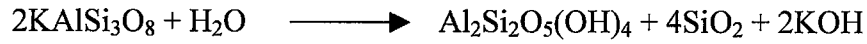
Primer (birincil) kaolinler, feldspat ve diğer alüminyum silikatlar gibi minerallerin alterasyonu ile yerinde oluşmuştur. Sekonder (ikincil) kaolinler tatlı su ortamlarında (gölsel, asidik) sedimanlar gibi uzanırlar.

2.3.1 Primer Kaolin Yatakları

Primer kaolin yatakları 3 grup altında toplanırlar. Bunlar;

- weathering (çözünme)
- hidrotermal
- solfatara

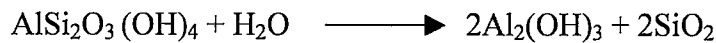
weathering aynı anda her zaman mevcut olan bir tabiat olayıdır. Fakat sıcak ve nemli tropikal iklim koşullarında daha çok gözlemlenir. Günümüzde çok yoğun yağış alan ekvator bölgesinde bulunan granitler ve metamorfik kayalardaki feldspatların ve diğer alüminyum silikatların bozunması hızlanabilir ve hatta diğer kil ve şeylerde hızlı bir alterasyon geçirerek bir kaolinit ve kuvars karışımına dönüşebilir. Proseslere bakıldığında alkalilerin uzaklaştırılması ile anhidrit alüminyum silikatların hidrasyonu sağlanır.



Alterasyon derinliği birkaç metreden ender rastlanılan durumlarda birkaç yüz metreye kadar değişim gösterebilir. Mika ve biotit gibi demir içeren mineraller alterasyon esnasında demirlerini kaybeder ve bu demir içeriği normalde altere olmuş materyale kahverengi, sarı, pembe ya da kırmızı renk verir. Bu materyal tuğla, karo ve drenaj boruları imalinde kullanılır.

Granitler kaolin oluşumu için birinci derecede önemli kayaç değildir. Bunun nedeni bünyesindeki mika ve biotit gibi demir içeriği yüksek minerallerin ortamdan yeterince uzaklaştırılamamasıdır. Bu tip mineraller kaolinleşme esnasında renk verici özelliğe sahiptir.

Güney Batı İngiltere’de yer alan St.Austell granitlerindeki kaolin yatakları, granit oluşumları içinde yer alan kaolin yataklarına en iyi örnektir. Bu Variscan graniti muskovit ve lityumca zengin iki mika mineralizasyonundan sonra greyzenleşme, turmalinleşme ve Sn/W/Cu mineralleşme eğilimini de göstermektedir. Burada kilin alterasyonunu gösteren, ilk aşamada tuzlu suların neden olduğu granit, illit ve smektitlerin yumuşaması da izlenir. Ilık tatlı suların sirkülasyonu ile genleşme periyodundan sonra granitler alterasyon yolu ile yumuşayarak kaolinitin kil mineralleri içinde egemen hale gelmesine neden olur. Alterasyonun tüm bu etkileri çözünme ile granit içindeki feldspatların benzer şekilde kaolinite dönüşmesi gibidir. İlk evrede batolitlerin kendi içlerindeki sokulum yapıları ve kil alterasyonunun ikinci evresinde granitlerde mevcut olan uranyum ve toryum minerallerindeki önemli artışların açığa çıkardığı radiojenik sıcaklık başlıca ısı kaynağı olarak adlandırılabilir. Silikatın uzaklaştırılmasından sonra boksit grubu minerallerinden biri (jibsit) elde edilir.



Bu koşullarda boksit tabakası kaolinin egemen olduğu bir pallid zon altında kalmaktadır. Ticari anlamda işletilen tüm boksitlerin pek çoğunun kaolinitik killer altında olduğu söylenebilir. Fakat pek çoğunun demir oksitler ve diğer renk verici minerallerce zengin oluşu kaliteyi olumsuz yönde etkiler.

Geçmiş jeolojik zamanlarda, özellikle eosen ve oligosende (55 – 35 milyon yıl önce) yeryüzünün nispeten daha sıcak olduğu iklim koşullarında kırmızı killerde 50 °C'nin üstünde weathering (çözünme) görülür. Bazen burada görülen çok yaşlı çözünme profilleri daha sonraki sediment tabakaları altında korunurlar ve ticari anlamda kaolin kaynağı gibi kullanılabilirler. Nispeten daha yaşlı çözünme profilleri, erken mezozoik dönemde (100 milyon yıl önce) Rusya-Crimean bölgesinde işletilen kaolin yataklarını oluşturmuştur. Çok yaşlı çözünme profilleri içinde yer alan bir boksit, silikat izleri içeren sular tarafından çevrelendiğinde yeniden silikatlanabilir. Bu da yeni bir tip kaolin oluşumuna yol açar. Bu proses Georgia ve Güney Karolina'da işletilen bazı kaolin yataklarında gözlenmiştir.

Hidrotermal alterasyon basit olarak sıcak su çevriminden kayaların alterasyonu anlamına gelir. Granitlerde olduğu gibi geniş bir sokulum kütesinin soğumasından sıcaklık yükselebilir. Sıcaklık suların derinlerdeki dolaşımı ile de yükselebilir. Bazı durumlarda da radyojenik elementlerin (yüksek sıcaklık üreten) miktarlarındaki önemli artışlar sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Muhtemelen son faktör yüksek geçirgenlik Mezozoik ve Tersiyer zamanlarında sürekli yeryüzü hareketleri ile granitlerde oluşan kırık zonlarında mevcuttur. şüphesiz Güneybatı İngiltere'de levha sınırlarındaki durumun bir dereceye kadar yansıması olarak adlandırılabilir. Alterasyonun bir bölümü için tersiyerin ilk dönemlerinde kısmen de olsa ikinci bir weathering (çözünme) olabilir.

Brittany (Fransa) ve Galiçya (K.Batı İspanya) pek çok küçük çaplı kaolinleşmiş granit yatakları mevcuttur. Fakat bunlar yüksek sıcaklık prosesli granitler olarak tanımlanamaz ve burada ki formasyonlarda weathering daha etkindir.

Hidrotermal yataklarda metalik demir sülfat mineralizasyonu sıklıkla alunit oluşumlarına neden olur.

Solfatara alterasyonu asit volkanizmasının gittikçe azalmasının tipik bir örneğidir. Bu koşullar altında asit volkaniklerden oluşan bir yığın sülfür içeriği yüksek sıcaklıktaki sular ya da buharların kayalara doğru bir rota izleyerek, yüzeyde buhar jetleri yada sıcak patlamaları gibi yüklerini boşaltarak altere olabilirler. Akdeniz'deki yataklar Roma'da bir bölge ve Milos adasındaki oluşumlar bu çeşit alterasyonun bir örneğidir. Sülfür içeriğinden dolayı doğal yapısı içinde geniş alunit formasyonları sıklıkla görülür. Volkanik kayalardaki silikatların kristal boyutu kaolinit taneciklerine bir boyut kıyaslama imkanı verir. Fakat tane boyutu sınıflandırması ile silikatların uzaklaştırılması imkansız hale gelir. Bu nedenle silikatça zengin kaolinler aşındırıcı özellik gösterirler. Solfatar kaolinlerin başlıca kullanım alanı yüksek silikat ve sülfat içeriğinin problemlere yol açmadığı beyaz çimento sanayidir.

2.3.2 Sekonder Kaolin Yatakları

Sedimanter kayalar içinde bulunan kaolinin çok çeşitli tipleri mevcuttur. Bunları başlıca üç grupta toplayabiliriz.

- Sedimanter kaolinler
- Kaolinitik kumlar
- Bağlama killeri, refrakter killer, şiferton

Sekonder kaolin jenezlerinde Diyajenez önemli bir rol oynar ve yer altı suları ile çevrelenmiş kaolinitik bir kum içinde feldspatların yerinde alterasyonu ile oluşan kaolinitik kumlar gibi bazıları sekonder kaolin olarak tanımlanabilirler. Bundan başka özellikle tropiklerde weathering ile oluşan düşük kaliteli kilin kullanılabilir niteliğe sahip kaolin yataklarına dönüşümünde önemli etkileri görülür. Bu nedenle pek çok durumda kaolin yatakları hem primer hem sekonder kaolin olabilir.

Bir kaolin ürünü uygun iyileştirme prosesinden geçirildikten sonra yeterli beyazlık derecesine ulaşılır. Kağıt endüstrisinde kullanılan kaolinler için ham beyazlık oldukça önemlidir. Bu tip kaolinler için klasik örnekler Georgia ve Güney Karolina'daki sedimanter kaolin yataklarıdır. Üst kreatese ve alt tersiyer sedimentler tamamıyla alçalma – kabarma zonunda yataklanmıştır. Sedimanter malzemenin gölsel ortamda ikinci kez çökmesidir. Killerin pek çoğundaki yüksek titanyum içeriği nispeten başlangıçta yüksek olan demir içeriği ile altlara uzanmaktadır ve bu demir içeriği çözünme ve damıtma işlemleri ile büyük oranda azaltılır. İyi gelişen bazı boksitlerin yerinde, yeniden silikatlaşarak boksitik killere ve kaolinlere dönüşme hali de dikkate alınmalıdır. Üst kreatese kaolinleri daha beyaz ve iri taneli olmasına karşın, tersiyer zamanlı kaolinler daha ince taneli ve renkleri de grimsidir. Farklı tonlarda gelişerek serinin sonunda bağlama killerine doğru uzanırlar.

Georgia ve Güney Karolina'da mevcut bazı kaolin yatakları kumlu zonda lensler halinde oluşum gösterirler. Dünyanın farklı yerlerinde benzer sedimanter kaolin yatakları üst tersiyer zamanlı killerin uzantılarıdır. Amozonlardaki kaolin yatakları da bu grup içinde yer alırlar.

Dünya kaolinlerinin büyük bir bölümü kaolin içeriği %20'den az olan kumlardan elde edilmektedir. Çoğunlukla kaba taneli kaolinitik kumlar inşaat yada endüstriyel amaçlı kullanımlarda tüketilirler.

Bazı kaolinitik kumlar içindeki feldspatların büyük çoğunluğu süzölmüş yeraltı sularının etkisi ile yerinde alterasyona uğrar. Diğerleri bir kaolin ve kum karışımı gibi alt seviyelerde uzanmıştır.

Kaolinitik kum oluşumlarına örnek olarak Batı Almanya'daki Triassic yaşlı yataklar ve İspanya'da Cuenca ve Guadalajara bölgelerinde Kretase yaşlı oluşumları mevcuttur. Tersiyer ve Karbonifer yaşlı diğer oluşumlar Polanya ve Çekoslavakya'da bulunmaktadır.

“Dünya genelinde en önemli rezervuar kayaçları kaba taneli kaolinitik kumlardan oluşmaktadır. Özellikle Kuzey Denizi’nde yaygın olarak bulunmaktadır. Kumlar içerisindeki kil minerallerinin diyajenezi petrol yataklarının karakteristik özelliklerini belirlemede çok önemli rol oynar” (Johnson ve Stewart, 1985).

Sedimanter kaolinlerdeki adım adım ilerleyen gelişmelerin pek çok sahada bağlama kiline doğru bir değişim gösterdiği yukarıda belirtilmiştir. Gerçek bağlama kili pişirildiğinde (1180 – 1280 °C) iyi parlaklık verir. Aynı zamanda iyi derecede kuru dayanıma ve plastiziteye sahip olan bağlama kilinin bu nitelikleri b eksenli düzensiz son derece ince taneli kaolinit ile belirli bazı organik bileşimleri ve illitik mikadan oluşan terkipten ileri gelmektedir. Bağlama kilinin başlıca kullanım alanı seramik endüstrisidir. Bağlama kilinin nehir deltalarında, tatlı su gölssel ortamlarının altında toplandıkları hemen hiç değişmediği gibi, linyitler ile bir arada çağrıştırıldıkları da bir gerçektir. Çoğunlukla Eosen yada Oligoson yaşlı sahalar Avrupa’da görülmemiş rastlantılar olmakla birlikte Kuzey Amerika’da iklim koşullarının etkisiyle geliştikleri bir gerçektir.

Bağlama killeri linyitlerle birlikte oluştuklarında refrakter kil olarak değerlendirilirler. Refrakter killer genellikle yüksek ranklı kömürlerde formasyonun daha büyük litifikasyonunun yansıması olarak oluşmuşlardır. Batı Avrupa’da karbonifer yaşlı kömür oluşumlarının beraberinde ve Amerika’nın doğusunda gözlenir.

Şifertonlar kaolin bileşiminde konkoidal yapıya daha refrakter malzemelerdir. Refrakter koşullarında pişirildiği zaman şifertonlar daha yoğun bir randıman veren çok güçlü bir yapıya sahiptir. Şifertonlar için en iyi örnek Amerika’da Missouiri ve Kentucky bölgelerindeki uzanımlardır.

2.4 Kaolin Kalitesini Belirleyen Unsurlar

Ana kayacı oluşturan tüfler veya granitler içinde kaolinleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO_2 , K^+ , Na^+ , Fe_2O_3 , S,

CaO, MgO kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta yada suların tesiri sonucu çeşitli bileşenlere dönüşmektedir.

SiO₂, silika, orijinal kayaç bünyesinde belirli kısmı Al₂O₃ ile birleşerek kaolini meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır.

Kaolinleşmeyi sağlayan suların dışarıya atılması sırasında silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde demirli-silisli şapka şeklinde, kabuk halinde kalmaktadır. Dışarıya atılamayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolinleşme içinde opal (silis) bantları şeklinde kalmaktadır.

Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan biri olan silislerin bünyeden yoğun olarak atılması halinde kaliteli kaolin cevheri meydana gelmektedir. İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolinler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden süzülebilir kaolin niteliği kazanmaktadır.

Fe₂O₃: Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolin içinde olmaması istenilen en önemli kriterlerden birisidir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolinleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır.

Alkaliler ve Al₂O₃: K₂O + Na₂O, kaolin oluşumunda belirtilen feldspatların bozunması sonucu kaolinleşme olmaktadır. Feldspat K₂O + Al₂O₃ + 6SiO₂ (Potasyum). Na₂O + Al₂O₃ + 6SiO₂ (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdan o kadar fazla K₂O ve/veya Na₂O atılmaktadır. Bunların atılması (ortamdan uzaklaştırılması) ne kadar fazla olursa, kaolinleşmeyi belirleyen Al₂O₃ oranı da o kadar artacaktır.

Kaolin içindeki Al₂O₃ haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al₂O₃ oranının idealden (%39,50'den) az olması demektir. Bu da kalitesinin daha düşük olması demektir.

İdeal kaolin bileşimi: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ olup kaolinitte;

SiO_2 (Silika)	%46,54
Al_2O_3 (Alüminyum Oksit)	%39,50
H_2O (Su)	%13,96
Toplam	%100.00 oranlarında bulunur.

SO_3 (Kükürt) ve Alunit: Kaolinleşmeyi sağlayan kimyasal işlem sırasında ortamda elementel S varsa; H_2SO_4 (Sülfürik asit) oluşacaktır. Kaolinleşme işleminin olabilmesi için ortamdan uzaklaştırılabilecek madde, alkalilerden K_2O olup, bunun çözünmesi sırasında bazen tamamı uzaklaştırılamamakta ve ortamda bir miktar K kalmaktadır (DPT, 1995). “Potasyumun varlığı ise ortamda bir miktar alunitin (K_2O) varlığı demektir ki ısınma işleminde ateş kaybının artmasına yol açtığı için hiç istenmemektedir” (Önem, 1997, s.15).

K, ortamda çözünür halde bulunan;



şeklinde çözünür Al^{+3} suda çözünen $\text{Si}(\text{OH})_4$ ile birleşerek kaolinit oluşturur. Ortama K geldiği zaman K suda mevcut $\text{Al}_2(\text{SO}_2)_3$ ile birleşerek alunit $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ oluşacaktır. Bu nedenle kaolinin bileşiminde alunit varsa içeriğindeki SO_3 ’den dolayı ateş kaybı yüksek çıkmaktadır.

FeS_2 (Pirit): Kaolinleşme işlemi sırasında Fe açığa çıkması ve ortamdaki S ile birleşmesi sonucu bazen demir sülfür bileşiği olan piritler, saçılmış halde kaolinleşme içinde (daha ziyade taban ve yan kısımlarda) gözükmemektedir.

“Ortamda K atılımı olması halinde SO_4 ’ün belirli kısmı kalacağı için kaolinlerde alunit olması (maksimum %0,5’e kadar SO_2) normal sayılmakta olup, SO_4 ’ün tamamının ortamdan atılmadığını göstermektedir” (DPT, 1995). Bunların yanı sıra tane boyutu, su geçirgenliği ve su kaybetme hızı, tane boyutu küçüldükçe

kırılgenliğinin artması, şekil alabilme yatkınlığı, ısıya dayanımı gibi özelliklerde kaliteyi etkilemektedir.

2.5 Kaolinin Kullanım Alanlarındaki Özellikleri ve Ürün Standartları

Kaolinin; kağıt, porselen, sıhhi tesisat gibi kullanım alanlarında beyazlık, serbest silis, aşındırıcılık gibi bazı fiziksel parametreleri, kimyasal bileşimleri kadar önemli olmaktadır. Kaolinin kağıt sanayiinde kullanımında özellikle; %90-100 saf kaolinit minerali aranır ve kuvars minerali içermemesi istenmektedir. Ayrıca parlaklık en az %85, tane boyutu %80'i 2 mikronun altında ve Brokfield viskozitesi <7000 cps olmalıdır. Bu nedenle tüketici kuruluşlar aldıkları kaolinlerin kimyasal analiz standartlarından çok, bu tür fiziksel özelliklerine bakmaktadır.

Fabrikalar üretim reçetelerine göre değişik Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , TiO_2 'li hammadde kullanmaktadır. Bu kriterlere ve reçetelere göre, kullanım oranları da farklıdır.

Kaolinler kristalleşme derecesine, parlaklığına, beyazlığına, örtücülüğüne, film dayanımına, viskozitesine ve tane şekline göre (bu özellik düzgünlüğü, optik özellikleri kontrol eder) sanayide çeşitli alanlarda değerlendirilir. Kaolinin bazı sektörlerde dikkate alınması gereken kriterleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1 Kaolininin ürün standartları (DPT, 1995)

%	Fayans	Elektro Porselen	Porselen	Firit Kaolini	Kağıt		Çimento	
					Dolgu	Kaplama	1	2
SiO ₂	55-80	55-60	58-65	58-78	44-46	50-60	78-80	57-60
Al ₂ O ₃	13-25	28-30	24-32	15-28	30-35	30-35	13-18	26-28
Fe ₂ O ₃	Max 1.0	max 0.6	max 0.6	max 0.3	max 0.4	Max 0.4	max 0.4	max 0.4
TiO ₂	Max 0.5	max 0.5	max 0.5	-	max 0.4	Max 0.4	max 0.5	max 0.5
CaO	Max 1.0	-	-	-	-	-	max 1	max 1
MgO	Max 1.0	-	-	-	-	-	max 1	max 1
Na ₂ O	Max 1.0	max 0.10	max 0.2	-	-	max 1.0	max 1	max 1
K ₂ O	Max 1.0	max 0.10	max 0.2	-	max 2.0	max 1.0	max 1	max 1
SO ₃	Max 0.5	max 0.30	max 0.1	max 0.2	1-5.0	1-5.0	max 1	max 1
A.Z.	5-10	7-9	8-12	5-12	10-14	10-14	5-7	9-11
Beyazlık	-	min % 85	Min %89	-	Min %80	min %85	-	-
Tane Boyu						min %80		
2mikrondan	-	-	-	-	%30-35	10mikron	-	-
5mikrondan	-	-	-	-	%35-45	% 0.3	-	-
Serbest silis	-	-	-	-	max % 8	max %0.4	A.Z.	A.Z.
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	max 90 ppm	max 80 ppm
Aşındırma	-	-	-	-	max 30mg	max 5mg	-	-
Cins	Ham kaolin	Ham ve tesis	Ham ve tesis	Ham ve tesis	Tesis	tesis	ham	ham

Türkiye’de kullanılan kaolinlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli ürün standartlar reçeteler halinde kullanıcılar tarafından hazırlanmıştır. Bu standartlar hemen hemen dünyada kullanıcıları standartlarına benzemektedir. Kaolinin kullanım alanları, işlevleri ve bazı temel özellikleri Tablo 2.2’da verilmiştir.

Tablo 2.2 Kaolinlerin kullanım alanlarına göre bazı özellikleri.

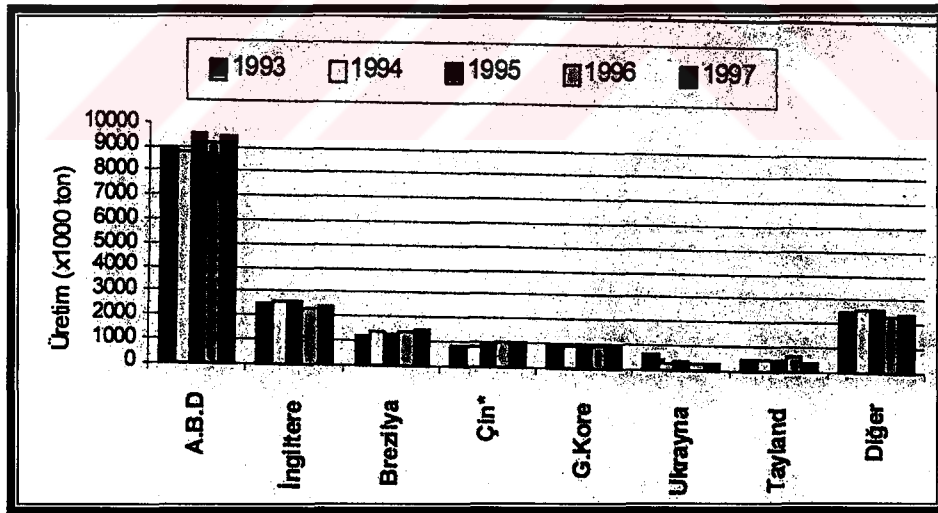
Kullanım Alanı	Başlıca Özellikleri
Kağıt Sanayii	%90-100 saf kaolinit minerali aranırken, kesinlikle kuvars minerali içermemelidir. Ayrıca, parlaklık en az %85, tane boyutu $80 < \mu\text{m}$ ve Brookfield viskozitesi < 7.000 cps olmalıdır.
Seramik Sanayii	Genellikle %75-80 kaolinit minerali içeren kaolinler tercih edilir. Pişme rengi, viskozitesi, sürtünmeye dayanıklılığı, Fe_2O_3 ve TiO_2 oranlarının çok düşük olması ve %83-91 oranında parlaklık istenir.
Boya Sanayii	Su bazlı iç ve dış cephe boyalarında ve yağ esası, özellikle sanayii boyalarında titanyum oksit (anorganik pigment), öğütülmüş kalsit tozu ve talk ile birlikte kaolin kullanılır. Su bazlı iç cephe plastik ve latex boyalarında kalsine edilmiş ve lamine olmayan mineral yapısına sahip kaolinler kullanılır. Bu gruptaki boyalar %50-70 arasında pigment içerir. Yarı parlak ve parlak su bazlı boyalarda kullanılan kaolinin %98'i $2 \mu\text{m}$ 'den daha büyüktür. Latex boyalarda pigmentler, bağlayıcı reçinelerle beraber, daha iyi örtücülük sağlayan ve Binder'in kırılma indisine yakın kırılma indisi değeriyle (>1.50) kaolin kullanılır.
Plastik Sanayii	Güçlendirici ve maliyet düşürücü katkı malzemesi olarak özellikle vinyllerde ve polyesterlerde kullanılır. Kaolinin en önemli kullanım alanı (PVC) kaplanmış teller ve kablolardır. Kalsine kaolin ve silina yüzey modifiye edilmiş kaolinler PVC'lerin elektrik direncini arttırmak için kullanılır, çünkü onlar hidrofobik özelliğe sahiptir.
Mürekkep Yapımı	Litografik, offset ve flexografik baskı tekniklerinde ince film içeren yüksek yoğunluktaki mürekkeplerde kaolin kullanılır. Mürekkep filmi 5 ile $15 \mu\text{m}$ arasında değişir ve parlaklığı korumak için ince taneli kaolin ($0.2 - 0.5 \mu\text{m}$) renklendirici pigment ile beraber kullanılır.
Lastik Sanayii	Maliyet düşürücü katkı malzemesi ve güçlendirici olarak en çok kullanılan sert kaolinin tane boyutu ortalama $0.2 \mu\text{m}$ 'den küçük ve yumuşak kaolinlerin ortalama tane boyutu $1.0 \mu\text{m}$ 'den büyüktür. Lastik sanayiinde istenilen kaolinin sudaki pH'ı $4.5-5.5$ arasında, ayrıca, Fe, Mn ve Cu gibi elementlerin çok düşük sınırlar içinde olması istenir.
Cam Elyafı Yapımı	Isı izolasyonu ve plastiklerin güçlendirilmesinde kullanılır. Cam elyafın ana hammaddeleri silis, kaolin ve kireçtaşı ile birlikte borik asit, soda ve sodyum sülfattır. Alüminyum camlarda erime ısısını düşürür, kristalize olmasını önler, suda ve diğer kimyasallarda çözünürlüğü azaltır. Cam elyaf üretimi için istenilen kaolinde %37 Al_2O_3 , %44 SiO_2 , en fazla %1 Fe_2O_3 , %2 Na_2O VE %1 H_2O olmalıdır.
Diğer Alanlar	İzolasyon: Kaolin latex, sodyum silikatlı duvar kağıdı yapıştırıcılarında, alçı panellerde, su bazlı yapıştırıcılarda ve epoxy bazlı yapıştırıcılarda, daha iyi viskozite elde etmek, kolay uygulanması ve kolay yayılabilmesi için kullanılır. Kataliz: Özellikle petrol rafinelerinde petrol ürünlerinin katalitik dönüşümlerinde kataliz olarak kullanılır. Pek çok katalizler yüksek ısı ve basınç altında çalışırlar, bu nedenle kaolinler yüksek ısı şartlarına uygundur. Katalitik konverterlerin imalatında talk veya sepiyolit ve kaolin karışımı kullanılır. İlaç: Bazı ilaçlarda adsorpsiyon özelliğinden dolayı kaolin kullanılır. Kalsine edilmiş kaolin (%90'ı $2 \mu\text{m}$ altı) diş macunlarında kullanılır. Ayrıca, otomobil ve metal parlatıcılarında oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesinde kaolin kullanılır. Bu sektörde kullanılan kaolinlerde en fazla 2ppm arsenik ve 20 ppm ağır metallerin bulunması istenir.

2.6 Dünya'daki Kaolin Yatakları ve Rezervi

Kaolin üreten pek çok ülke olmasına rağmen bunlardan yalnız bir kaçı oldukça iyi kalitede kaolin yataklarına sahiptir. Özellikle kaplama niteliğine sahip bu iyi kalite kaolin yatakları; ABD (Georgia Kaolin Kuşağı: North Carolina – Georgia – Alabama hattı), Büyük Britanya, Brezilya, Avusturya ve daha küçük olanları ise Almanya, Fransa ve İspanya'da yer almaktadır. Dolgu niteliği taşıyan kaolin yatakları; Hindistan, Çekoslovakya, Romanya, Endonezya, Tayland, Güney Kore, Sovyetler Birliği (B.D.T.) ve Çin'de bulunur (Dündar, 1993).

1989 yılı dünya kaolin üretimi 24 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin %34 ABD, %16 İngiltere, %14 Bağımsız Devletler Topluluğu, %5 Kolombiya, %4 Hindistan, %2 Almanya tarafından karşılanmaktadır. Diğer kaolin üreticileri de küçük ölçekli üretimler ile belli başlı yukarıda sıralanan kaolin üreticilerinin ardından sektörde faaliyet göstermektedir.

Tablo 2.3 Dünya ülkeleri yıllık kaolin üretimi (tahmini) (Ece ve Yüce,2000, s.81)



Dünya toplam kaolin rezervi Tablo 2.4'den görüleceği gibi 13.7 milyar civarındadır. Türkiye'nin toplam tahmini rezervi ise (MTA verilerine göre) 100 milyon ton civarındadır.

Tablo 2.4 Dünya kaolin rezervleri (Önem, 1997, s.16)

Ülkeler	Rezervler (x 1000 ton)
A.B.D.	3.900.000
Güney Amerika	500.000
İngiltere	2.500.000
Diğer Avrupa Ülkeleri	1.500.000
Rusya	2.000.000
Diğer Asya Ülkeleri	1.500.000
Afrika	800.000
Avusturalya	500.000
Diğer Ülkeler	500.000
Toplam	13.700.000

2.7 Dünya’da Kaolinin Tüketim Alanları

Dünya kaolin tüketiminde miktar ve parasal değer bakımından ilk sırayı kağıt sanayi almaktadır. Avrupa pazarlarında kağıt, dolgu ve kaplama alanlarında tüketim %40’lar seviyesinde iken, A.B.D pazarında bu oran %80’lere çıkmaktadır. Dünya kağıt tüketiminde kaolin ve kalsite ikame olarak titan ve talk da kullanılmakta, bu ikame ürünler zaman zaman kaolin tüketim oranlarını düşürmekle birlikte, büyük boyutlara ulaşmamaktadır. Ayrıca Dünya pazarlarında tüketim oranları; seramikde %20, çimento sanayiinde %30 mertebelerindedir. Son yıllarda başta A.B.D olmak üzere cam elyafı (fiberglas) üretimindeki artışlara paralel olarak, bu alandaki tüketim oranlarında artış gözlenmektedir (Ece ve Yüce, 2000, ss.81).

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

Son yıllarda seramik sektörü dışında, kaolinin en büyük tüketimi çimento sanayiinde olup, kaolin tüketim oranı tüvenan üretimin % 30'u mertebesine ulaşmaktadır.

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

Tesis türü kaolinler, cam elyafı, kimya sanayi, ilaç sanayi gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ancak kullanım oranlarının düşüklüğüne rağmen mali portresi yüksek tüketimlerdir. Ayrıca fiberglas (cam elyafı) üretiminin giderek arttığı gözlenmiştir. Bu oran ABD kaolin üretiminin %5'ine ulaşmaktadır (450.000 ton/yıl). Tablo 2.5'de dünya kaolin tüketiminin Avrupa ve Amerika pazarlarındaki durumu gösterilmektedir. Tablo literatürden derlenen veriler ışığında hazırlanmıştır (DPT, 1995).

Tablo 2.5 Dünyada kullanım alanlarına göre kaolin tüketim oranları (DPT, 1995)

Dünyadaki Kullanım Alanları	Kaolin
Fayans	Maks. %20
Yer Karosu	-
Porselen	%40 – 45
Sihhi Tesisat	%30 – 40
Kağıt Dolgu	Avrupa %40, Amerika %80
Kaplama	Avrupa %40, Amerika %80
Frit Sır	%10
Çimento	%30

2.8 Sektörde Faaliyet Gösteren Önemli Organizasyonlar

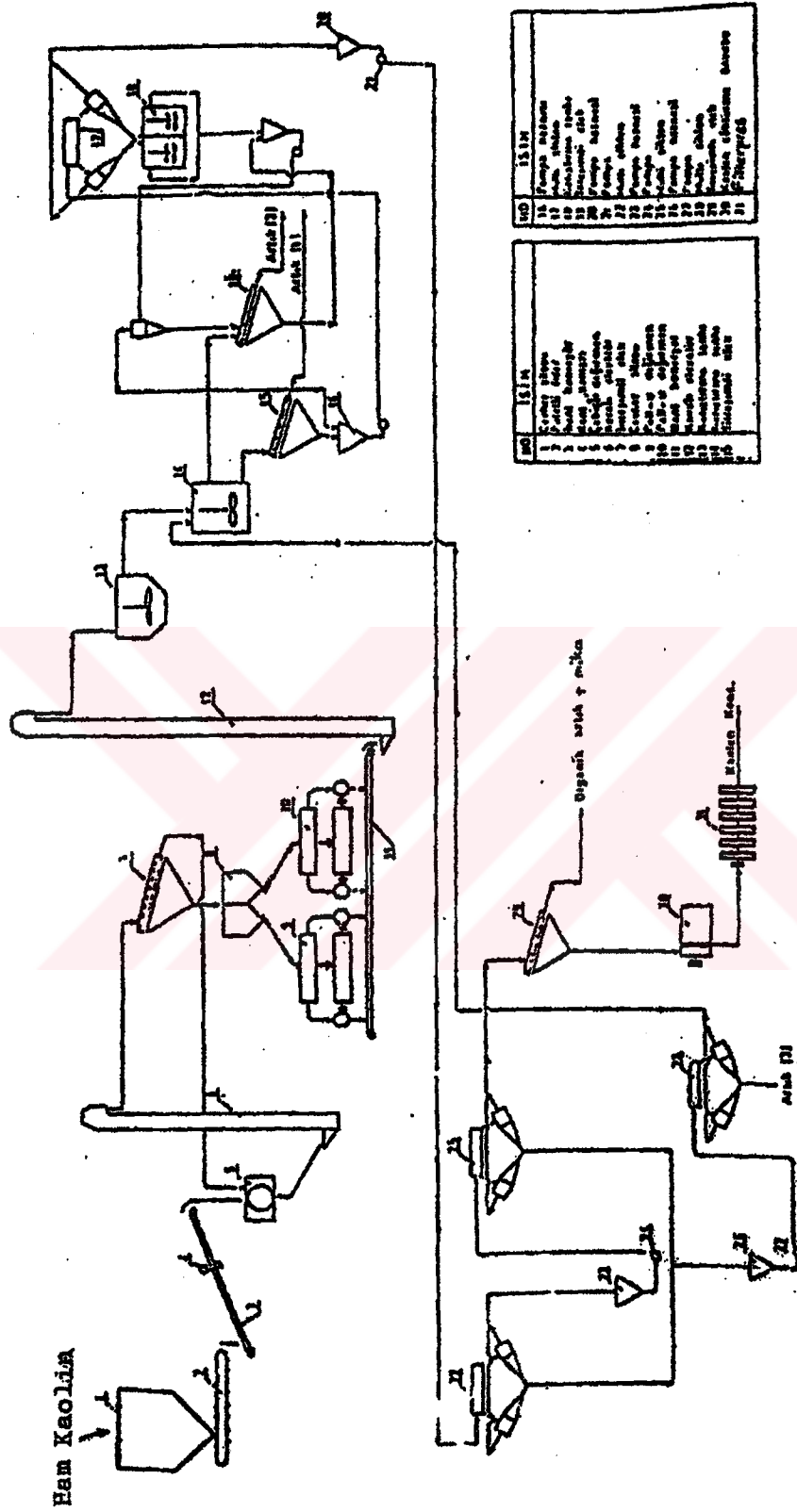
Dünya kaolin ticaretini İngiltere ve ABD'deki şirket ve organizasyonlar yönlendirmektedir. İngiltere ECC şirketi, Avrupa ve ABD Georgia Kaolin Comp.Inc.

şirketi Amerika'daki kaolin ticaretini yönlendirmektedir. Bu şirketler dünya kaolin ticareti ve özellikle kağıt sanayi hammaddelerinde büyük söz sahibi şirketlerdir. ECC Amerika Sanayi; İngiltere'deki ECC Uluslararası adlı tali şirketin tümüyle sahibidir ve 1986'ya kadar Anglo-American Clays adı ile tanınıyordu. Kuzey kaolinleri ise Beffersonville'deki Georgia bölgesinin kaplama nitelikli kaolininin başlıca üreticisi North Kaolin Company'dir. Ihiele kaolini Georgia'da yer alan Oranze,Thomson ve Deepetep bölgesindeki madenleri işletir. Kentucky Tennessee kil şirketi 1927 yılında kurulmuştur. Kentucky Tennessee, 1984 yılında Heclan madencilik şirketi tarafından ele geçirilmiştir. Ele geçirme Deepetep ve Sandersville, Georgia ve Alkan, Güney Carolina'daki işleme tesisleri ve kaolin madenlerini de kapsamıştır.

ABD kaolin üretimi Güney Karolina, Georgia ve doğudan Arkansan'a kadar uzanan kaolin kuşağı üzerinde üretim yapmaktadır.

2.9 Türkiye'deki Kaolin Yatakları ve Rezervi

Türkiye'de mevcut kaolin yataklarının hemen hepsi genellikle, andezit, dasit, tüf ve granitlere bağlı olarak oluşmuş, değişik oranlarda alunit minerali içeren hidrotermal yatak tiplerindendir. Ancak ülkemizde üretim yapılan kaolin sahalarının en büyüğü olan Balıkesir/Sındırgı-Düvertepe yatakları başlangıçta volkanik asıllı sedimanterler oldukları halde, daha sonra hidrotermal alterasyona uğramışlardır. Diğer kaolin rezervleri ise İstanbul-Şile, Ağaçalı, Beykoz ve Arnavutköy bölgeleri, Balıkesir-Gönen'de 4 adet halloysit yatağı, Bursa – Mustafakemalpaşa, Eskişehir – Mihaliççık, Çanakkale – Çan, Nevşehir – Avanos, Kütahya – Emet, Bilecik – Söğüt, Malatya – Hekimhan, Kayseri - Felahiye bölgelerinde bulunmaktadır ve sert kaolin yapısındadırlar. Yani suda dağılması zor olan bu kaolinleri seçimli öğütme ile açmak gerekmektedir. “Emet – Hisarcık da Almanya'da çalışan işçilerin önderliğinde kurulmuş olan Hisarsan Tesisi kaliteli hammadde bulmakta zorluk çekmekte ve teknik açıdan da çok yeterli değildi” şu anda kapalı olan bu tesis kağıt dolgu kaolini üretmekteydi (Özkol, 1993, s.73).

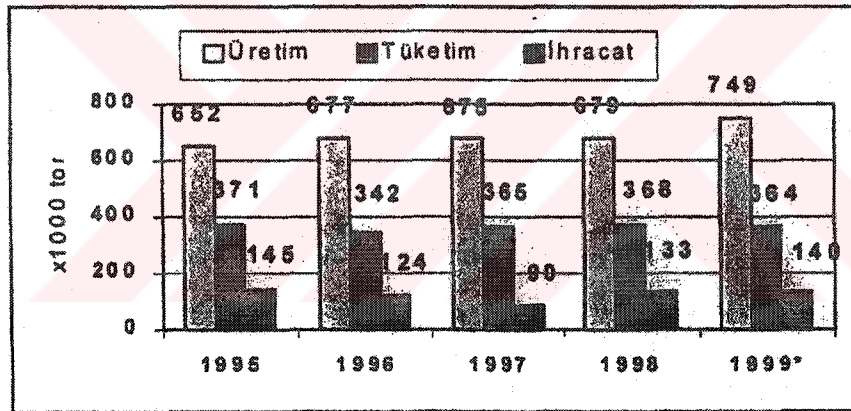


Şekil 2.1 Hisersan akım şeması.

“Kuzeybatı Anadolu’da ekonomik değer taşıyan büyük rezervlerde kaolin yatakları yer almaktadır. Değişik bileşim ve tiplerde olan bu yataklardan öncelikle seramik sanayi, ve daha sonra sırasıyla çimento ve refrakter sanayi için üretim yapılmaktadır” (Acar, 1995, s.19).

Türkiye yıllık kaolin üretimi, tüketimi ve ihracat miktarları ise Tablo 2.6’da verilmiştir. 1998 yılı için Türkiye toplam kaolin tüketimi (çimento + kağıt + seramik + fayans) 368.000 ton olarak verilmektedir. Ancak alkali kaolinler (Çanakkale Grubu- 150.000 ton) dışında, kağıt sektörünün kullandığı ortalama 50.000 ton tüvenan (20.000 ton işlenmiş kaolin karşılığı) dikkate alındığında Türkiye kaolin tüketimi 300.000 ton civarında olmaktadır.

Tablo 2.6 Türkiye kaolin üretimi **, tüketim ve ihracatı
(*1999 yılı tahmini değerlerdir, **ham ve kırılmış kaolin olarak)
(Ece ve Yüce, 2000, s.81)



“Dünya ihracatında işlenmiş kaolin birinci sırayı alırken, İspanya, Tunus, Yunanistan ve İtalya’da ihracatta ilk sıralarda bulunmaktadır. Ancak, ülkemizde katma değeri düşük ham kaolin ihracatı yapılmakta bu miktarın yaklaşık olarak %80’i ise çimento sektörüne yöneliktir” (Ece ve Yücel, 2000, s.80).

Tablo 2.7 Türkiye kaolin yatakları, tenörleri, kullanım alanları ve rezervleri (DPT, 1995).

Bulunduğu yerler	Al ₂ O ₃	Kullanım Alanı	Rezerv(Ton) Gör.+ Muh.	İşletilebilir Gör.Rezerv(Ton)
Balıkesir/Sındırgı	13-33	İnce seramik, karo refrakter, kağıt	70.000.000	25.000.000
Balıkesir/Ayvalık	15-32	Seramik, karo fayans	1.000.000	500.000
Balıkesir/İvrindi	20-31	İnce seramik, karo fayans	970.000	500.000
Balıkesir/Gönen	23-28	Seramik	150.000	50.000
Çanakkale/Çan	17-35	Seramik, refrakter	5.000.000	2.000.000
Bursa/Kemalpaşa	20-24	Kağıt	1.000.000	1.000.000
İstanbul/Arnavutköy	15-35	Refrakter	800.000	-
Eskişehir/Mihalıççık	20-33	Seramik,karo,fayans	3.330.380	1.000.000
Bilecik/Söğüt	15-23	Seramik	1.000.000	500.000
Kütahya/Gevrekseydi	20-24	Kağıt	724.924	200.000
Kütahya/Altıntaş	20-31	Seramik,Karo,fayans, kağıt	1.206.000	500.000
Kütahya/Emet	20-30	Seramik,karo,fayans	1.070.286	100.000
Kütahya/Simav	20-24	Seramik,karo,fayans	370.000	50.000
Uşak/Karaçayır	11-21	Seramik,karo,fayans	800.000	500.000
Kayseri/Felahiye	23-34	Seramik, refrakter	450.000	20.000
Konya/Sağlık	15-30	Karo,fayans,seramik	607.000	100.000
Nevşehir/Avanos	18-33	Seramik, elektro porselen,karo	1.277.000	100.000
Niğde/Aksaray	15-32	Karo,fayans,kağıt	1.500.000	1.000.000
Trabzon/Araklı,Aysin	14-23	Karo,fayans	200.000	50.000
Rize/Ardeşen,Fındıklı	14-23	Karo,fayans	275.000	50.000
Giresun/Bulancak	12-24	Karo,fayans	7.785.000	2.000.000
Ordu/Ulubey	17-23	Kağıt	730.000	100.000
Diğerleri				700.000
TOPLAM			100.245.590	36.020.000

2.10 Türkiye’de Kaolinin Tüketim Alanları

Türkiye’de üretilen kaolinlerin %15’i çimento sektöründe, %79’u seramik ve cam sektöründe, %6’sı ise kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye’de üretilen kaolinlerin ham olarak tüketildiğini göstermektedir. Avrupa ve Amerika’da ise üretilen kaolinlerin %80’i kağıt sektöründe tüketilmektedir. Avrupa ve Amerika’da kağıt ve kaolin endüstrisi çok gelişmiş olup, ham olarak üretilen kaolinlerin %75’i kağıt ve ince seramiğe hitap edilmek üzere tesislerde kullanılmaktadır.

Tablo 2.8 Türkiye kaolinlerinin tüketim alanları (DPT, 1995).

Seramik ve cam sektörü	%79
Çimento sektörü	%15
Kağıt ve diğer alanlar	%6

Gelişmiş ülkelerde üretilen kaolinlerin %75’i kağıt sektöründe tüketildiği göz önünde bulundurulursa, Türkiye kağıt sanayiinin tam gelişmediği ve Türkiye’de kağıt sanayiine hitap edebilen (özellikle kaplama) kaolinlerin üretilmediği ortaya çıkmıştır. Türkiye’deki mevcut tesislerden ancak kağıt dolgu kaolinleri elde edilmekte olup, kaplama kaolinleri ithal edilmektedir.

Bütün bu sektörlerin dışında kaolin refrakter malzeme, seramik izolatör, gübre, yapıştırıcı, zirai ilaç, tıbbi ilaç, yem, ağartıcı ve absorbent, katalizör, deterjan, kozmetik, boya, lastik ve plastik malzeme, tekstil boyaları, döküm kalıpları, kurşun kalem üretimi gibi birçok sanayii kollarında ki imalatda da, çeşitli şekillerde kullanılmaktadır.

2.11 Türkiye’de Faaliyet Gösteren Önemli Organizasyonlar

Türkiye’de kaolin üretimi yapan önemli firmaların kapasiteleri ve kapasitelerinin kullanım oranları Tablo 2.9’de verilmiştir.

Tablo 2.9 Türkiye’de kaolin konusunda üretim yapan firmalar.

Kaolin Üreticileri	Kapasiteleri (ton)	Kullanım Oranları
Söğüt Madencilik	150.000	%50
Kale Madencilik	240.000	%67
Gülbüz Madencilik	100.000	%80
Esan A.Ş.	50.000	%80
Toprak Madencilik	100.000	%27
Matel A.Ş.	50.000	%25
Bozüyük Seramik	50.000	%25
Kadoksan	50.000	%80

Kaolin yıkama tesisine sahip olan önemli firmalar ise; Kadoksan, Kale Madencilik, Matel A.Ş ve Toprak Madencilik’dir.

BÖLÜM ÜÇ

BALIKESİR – SINDIRGI – DÜVERTEPE

BÖLGESİ DÖKÜŞTEPE MEVKİİ KAOLİN

CEVHERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1. Balıkesir – Düvertepe Kaolin Yataklarının Genel Durumu ve Oluşumu

Balıkesir – Düvertepe kaolin yataklarının Doğu ve Güney doğusunda metamorfik olan Simav, Akdağ ve Gördes kristalin masifleri yer almaktadır. Simav batısı ve kuzeybatısında metamorfik masifler, filiş, melanj ya da karmaşık seri olarak adlandırılan çökel ve mafik denizaltı ve volkanitlerinden oluşan seriler ile örtülmektedir. Karmaşık seri Mezozoik yaşlı kabul edilmektedir. Temeli ile görülmeyen bu birim üstte diskordans olarak Eosen mostraları ile Neojen göl çökelleri ve volkanitleri örtmektedir. Prof.Dr.Bektaş UZ, karmaşık seriyi filiş olarak nitelemekte, mafik volkanitlere ait tuf ve lavlarla ardalanmalı olduğunu ve yer yer diyabaz dayklarının filiş tabakalarını kestiğini belirtmektedir.

Volkanitlerin tabanda yer alan en eski birimi kaba taneli tüfit, seviyeleri ile laminalı kireçtaşı ve opal mercekleri ile kaolinden oluşan birime taban volkaniti adı verilir. Bölgedeki büyük kaolin yatakları bu birim içinde yer almaktadır. Taban volkaniti tavan opali, kaolin, taban opali ve taban tüfiti olarak tanımlanmıştır: Kaolinin taban ve tavanında yer alan birimler tabakalı yapıya sahiptir. Kaolin yatağını ve taban birimlerini kesen faylar bu birimlerden gençtir. Faylar ve faylar arasındaki blokların yeniden yerleşmesi sırasında kaolin ve birlikte bulunan birimler eğimleşmiştir. Bu eğimler yer yer 10 - 15°'yi bulmaktadır. Kaolin yer yer ana faylar vasıtası ile atılmıştır.

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

- ❖ Kaolin ve birlikte bulunduğu kayaçlar (taban tüfiti, taban-tavan opali) aynı proklast malzemeden türemiştir.
- ❖ Kaolinleşme; sıcak sularla beslenen, akarsulara (soğuk sulara) karşı korunmuş ve sedimantasyon hızı ile orantılı olarak sübsidans gösteren kapalı bir çökel havzasında meydana gelmiştir.
- ❖ Sıcak sular, eski temel üzerindeki ince bir proklast örtü içinde sınıra kadar çıkmıştır. Kaynaktan çıkan sular çökel havzasına akarken, gevşek yapılı proklast malzemeyi de birlikte havzaya taşımıştır. Sıcak suların ve dolayısı ile çökel havzasının pH'ı ve bileşimi zamanla değişmiştir. Havzanın pH ve diğer şartlarına bağlı olarak alttan üste bentonitik killeşmiş taban tüfiti, taban opali, kaolin ve tavan opali oluşmuştur.

3.2. Sıcak Suların Kökeni ve Bileşimi

Volkanik aktiviteyi, yani lav proklastların çıkışını sırası ile füméral, solfatar ve sıcak suların çıkışı takip etmektedir. Füméraler 1000 – 700 °C sıcaklıkta gaz ve buharlardır. Magmadan kaynaklanan SO₂, H₂S, B, Cl ve F gibi uçucu elementler bakımından zengindir. Solfatarlarda giderek 100 °C ve daha düşük sıcaklıktaki sıcak sulara dönüşürler. Bunlar da çözünmüş H₂S, S₂, CO₂ gibi gazları ile birlikte

çözünmüş metal oksit, sülfür ve tuzları ihtiva edebilir. Sıcak su, gaz ve buharların menşeyleri muhtelif olabilir. Serbest yeraltı suyu magma çevresindeki yüksek gradyan sebebi ile ısınarak sıcak su olarak yeryüzüne çıkabilir. Genel olarak magmatik menşeyli gaz ve buharlar Cl, F, SO₂, H₂S gibi gazlar ihtiva ettiklerinden dolayı asit karakterli olabilirler. Ancak içlerinden geçtikleri kayalarda meydana getirdikleri tepkimeler nedeni ile bileşimleri değişebilir. Atmosferik kökenli yeraltı suları gerek soğuk gerek aşağı inerken ve ısınıp aşağıdan yukarı çıkarken, içinden geçtikleri kayalar ile meydana getirdikleri tepkimeler değişebilir.

Sıcak sular ihtiva ettikleri kimyasal çözeltilere göre;

- Sodyum klorür suları
- Asit sülfat – klorür suları
- Sodyum bikarbonat suları
- Asit sülfat suları
- Kalsiyum bikarbonat suları

olmak üzere beş grupta toplanabilir. Asit sülfat – klorür suları bünyelerinde bir miktar klorür asidi veya tuzu ihtiva eder. Magmadan çıkan SO₂, SO₃ ve H₂S sebebi ile asittir. Sıcak sular yeryüzüne asit özellikte çıkabileceği gibi geçtiği kayaların mineralleri ile kimyasal tepkime yaparak nötr yada bazik olarak da yeryüzüne çıkabilir. Ancak geçtiği kayaların alkali, oksitleri, zamanla yıkamış olacağı gibi burada çökelmiş metal sülfürler zamanla oksitlenerek metal sülfatlara dönüşebilir. Suda çözünen metal sülfatlar hidrolik olarak suda çözünmeyen metal oksitler ile sülfat asidi meydana getirebilir.



Metal sülfürlerin oksitlenmesinden veya başka suretle ortama giren SO₂ ve H₂S, kendi konsantrasyonları ile ortamdaki O₂ ve katyon konsantrasyonu ve bazı katalizörlere bağlı olarak elementer kükürt meydana getirebilir.

Düvertepe 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 sularda muhtemelen yukarıda açıklandığı şekilde meydana gelmiştir.

3.3. Kaolinleşme

Ortalama olarak feldspatların bileşiminde %65 SiO₂, %19 Al₂O₃ ve %16 alkali ve toprak alkali oksitler bulunmaktadır. Feldspatlı kayalar ve proklastlar da kuvars ve diğer mineraller lehine Al₂O₃ alkali ve toprak alkaliler aleyhine bu oran değişebilir. Teorik olarak kaolinin bileşimi %46.5 SiO₂, %39.56 Al₂O₃ ve %13.94 H₂O'dur. Feldspat ve feldspatlı kayacın yahut proklastların kaolinleşmesi halinde bileşimlerdeki alkali ve toprak alkali oksitler tamamen atılarak, SiO₂ kısmen atılacak ve bünyeye bir miktar su alacaktır. Kayaçta alkali elementler, oksit veya tuzlar halinde artık ürünler meydana getirecektir. Kaolin yatakları ile birlikte bulunan kayalar göz önüne alınarak bu değişim aşağıdaki şekilde açıklanmıştır.



Alkali feldspatlardaki alkali oksitlerin kolayca bozularak suya geçtiği sulu Feldspat süspansiyonlarının bozuk reaksiyon göstermesinden anlaşılmaktadır.

Tabiattaki yaygın Feldspat alterasyonları da bunun bir kanıtıdır. feldspatların asıl unsuru olan Al₂O₃ ve SiO₂ için sudaki çözünürlükleri aşağıda belirtilmiştir.

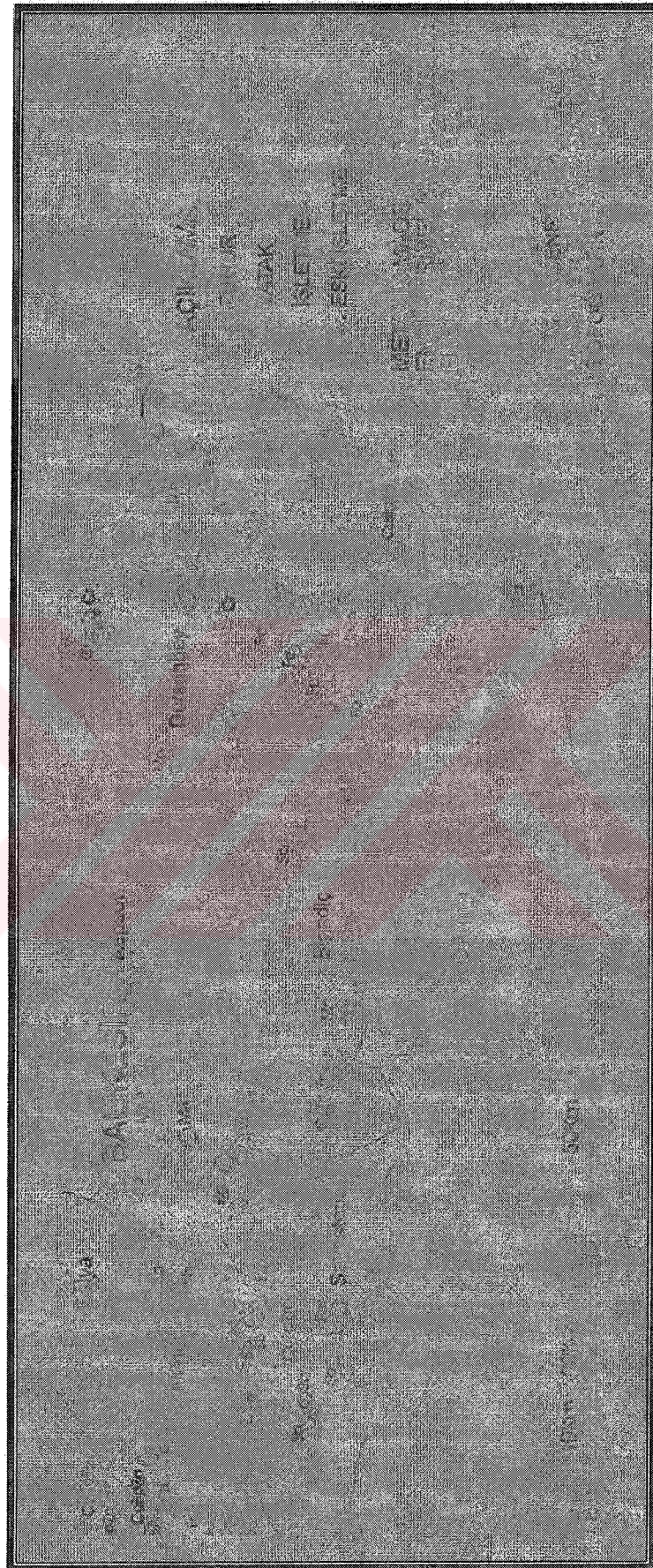
Sulu Al₂O₃ ve SiO₂ ikili çözeltisinde, ortamın pH'ına, Al₂O₃/SiO₂ oranına göre bentonit veya kaolin meydana gelmektedir. Kaolin için pH=4–6 ve Al₂O₃/SiO₂=1/2, bentonit için de pH=8–9 ve Al₂O₃/SiO₂ = 1/3 ~ 1/4 olmalıdır. pH=6–8 arasında Al₂O₃ suda çözünmemektedir. Silisin çözünürlüğü de aside doğru azalmaktadır. Belirtilen bu pH aralığında (pH=4–9) ortamda SiO₂'ce zengin çözelti bir çözelti vardır. Bu doygun çözeltiden SiO₂ jel halinde çökecek ve tabanda opal mercekleri

meydana getirecektir. Ancak doygun çözeltiler dinamik bir denge halindedir. Çöken madde kadar bir madde çözeltiliye geçer. İşte bu aralıkta ortama gelen proklastlarda SiO_2 çözünerek çözeltiliye geçmiştir. Bu suretle ortama gelen malzeme kaolinleşmiş ancak çöken SiO_2 tarafından çimentolandığı için silisifiye – kaolinize tüfit seviyesi oluşmuştur. Ortamın fiziko – kimyasal şartlarının değiştiği bu safhada opal, silisifiye – kaolin bentonit aralanması ve karışımı oluşmuştur.

Ortamın asit özelliğini sağlayan H_2SO_4 'tür. Bu asit etkisi ile $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oluşumu mümkündür. Suda $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ şeklinde çözünecektir. Suda çözülmüş Al^{+3} yine suda çözülmüş $\text{Si}(\text{OH})_4$ ile birleşerek kaoliniti meydana getirdiğinden alüminyum konsantrasyonu belli bir seviyenin üzerinde olamayacak ve bu nedenle de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çökmesi meydana gelmeyecektir. Ortama herhangi bir yolla K geldiğinde (suyun geliş yeri veya yönü değiştiğinde, geldiği yerdeki tüflerin ve diğer kayaçların K'unu çözerek bünyesine alır ve ortama taşır), gelen K, mevcut $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile birleşerek çift tuz meydana getirecek ve alunit $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ olarak çökelecektir. Alunitin çözünürlüğü bileşimini meydana getiren tuzlardan çok daha düşük olduğu için çökelecektir.

MTA'nın çeşitli numuneler üzerinde yaptığı analizlere göre kaolinlerde K_2O ve SO_3 'ün birlikte değiştiği gözlenmiştir.

Alunit çökeldiğinde ortamda SO_4 konsantrasyonu azaldığı için dolayısıyla H^+ iyonu konsantrasyonunda da bir azalma olacak, pH nispeten yükselecektir. Bu esnada $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, potasyum alüminyum sulu sülfat halinde çöktüğü için ortamda Al miktarı azalacak ve dolayısıyla kaolin teşekkülü azalacak, SiO_2 miktarı çoğalacak ve doygunluğa erişen silis çökelecek, böylece daha önce çökelmiş alunitli kaolini çimentolayacaktır. Kaolinin yer yer tabanında ve çok az da tavanında görülen alunitleşme ve opalleşme bu yolla meydana gelmiştir. Ayrıca alunitsiz olarak bilinen kaolinlerin analizlerinde görünen ve %0.5'e ulaşan SO_3 , ortamdaki asitliğin, H_2SO_4 'ten ileri geldiğinin bir kanıtı olarak değerlendirilmelidir. Alunit genelde tabanda ve tavanda bulunmaktadır. Havza kenarından havza içine genelde bir zenginleşme gösterir ve bazı hallerde oldukça zenginleşir. Kaolinit minerali yatağın



Şekil 3.1 Balıkesir – Sındırgı Yöresi maden haritası.

orta kesiminde bir kaolinit zonu meydana getirir. Havza kenarında kaolinit azalarak kuvars ve Feldspat artar, havza içinde bunlar azalarak kaolinit artmaktadır. Mineral bileşimine paralel olarak kimyasal bileşimde % Al_2O_3 artmaktadır. Alunitli zonlarda K_2O mevcut olup, alunit mineraline paralel artış ve azalma gösterir.

Tabandaki geçiş zonunda (alunit – kaolinit zonu) zaman zaman illit ve montmorillonit görülmekte olup, alkali metal muhtevasını ve değişimini az da olsa etkilemektedir. Bu mineraller alkali ortamdan asit ortama geçişin son ürünleri olmalıdır.

Kaolin yatağının mineral ve kimyasal bileşiminde meydana gelen değişimler şöyle açıklanabilir. Havza kenarında az da olsa atmosferik su girişi olabilir ve pH bu yüzden değişken olabilir. Ayrıca kenardan malzeme girişi de pH değişimini etkileyecektir. Malzeme girişi sebebi ile kenarda çökeltme hızlıdır. Kenarda daha kaba taneli malzeme çöker, ince taneli malzeme havza içine taşınır ve suda süspansiyon olarak kaldığı sürece kaolinleşme tamamen gerçekleşir. Havzayı besleyen sıcak sularla birlikte ortama giren çözünmüş SiO_2 havza kenarında ortamı SiO_2 'ce doymun hale, getirir ve kaolin ile birlikte jel halinde SiO_2 çöker. Havzaya giren malzemeden yıkanan (çözülen) Al_2O_3 havza ortasında çökebilir. Havza ortasında bilhassa taban zonundaki kaolinlerde SiO_2 çözünerek ayrılmış ve Al_2O_3 değeri yükselmiştir. Bu nedenlerle havza kenarında oluşan Al_2O_3 yüzdesi düşük ve SiO_2 yüzdesi yüksek, daha sert kaolinler oluşurken, havza ortasında yer alan kaolinlerin Al_2O_3 yüzdesi yüksek ve SiO_2 yüzdesi daha düşüktür.

Kaolinin tavanında da tabanında olduğu gibi kaolinize-silisifiye tüfit ve opal aralanmaları yer almaktadır. Bunlarda tabandakine benzer koşullarda meydana gelmiş olmalıdır.

Taban opali, kaolin ve tavan opalinde yer yer belirgin olarak ince tabakalı yapı gözlenmektedir. Kaolin havza kenarında bir kaç metre kalınlıkta iken havza ortasında 50 metreden daha fazla kalınlığa erişmiştir. Bütün bu malzemeler gölde çökelerken ağırlık nedeni ile göl tabanında çökmeler olarak (sübsidans ile) gölün dolması

önlenmiştir. Bu şekilde oluşan kaolini Volkano Sedimanter Kaolin olarak tanımlamak mümkündür.

Kaolin oluştuktan sonra tektonik olaylar nedeni ile göl ortamı sona ermiş ve kaolin bugünkü topografyaya uygun olarak aşınmaya başlamıştır. Kaolin oluşumunun ardından tektonik olayları takiben dasit tüfler oluşmuştur. Düvertepe nahiyesi Bağkiran Tepe dolaylarında kaolinlerin üzerine uyumsuz olarak dasit tuf ve tüfitler gelmiştir. Dasit tüfler de topografyaya uygun olarak aşınmaya uğramıştır.

Volkanizmaya bağlı olarak tektonik olaylar neticesinde yeniden göl ortamı oluşmuş ve uygun pH şartlarında ikinci bir seviye olarak kumlu kaolinler meydana gelmişlerdir. Kumlu kaolinde mostra verdikten sonra bugünkü topografyaya uygun olarak aşınmaya uğramıştır. Daha sonra da kumlu kaolinlerin üzerine daha genç volkanik birimler uyumsuz olarak gelmiştir.

Kaolin ile kumlu kaolin arasında kaolinleşmemiş dasit tuf ve tüfitler mevcuttur. Eğer kaolin hidrotermal alterasyon geçirmiş olsaydı aradaki dasit tuf ve tüfitlerinde kaolinleşmiş olması gerekirdi.

3.4 Düvertepe Alunit Sorunu

Kaolinlerin oluştuğu ortamın asit olmasını H_2SO_4 'ün sağlanması nedeni ile alunitsiz sayılan kaolinlerde az da olsa bir miktar SO_4 (maks %0.5) ihtiva etmektedir. Sahada MTA'nın yapmış olduğu incelemelerde alunitli kaolin numuneleri analiz edilerek, bunlardan SO_3 'ün K_2O ile birlikte değiştiği, diğer bir deyimle K_2O , alunite bağlı olduğundan miktarlarında beraber azalıp çoğaldığı görülmüştür.

Yatakların tavanında alunit, alunit-kaolinit, tabanında alunitli kaolinit zonlarının oluştuğu daha önce sahada MTA'nın yaptığı sondaj ve hafriyatlarda görülmüştür.

Yüzey sularının ve yeraltı sularının alunitleşmeye ve alunitleşmedeki değişime etkisi kesin olarak tespit edilememiştir. Genç volkanitlere ait sıcak sular ile ya da

diyajenez sonucu mu oluştuğu kesin tespit edilemeyen nadir olarak rastlanan ince damarcıklar halinde dikit oluşumları vardır. Dikit gözlenen yerlerde yatağın % Al_2O_3 değeri 30 – 40'lara ulaşmakta, buna paralel olarak da SO_3 % 3'e kadar artmaktadır. Alunitli kaolinler ve alunit seramik sanayii için uygun değildir. Bu çalışmada Düvertepe kaolin yataklarından mümkün mertebe faydalanılarak kağıt endüstrisinde dolgu ve kaplama kaolini elde edilme olanakları araştırılmaktadır.



BÖLÜM DÖRT

KAOLİNİN KAĞIT SEKTÖRÜNDE KULLANIMI

4.1 Kağıt Sektöründe Kaolin Kullanımı

Kaolin için bugün ki pazar koşulları, geleneksel kağıt ve seramik endüstrilerinin sürekli talepleri ile desteklenmektedir. Kağıt üretiminde kaolin kullanımında ki artış reklamcılık sektörüne cevap niteliğindedir. Özellikle dört renk reklamcılıkta kullanım alanı çok büyüktür.

Kağıt endüstrisi içinde kaolin talebi, renk verme (boya) sektörü, yazım sektörü ve özellikle hafif ağırlıklı kaplama kağıtlarının (LWC) kullanımı ile artış göstermiştir. Kağıt kaplama ve dolgu alanında kaolin pazarına büyük ölçüde ihtiyaç duyulmaktadır.

A.B.D.'nde kağıdı renklendiren TiO_2 'nin yerine kalsine kaolinin kullanılması bu pazarı daha da genişletmiştir. Bu durum, TiO_2 teminindeki yüksek maliyetlerin, kağıt endüstrisinde ürün fiyatlarını yukarı çekmesine engel olmak amacıyla bir alternatif olarak açıklanabilir.

4.2 Teknolojide Kağıt Sektörünün Yeri

Teknoloji her gün biraz daha ilerlemektedir. Bu ilerleyiş çeşitli sektörlerle de yansiyarak kalitenin artırılması koşulunu getirmiştir. Kağıt - karton sanayisi de bu sektörlerden biridir. Gazete sayılarındaki artış, magazin dergilerine rağbet, bilgisayarın kullanımıyla printer kağıtlarındaki çeşitlilik istemi gibi sebeplerle kağıt sektörünün bu isteklere yanıt vermesi gerekmektedir. Kağıt sektöründeki yeniden yapılanma çalışmaları kapsamında gittikçe artan oranlarda pigment kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle yurtdışında kullanımı yaygın olan mineraller yurtdışımızda çok az kullanılmaktadır. Kağıt üretiminde kullanılan dolgu ve kaplama mineralleri kağıdın kalitesini iyileştirerek basım kolaylığı, mürekkepten arındırma, opaklık, uzun süre kullanılma olasılığı, yağ emme, yumuşaklık, incelik, direnç, kimyasal tutarlılık ve ısıya dayanım gibi özellikleri artırmaktadır.

4.3 Kağıt Sektörünün Hammadde Sorunları

Hammadde darboğazı sektörün öncelikli sorunlarından biridir. Giderek artan bir elyaf açığı bulunmaktadır. Çeşitli kaynaklar, selüloz yatırımı yapılmasının gerekliliğine ve Türkiye'nin büyük çam ormanlarına ihtiyacı olduğu belirtilmektedir. Ancak selüloz üretim yatırımları büyük sermaye gerektirmektedir ve bu açıdan bakılacak olursa da sektörün finansman sorunları ortaya çıkmaktadır. Önemli bir konu bu aşamada göz ardı edilmektedir; bir çok ülkede ağaçların kullanımı yerine kaolin, kalsit, titanyumdioksit gibi maden yataklarından yararlanılmakta ve kaliteli kağıtlar üretilmektedir.

Kağıt sektörü gelişiminde teknolojik makinaların alımında finansman eksikliğinin bulunması, eski ve genişliği yetersiz makinaların kullanılması, devletin yeterince teşvik vermemesi, enerjinin dalgalı oluşu elbette ki önemli bir faktördür. Fakat bu bir çok sektör için geçerli sorunlardandır. Asıl önemli olan hammadde kaynağı olarak selülozu ve bunun doğal sonucu olan ormanların azlığından şikayet etmek doğru değildir. Selüloz yerine geçebilecek kaolin, kalsit gibi bir çok dolgu maddesi mevcuttur. Bu dolgu maddeleri daha ucuza mal edilebilmekte, daha kaliteli sonuçlar

vermektedir. Maden yatakları en azından Türkiye ihtiyacını karşılayabilecek yeterliliktedir. Bu bağlamda yurdumuzda geniş bir araştırma yapılmasına rağmen uygulamaya geçirilememiştir.

4.4 Kağıt – Karton Türlerinin Uluslararası Literatürde Sınıflandırılması

Kağıt - karton grupları uluslararası literatürde genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

- Yazı tabı kağıtları
- Gazete kağıdı
- Sargılık kağıtlar
- Temizlik kağıtları
- Kraft torba kağıdı
- Oluklu mukavva kağıtları
- Kartonlar
- Sigara ve özel ince kağıtlar

Ülkemiz kağıt – karton sektörünün alt gruplarının sektördeki pay oranları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi ambalaj sektörünün hammaddesi durumunda olan kartonlar ve oluklu mukavva kağıtları sektörde %50’den fazla paya sahiptir.

Kağıt - karton sektöründe önceleri, yatırım yapılırken ülkenin "kendi kendine yeterli olma" politikası esas alınmıştır. Ekonomik politikaların değişmesi, iletişim ve haberleşme teknolojisinin gelişmesi, küreselleşme olgusu üretim, kalite ve verimliliğin maksimum, maliyetlerin ise minimum seviyede olma zorunluluğunu gündeme getirmiştir.

Tablo 4.1 Kağıt – karton alt gruplarının sektördeki payları (%) (1998).

Kağıt Türleri	Kapasite	Üretim	Yurtiçi Satışlar
Yazı-tabı kağıdı	17.1	18.4	18.9
Gazete kağıdı	10.0	7.2	16.3
Sargılık kağıtlar	2.3	2.1	3.3
Temizlik kağıtları	4.6	6.1	3.6
Kraft torba kağıdı	4.1	4.0	5.7
Oluklu mukavva kağıdı	43.6	43.2	33.9
Kartonlar	17.7	18.4	17.7
Sigara ve İnce Ö.K.	0.6	0.6	0.6
Toplam	100.00	100.00	100.00

4.5 Kağıt Sanayiinde Kaolinin Kullanımı ve Özellikleri

Kağıt sanayiinde kaolin için tek başına, en geniş tüketim pazarına hakim olarak boya, plastik, kauçuk ve seramik pazarlarını gölgede bırakmıştır. Kağıt endüstrisinde talep özellikle baskı ve yazım sektörünü de kapsayan dört grup adı altında toplanır. Kaplama, kaplama özelliği olmayan ağaç hamuru (budaksız ağaçtan elde edilen selüloz) ve mekanik pülpün karıştırılması ile elde edilen bir karışımın da dahil edilmesi bu sınıflandırmayı biraz olsun esnekleştirir. Gazete basım kağıdı bu sektörün içinde yer almaz ve mineral dolgusu bu tip kağıtlarda %3-5 arasında kullanılır. Bu durumun tersine, bazı yazım ve basım kağıtlarında şarj (yükleme) seviyesi %35'i geçebilir. Sonuç olarak buradaki sınıflandırma kağıt endüstrisindeki belli başlı mineral tüketicilerini temsil eder. Yüksek mineral şarj seviyesi fiziksel olarak kağıdın daha zayıf olmasına neden olurken beraberinde tozlanma problemlerini de getirir. Kağıttaki minerallerin birlikte değerlendirilmesi ile dolgu yada kaplama pigmenti başlıca iki amaca yöneliktir. Oldukça pahalı olan pülp dokusunu ikame etmenin yanında basımdaki gelişmelere uygun destek sağlanır. Bu son kategori bazı özellikleri içine alır. Bunlar; matlık, cila, parlaklık ve mürekkep kavrayışı gibi niteliklerdir.

Kaolinin başlıca fonksiyonu; bir dolgu gibi pülp dokusunu ikame edici etkisidir. Böylece donatım maliyetleri azalır.

Gerçek mineral şarj kapasitesi kullanılan pülpün cinsine ve son ürün özelliklerine bağlıdır. Kaolinin getirdiği avantajlardan biriside, kimyasal hareketsizliğin tüm kağıt imalat ortamlarında (asit yada alkali) kullanıma uygun olmasıdır. Bu nitelik onun başta gelen rakiplerinden kalsiyum karbonata göre önemli bir üstünlüğüdür. Dolgu kalitesindeki kaolinin donanım maliyetlerini azaltmak için matlık, beyazlık ve baskı nitelikleri yükseltilmelidir. Bir kaplama pigmenti olarak kullanıldığında kalite derecesine göre bazı yüksek talepler ortaya çıkar. Kaolinin başlıca fonksiyonu topoğrafik olarak düzgünlüğü, beyazlığı, iyi mürekkep kavrama kabiliyeti ve iyi matlık derecesi ile kağıtta olumlu katkılar sağlamasıdır. Düzgün bir yüzey, iyi baskı özelliği sonucunda yüksek kaliteli cilalı kağıt üretimi için bir ön koşul sağlar.

Kaplama yada dolgu pigmenti için mineral fonksiyonun uygunluğu, mineralin kendi fiziksel özelliklerine bağlıdır. Oysa dolgu olarak kaolin kullanımı daha çok malzemenin tane boyutu, toz (pudramsı) halinde beyazlık (parlaklık) derecesine ve düşük aşındırıcılığına bağlıdır. Kaplama kaolinde sık sık minerallerin yer değiştirdiği ve sulu şlam halinde de uygulamalar yapıldığı dikkate alınmalıdır. Benzer bir durumda kaplama ağırlığı ve uniformluğu viskoziteye bağlıdır. Muhtemelen tane boyutu ve boyut dağılımı ile kaolin tabakaları arasındaki şişme özelliği de oldukça önemli fiziksel parametrelerdir. Boyut dağılımında 2 mikron boyutlu killeri sınıflandırmada bir sınır değeri olarak seçilmiştir. Kaplama kaolinlerindeki ince partikül oranı dolgu kaolinlerindeki kadar yüksek değildir. Kaplama kaolinlerinin matlığı tane boyutu ve boyut dağılımının bir fonksiyonudur. Genellikle kaolinin kaplama niteliğinde olabilmesi için dolguya nazaran daha beyaz ve ince taneli olması istenildiği halde her iki uygulama içinde kesin bir rakam verilmemiştir. Amerikalı üreticiler GE parlaklık (beyazlık) skalasını kullanırken, Avrupalı üreticiler ISO sistemini uygulamaktadır. Her iki sistemdeki % değerler arasında çok küçük bir fark mevcuttur.

Tablo 4.2 Kağıt sanayiinde kaolinin parlaklık ve tane boyut kriterleri (Ece ve Yüce, 2000, s. 80).

Kalite	Tane Boyutu < 2 mikrometre	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
Delaminated	%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

Kağıt kalite kaolinlerinin ürün standartlarına ilişkin çeşitli fiziksel özellikleri Tablo 4.3’de verilmektedir.

Tablo 4.3 Kağıt kalite kaolinlerinin fiziksel özellikleri (Kaynak: Industrial Minerals: Prices and Data 1999)

Fiziksel Özellikler	Kaplama Kalite	Dolgu Kalite
Ham ISO Parlaklığı (%)	81.5 – 90.5	76 – 84
TAPPI Parlaklığı (%)	86 – 92	80 – 86
Sarıklık (%)	4 – 6.5	5.7 – 8
< 2 µm (%)	80 – 100	50 – 80
+325 meş’de kalan (%maks.)	0.04	0.01
Yüzey alanı m ² /g	13 – 22	15 – 22
% 70 katı oranında viskozite	6.0 – 7.5	-

Amerikan kaolin endüstrisi kaplama kaolinlerini esas üründeki beyazlık (parlaklık) derecesinin yüksekliğine yada %85 derecesinde düzenli olarak görülmesine göre sınıflandırmaktadır. Oysa U.K. kaolinleri Amerikan kaolinlerine göre tabii olarak daha yapraksızdırlar. Taşınabilir nitelikli ince taneli ve kabul

edilebilir sınırlar içinde istiflenmiş gibidir. İleri proseslerde onları yapraklandırmak gerekir ve bu nitelik onların kaplama ve daha iyi mürekkep kavrama niteliğinin gelişmesine destek verir. Yüksek oranda yapraklı bazı U.K. (United Kingdom) kaolinleri daha çok mukavva imalatçılarının favori hammaddeleridir.

Yazım ve basım kağıtlarının kaplama yada kaplama niteliği olmayan kağıtlar olarak sınıflandırma oldukça kullanışlı olmasına rağmen kullanılan pülp cinsini esas almak ileri aşamalarda yararlı olacaktır. Kaplama özelliği olmayan mekanik dokulu pülp, süper takvim kağıtları ve özel kullanım amaçlı kağıtları kapsar. Bu da kaolinin bu sahada diğer minerallere nazaran daha baskın olarak kullanıldığı bir sektörü meydana çıkarır. Batı Avrupa’da bu sınıf için hemen hemen tüm kaolin miktarının %9’u kullanılmaktadır. Dolgu bileşenleri rehber kağıtlarında %10 civarında kullanılırken bu oran kaplama özelliği olmayan süper takvim kalitesindeki kağıtlarda ve reklam broşürlerinde %25 – 30’lara ulaşır. Bu kaplama özelliği olmayan mekanik pülp dokulu kağıtların Avrupa popüler olmasına karşın A.B.D’nde nispeten daha küçük bir öneme sahip olduğu da bir gerçektir.

Kaplama özelliği olmayan ofis malzemelerinde uygulanan ağaç hamuru (selüloz kökenli) pülp ile elde edilen kağıtların içine bilgisayar ve fotokopi kağıtları da girer. Kaplama özelliği olmayan ağaç hamurundaki (serbest selüloz kökenli) pülp dokusu %10 – 20 civarında mineral dolgusu içerir. Avrupa’da kaolin hala ana dolgu minerali olup karbonat, diğer mineraller ve özellikle talk ile zorlu bir rekabet içerisinde. Her iki durumda da mevcut pazarı paylaşmamaktadırlar.

Kaplama özellikli mekanik pülp %35’e ulaşan mineral dolgusu ile oldukça önemli bir kağıt tipi olan hafif ağırlıklı kaplama kağıtlarını (LWC)’da kapsamına alır. Kaolin, mineral dolgusu olarak %80’den fazla pazar payına sahip olduğu Avrupa’da baskın bir rol oynamaktadır. Her bir kenarı 5-10 g/m olabilen bir kaplamanın kullanımı ağırlık esasına dayanır ve bu durumda bazı LWC kağıtlarında toplam mineral içeriğinin %40’a yaklaştığı ifade edilebilir. Bu sınıf kağıtlar dağıtım maliyetlerinin azaltılmasını gerektiren uygulamalar için kullanılır. Böylece kataloglar

ve doğrudan posta ile ulaştırılan reklam broşürlerinde kullanılır. Bu sistem hem Avrupa hem de A.B.D.'de çok yaygındır.

Kaplama özelliğine sahip ağaç hamuru (serbest selüloz ihtiva eden) kağıtlar A.B.D.'nde oldukça güçlü bir yere sahiptir. Pülpde dolgu ve kaplama şarj seviyeleri %30'a yaklaşabilir. Bu amaçla kaolinin Batı Avrupa'da da tüketimi olmasına rağmen, gerçekte kalsiyum karbonat pazar payının %60'a yaklaşması ile bu alanda daha alt sıralarda yer almaktadır. Bu tip şarj, ağır cilalı broşürler, yüksek kaliteli süreli yayınlar ve iş reklamlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Avrupa ve Kuzey Amerika kağıt imalatçıları arasında dolgu şarjı ile ilgili uygulama birbirinden farklılıklar gösterir genelde Amerikalı üreticiler mekanik pülp dokusundaki kaolini düşük şarj seviyeli kullanırlar, bu oranda %3-6 arasındadır. Serbest selüloz dokulu pülp için, Amerikalılar Avrupalı meslektaşları tarafından kullanılan miktarın yarısı civarında kaolin kullanırlar. Geniş kapsamlı olarak ele alındığında, Amerika'da mineral şirketleri ortalama %5 kullanırken buna karşın Avrupa'da %10 oranında ve Batı Almanya'da ise %15 civarında kullanım gerçekleşir. Tonaja göre bu değerler çevrildiğinde Batı Avrupa'nın yıllık mineral tüketimi 4.5 – 5 milyon ton civarındadır ve A.B.D. için limit değerden düşüktür. Bu arada atık kağıtlar mineral dolgu kuruluşlarının (şirketler) başta gelen kağıt bileşenidir. Mineral seçiminde A.B.D. ve Avrupa arasında bundan başka farklılıklarda mevcuttur buna rağmen her iki bölgede de kaolin baskın katkı malzemesidir. Avrupa kağıt endüstrisi son yirmi yılda mineral sektörüne sokularak önemli bir yer edinmeye çalışan kalsiyum karbonat, talk ve jipsiyumun mevcudiyetine tanık olmuştur. Kalsiyum karbonat tarafından kaolinin ikame olarak egemenliği son 15 yılda yavaşlatılmış ve kaolinde durgun bir ilerleme gerçekleşmiştir.

Avrupa kağıt endüstrisi bugün kaplama mineralleri olarak %30 oranında ve dolgu içinde %20'den fazla mineral tüketimi gerçekleştirmektedir. Avrupa'da pek çok yörede ucuz, yüksek kaliteli kalsiyum karbonat yatakları uzanmakta olup, yeni

proses tekniklerinin tanıtımları yapılmaktadır. Detay olarak irdelendiğinde nötr yada alkali kalibrasyon metotları kaolinin pazar payının sürekli aşınmasına neden olabilir.

Kaolin A.B.D.'nde kaplama ve dolgu pazarlarında yer edinmeye çalışan kalsiyum karbonata %6 – 10 civarında bir sınır (kota) koyulması ile korunmuştur. Amerikalı kağıt imalatçıları oldukça pahalı olan TiO_2 pigmentini tercih etme eğiliminde olmalarına rağmen günümüz fiyatları oldukça düşündürücüdür. Son zamanlarda kağıt endüstrisinde pigment için yaşanan sıkıntıya kalsine kaolin kullanımı ile destek verip, rahatlatma eğilimi gözlenmektedir. Sektördeki büyük üreticiler tarafından kalsine kaolinin verimlilik kapasitesinin yüksek oluşu gözönünde tutularak kullanımının yaygınlaştırılması son yıllarda Amerika kaolin sektörüne tutulan en önemli ışıktır. Kuzey Amerika'da ender görünen bir durum sonucunda fiyatlar uluslararası borsada doların zayıf düşmesinden etkilenerek kar oranı düşmüştür. A.B.D. kağıt endüstrisi LWC kağıtları için gerekli matlık derecesini sağlamak amacıyla oldukça pahalı olan TiO_2 kullanımına katlanmak durumundadır. Talk ve jipsiyum ise A.B.D. ve Avrupa kağıt pazarında daha düşük öneme sahip olmasına rağmen Fransa ve Finlandiya'daki yerel kullanımlarda önemli bir gelişme göstermektedir.

Basım ve yazım sektöründeki gelişme mineral dolgu ve kaplama pigmenti için artan talep, reklamcılık ve baskı sektöründeki artış düzeyine bağlı olarak genişlemiştir. Kaplama kağıtlarında büyük ölçüde artış gösteren satışlar dört renk baskı ve reklamcılığa bağlı olmaktadır. Renkli TV, renkli medya ile rekabete rağmen gerçekte grafik reklamcılığı oldukça faydalıdır.

4.6 Kağıt Sektöründeki Kuruluşlar

Kağıt sektöründe 31'i özel sektöre, 7'si kamuya ait olmak üzere kağıt – karton üreten 38 kuruluş bulunmaktadır. Ayrıca kamuya ait 1 tesiste de sadece selüloz üretilmektedir. Kağıt – karton sektöründeki beş kuruluş (İpek Kağıt, Olmuksa, Çopikaş, Selkasan, Tire – Kutsan) çeşitli oranlarda yabancı sermayeli kuruluşlar olup, diğerleri %100 ulusal sermayeli kuruluşlardır.

Tablo 4.4 Kağıt sektöründe söz sahibi kuruluşlar.

Sıra No	Kuruluş Adı	Yeri	Mülkiyeti	Üretim Konusu	1998 Yılı Kapasitesi	İşçi Sayısı	Sermaye (Milyon TL.)	Yab.Ser. Oranı
1	SEKA	İzmit	Kamu	Çst.K.Kart.	120.000	1676	5.191.000	
2	SEKA	Çaycuma	Kamu	Kraft Torba	75.000	396	507.000	
3	SEKA	Dalaman	Kamu	Çst.K.Kart.	75.000	673	507.000	
4	SEKA	Aksu	Kamu	Gazete K.	82.500	302	1.478.000	
5	SEKA	Balıkesir	Kamu	Gazete K.	100.000	636	2.549.000	
6	SEKA	Akdeniz	Kamu	Oluklu M.K	155.000	790	803.000	
7	SEKA	Kastamonu	Kamu	Sigara K.	10.200	277	457.000	
8	İpek Kağıt	Karamürsel	Özel	Temizlik K.	35.000	243	450.000	50
9	Kartonsan	İzmit	Özel	Karton	155.000	227	2.025.000	
10	Olmuksa	Edirne	Özel	Oluklu M.K.	55.000	70	2.000.000	50
11	Toprak Kğ.	Bilecik	Özel	Yazı Tab'ı+Temizlik	62.000	306	2.002.000	
12	Viking	İzmir	Özel	Çst.Kağıt	25.000	139	840.000	
13	Tire Kutsan	İzmir	Özel	Oluklu M.K	90.000	86	2.342.094	25
14	Marmara	Bilecik	Özel	Oluklu M.K	50.000	204	668.000	
15	Meteksan	Tekirdağ	Özel	Oluklu M.K	24.000	376	23.359.969	
16	Meteksan	Ankara	Özel	Yazı Tab'ı+Karton	29.000			
17	M.Karton	Tekirdağ	Özel	Oluklu M.K	90.000	165	4.050.000	
18	Çopikas	Çorum	Özel	Oluklu M.K	14.500	50	600.000	100
19	Dentaş	Denizli	Özel	Oluklu M.K	24.000	49	750.000	
20	Selkasan	Manisa	Özel	Oluklu M.K	55.000	70	600.000	
21	K.Maraş	K.Maraş	Özel	Oluklu M.K	110.000	134	95.000	
22	Akasan	Adana	Özel	Oluklu M.K	30.000	61	300.000	
23	Alkim	İzmir	Özel	Yazı Tab'ı K.	55.000	153	1.190.000	
24	Halkalı	İstanbul	Özel	Oluklu M+ Karton	60.000	300*	b.a.	
25	Kombassan	Konya	Özel	Yazı Tab'ı K.	45.000			
26	Kombassan	Tekirdağ	Özel	Karton	35.000			
27	Mopak	İzmir	Özel	Yazı Tab'ı K.	36.000			
28	Gürsoylar	Çorum	Özel	Oluklu M.K	30.000			
29	Ve-Ge	İzmir	Özel	Yazı Tab'ı K.	20.000			
30	Trakya	Çorlu	Özel	Karton+ Temizlik K	18.000			
31	Uçal	İstanbul	Özel	Sarg.+Tem.+Karton	13.000			
32	Parteks	Adana	Özel	Oluklu M.K	10.000			
33	Levent	İzmir	Özel	Çst.K.+Kart	7.000			
34	Simka	Kayseri	Özel	Çst.K.+Kart	6.000			
35	Korsel	Eskişehir	Özel	Karton	6.000			
36	Özaltın	Adana	Özel	Oluklu M.K	5.000			
37	Ürün	İzmir	Özel	Temizlik K.	5.000			
38	Çılıkız	Gaziantep	Özel	Karton	4.000			

(*)Tahmini. (b.a) bilgi alınmadı

Sektördeki kuruluşların isimleri, yerleri, mülkiyet yapıları, kapasiteleri, çalıştırdıkları işçi sayıları, sermaye durumları ve yabancı sermayenin sektör içindeki yeri Tablo 4.4’de ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

Tablo 4.5 Tablo 4.4 baz alınarak özel sektör ve kamu kuruluşlarının karşılaştırılması.

	1998 Yılı Kapasitesi	İşçi Sayısı	Sermaye (Milyon TL)
Kamu	617.700	4.750	11.492.000
Özel sektör	1.204.386	2.633	41.272.063
Genel toplam	1.822.086	7.383	52.764.063

4.7 Dünya Kağıt – Karton Sanayiinde Türkiye’nin Yeri

“Bugüne kadar teşviklerle alınan makinalar çoğunlukla Avrupa’nın ölçek ve standartları ile teknolojisi ekonomik olmayan ikinci el makinaları olmuştur. Gümrük ve fonlarla "kendine yeterli olma" politikaları, yatırım maliyetini düşüren ikinci el makinaların özel sektör tarafından alınmasını teşvik etmiştir” (Erkan, 2001, s.23).

Tablo 4.6’den da anlaşılacağı gibi Türkiye kağıt – karton sektöründe teknolojinin yetersizliği ve gerekli hammaddelerin daha ekonomik olarak kullanmanın göz ardı edilmesi nedeniyle oldukça geri kalmıştır.

Sermaye yetersizliği sektörün en önemli sorunu olarak güncelliğini her dönemde korumuştur. Artık küreselliğin gereği olarak yeni teknolojiye sahip, teknolojik optimum kapasitede kağıt – karton makinalarının alımı ve yatırımı bilinçli bir biçimde desteklenmelidir. İkinci el makinaların ithali önlenmelidir. Madenlerin kullanımı için bilgilendirme yapılmalıdır. Bütün bunların yanı sıra dünyada üretilen kağıtların mineraller kullanılarak daha ekonomik üretildiği de dikkate alınarak uygun teknolojiler Türkiye’de de kullanılmalıdır.

Tablo 4.6 Dünya kağıt fabrikalarının sayısı ve ortalama kapasiteleri.

Ülke	Fabrika Sayısı (Adet)		Toplam Kapasite (1000 ton)		Ortalama Kapasite (Ton)		Üretim (1000 ton)		Tüketim (Kg/Kişi)	
	1992	1998	1992	1998	1992	1998	1992	1998	1992	1998
Kanada	112	102	19.365	21.207	172.902	207.912	16.594	18.723	196.9	238.2
ABD	544	526	80.533	92.900	148.038	176.616	74.729	85.855	308.7	336.5
Belçika	15	14	1.250	1.552	83.333	110.857	1.138	1.545	213.2	320.1
Danimarka	4	3	340	350	85.000	116.667	326	344	212.5	235.1
Fransa	151	137	9.000	10.140	59.603	74.015	7.697	9.161	158.7	175.4
Almanya	237	216	14.616	17.251	61.671	79.866	12.930	16.310	193.2	205.4
Yunanistan	25	23	500	500	20.000	21.739	307	322	60.8	83.9
İrlanda	1	1	40	43	40.000	43.000	36	42	97.2	122.2
İtalya	307	207	6.660	9.375	21.694	45.290	5.961	8.245	131.9	172.2
Lüksemburg	0	0	0	0	0	0	0	0	171.4	175.4
Hollanda	32	28	3.096	3.350	96.750	119.643	2.835	3.180	207.4	218.0
Portekiz	81	60	1.139	1.272	14.062	21.200	958	1.136	86.8	104.3
İspanya	149	135	3.800	4.250	25.503	31.481	3.448	4.196	122.5	152.4
İngiltere	89	95	5.730	6.960	64.382	73.263	5.128	6.476	166.2	204.2
Avusturya(*)	30	28	3.610	4.350	120.333	155.357	3.252	4.009	173.8	218.7
Finlandiya(*)	45	43	10.855	13.715	241.222	318.953	9.147	12.703	249.0	320.5
İsveç(*)	51	50	9.345	10.730	183.235	214.600	8.378	9.880	201.2	267.4
AB Toplamı	1.217	1.040	69.981	83.838	57.503	80.613	61.541	77.549	161.0	190.3
Avrupa Top	1.581	1.367	91.242	103.838	176.378	75.960	74.602	90.247	90.0	102.4
Japonya	444	482	33.071	33.957	74.484	70.450	28.322	29.888	228.4	237.1
Çin	5.000	4.748	16.000	31.182	3.200	6.567	17.251	27.800	16.3	26.2
Türkiye	38	38	1.271	1.822	33.447	47.947	1.018	1.356	20.7	31.7
Diğer Asya	897	1.087	20.775	40.423	23.161	37.188	17.637	26.903	1.2	1.3
Asya Top.	6.379	6.355	71.117	107.384	11.149	16.898	64.228	85.947	22.1	26.1
Avustralya	26	27	3.400	3.650	130.763	135.185	2.804	3.377	127.6	143.8
Afrika	89	98	3.398	3.733	38.180	38.092	2.615	2.996	5.0	5.5
Latin Amerika	446	380	14.388	16.829	32.260	44.287	11.007	13.867	28.7	34.4
Dünya Top.	9.177	8.855	283.443	349.541	30.886	39.474	246.579	301.012	45.3	50.4

BÖLÜM BEŞ

KAOLİNİN DİĞER SEKTÖRLERDE KULLANIMI

5.1 Seramik Sektöründe Kaolin Kullanımı

Günümüzde gelişen teknoloji ve artan ekonomik rekabet karşısında ülkemizin başarılı olabilmesi için kendi doğal kaynaklarımızın en verimli şekilde değerlendirilmesi son derece önemli olmaktadır. Gelişmiş ülkelerin geçmişlerine bakıldığında bunu başardıkları görülmektedir. Bu başarının elde edilmesinde madencilik sektörünün dünya ticaretindeki payı oldukça yüksektir. Bu doğal kaynaklar içinde önemli bir yeri olan Türkiye seramik hammaddelerinin durumları da henüz çözümlenemeyen sorunlardan dolayı Dünya ticaretinde hakettiği yere gelememiştir.

Seramiğin ateş ile olan bağlantısı önemli olduğundan, seramik ancak ateşin bulunup kullanılmasından sonraki tarihlerde yapılabilmektedir. Seramik yapımında kullanılan hazırlama, kurutma ve pişirme gibi ilkel yöntemler halen kullanılmaktadır.

Bugün endüstriyel seramik ürünleri kaba ve ince seramik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bunlar da aralarında gözenekli ve gözeneksiz olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Bu ürünler de kendi aralarında kırağı renkli ve beyaz olarak ikiye ayrılmaktadır. Bunlar ise;

- Gözenekli ürünler: kırağı renkli olanlar (tuğla – kiremit ürünleri, çömlekçi ürünler, refrakter (ateşe dayanıklı) ürünler), kırağı beyaz olanlar (akçini, refrakter ürünler)
- Gözeneksiz ürünler: kırağı renkli olanlar (sert çini) , kırağı beyaz olanlar (ince sert çini, porselen, elektroteknik ve yüksek refrakter özellikli seramik ürünler) şeklinde sanayide adlandırılmaktadır.

Seramik hammaddeleri ise; özlü seramik hammaddeleri (su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurutuldukları zaman verilen şekli muhafaza eden hammaddeler) ve özsüz seramik hammaddeleri (çok ince öğütülebilseler bile bir dış etken ile şekillerini kaybedip dağılan hammaddeler) diye ikiye ayrılmaktadır.

Özlü seramik hammaddeleri de kendi aralarında özlülük derecelerine göre sıralanmaktadır. Bu sıralamaya etken olarak oluşum koşullarına göre içerdikleri tane irilikleri ve yoğrulmaları için alabildikleri su miktarı gösterilebilir. Buna göre en özlü hammadde bentonit ve sonuncu olarak da kaolin gelmektedir.

Bugün dünyada ve ülkemizde nüfus artışına paralel olarak inşaat sektörüne ve buna paralel olarak da gerek inşaat sektörü ve gerekse insanların diğer kullanım yerleri bakımından seramiğe ve seramik hammaddelerine ihtiyacı hızla artmaktadır. Dolayısıyla seramik sektöründe hızlı üretim artışları ve buna bağlı olarak seramik hammaddelerinde hızla artan problemler görülmektedir (miktar, kalite, stok, ulaşım ve cevher hazırlama tesisleri gibi). Ülkemizin ise; seramik sektöründe hammaddeler yönünden sorunu oldukça fazladır.

Seramik hammaddelerinin tanıtılması

- Özlü seramik hammaddeleri
 - kaolin grubu
 - montmorillonit grubu
 - illit veya glimmer soylu kil mineraller grubu olarak sıralanmaktadır.
- Özsüz seramik hammaddeleri

Seramik çamurlarında özsüzleştirici olarak kullanılan maddeler, anorganik özsüz hammaddeler ve organik katkı maddeleri olarak iki gruba ayrılmaktadır.

Seramikte kaolin tüketimi en çok sıhhi tesisat, porselen ve izalatör sanayinde olmaktadır. Fayansta tüketim maksimum %20 civarlarındadır. Seramik kaolinleri ile diğer sektörlerde kullanılan kaolinlere ait kimyasal bileşimleri Tablo 5.1’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5.1 Seramik kaolinleri ile diğer sektörlerde kullanılan kaolinlerin karşılaştırmalı kimyasal bileşimleri (DPT, 1995)

Kimyasal Bileşim	Seramik Kaolinleri	Beyaz Çimento Kaolinleri	Refrakter Killer
SiO ₂	50,0 – 55,0	78,0 – 80,0	20,0 – 64,0
Al ₂ O ₃	25,0 – 32,0	13,0 – 18,0	29,0 – 70,0
Fe ₂ O ₃	0,5 – 2,0	0,4	0,7 – 3,0
TiO ₂	0 – 1,5	0,4 – 0,5	0,07 – 4,5
CaO	0,5 – 1	0,1	0,06 – 0,96
MgO	0,5 – 1	0,1	0,07 – 0,43
K ₂ O	0,5 – 1	0,5 – 2,0	0,04 – 2,34
Na ₂ O	0 – 1,7	0,3 – 0,4	0,4 – 1,0
Ateş Kaybı	8,7 – 14	5,0 – 7,0	15,0 – 18,0

Tablo 2.1 ve 2.2’de kaolinlerin kullanım alanlarında seramik ve diğer sektörlerden bahsedildiği için burada tekrar anlatılmamıştır. Seramik kalite killerin karşılaştırmalı nitelikleri Dünya bazında bir örnek olması açısından Tablo 5.2’de verilmektedir.

Tablo 5.2 Seramik kalite kaolinlerinin fiziksel özellikleri.

Fiziksel Nitelikler	Kaolin Kili
+10 mikron (%)	2 – 20
-2 mikron (%)	35 – 70
-1 mikron (%)	---
Kırılma modülü (Kgf/cm ²)	4 – 15
Kaplama yoğunluğu (%)	55 – 70
Kaplama oranı	0,3 – 2,0
Ateş parlaklığı	85 – 92
Absorbsiyon	15 – 20
Büzülme	5 – 10
Kolinit içeriği	85 – 97

5.2 Seramik, Çimento ve Cam Sektöründe Önemli Organizasyonlar

Konulardan da anlaşılacağı üzere Türkiye’de kaolin çeşitli sanayi kollarında kullanılmaktadır. Bu sanayi kollarından Çimento sektöründe Çimsa ve Set Çimento söz sahibi kuruluşlardır. Seramik ve cam sanayiinde ise Şişe Cam, Çanakkale Şirketleri, Hitit Seramik, Ege Seramik, Bozüyük Seramik, Toprak, Söğüt Seramik, Eczacıbaşı, Kütahya Porselen, Güral Porselen önemli organizasyonlardandır.

BÖLÜM ALTI

KAOLİN ZENGİNLEŞTİRME

6.1 Kaolin Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Bir kaolin yatağının kaolin ve diğer mineraller açısından kompozisyonu, o yatağın oluşum koşullarına ve bozunmaya uğrayan orijinal kayaç türüne bağlı olarak değişir. Gerek mekanik gerekse kimyasal direnci yüksek olan kuvars genelde bozunmaya uğramaz. Kaolinle beraber bulunan kuvarsın, aşındırıcı özelliği nedeni ile ayrılması gerekir. Kaolin içinde demir veya titan oksit varsa bunlar pişirmeden sonra renk verici komponentler olarak istenmeyen minerallerdir. Alunit gibi sülfatlı mineraller seramik üretimi sırasında problem oldukları için kaolinin seramik maddesi olarak kullanımına engel teşkil ederler. Ham kaolinin yapısındaki istenmeyen minerallerden ayrılıp pazarlanabilir kaolin konsantresi haline getirilmesi işlemine kaolin zenginleştirme denmektedir.

Ülkemizde yıkanmış kaolin ihtiyacı gittikçe artmaktadır. Dünya kaolin üretimine ait rakamların tümü yıkanmış - süzölmüş kaolin üretimine aittir. Oysa ölkemizde sadece 50.000 ton/yıl yıkanmış - süzölmüş kaolin üretimi mevcuttur. Ülkemizde

kaolin tüketen seramik, kağıt, çimento, boya ve cam sanayiinde önemli üretim artışları sağlanmasına rağmen kaolin madenciliğimiz de bu artışı görmek mümkün değildir. Bu da ülkemiz kaolin ithalatının artmasının ve ileriki yıllarda da sorun olacağının bir göstergesi olmaktadır. Mevcut yatakların en iyi şekilde değerlendirilmesi ancak kaolin yıkama zenginleştirme tesislerinin varlığını ve sayısını arttırmakla sağlanabilecektir.

Kaolin zenginleştirme işleminde amaç kullanım yerlerinde istenmeyen minerallerin arındırılmasına ve belirli tane boyutu ve beyazlıkta cevher elde etmektir. Zenginleştirme işleminde genelde kullanılan yöntem ise tane boyutu farkına dayanan zenginleştirme yöntemidir. Çünkü kaolin genelde birlikte bulunduğu diğer parajenez minerallerden daha ince boyuttadır (Malayoğlu ve Akar, 1994, s.566).

Böylece daha ince boyuttaki kaolinin daha iri boyuttaki diğer minerallerden ayrılması uygun ufalama - sınıflandırma ile olanaklıdır. Kaolinin boyuta göre zenginleştirme uygulamalarında; kaolinin serbestleşmesi veya suda dağılması önkoşuldur. Son yıllarda kaolin zenginleştirmesinde ve de özellikle kaolinin beyazlık özelliğini artırmada yüksek alan şiddetli yaşı manyetik yöntem uygulanmaktadır (Malayoğlu ve Akar, 1994, s.566).

Türkiye’de bulunan kaolin yataklarından açık işletme ile üretim yapılmaktadır. Bazı ocaklarda zaman zaman açılan düz galerilerden yeraltı madenciliği metodu ile kaolin çıkarıldığı da görülmektedir. Kaolin yataklarının kalitesi çok kısa mesafelerde değişen cevher ihtiva ettiğinden ve her fabrika ya da tüketici kendi istediği kalitede malı bulmak ve çıkarmak zorunda olduğundan selektif madencilik ve triyaj işlemleri uygulanmakta, bu da büyük rezerv kayıplarına yol açmakta, geniş döküm (pasa) sahalarına ihtiyaç göstermektedir. Standart dışı işletmelerde dekapaj oranı da her yıl gittikçe büyümektedir. Ruhsat sahipleri arasında anlaşma sağlanamadığından havza madenciliğine geçilememekte, ortak kaolin yıkama – süzme tesisleri kurulamamaktadır. Sert suda dağılmayan çimento ve fayans kaolinlerinde patlayıcı madde kullanılmakta, yumuşak kaolinlerde ise kazıcı-yükleyici iş makinaları yeterli olmaktadır.

İngiltere – Cornwall yatakları hidrolik bir yöntem olan tazyikli su jetleri ile üretilmekte, koparılan parçalar doğrudan süzme tesislerine taşınmaktadır. Kağıt ve seramik kalitesindeki kaolinler süzme tesislerinden geçirildikten sonra boyutlarına göre ayrılmaktadır. Özellikle kağıt endüstrisinde dolgu yada kaplama olarak kullanılan kaolinlerde boyut dağılımı önemli bir kriterdir. Ülkemizde Uşak, Bozüyük, Aksaray, Hisarcık ve seramik fabrikalarının bazılarında kaolin yıkama ve süzme tesisleri de bulunmaktadır. Ancak en modern donanımlara sahip olan Hisarsan uzun süredir 10.000 ton/yıl olan kapasitesinin yarısına bile ulaşamamaktadır. Oysa ülkemizde kağıt endüstrisi ve seramik endüstrisinin ihtiyaç duyduğu tesis çıkışı kaolin talebi gittikçe artmaktadır.

6.2 İnce Öğütmenin Önemi

İnce öğütülmüş mineraller, boya, plastik ve kağıtta veya kağıt kaplamada dolgu olarak kullanılırlar. Kağıt sektöründe kullanılan temel materyaller kireçtaşı, kaolin, talk ve diatomit olarak örneklendirilebilir. Ürün kalitesi, tane boyut dağılımı, beyazlık derecesi ve saflık gereksinimi özel uygulamalara göre çeşitlenir. Uygulama imkanlarının ve gereksinimlerinin çeşitliliği sonucu tüm birimler ve işlem süreçleri birbirleriyle bağlantılı olmak zorundadır. Bu kısımda bazı değirmen ve öğütme teknolojileri incelenecektir.

6.3 İnce Öğütmede Proses Teknolojileri

"Hosokawa Alpine" gibi şirketler, öğütme ve sınıflandırma teknolojileri üretmektedir. Dolgu ve kağıt üreticileri tarafından istenen her türde kuru ve yaş ürün için esnek çözümler getirebilmektedirler. Değişik üretim uygulamaları için gerekli ekipman ve makina tipleri Hosokawa firması tarafından detaylandırılmıştır.

Hangi ürünün, hangi hammadde içeriğinden oluşturulacağının belirlenmesinde, o hammaddelerin özelliklerinin dikkatli analizi, beyazlık derecesi veya çeşidi ve kirlenme miktarı önemli rol oynamaktadır. Laboratuvarlarda küçük miktarlarla yapılan öğütme testleri, oluşturulan standart tarzdaki işlenmiş ürünün özelliklerini

belirlerken, üretim aşamasında da bu veriler kullanılabilir. Son kullanıcılar için üretim aşamaları üzerindeki öğütme deneyleri, üretim sisteminin kurulması sırasında hammadde özelliklerinin saptanmasında önemli bir araçtır. Kaolinde büyük bir sorun olan öğütme işlemleri özel yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Örneğin Düvertepe kaolinlerinin sert kaolin tipinde olması, içeriğindeki silis oranının yüksek olması nedeniyle yaş öğütmeyi gerektirmektedir. Ayrıca öğütme işlemi sırasında özel yöntemler kullanılarak silisin çok ince tane boyutuna öğünmesi önlenmelidir. Seramik değirmen kullanılmalıdır. Böylece demir materyalinin yada iyonlarının öğünme esnasında kaoline geçmesi önlenmiş olmaktadır. Selektif bir öğütme yapmak amacıyla malzemenin değirmen içinde kalma süresine dikkat ederek silisin kaoline karışması önlenebilmektedir.

Son kullanıcıların istekleri ile üretim hattı içinde yapılabilen değişikliklerle öğütme sistemindeki ürün kalitesinin sürekli izlenmesi doğru ve faydalı bir yoldur. Özel olarak seçilmiş laboratuvar cihazlarıyla malzemenin yeterliliği, beyazlık derecesi, katı içeriği, bileşimi gibi verilerin yerinde belirlenmesi mümkündür. Bu değerler daha sonra sistemin düzgün yürütmesi için gereken optimum işletme noktaları olarak, sisteme adapte edilirler. Üretimin ilk aşamalarında yada ürün değiştirilme aşamasında işletmecilerin, sistem üreticileri tarafından önerilen fikirlerden yararlanmaları izlenmesi gereken en doğru yoldur.

6.4 Kaolin Hazırlama ve Zenginleştirme Yöntemleri

6.4.1 Kuru Hazırlama İşlemi

Doğal olarak %8-25 oranında nem içere işlenmemiş ham kaolin kurutulduğunda nem oranı %1-2'ye düşer. Kuru kaolin, öğütücü ortam, ayırıcı ve toplayıcı siklon ekipmanlarından oluşan prosese beslenir. İnce boyuttaki tanecikler kontrollü hızdaki hava akımı vasıtası ile öğütücü kısımdan kaldırılır. Buna karşın iri boyutlu tanecikler üst akımdan ayırıcı ile alınır. Ham kaolinin tabii inceliği ve kum içeriği hava ayırıştırmasına uygun olup olmayacağını belirtir. Genel olarak kuru prosese beslenen kaolinler yalnız dolgu işlevine uygundur.

6.4.2 Yaş Hazırlama İşlemleri

Bu işlem kontrollü boyut dağılımı derecesi ile suda asılı kalan küçük kaolin parçacıklarını da ayırma gerekliliğini gösterir. Kaolini beyazlatmak (ağartmak), kimyasal anlamda istenilen beyazlık (parlaklık) derecesini elde edebilmek için ilave bir işlem olarak bazı durumlarda uygulanabilir. Suyun içine ilave edilen sodyum hexa meta fosfat (SHMP) yada sodyum silikat (SS) dağıtıcıları ile kaolin ayrıştırılır. O zaman verilen boyutta kaolin parçacıklarının sınıflandırılması küçük tanecikler içinde sağlanmış olur. Kimyasal ağartma demir içeriğinin neden olduğu renk değişikliğini gidermek amacıyla, çözünmeyen demir bileşiklerine dönüştürecek hidrosülfür asidinin, çinko ya da sodyum tuzlarının kullanımı ile başarılmıştır. Kaolin tanecikleri filtre yada madeni bir plaka kurulması ile yada tambur tipi filtre ile ve daha sonra da istenilen nem oranını elde edebilmek için rotary yada tünel tipi kurutucuların kullanımı vasıtası ile susuzlandırılır. Son yıllarda spray-drier ile kaolin yada killerin susuzlandırma ve kurutma işlemi yapılmaktadır. Spray-drierler, dağıtıcı (dispersant) maddenin muhafaza edilmesine izin verir ve bu durumda kaolin yada killin önceden dağıtılmış ürününün üretimine imkan tanır (ECC, Data Handbook).

6.4.3 Kaolinin Öğütülmesi

Ufalama ile boyut küçültme işleminin son aşaması olan öğütme cevher hazırlama işlemleri arasında maliyeti en yüksek olan yöntemdir. Killerin boyut küçültülmesi bazen kolay bir işlem iken bazen de büyük sorunlar teşkil etmektedir. Montmorillonit tipi killer suda kolay dağılıp boyutları küçüldüğü halde kaolin tipi killerde bu bazen çok zor olmaktadır. Düvertepe kaolinleride bu zor öğütülme kısmında yer almaktadır. Bu yörenin kaolinleri içinde silis oranının yüksek olması öğütmeyi zorlaştırmaktadır.

Cevher hazırlama tesislerinin öğütme kısımlarında çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Öğütülecek malzemenin mineral yapısına, fiziksel özelliklerine göre değişik ortamlar tercih edilmektedir. Aktarılan ortamda çalışan değirmenler

günümüzde en geçerli olanıdır. Aktarılan ortam olarak çelik bilya, çelik çubuk, otojen yada seramik bilyalar kullanılmaktadır. Bu ortamlar cevherin yapısına bağlı olarak değişmektedir.

Ortam ebadını seçmede kesin kriterler yoktur, ancak bazı husulara dikkat edilmesi gerekir; Bilya veya çubuk ne kadar büyük çaplı ise aşınma payı o kadar fazladır. Fakat bu tek başına bir kriter olamaz, öğütülecek mal iri ise iri çaplı, öğütülecek mal ince ise ince çaplı, öğütme ürünü iri isteniyorsa iri çaplı veya tersi ise ufak çaplı, sert mal için yumuşağa nazaran daha iri çaplı bilya veya çubuk kullanılma durumları beraberce incelenmelidir.

Değirmen şarjında diğer önemli husus şarj miktarıdır. Bu miktar değirmenin hızına ve öğütmenin kuru veya yaş yapılışına bağlıdır. Yaş öğütmede, değirmen iç hacminin %40-50'sine kuru öğütmede %35-45'ine eşit hacimde ortam konur. Değirmen hızı arttıkça şarj miktarı azalabilir. Veya hız azaldıkça şarj miktarı artabilir.

Öğütme işlemleri çok yönlü kullanım özelliğinde olduğundan yapılan etüdlerin bir çok yönden değerlendirilmesi gerekmektedir. Düvertepe kaolinlerinde bu sorunlu killer kısmında yer almaktadır.

6.4.4 Kaolinin Mekanik ve Kimyasal Olarak Dağıtılması

Bazı cevherler oluşumlarına ve içerdikleri minerallerin yapısal özelliklerine bağlı olarak, dağıtma (karıştırılma sonucu sürtünme etkisi ile yada ısıl işlemle) yıkama ve boyuta göre sınıflandırma ile belirli ölçülerde zenginleştirilebilirler. Dağıtma ve yıkama ile zenginleştirmeye uygun malzeme yumrulu (oolitik) oluşumlu, çimentolu ve tane yüzeyleri kil veya demir oksitler ile kaplanmış sedimanter ve plaser kökenli cevherlerdir.

Uygun özellikteki cevherlerin dağıtılmasında yararlanılan kuvvetler, parçaların kırılıp ufalanmasına neden olacak büyüklük ve özellikte olmamalıdır. Pervaneli

dağıtıcı (attrition scrubber) ile kaolin gibi kil türü cevherler açılarak istenmeyen emprüteler elek üstünde tutularak mekanik dağıtma yolu ile bir sınıflandırma yapılabilmektedir. Bazen mekanik dağıtma işleminin yanında ayrılma verimini arttırmak amacı ile kimyasal dağıtıcılarda kullanılabilir. Özellikle kil türü cevherlerde koloidal küçük taneler ve serbest silis gibi bazı istenmeyen emprütelerin ayrılabilmesi için kullanılan kimyasal dağıtıcılar uygulanan proses, cevherin mineralojik ve kimyasal özelliklerine göre tespit edilir. Bu amaçla kullanılan kimyasal dağıtıcılara örnek olarak; sodyum polyacrylate, diamonyum, fosfat, sodyum hexametafosfat, sodyum silikat ve bazı organik kompleksler verilebilir. Bu kimyasal dağıtıcıların (dispersant) konsantrasyonları %0,2-2 arasında değişebilmektedir (Musselman, 1980).

6.4.5 Kaolinin Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi

Cevher hazırlama ve zenginleştirme tesislerine 1955'den sonra giren ve genelde 150 – 5 mikron arası sınıflandırma işlemlerinde son otuz yıldır en çok kullanılan aygıtlardır. Hidrosiklonun boyuna göre kapasitesinin çok yüksek oluşu, tesiste çok az yer kaplaması, esnek kullanılabilirliği ve göreceli düşük yatırımı ile endüstride geniş kullanım olanağına sahiptir.

Tali mineral içeren yatakların siklondan geçirilmesindeki amaç, hidrosiklon prosesinden sonra elde edilen malzemenin veriminden ziyade o malzemenin mümkün olduğu kadar küçük tane boyutuna sahip olmasıdır. Sanayide siklon sadece kaolin yataklarının zenginleştirilmesine yönelik kullanılmaz. Tamamen kaolinitten oluşan yataklardaki partiküllerin iyi bir şekilde çözülmesi ve ayrıca mümkün olan derecede ince taneli kaolinit kristali elde etmek amacıyla da hidrosiklon prosesine başvurulabilir (Sayın, 1995)

Hidrosiklon, genelde ticari amaçla kil yataklarının zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. İngiltere'deki Cornwall-Devon Bölgelerinde yer alan ve suda kolay dağılan tüm kaolin yataklarının zenginleştirilmesinde büyük çaplı endüstriyel

tiplerinden yararlanılmaktadır. Morgan (1975) Fuller's Earth cinsi killeri üzerine yaptığı çalışmalarla montmorilloniti diğer minerallerden ayırmıştır.

Türkiye'de endüstriyel hammaddelerin zenginleştirilmesine yönelik sanayi boyutunda ilk tesis 1984 yılında, Kalkınma Bankası'nın katkılarıyla Emet Hisarcık Nahiyesinde kurulmuştur.

Hidrosiklonlar kaolin ve kum ayırımının gerçekleştiği yoğunluk farkıyla ayırım prensibine dayalı olarak çalışan ve tanelerin çökme hızlarını arttırmak için merkezkaç kuvvetini kullanan bir sınıflandırma aygıtıdır. Hiç bir hareketli parça içermeyen bu aletler 1890 yılından beri kullanılmaktadır. Bir kaç milimetreden 2.5 metreye kadar değişen boyutlarda, silindirik – konik yapıya sahiptir.

Çoğu kez sadece siklon olarak adlandırılan ve bir klasifikatör olarak gittikçe artan uygulama alanı bulmakta ve prensip olarak diğer klasifikatörlerden ayrılır. Siklonlarda diğer etkenlere ilaveten santrifüj kuvvetten yararlanma çökmeye hız kazandırmakta ve cihaz boyutlarına kıyasla yüksek kapasite temini mümkün olmaktadır. Diğer taraftan, sadece gravite ile geniş çöktürme alanlarını ve zamanı gerektiren çok ince parçaların, uygun yapıda hidrosiklonlarla, yerçekimi değerinin çok üstünde değerlere ulaşabilen santrifüj kuvvet etkisi ile kolay ve çabuk ayrılmaları sağlanabilmektedir. Buna karşılık pülpün basınç altında siklona beslenmesi gibi bir zorluk ortaya çıkmaktadır. Yüksek hızlarda aşınma çok artmaktadır. Ayrıca değişik çalışma şartlarından çok çabuk etkilenmesi uygulamadaki önemli sakıncalardan biridir (Acar,1995).

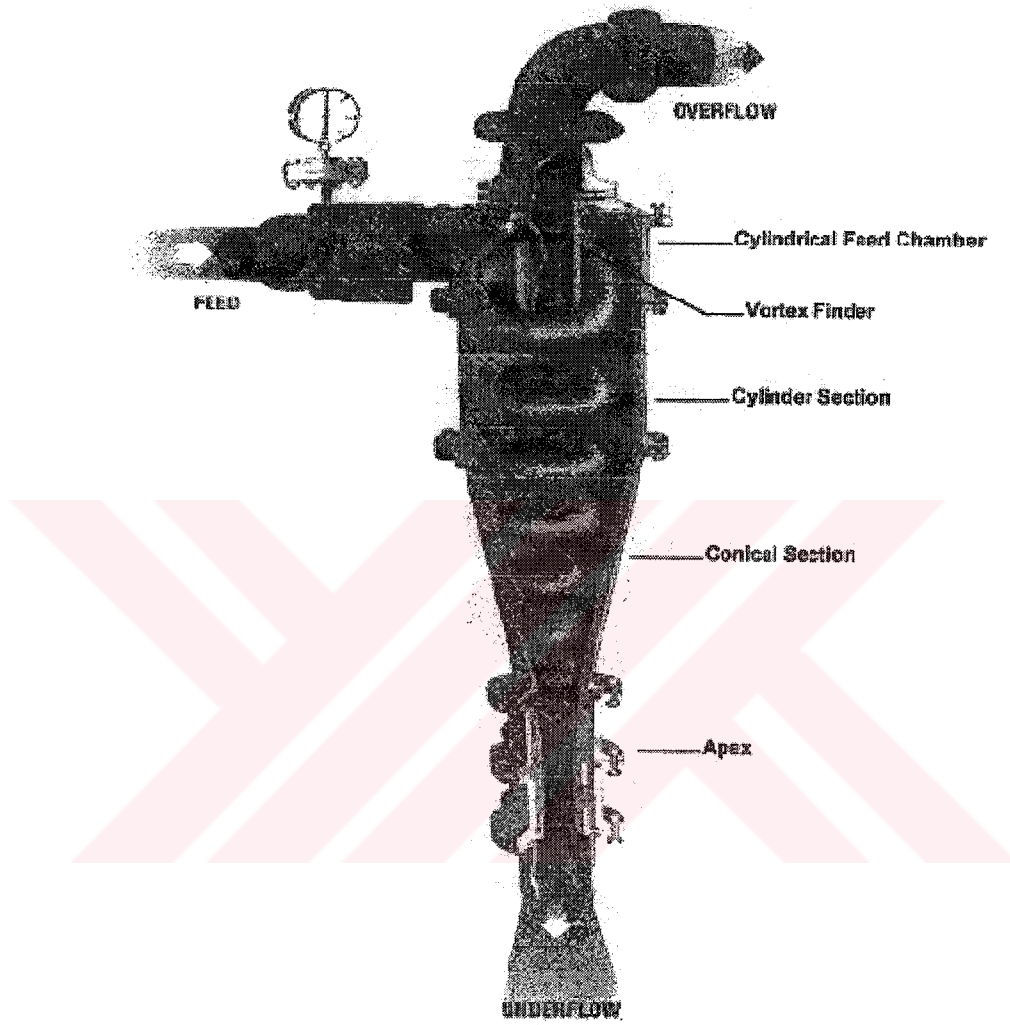
Günümüzde çok değişik yapılarda karşımıza çıkan hidrosiklonların ana yapı unsurlarını şöyle sıralayabiliriz;

- Gövde
- Giriş
- Alt çıkış
- Üst çıkış

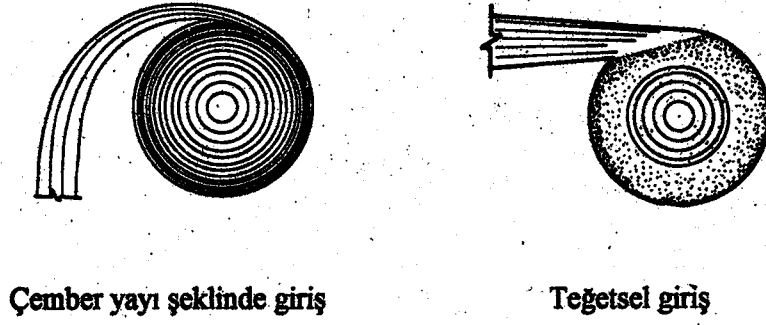
Hidrosiklona süspansiyon besleme borusu tarafından basınç altında ve teğetsel olarak verilir. Hızla dönen çözültideki iri taneler merkezkaç güçleri tarafından tüpün dış çeperine doğru yönelerek alt çıkıştan dışarı atılır. Bu malzemeye alt akım malzemesi denmektedir. Solüsyondaki ince taneler siklonun orta kısmında oluşan bir girdapla iri taneler zıt yönde yukarı doğru yükselerek üst çıkıştan yukarı atılırlar. Bu malzemeye de üst akım malzemesi denmektedir. Hidrosiklona bir yay aracılığı ile değişik ebatlarda alt ve üst çıkış parçaları monte edilebilmektedir.

Cevher hazırlama işlemleri için kullanılan hidrosiklonlar da, besleme hızları 3.7 ile 15m/s arasında değişmektedir. Besleme basıncı ve besleme girişinin boyutu besleme hızını doğrudan etkilemektedir. Besleme girişi, yuvarlak, oval ve hatta dikdörtgen kesitli olabilir. Besleme girişi, hidrosiklonun silindirik bölümüne bağlanış şekline göre üçe ayrılır (Özdağ, 1993);

- Besleme girişinin dışı siklon besleme bölgesinin iç çapına teğettir.
- Besleme girişinin iç ve dış kenarlarının her ikisi de siklon besleme bölgesinin iç çapına teğettir.
- Besleme girişinin orta çizgisi, siklon besleme bölgesinin iç çapına teğettir.

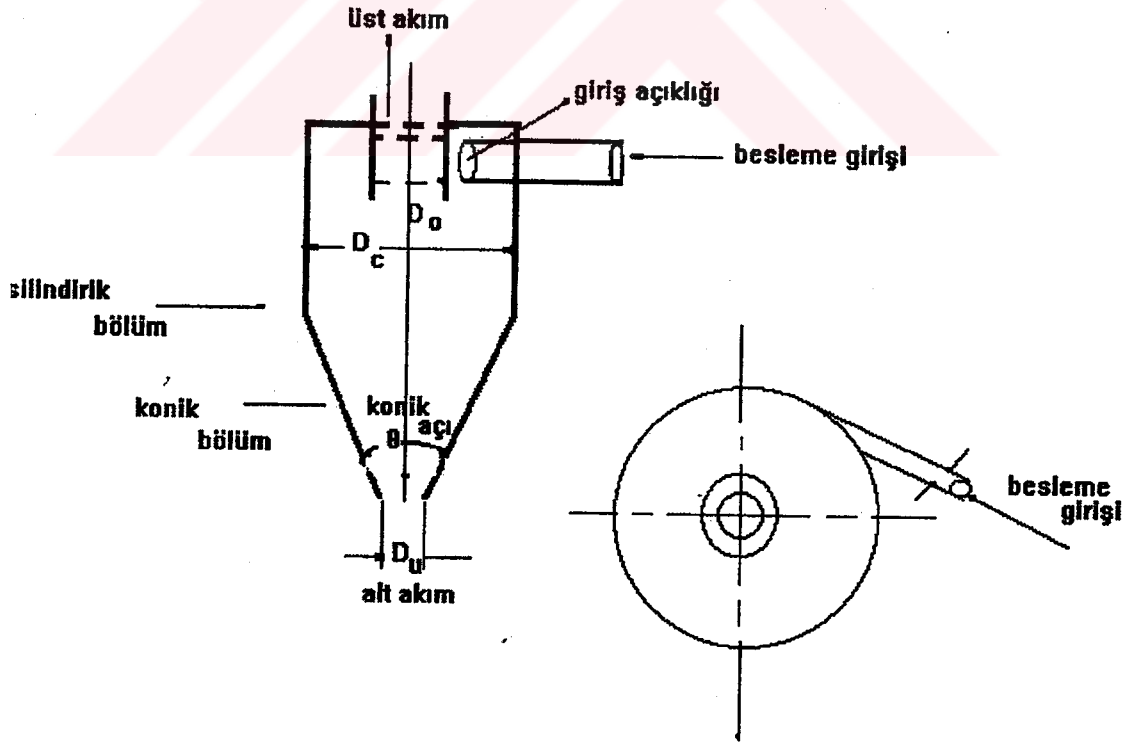


Şekil 6.1 Hidrosiklonun yapısal görünümü.



Şekil 6.2 Hidrosiklona besleme malının verilişi için giriş tipleri.

Şekil 6.2’de çember yayı şeklinde girişe ve teğetsel girişe şematik bir örnek verilmektedir. Giriş çapı veya alanı, giriş hızını etkilememektedir. Sadece alanın genişlemesi besleme miktarını artırmaktadır. Giriş borusunun geometrisi ise önemlidir. Günümüzde en çok kullanılan teğetsel girişdir. Fakat çember yayı şeklindeki girişin türbülansı azalttığı bazı literatürlerde belirtilmektedir. Deneylerde kullanılan ise teğetsel giriştir.



Şekil 6.3 Hidrosiklonun şematik gösterimi (Currie,1973).

Üst akım çıkış borusu girdap arayıcı olarak da adlandırılmaktadır. Çoğu hidrosiklonlar da üst akım çıkış borusunun çapı diğer giriş ve çıkışlarından daha büyüktür. Bu nedenle de siklona beslenen suyun çok büyük bir miktarı üst akım borularından çıkmaktadır (Day, 1996, s.10).

Besleme bölgesi siklonun tamamlayıcı bir parçasıdır. Bu kısım istenilen sınıflandırma türüne göre siklona eklenebilir veya çıkartılabilir. Uzun silindirik bölüm yüksek alt akım verimleri sağlarken, kısa silindirik bölümler, alt akım ürününde daha az ince boyutlu tane içerecek şekilde, daha iri ayırımları olanaklı yapmaktadır.

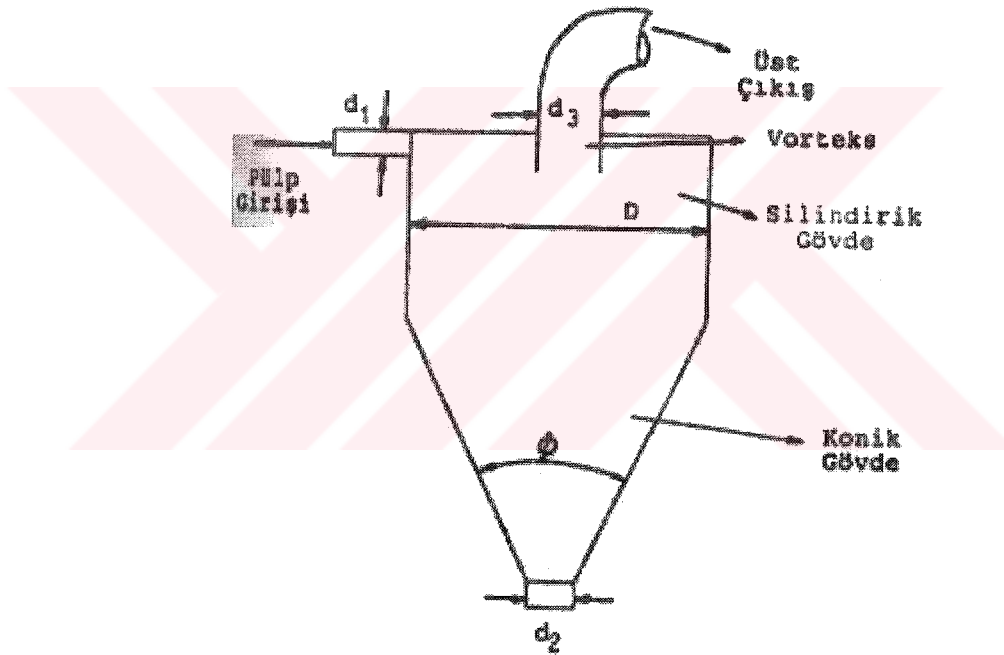
Hidrosiklonlardaki konik kısım, besleme odasına veya silindirik parçaya bağlanmıştır. Konik parça ile silindirik parça ve üst akım borusu eksenel olarak aynı hizadadır. Konik parçanın uzunluğu ve koniklik açısı oldukça büyük farklılıklar gösterir. Koniklik açısı 6 derece ile 20 derece arasında veya daha fazla olabilmektedir. Cevher hazırlamada kullanılan hidrosiklonlar çoğunlukla 10 ile 20 derece arasında değişen koniklik açılara sahiptirler. Küçük koniklik açıları daha ince boyutta ayırım sağlarken, büyük açılar daha iri ve daha keskin bir ayırım yaparlar.

Konik bölgenin en küçük kesitli kısmı hidrosiklon alt çıkış açıklığını oluşturmaktadır. Genel olarak alt akım açıklığı hidrosiklonun en küçük çaplı açıklığıdır. Alt akım çıkışı, genellikle ayarlanabilir bir açıklık olup, esnek malzemelerden yapılır ve çeşitli yöntemlerle ayarlanabilir. Bu açıklığı, kelepçe, disk, hidrolik veya pnömatik yollarla ayarlamak mümkündür.

“Girdap bulucu (vortex finder) çapı büyüdükçe üst akım tane boyu irileşir. Uzunluğu ise besleme giriş açıklığının biraz altından başlar. Silindirik gövdenin tavanına kadar çıkar ve kesinlikle silindirik gövdeden büyük olamaz” (Acar,1995, ss.105-106).

Kaolin ayrımında hidrosiklon prosesine doğrudan etki eden faktörler Naylor tarafından tartışılmış olup, şu sonuçlar elde edilmiştir (Naylor,1958). Hidrosiklon da çalışmayı etkileyen yapıya ait değişkenler;

- Siklon Çapı (D)
- Giriş çapı (d_1)
- Alt çıkış çapı (d_2)
- Üst çıkış çapı (d_3)
- Üst çıkış boru seviyesi (h)
- Konik kısmın tepe açısı (ϕ)



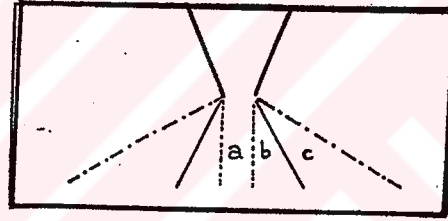
Şekil 6.4 Hidrosiklon gövdesi bölümleri.

1. Siklon büyüklüğü, besleme borusu çapı, üst ve alt çıkış açıklıkları: Genel olarak küçük değerlerde ayırma tane boyu, besleme borusu açıklığı ile üst çıkış açıklıklarının çaplarının siklon çapına oranlarının optimum bir değerde olması ile sağlanır. Belirli bir basınç altındaki süspansiyon, küçük çaplı siklonda daha küçük tane ayırım boyutu verecektir. Ancak ayrılan tanelerin miktarı da daha az olacaktır. Diğer bir ifade ile çap büyüdükçe d_{50} 'de büyür. Çünkü merkezkaç kuvvetinin sebep

olduğu ivme, büyük çaplı siklonlarda yerçekimi ivmesinin 10 katı kadarken, küçük çaplı siklonlarda 400 katı kadar olur. Besleme giriş çapı veya kesit alanı büyüklüğü giriş anındaki teğetsel hız ve basınç düşmesini belirlediğinden aynı kapasitede, giriş kesitinin daralması, teğetsel hızı ve giriş basıncını büyüteceğinden d_{50} küçülür. Alt çıkış açıklığının veya açıklığa monte edilen uç ağızlığının (apex nozle) esas amacı, alt çıkış malzemesinin miktarını yani alt akım pülüp yoğunluğunu doğrudan kontrol etmektir. Küçük çaplar çok yoğun çıkışlar sağlayabilir ve bu durum ayrımı olumsuz etkiler.

Normal bir alt çıkışın 20-30°'lik bir açı yapması gerekir. Alt çıkıştan alınan malzeme için;

- Çok yoğun (>%80 katı) çıkış biçimi dar çıkış
- Doğru çıkış (~%75 katı)
- Çok sulu çıkış (<%50 katı), genel alt çıkış biçimleridir.



Şekil 6.5 Hidrosiklon alt çıkış biçimleri.

“Alt çıkış eksenini boyunca hidrosiklona havanın girerek bir hava koridoru oluşturması zorunlu olduğundan çok küçük alt çıkışlarda hava koridoru oluşmadığından sınıflandırma olumsuz etkilenir” (Acar, 1995, s.107).

Uç ağızlığının çapı büyüdükçe alt açıklıktan geçen malzeme miktarı da artacaktır. Naylor, 1958 yılında yaptığı deneylerle uç ağızlığının çapının ayırma tane boyu üzerinde de etkili olduğu gözlemiştir. Ancak Kiff (1977) yaptığı çalışmada uç ağızlığının elde edilen malzemenin tane boyu dağılımına önemli ölçüde etki etmediğini ifade etmektedir.

2. *Alt çıkış açıklığının yani konik kısmın sahip olduğu açı (koniklik açısı): Bu açıdaki küçülme genellikle ayırma tane boyutunun daha küçük olmasına neden olmaktadır.*

3. *Süspansiyon basıncı (feed pressure) : Süspansiyona uygulanan basınçta, ayırma tane boyu üzerine etki etmektedir. Basınçtaki artış genellikle daha küçük ayırma tane boyuna sebep olmakta, ayrıca ayrılan malzemenin kapasitesi de artmaktadır. Bu olay Morgan'ın 1975 yılında yapmış olduğu deneylerden de gözlenmiştir.*

4. *Süspansiyonun fiziksel özellikleri : Solüsyondaki partiküllerin ebatları, şekilleri, özgül ağırlıklar, sıvının yoğunluğu ve viskozitesi gibi fiziksel özellikler hidrosiklon ayırmasına etki etmektedir. Partikülleri ebatları ve özgül ağırlıkları genel olarak Stokes kanununa göre hareket etmekte, ancak partiküllerin şekillerinin ve solüsyon viskozitesinin siklon performansına etkisinin ne ölçüde olduğu, bu konuda çalışan araştırmacılar tarafından net bir şekilde ortaya konamamıştır (Day, 1996, ss.12-13).*

Yukarıda belirtilen faktörlere ek olarak süspansiyondaki katı tanelerin veya partiküllerin konsantrasyonunun da hidrosiklon prosesini etkilediği öne sürülmektedir. Oldukça yoğun bir çözeltide alt çıkıştan dışarı çıkan malzeme ip şeklinde akar ve iri tanelerin bir kısmında üst çıkışa doğru itilirler. Deneysel çalışmalar sonucu doğru bir siklon prosesinde, alt akımdan çıkan malzemenin bir şemsiye veya ona benzer bir şekilde olması istenmektedir. Basıncın yeterli olmadığı durumlarda da ip şeklinde çıkış gözlenmektedir. Ayrıca silindirik gövde uzunluğu artışı d_{50} 'nin küçülmesine neden olur.

Siklona giren süspansiyon alt çıkış kısmından itibaren gövdeye doğru birincil girdabı oluşturur. Böylece akımın yalnız bir kısmı kaba parçacıkları hatta bütün katıları beraberinde taşıyarak alt çıkıştan siklonu terk eder. Geriye kalan sıvı kısım kabalardan arınmış olarak ve arta kalan ince tanecikleri beraberinde taşıyarak yukarı doğru çıkar ve hidrosiklon merkezini çevreleyen ikincil girdabı oluşturarak bu yolla

siklonu üst çıkıştan terk eder. İkincil girdabın merkezinde, kabarcıklar halinde içeriye taşınan veya giriş suyu içinde çözölmüş olarak bulunan bütün havanın toplandığı bir düşük basınç bölgesi oluşur. İkincil girdapta ayrılan ince tanecikler radyal olarak ökelerek birincil girdaba karışır ve birçok siklonu alt çıkıştan terk eder. Dolayısı ile hidrosiklon içerisindeki ayırım iki safhada gerçekleşir ve nihai ayırım iriliği esas olarak içteki girdabın ivmesi ile belirlenir.

Dahlstrom (1954), sıvıdaki (su) maksimum katı tane (yoğunluğu 2.7gr/cm³) konsantrasyonunun %11 hacimce veya %25 ağırlıkça olarak kabul etmiştir. Moder ve Dahlstrom (1952)'un tavsiye ettikleri katı konsantrasyonu hacimce %8'dir. Katı tanelerin konsantrasyon limiti siklon büyüklüğüne bağlıdır. Özellikle çok yoğun çözeltiler, küçük çaplı, siklonların proseslerini etkilemektedir (Bradley, 1965). Darby (1955) 15 mm çaplı siklon ile yaptığı çalışmalarda, oldukça konsantre süspansiyondan (ağırlıkça %64.3) 20 mikron, seyreltik süspansiyondan (ağırlıkça %15) ise 3 mikron ayırım tane boyu elde edilmiştir (Day,1996, s.13).

Hidrosiklon performansına etki eden faktörleri ilk olarak Dahlstrom (1949) formüle etmiştir. Daha sonra Morgan (1975) süspansiyondaki tanelerin yoğunluğunu 2.65gr/cm³ ve suyun yoğunluğunu da 1gr/cm³ kabul ederek Dahlstrom'un formülünü aşağıdaki şekilde düzenlemiştir (Day, 1996, ss.12-13).

$$d_{50} = \frac{47.(\dot{I} \cdot v)^{0.68}}{F^{0.53}}$$

d_{50} = Partikül çapı, mikron

$\dot{I}$ = Süspansiyon besleme açıklığı çapı (feed inlet), cm

v = Üst çıkış açıklığı (vortex finder), cm

F = Akış hızı (flow rate), lt/dak.

d_{50} , denge tane boyutu olarak isimlendirilmiştir. Teorik olarak partiküllerin yarısının üst çıkışa, diğer yarısının da alt çıkışa geçtiği kabul edilmiştir. Formülde görüldüğü gibi besleme açıklığı ve/veya üst çıkışın çapları küçüldüğü zaman d_{50} değeri de küçülmektedir. “Düşük d_{50} değeri yani düşük ayırma tane boyutu elde

edilebilmesinde en önemli faktörlerden biriside belli bir zaman süresinde siklona verilen süspansiyon miktarındaki artıştır. Bu durumda süspansiyona uygulanan basınçta artmış olacaktır. Bu çap, içinden geçecek malzemeyi engellemeyecek derecede büyüklüğe sahip ise yeterli kabul edilmiş ve bununda d_{50} üzerinde etkisinin fazla olamayacağı düşünülmüştür” (Day, 1996, s.14).

6.4.5.1 İşletme Şartlarına Bağlı Değişkenlerin d_{50} 'ye Etkisi

Hidrosiklonlarda performans, geometrilerine bağlı olduğu kadar aynı zamanda çalıştırılma koşullarına da (işletme değişkenlerine de) bağlıdır. Performans ölçütü olarak d_{50} tane boyu kullanılmaktadır. Tromp eğrisi üzerinde belirlenen malzemenin %50'sinin ayrıldığı boyut d_{50} tane boyutu olarak isimlendirilir.

Yapıya ait değişkenlere ilaveten işletme şartlarına bağlı değişkenler;

- Basınç
 - Girişte
 - Alt çıkışta (P1)
 - Üst çıkışta (P2)
- Katı oranı
 - Girişte
 - Alt çıkışta
 - Üst çıkışta
- Ayırma boyutu

Tüm bu değişkenler siklonun pek çok değişik koşulda çalıştırılabilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.

- i. Besleme hızı, miktar ve giriş basıncı; Hidrosiklonlarda sınıflandırmayı etkileyen en önemli faktörlerden biri beslemenin kesiksiz veya belirlenmiş bir basınçla yapılmasıdır. Aksi takdirde sınıflandırma bozulur. Belirli sınırlar içinde arttırılan besleme hızı, merkezkaç kuvvetini büyüteceğinden daha iyi bir sınıflandırma sağlar. Diğer değişkenlerin sabit tutularak, hızın arttırılması

ancak giriş basıncının arttırılması ile olanaklıdır ve bu da giriş-çıkış arasındaki basınç farkının artışına neden olduğundan d_{50} 'yi küçültür.

Hidrosiklonların sınıflandırılabilceği azami pülp hacmi aşağıdaki (Arterburn, 1989) eşitlikle belirlenebilir.

$$Q = 9.4 \times 10^{-3} \times \sqrt{P} \times D_o^2 \text{ (m}^3\text{/saat)}$$

P : Giriş – Çıkış Basınç Farkı (kPa)

D_o : Siklon çapı (cm)

- ii. Besleme pülp yoğunluğu; Pülp yoğunluğunun artışı d_{50} 'nin büyümesine ve sınıflandırmanın göreceli olarak bozulmasına neden olur. İri tane boyu sınıflandırmalarında (>100 mikron), ağırlıkça %60 katı yoğunluklarına varan beslemeler, örneğin kapalı öğütme devrelerinde, yapılabilir. İnce tane boyu için yapılan sınıflandırmalarda (<50 mikron) düşük pülp yoğunluklarında çalışmak (<%40 katı) gereklidir.
- iii. Katı özgül ağırlığı ve tane şekli; Merkezkaç kuvvetinin büyüklüğü kütleye, dolayısıyla hacimsel eşitlikte özgül ağırlığa bağlıdır. Özgül ağırlık arttıkça, d_{50} küçülür. Tanelerin şeklide önemli bir faktördür. Yassı taneler, örneğin, mika, grafit pulları iri olsalar bile üst akıma geçerler.
- iv. Besleme tane boyu dağılımı; Besleme tane boyu küçüldükçe d_{50} 'de küçülür.

6.4.5.2 Hidrosiklonların Uygulanma Alanları

Hidrosiklonların çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Bunlardan başlıcaları;

- ❖ Koyulaştırma (thickening): Süspansiyon içindeki suyun çoğunu elimine ederek suyu alınmış katılar oluşturur.
- ❖ İnce tanelerden arındırma (desliming): Amaç üst akımla birlikte ince tanelerin atılmasıdır. Bu adım arkadan gelecek flotasyon, yaş manyetik ayırma, filtrasyon gibi proseslere girecek ürünlerin daha uygun özelliklere getirilmesi açısından önemlidir. Kimya tesislerinde, bu çeşit siklonlar yaygın olarak

kristalizasyon safhasını takiben suyun atılması amacı ile kullanılırlar. Bu arada üst akımla gelen ince kristaller tekrar kristalizasyon devresine gönderilirler. Bunda amaç, ince kristallerin kristal büyümelerini gerçekleştirebilmek için çekirdek olarak kullanmaktır.

- ❖ İri tanelerden arındırma (degriting): Üst akım ürün olarak kazanılır, az miktardaki iri tanelerde alt akımla atılır.
- ❖ Kapalı devre öğütme sistemleri: Bu tür sistemlerde siklonlar yaygın olarak hem ince tanelerin hemde iri tanelerin ayrılarak proseslere verilmesi amacıyla kullanılır.
- ❖ Seçmeli sınıflandırma: Homojen olmayan cevherlerin mineral bileşenlerinde ayrılma işlemi, minerallerin farklı olan bazı özellikleri temel alınarak yapılır. Ağır ortam ayırmasında, jiglerde, masa ve spirallerde özgül ağırlık, spiral ve masalarda taneciklerin şekli, flotasyonda yüzey özellikleri, içinde çözünabilirlik manyetik ayırmada manyetik özellikler ayırım kriteri olarak kullanılırlar.

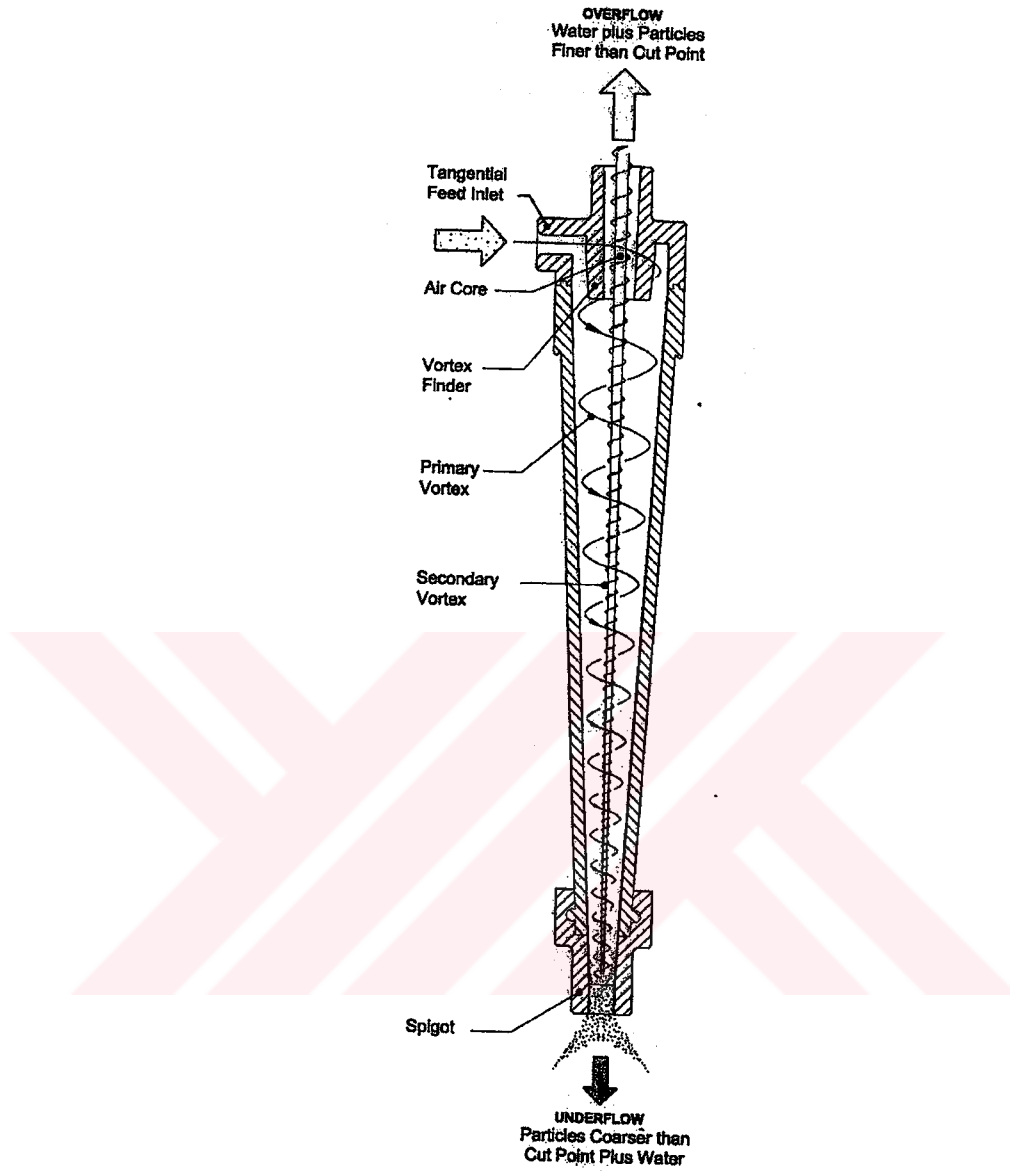
Bazen de minerallerin tane iriliği dağılımları arasında bulunan fark tamamen mekanik olan bir ayırımı mümkünleştirir. Örneğin kaolin kuvarstan tane iriliği dağılımlarındaki fark temel alınarak temizlenir. Yapılan bir siklon ayırması sonucunda ince kaolin temizlenmiş olarak üst çıkıştan alınır, kaba kuvarsta alt çıkış olarak alınır.

- ❖ Katı kazanımı: Yıkama ve sudan arındırma işlemlerinde kullanılan aletlerden katıların kazanımı ince tanelerdeki kaybın önlenmesi açısından önem taşır. Kum spirallerinden, vibro eleklerden, log yıkayıcılardan ve sudan arıtma santrifüjlerinden ince tanelerin kazanılması isteği hidrosiklonlara kullanım alanı yaratır.
- ❖ Fraksiyonlara ayırma (fractionation): Değişik proseslerde işlem görecekt iki fraksiyonun ayrılması işlemi hidrosiklonlar ile gerçekleştirilebilir. Bunun en tipik örneği demir cevheri konsantrelerinin sinterlik (kaba) ve peletlik (ince) olarak ayrılmasıdır.

- ❖ Zenginleştirme: Mineral bileşenlerinin özgül ağırlıkları arasında geniş farklılıklar varsa hidrosiklonlar öğütülmüş ürünlerin mineral bileşenlerinin zenginleştirilmesinde kullanılırlar. Bu bir çeşit gravite ayırımı ve hatta merkezkaç kuvveti ile yapılan bir ayırımdır. Bu çeşit siklonlarda ağır ortam kullanılmaz. Hidrosiklonlar ile zenginleştirmenin en tipik örnekleri; metal sülfidler (pirit ve çinkoblend), metal oksitler ve kıymetli metallerin (altın, platin, gümüş) gangdan ayrılmasıdır. Bu amaçla kullanılan siklonlar şekil olarak diğerlerinden farklıdır, verimliliği arttırdığından alt kısımları düz ve silindirik kısımları da uzun yapılmıştır.
- ❖ Sıvı kazanımı: proses suyu veya sıvısının devreye geri verilmesi gerekiyorsa, hidrosiklonlar kullanılır. Kömür yıkama tesislerinde ve özellikle tikinerlerde gereğinden fazla su ile beslendiğinden bu çok önemli bir problemdir. Paralel olarak bağlanmış siklonlar devridaim suyunun bulanıklık seviyesini uygun bir değerde tutmak için kullanılırlar.
- ❖ Ters akıntı ile yıkama (counter current washing): Ters akıntı yıkaması ile bir ürün periyodik olarak sulandırma ve koyulaştırma işlemlerine tabi tutulur ve ürün içindeki ince taneciklerin, asitlerin ve diğer yabancı maddelerin atılması gerçekleştirilir. Son siklon girişine taze su eklenmesi bu yıkama verimliliğini artırır.

6.4.5.3 Hidrosiklonların Avantajları ve Dezavantajları

Hidrosiklon boyuna göre, kapasitesinin yüksek oluşu, esnek kullanılabilirliği, tesiste çok az yer kaplaması ve göreceli düşük yatırımı başlıca üstünlükleridir. Ancak beslemenin santrifüj pompa ile 0.34-5 atmosfer aralığında bir basınçla yapılması zorunluluğu iç yüzey aşınmasının fazlalığı, ayrıca beslemenin yüksek pülp yoğunluklarında yapıldığı durumlarda (kapalı devre öğütmelerde) sınıflandırma performansının kötülüğü, çapı ile ayırım tane boyunun birbirlerine bağlı oluşu da hidrosiklonların belli başlı olumsuz yönleridir.



Şekil 6.6 Hidrosiklon içindeki ayırım ortamları.

Tromp eğrileri çizilmiş ve siklon performansını belirleyen “İmperfeksiyon değeri” Alman Grumbrecht formülü ile hesaplanmıştır.

$$\text{Siklon Performans Değeri} = \frac{(d_{75} - d_{25}) \times 2}{d_{50}}$$

Bu oranın %50'ye yaklaştığı değerler ayırma hassasiyetinin en yüksek olduğu ve bu koşulların en iyi zenginleştirmeyi sağladığı değerlerdir.

6.4.6 Yüksek Alan Şiddetli Manyetik Ayırıcı

Manyetik ayırma ile ilgili uygulamalar PERMROLLE adı verilen nadir toprak manyetik seperatörlerinin geliştirilmesi ile mümkün hale gelmiştir. Alışlagelen manyetik donanıma sahip tesis ürünlerinin daha ileri bir tenöre çıkarılmasında ve bu ürünlerdeki ek değere sahip materyalin kazanımında bu güçlü seperatörlerin kullanımı ekonomik olmaktadır (Day, 1996, s.14). Bu seperatör sayesinde kaolin içerisinde renk verme özelliğinden dolayı istenmeyen emprütelerden biri olan Fe_2O_3 minerali ayrılabilir.

6.4.7 Isıl İşlem ve Liç Yöntemi İle Zenginleştirme

Yüksek oranda SO_3 içeren alunitli kaolinlerin SO_3 içeriğinin düşürülmesi amacı ile ısıtma işlemi, ısıtma işlemi takiben liç ve katkı maddeleri ile ısıtma işlemi takiben su ile liç yöntemleri zenginleştirme amacı ile uygulanmaktadır. Bu işlemler ile %7.15 tenörüne sahip SO_3 , %0.48 değerine kadar düşürülerek, endüstrinin kullanabileceği değere getirilmiştir (Girgin ve diğerleri, 1993, s.549).

6.4.8 Flotasyon İle Zenginleştirme

Alunitli kaolin cevherleri %0.5 – 10 arasında değişen oranlarda SO_3 içermektedir. Yüksek SO_3 içerikli alunitli kaolinler seramik üretiminde kullanıldığında fırınlama sırasında 800°C 'den sonra bünyeden çıkan SO_2 gazları, aşırı büzülmeye neden olmakta ve sır yüzeylerinde portakal yüzeyi görünümünde hatalar (pinoller) ortaya çıkmaktadır. Bu durum üretim kayıplarına neden olmaktadır.

Yapa, Atak (1994) yaptıkları çalışmada değişik oranlarda SO_3 içeren kaolinlerle yapılan denemelerde maksimum %0.4 SO_3 içeren kaolinlerin sıhhi tesisat üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Kütahya – Oysu kaolin yataklarının değerlendirilmesine ilişkin yapılan çalışmalarda öğütme işlemi sonunda ürünlerin mikroskopik etüdünde tüm fraksiyonlarda serbestleşmenin sağlanabildiği gözlenmiştir. Tane boyutuna göre zenginleştirme sağlanamadığından flotasyon yöntemine başvurulmuştur. Cevher özelliğinden dolayı ters flotasyon deneyleri uygulanan cevher -0.100 mm.nin altına öğütülerek %30 pülp yoğunluğunda, pH 2-3 ortamında, %5 Na_2SiO_3 (1 kg/t), %1 quebracho (100gr/t), %1 Armac T (150 gr/t), %1 çamyağı (50 gr/t) kullanılarak temel flotasyon işlemi uygulanmıştır (Malayoğlu ve Akar, 1994, s.568).

Yapılan flotasyon işleminin başarısını irdelemek ve cevher içerisindeki emprütelerin daha da iyi bertaraf edilmesini sağlamak için ters flotasyon yöntemi ile sülfür flotasyonu aynı numuneler üzerinde denenmiştir. Bu seri deneylerde cevher %30 pülp yoğunluğunda, pH 7 ortamında, %5 Na_2SiO_3 (1 kg/t), %1 quebracho, %1 KEX ve çamyağı kullanılarak sülfür ön konsantresi ve kaolin (bastırılarak) ayrı ayrı elde edildi. Alınan kaolin konsantresi %1 Armac T ve %1 Dowfroth 250 ile temizleme flotasyonuna tabi tutuldu ve temiz kaolin konsantreleri elde edildi. Bu zenginleştirme çalışmalarında ham kaolin içinde %18.56 Al_2O_3 tenör, konsantrede %25 civarına çıkartılabilmektedir (Malayoğlu ve Akar, 1994, s.568).

6.5 Kaolin Özelliklerinin Tespitinde Sanayide Uygulanan Testler

6.5.1 Tane Dağılımı

Tane dağılım analizleri “SediGraph 5100 particle size analyser” cihazıyla analizler yapılabilmektedir. SediGraph 5100 Sedimentasyon yöntemine dayalı olarak tanenin çökelme hızından tane iriliği bulan bir cihazdır. Ölçüm yaklaşık olarak %5 – 10 katı konsantrasyonunda hazırlanan solüsyonda yapılır. Cihazın ölçüm aralığı 300 mikron ile 0.1 mikron tane boyutları arasındadır.

Analize başlamadan önce ortam sıvısı olarak kullanılan sıvının (genellikle su) baz alınabilmesi amacıyla “Base Line” olarak adlandırılan işlem yapılır. %5 – 10 katı

konsantrasyonunda hazırlanan karışım %0.2'lik sodyum silikat (Na_2SiO_3) ilavesi ile mikserde tamamen dağıtılır. Çözelti böylece ölçüme uygun hale getirilir.

6.5.2 Döküm Testi

Döküm testinin amacı kullanılacak kil veya kaolin gibi bir malzemenin döküm yeteneğine sahip olabileceği katı konsantrasyonunun ve optimum elektrolit miktarını belirlemektir.

150 mikrondan elenmiş ve 105 °C'de 24 saat kurutulmuş kil ve kaolin numuneleri, başlangıç katı konsantrasyonu %71 olacak şekilde eşdeğer su içeren kaba konur. Yüzde katı konsantrasyonu şu şekilde tespit edilir (Day, 1996, s.39);

$$\% \text{ katı konsantrasyonu} = (\text{numune ağırlığı} \times 100) / (\text{numune} + \text{su ağırlığı})$$

Mikser önce düşük devirde çalıştırılır. Malzeme koyu kıvamda iken yavaş yavaş 0.2ml ilavelerle sodyum silikat eklenir. Bu işleme malzemenin viskozitesi 10poise düşene kadar devam edilir. Ölçüm viskozimetrenin altına malzeme kabı konup çalıştırılmaya başlandıktan 20sn. sonra alınır. Çünkü viskozimetrenin spintlesi bir turunu 20sn.'de tamamlar. Tekrar sodyum silikat eklenir ve mikserde 1.5dakika karıştırılır. Brookfield viskozimetresinde değer okunup kaydedilir. Akışkanın viskozimetresi sodyum silikat ile düşüyorsa işleme 5 poise değerini okuyana kadar devam edilir. Akışkanın viskozitesi silikat ilavesi ile düşmüyorsa bir miktar su ilave edilerek 4.5 – 5 aralığında çalışılır. Viskozitesi 4.5 poisenin altına düşen akışkan için tüm işlem tekrarlanır. Bu işlemlerden sonra malzemenin litre ağırlığı tespit edilir (Day, 1996).

Optimum elektrolit miktarını bulmak için viskoziteye karşı % elektrolit eğrisi çizilir ve eğri 5 poiseden kestirilir. Bulunan değer akışkanın optimum elektrolit değeridir.

Döküm testi yapılan malzemeden aynı şartlarda daha fazla miktarda akışkan yapılarak su emme, deformasyon ve mukavemet çubuğu kalıplarına dökülür. Malzeme kil ise yaklaşık bir 1.5 saat sonra, kaolin ise 15 dakika sonra kalıplar açılır. Yaş olarak şekillenen bu malzemeler 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra Etüv’de 105°C’de 24 saat kurutulur (Day, 1996).

6.5.3 Küçülme Testi

Kalıptan çıkartılan plakalar kumpas yardımı ile 10cm. aralıkla işaretlenir (L_1). 105°C’de 24 saat kurutulduktan sonra işaretlenen aralıklar tekrar ölçülür (L_2) ve

% kuru küçülme = $(L_1 - L_2) \times 100 / L_1$ eşitliği yardımı ile hesaplanır.

Etüv’den çıkartılan plakalar fırında 1230°C’de 1 saat pişirilir. Fırından çıkartılıp oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra boyut aralıkları tekrar ölçülerek (L_3) pişme küçülmesi

% pişme küçülmesi = $(L_2 - L_3) \times 100 / L_2$ eşitliği ile

% toplam küçülme = % pişme küçülmesi + % kuru küçülme şekline hesaplanır (Day, 1996, ss.41).

6.5.4 Mukavemet Testi

Bu deneyle ölçülmek istenen birim kg/cm^2 cinsinden, malzemenin cm^2 ’sinin kuru veya pişmiş halde basınca göstermiş olduğu dirençtir.

Döküm yoluyla şekillendirilen dikdörtgenler prizması şeklindeki, yaklaşık 150x25x12 mm boyutundaki kil veya kaolin çubuklar etüvde kurutulduktan sonra soğutularak ayrı ayrı direnç aygıtında kırılır. Böylece kuru mukavemet tespit edilir. Aynı işlemler pişmiş çubuklara da uygulanarak pişme mukavemeti bulunur. Bulunan kırma ağırlığı değerleri şu formülde yerine konur;

$$\text{Mukavemet (kg/cm}^2\text{)} = (3 \times p \times L) / (9.81 \times 2 \times b \times h^2)$$

h = çubuk kalınlığı (cm)

p = kırma ağırlığı (Newton)

L = destek aralığı (cm)

b = çubuk genişliği (cm)

Mukavemet cihazı basitçe kırma ağırlığının ayarlanabildiği taksimatlı bir kol, kırılma çubuğunun üzerine yerleştiği destekler ve kırıcı çubuktan oluşur.

Mukavemet deneyinde elde edilen değerlerden kilin öçlüğü hakkında bilgi edinilebilir. Kuru direnç değeri büyük olan kil bu değerlerin düşük olduğu killere oranla daha özlüdür.

Kuru direnci etkileyen faktörlerin başında kilin kuruma süresi ve sıcaklığı gelir. Düşük sıcaklıkta veya yetersiz bir kurutmayla kurutulan killerin kuru dirençleri az olur.

Şekillendirme yöntemi de kuru direnci etkiler. Yaş olarak örneği döküm yolu ile şekillendirilen killer, normal koşullarda kurutulduklarında plastik ve kuru şekillendirilen killere oranla çok daha büyük bir kuru direnç gösterirler.

6.5.5 Su Emme Testi

Su emme değerinin saptanması istenen malzemeden şekillendirilen parçalar, normal pişme koşullarında belirli bir sıcaklıkta pişirilirler. Ortamdan rutubet almayacak şekilde soğutulan parçaların değişmez aralıkta tartımı yapılır. Bu parçalar su içine konarak 3 saat kaynatılır ve 20 saat suda bekletilir.

Sudan çıkartılan parçalar, üzerindeki parlaklık tam olarak giderilmeden kurulanır ve yaş tartımları yapılır. Yaş tartım ile kuru tartım arasındaki fark parçanın emdiği su

miktarını verir. Su emme yüzde olarak belirlenmek istendiğinde aşağıdaki bağıntıdan yararlanılır.

$$\% \text{ su emme} = (\text{yaş pişmiş ağırlık} - \text{kuru pişmiş ağırlık}) \times 100 / \text{kuru pişmiş ağırlık}$$

Su emme, pişen kilin açık porlarına alabildiği su olarak tanımlanır. Su emmeyi etkileyen faktörler kilin özlülüğü ve pişme sıcaklığıdır. Kilin pişme sıcaklığı ve özlülüğü arttıkça su emme oranı azalır.

6.5.6 Kimyasal Analizler

X-Ray floresan spektrometre (XRF) kullanılmadan önce numunelerin standart seti hazırlanıp kalibrasyon yapılır. Örneğin kil kalibrasyon programı yapılacaksa 15 adet kimyasal analizleri bilinen uluslararası sertifikalı kil örneklerinin değerleri bilgisayara veri olarak girilir ve bu örneklerin analizi yaptırılır. Bilgisayar bu değerlerle bir kalibrasyon eğrisi oluşturur. Sapma olanlar ihmal edilir ve gerekirse düzeltme faktörleri kullanılır.

Cihaz bundan sonraki tüm kil analizlerini bu kalibrasyon eğrisini kullanarak yapar. Farklı minerolojik yapıdaki malzemeler için (örneğin kuvars, bor vs.) ayrı kalibrasyon programları yapılır.

Semi-quant adlı program ile kalibrasyonsuz analiz yapmak mümkündür. Cihaz bu durumda gerekli kıyaslamayı hafızasındaki bilgileri kullanarak yapar. Ancak bu programdan alınan analiz sonuçları, yukarıda bahsedilen kalibrasyonlu programın sonuçları kadar hassas değildir. Bu program nelerden oluştuğu bilinmeyen bir maddenin bileşimini tespit etmek amacıyla kullanılır.

XRF'nin temel çalışma prensibi floresan olayıdır. Maddeye X ışını vurur ve maddenin elektronları uyarılarak enerji seviyelerini değiştirir. Bu değişim sırasında bir enerji oluşur. Bilimadamları yaptıkları çalışmalarda maddeye gittikçe artan şiddette X ışını vermişler ve artan enerji ile büyüyen pikler elde etmişlerdir. Fakat

belirli bir enerji seviyesinden sonra piklerin üzerinde özel bir pik yapısı daha elde etmişlerdir. Bu pikin neyi gösterdiğini anlayabilmek için X ışını tüpünün eksi kutbunu başka bir maddeden yapıp aynı işlemleri tekrarlamışlar ve bu pik yapısının madde ile değiştiğini gözlemlemişlerdir. Böylece maddelerin yaydıkları ışının dalga boyunu bulabilmişlerdir. Daha sonra bu olayı geliştirerek XRF ile madde analizini gerçekleştirmişlerdir. XRF'nin çalışma prensibi şu şekildedir; X ışını tüpünün hemen önüne analizlenecek malzeme konur. Bu maddeden yayılan X ışınları değişik yönlerde olduğu bu ışınları düzenleyen bir kolimatör kullanılır. Kolimatörden çıkan ışınların $n\lambda = 2d\sin\Phi$ (Bragg Kanunu) eşitliğindeki Φ açısına getirebilmeleri için bir kristal kullanılır. Bu kristalin özelliği X ışınlarını emmemesidir. Kendi de x ışını yaymaz. Sadece gelen ışınların yönünü değiştirir. Daha sonra dedektöre gelen bu ışınlar λ değerlerine göre okunur ve daha önceden girilen kalibrasyon eğrisine göre % konsantrasyon değerleri alınır. Kullanılan kristaller maddeye göre özeldir. Değiştirildiklerinde kristalin d boyutu bilgisayardan değiştirilmelidir. Aksi halde analiz sonuçlarında hatalar meydana gelir.

6.5.6.1 XRF Spektrometre

Analizlenecek malzeme iri parçalı ise çekiçli kırıcıdan geçirilerek boyutu küçültülür. Bu malzeme konileme ve dörtleme yöntemi ile 500 gr'a kadar indirilir. Daha sonra kimyasal analiz için numune alma normlarına göre alınan yaklaşık 50 gr numune hızlı öğütücü değirmende 1400 devir/dakikada 20 saniye öğütülür. Öğütülen malzeme 105 °C'de 6 saat kurutulur.

Cam tablet hazırlamak için daha önceden hazırlanan ve kurutulan numuneden 1000gram tartılır. Bu numunenin üzerine 9,000gram lityumtetraborat ilave edilerek homojenleştirilmesi için iyice karıştırılır. Homojen hale gelen karışım platin krozeye boşaltılır ve kroze kalıbı ile birlikte 1150°C'deki fırına yerleştirilir. 15 dakika sonra kroze içerisindeki malzeme fırındaki kalıba boşaltılır. Fırından çıkarılan kalıp soğuduktan sonra içerisinde oluşan cam tablet alınır.

Pres tablet almak için ise 10 gram numune ve 1 gram wax tartılıp havanda iyice karıştırılır. Prese alüminyum bir kap yerleştirilir ve üzerine karışım boşaltılır. Spatül yarımıyla yüzeyi düzeltildikten sonra 150 bar basınçta preslenir.

Tablet hazırlama işlemlerinden sonra cam veya pres tabletler XRF'nin numune tutucu bölümüne yerleştirilir. Bilgisayardan numunenin cinsine uygun program seçilir ve analiz başlatılır. Sonuçlar yazıcıdan çıktı olarak alınır.

6.5.6.2 DTA-Diferansiyel Termal Analiz

Mineralojik olarak tanımlamada XRD sonuçlarından kesin bir tanı elde edilemediği durumlarda DTA ile numunenin fiziksel ve mineralojik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği değişimler esas alınarak detaylı bir incelemeye tabi tutulur. TG ise sıcaklık artışıyla kaolindeki ağırlık kayıplarını % olarak hesaplar. Burada minerallerin termal reaksiyonlarına örnek olarak hidroksil iyonlarının ve gaz halindeki materyallerin bünyeden ayrılması ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen fasiyesleri verebiliriz. Bunlar her mineral ya da materyal için karakteristik olarak kabul edilmiştir.

6.5.7 Mineralojik Analizler

X-Ray difraktometre, malzemelerin mineral içeriklerini tespit etmek amacıyla kullanılır. Spektrometre ile kimyasal içerikleri belirlenen malzemelerin difraktometrik analizleri yapılarak mineralojik içerikleri bulunur. Rasyonel analiz yardımıyla da mineral içeriklerinin yüzdeleri bulunur. Bu seramik, çimento ve cam sanayi gibi sektörlerde oldukça önemlidir. Örneğin kaolinde yüksek oranda kükürt olması istenmez. Ayrıca bir hammaddedeki kaolin ve kil minerallerinin çeşitleri malzemenin döküm yeteneğini etkiler. Difraktometrenin temel çalışma prensibi değişik açılardan gönderilen X ışını yansıması sonucu alına pikler ekran üzerinde görülür. Daha sonra bilgisayar hafızasına yüklü 82000 adet değişik minerale ait piklerle numuneye ait pikleri karşılaştırır. Bu karşılaştırma sonucu mineral tespit edilir.

Cihaz analizini tamamladıktan sonra bulduğu mineralleri varolma olasılığına göre sınıflandırır. Bulunma olasılığı en yüksek olan mineralden başlanarak analizi yapılan malzemenin pikleri üzerine buluna mineralin pikleri oturtulur. Eğer değerler uygunsa o mineralin malzeme içerisinde varolduğuna karar verilir.

XRD difraktometre, X-Ray jeneratörü, X-Ray tüpü, gonyometre, monokramatör ve silitlerden oluşmaktadır. X-Ray tüpü yüksek çıkışlı güç kaynakları için dizayn edilmiştir. Maksimum güç genellikle 3kw civarındadır. Cihaza güç verildiğinde bu bölümde x ışını üretilir ve numune üzerine uygulanır.

Gonyometre örnek kabındaki numunenin döndürülmesi ve yansıma açılarının ölçülmesi için kullanılır.

Elementlerin atom numaralarına bağlı olarak yayılan x ışını dalga boyları vardır. Bununla beraber K serisinde şiddetli bir $K\alpha$ ışını ve zayıf $K\beta$ ve $K\gamma$ ışınları dalga boyları gittikçe azalan, buna karşılık enerjileri gittikçe azalan bir seri oluştururlar. $K\beta$ ve $K\gamma$ çizgileri mevcutsa karışık bir hal oluşur. Bu olay minerallerin tanımlanmasında problem yaratır. Bunun için kullanılan monokramatör yardımıyla bu ışımlar elimine edilir.

Kullanılan silitler sayesinde x ışını analizlenecek yüzeye çarptırıldıktan sonra yine silitler sayesinde dedektör yardımıyla yansıma açıları hesaplanır.

BÖLÜM YEDİ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Numunenin Alınışı ve Hazırlanışı

Balıkesir – Sındırgı – Düvertepe kaolin cevheri yataklarından numune alma şartlarına göre alınıp gerekli harmanlama ve numune azaltma işlemleri yapıldıktan sonra D.E.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü cevher hazırlama laboratuvarına getirilen 160 kg’lık parça numune önce çekiçe kırılarak daha sonra ise çeneli kırıcıda bir ön kırma yapılarak yaklaşık -10 mm’nin altına indirilmiştir. Malzeme yeniden harmanlanarak deneysel işlemler için gerekli numuneler alınıp torbalanmıştır.

Hammadde numunelerinin torbalanması esnasında bir kısım numunede fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerin tespit edilmesinde kullanılmıştır. Alınan diğer bir grup numune de besleme malı elek analizinde kullanılmıştır.

Daha sonra kaolin cevherinin çok ince tane boyutunda zenginleştiği göz önüne alınarak ve öğütme maliyetinin yüksek olması nedeniyle -1 mm’nin altına

indirilinceye kadar kırma işlemine devam edilmiştir. Kırma işleminden sonra seramik bilyalı değirmende numuneler bir dizi test işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler daha sonraki bölümlerde belirtilecektir.

Maden yatağının doğal nemini tespit etmek amacıyla alınan numune, 1 hafta süre ile tartılarak, ölçümleri alınmış, doğal neminin %10 olduğu tespit edilmiş ve uygulamalarda bu durum göz önüne alınmıştır.

7.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde, laboratuvar tipi çeneli kırıcı, seramik bilyalı değirmen, pervaneli dağıtıcı, elek seti, etüv ve hidrosiklon kombinesi ile bir zenginleştirme yöntemi denenmiştir.

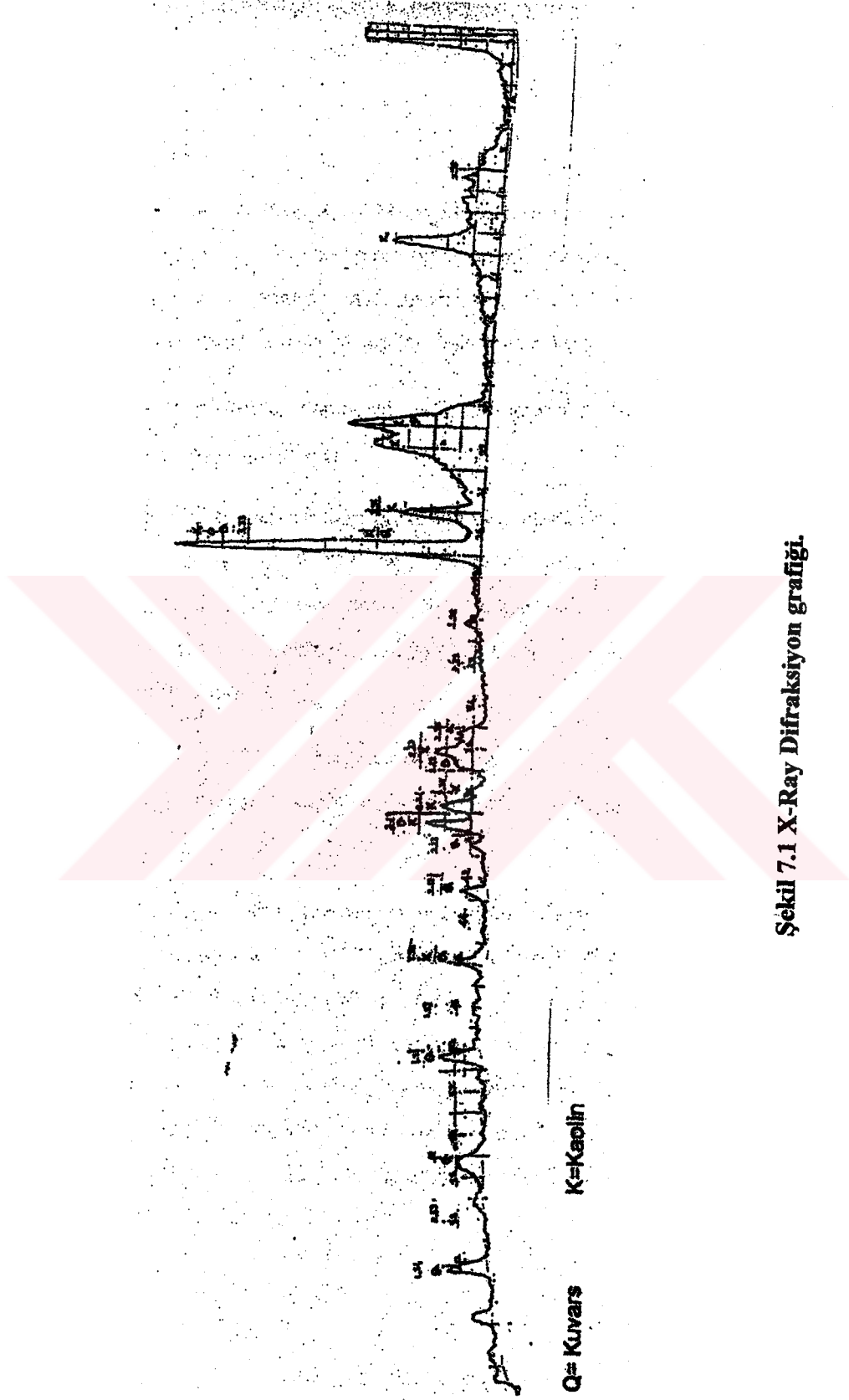
7.3 Numunenin Kimyasal Özellikleri

Numunenin D.E.Ü. Müh.Fak.Maden Müh. Bölümü kimya laboratuvarında yapılan ham cevherin kimyasal analiz sonuçları Tablo 7.2’de verilmiştir.

7.4 Numunenin Mineralojik Özellikleri

7.4.1 X-Ray Difraksiyon (XRD)

X-Ray Difraktometre, malzemelerin mineral içeriklerini tespit etmek amacıyla kullanılır. Spektrometre ile kimyasal içerikleri belirlenen malzemenin difraktometrik analizleri yapılarak mineralojik içerikleri bulunur. Burada bulunan sonuçlar seramik çimento, cam ve kağıt sanayi için çok önemlidir. Örneğin kaolinde yüksek oranda kükürt olması kimyasal açıdan kağıt ve seramik sektörlerinde istenmeyen bir durumdur.



Şekil 7.1 X-Ray Difraksiyon grafiği.

Orjinal malzemeden alınan numune, bileşimindeki mineralleri belirlemek üzere, X-Ray Difraksiyon analizine tabi tutulmuştur. Analiz sonucunda elde edilen pikler Şekil 7.1’da verilen difraksiyon grafiğinde gösterilmektedir. Kaolin ve kuvarsın absorpsiyon kapasitesinin yüksek olması nedeniyle yüzdesi düşük olan mineraller belirlenememiştir. Piklerden elde edilen sonuç ile numunenin yüksek oranda kuvars ve kaolin içerdiği anlaşılmaktadır.

7.5 Elek Analizleri

7.5.1 Kuru Elek Analizi

Yapılan kuru elek analizi sonucu elde edilen tane fraksiyonları Binoküler mikroskopta incelenmiş ve tanelerin zahiri boyutlarda olmasından dolayı kesin bir kanıya varılamamıştır. Zenginleştirme işlemlerinin daha net bir şekilde belirlenebilmesi amacı ile yaş elek analizi yapılmasına karar verilmiştir. Böylece tanelerin gerçek boyutları saptanarak zenginleştirme işlemlerine tabi tutulacaktır.

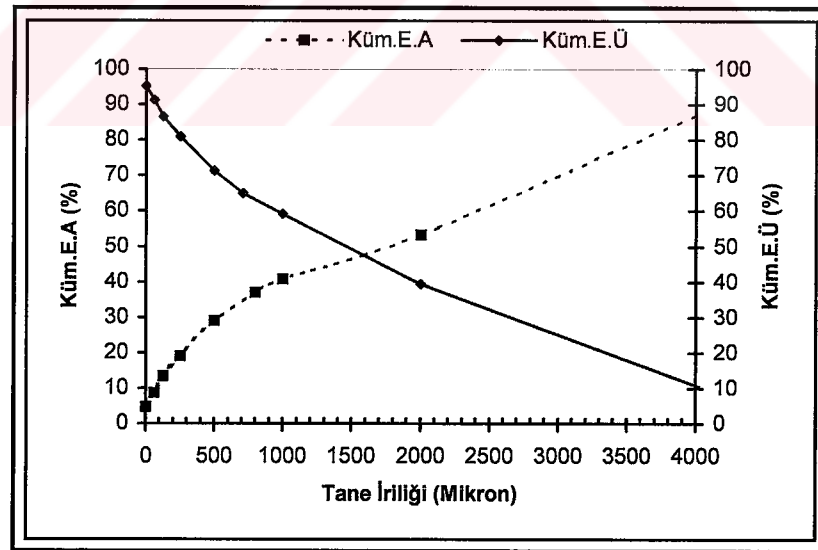
7.5.2 Yaş Elek Analizi

Yaş eleme işlemine başlamadan önce alınan yaklaşık 1 kg’lık numune %40 katı oranında 15 dakika süre ile mekanik dağıtmaya tabi tutulmuştur. Bu aşamadan sonra yaş elek analizi yapılmıştır.

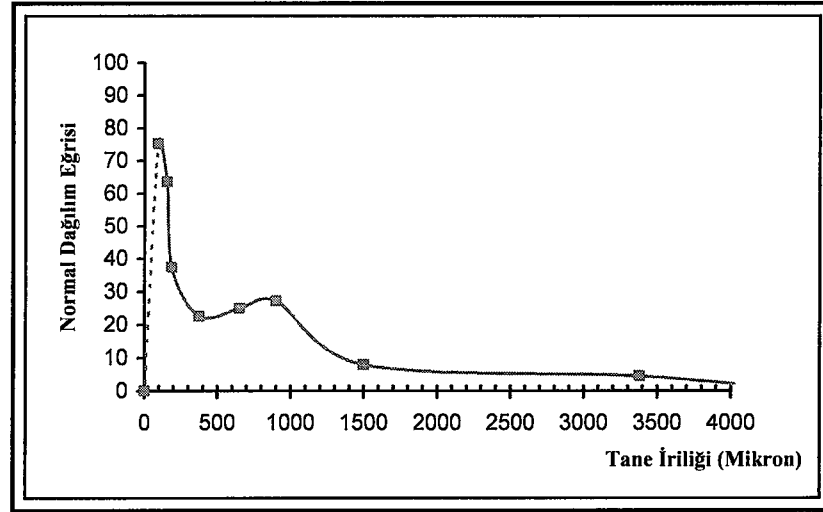
Yaş eleme sonucu elde edilen fraksiyonların %’leri Tablo 7.1’de verilmiştir. Bu fraksiyonların kimyasal analiz sonuçları ise Tablo 7.2’de verilmektedir.

Tablo 7.1 Besleme malı yaş elek analizi.

Fraksiyonlar (mm)	Ağırlık (%)	% EÜ	%EA	Normal Dağılım
+4,760	46,69	46,69	100	0
4,760 + 2,000	12,45	59,14	53,31	4,51
2,000 + 1,000	7,90	67,04	40,89	7,90
1,000 + 0,800	6,48	73,52	32,96	32,40
0,800 + 0,500	7,48	81,00	26,48	24,93
0,500 + 0,250	5,65	86,65	19,00	22,60
0,250 + 0,125	4,67	91,32	13,35	37,36
0,125 + 0,063	3,94	95,26	8,68	63,54
-0,063	4,74	100,00	4,74	75,24
Toplam	100,00			



Şekil 7.2 Besleme malı yaş elek analizi kümülatif elek üstü ve elek altı eğrileri.



Şekil 7.3 Besleme malı normal dağılım eğrisi (%Ağ/Δd)

Tablo 7.2'den görüldüğü gibi besleme malı alunit oranı % 14,8'dir ve bu oran kağıt sektörü için oldukça düşüktür. Kuvars oranı ise ortalama olarak %77 civarındadır ve oldukça yüksektir. Zorunlu bir zenginleştirme yöntemine ihtiyaç vardır. Yapılan zenginleştirmeler bu tablo ışığı altında gerçekleştirilmektedir.

Tablo 7.2 Besleme malı yaş elek analizi tane fraksiyonlarının kimyasal analizi.

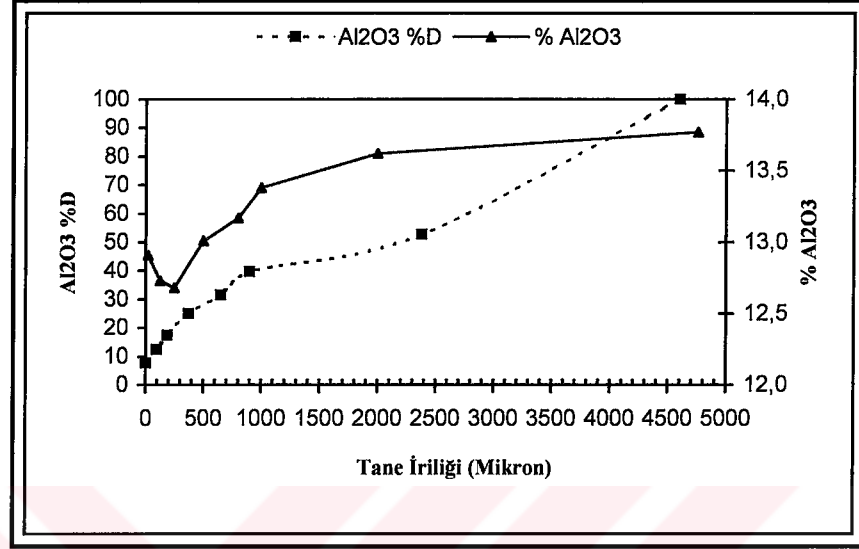
Fraksiyonlar (mm)	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	KK	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃
+ 4,760	13,95	0,26	0,22	0,07	76,39	8,03	0,14	0,24	0,39	0,31
4,760 + 2,000	14,36	0,18	0,13	0	77,29	7,55	0,13	0,12	0,07	0,17
2,000 + 1,000	14,32	0,17	0,13	0	76,99	7,71	0,27	0,13	0,07	0,21
1,000 + 0,800	13,81	0,19	0,14	0	77,11	7,75	0,13	0,13	0,08	0,20
0,800 + 0,500	13,96	0,16	0,14	0	77,70	7,41	0,27	0,08	0,06	0,22
0,500 + 0,250	12,22	0,17	0,13	0	79,91	6,66	0,27	0,08	0,08	0,21
0,250 + 0,125	13,13	0,18	0,23	0	77,80	7,35	0,27	0,12	0,10	0,19
0,125 + 0,063	11,97	0,15	0,16	0	79,94	7,28	0,13	0,08	0,07	0,22
- 0,063	13,21	0,28	0,23	0	78,05	7,63	0,13	0,19	0,11	0,17
Besleme Malı	14,18	0,19	0,15	0,05	77,60	7,26	0,13	0,10	0,08	0,26

Tablo 7.3 Besleme malı %Al₂O₃ oranına bağlı elek - metal çizelgesi.

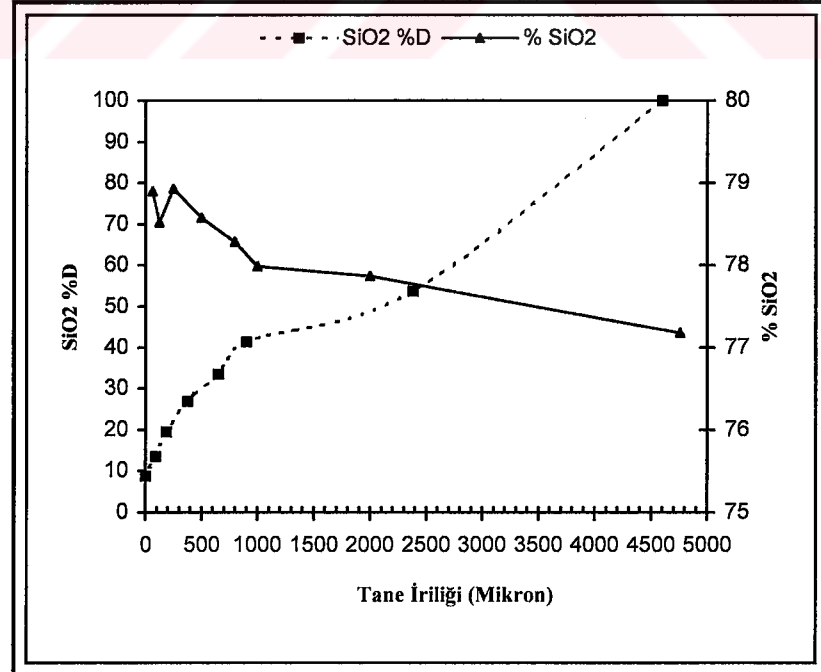
Fraksiyonlar (mm)	Ağırlık (%)	%Al ₂ O ₃	Dağılım	Kümülatif Elek Üstü			Kümülatif Elek Altı		
				%Ağ	%Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ %D	%Ağ	%Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ %D
4,760	46,69	13,95	47,29	49,69	13,95	47,29	100,00	13,77	100,00
4,760 + 2,000	12,45	14,36	12,98	59,14	14,04	60,27	53,31	13,62	52,71
2,000 + 1,000	7,90	14,32	8,21	67,04	14,07	68,48	40,89	13,38	39,73
1,000 + 0,800	6,48	13,81	6,50	73,52	14,05	74,98	32,96	13,17	31,52
0,800 + 0,500	7,48	13,96	7,58	81,00	14,04	82,56	26,48	13,01	25,02
0,500 + 0,250	5,65	12,22	5,01	86,65	13,92	87,57	19,00	12,64	17,44
0,250 + 0,125	4,67	13,13	4,45	91,32	13,88	92,02	13,35	12,82	12,43
0,125 + 0,063	3,94	11,97	3,42	95,26	13,80	95,44	8,68	12,65	7,98
0,063	4,74	13,21	4,56	100,00	13,77	100,00	4,74	13,21	4,56
Toplam	100,00	13,77	100						

Tablo 7.4 Besleme malı kuvars oranına bağlı elek - metal çizelgesi.

Fraksiyonlar (mm)	Ağırlık (%)	%SiO ₂	Dağılım	Kümülatif Elek Üstü			Kümülatif Elek Altı		
				%Ağ	%SiO ₂	SiO ₂ %D	%Ağ	%SiO ₂	SiO ₂ %D
4,760	46,69	76,39	46,22	46,69	76,39	46,22	100	77,18	100,00
4,760 + 2,000	12,45	77,29	12,47	59,14	76,58	58,69	53,31	77,87	53,78
2,000 + 1,000	7,90	76,99	7,88	67,04	76,63	66,57	40,89	77,99	41,31
1,000 + 0,800	6,48	77,11	6,47	73,52	76,67	73,04	32,96	78,29	33,43
0,800 + 0,500	7,48	77,70	7,53	81,00	76,77	80,57	26,48	78,58	26,96
0,500 + 0,250	5,65	79,91	5,85	86,65	76,97	86,42	19,00	78,93	19,43
0,250 + 0,125	4,67	77,80	4,71	91,32	77,02	91,13	13,35	78,52	13,58
0,125 + 0,063	3,94	79,94	4,08	95,26	77,14	95,21	8,68	78,90	8,87
0,063	4,74	78,05	4,79	100,00	77,18	100,00	4,74	78,05	4,79
Toplam	100,00	77,18	100,00						



Şekil 7.4 Besleme malı Al_2O_3 oranının % tenör ve % dağılım grafiği.



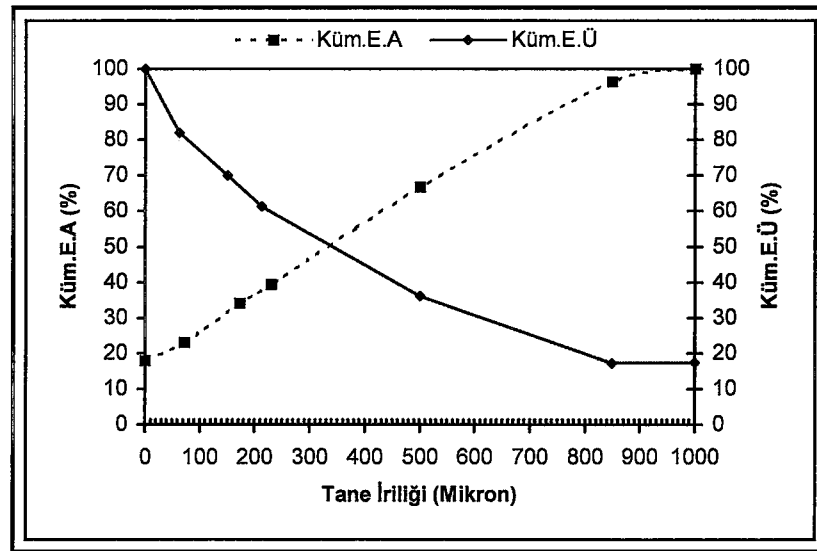
Şekil 7.5 Besleme malı kuvars oranının % tenör ve % dağılım grafiği.

7.6 Kırma Deneyleri

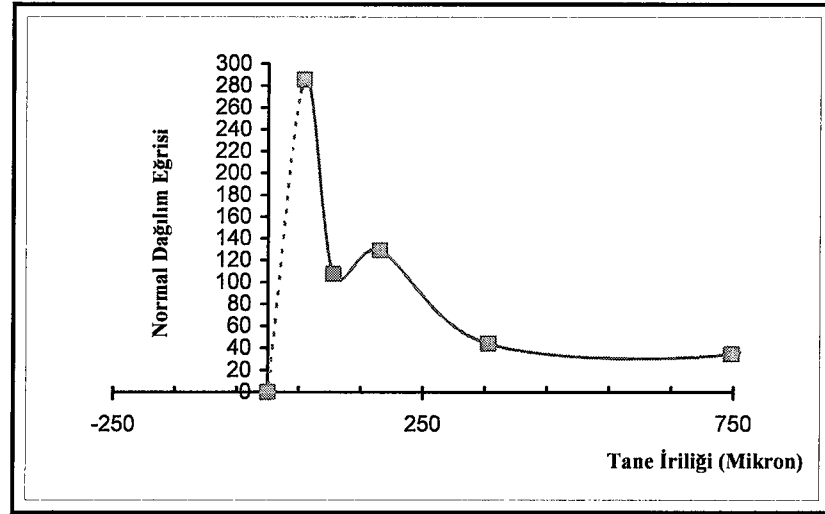
Çeneli kırıcıya verilmeden önce cevher bir gün süre ile açık havada bekletilmiştir. Daha sonra çeneli kırıcıya beslenmiştir. –1mm tane boyutuna indirilen cevher seramik bilyalı değirmende yaş ve kuru öğütmeye tabi tutulmuştur. Çeneli kırıcı çıkışı yaş elek analizi sonuçları Tablo 7.5’de verilmiştir.

Tablo 7.5 Çeneli kırıcı çıkışı yaş elek analizi.

Fraksiyonlar (mm)	Ağırlık (%)	% EÜ	%EA	Normal Dağılım
+ 1,000	17,42	17,42	100,00	0
1,000 + 0,850	12,68	30,10	82,58	84,53
0,850 + 0,500	12,07	42,17	69,90	34,49
0,500 + 0,212	19,21	61,38	57,83	66,70
0,212 + 0,150	11,29	72,67	38,62	182,10
0,150 + 0,063	9,35	82,02	27,33	107,47
- 0,063	17,98	100,00	17,98	285,40
Toplam	100,00			



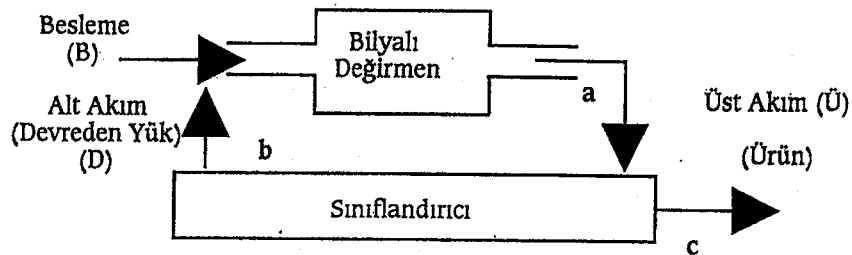
Şekil 7.6 Çeneli kırıcı çıkışı yaş elek analizi kümülatif elek üstü ve elek altı eğrileri.



Şekil 7.7 Çeneli kırıcı çıkışı normal dağılım eğrisi (%Ağ/Δd).

7.7 Öğütme Testleri

Kaolinlerin kullanım alanlarında demir oranının düşük olması istendiğinden ve öğütme esnasında ortamdan cevhere demir geçme ihtimali olduğundan ortam olarak seramik değirmen ve bilyalar kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ortam kuru yada yaş olarak ikiye ayrılmaktadır. Kaolinler için yapılan denemelerde görülmüştür ki kuru yapılan öğütmelerde öğünmüş malzemenin %80'i $-0,063$ milimetre altına geçmemiştir. Oysaki yaş öğütmede bu koşul sağlanmıştır. Yapılan mikroskop etüdlerinde ise değirmen çıkışının %80'inin serbestleşme gösterdiği görülmüştür. Fakat $+0,063$ milimetre boyutunda hala bağlı tanelerin çok fazla olduğu saptanmıştır. Kapalı devre çalıştırmanın endüstriyel çapta daha verimli sonuçlar vereceği düşünülmüştür. Deneylerde başlangıçta takip edilen kapalı devrenin şematik görünümü Şekil 7.8'de gösterilmektedir.



Şekil 7.8 Deneylerde takip edilen kapalı devre öğütme sistemi.

Fakat devam eden deneysel aşamalarda yapılan kimyasal analiz sonuçlarında görülmüştür ki; kapalı devre yerine, selektif öğütme yapmak amacıyla açık öğütme devresi kullanılması, daha verimli ve istenen niteliklerde sonuçlar vermektedir. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.8’de verilmiştir.

Çeneli kırıcıdan çıkan –1,00 mm tane boyutuna sahip malzeme seramik bilyalı değirmende bir dizi test işlemine tabi tutulmuştur. Değirmen çıkışı malzemenin %80’i –0.063 mm tane boyutunda olacak şekilde ayarlanmak istenmiş ve bu amaçla bir seri öğütme testi yapılmıştır.

Öğütme işlemi öncesi değirmene beslenecek malzeme miktarı; değirmen iç hacminin, gram olarak ağırlığının tartılarak bulunmasıyla belirlenmiştir. Bu belirlenen miktar ise 1600 gr’dır. Optimum öğütme süresi ise bu aşamadan sonra araştırılmaktadır. Denemeler yaş ve kuru olarak tekrarlanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki tablolardan incelenebilmektedir. Öğütme süreleri de bu çalışmalar sonucunda bulunmuştur.

$$V_d = \frac{42,305}{\sqrt{(D-d)}}$$

- V_d : Kritik Hız (devir/dakika)
 D : Değirmen çapı (m)
 d : Bilya çapı (m)

Değirmen kritik hızı ise yukarıdaki formül yardımıyla elde edilmiştir ve sonuç 140 devir/dakika olarak hesaplanmıştır. Teoride kritik hız 140 devir/dakika bulunmasına rağmen, değirmenleri bu kritik hızın altında bir hızla çalıştırmak gerektiğinden uygulamada kritik hızın %50-90’ı arası bir hızda çalıştırılırlar. Çeneli kırıcı çıkışı –1 mm tane boyutundaki malzeme seramik bilyalı değirmende kuru öğütmeye tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 7.6’da verilmektedir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi 60 dk’lık öğütmede bile numunenin %80’i bile –0,063 mm’nin altına geçmemektedir. Yaş öğütme yapılması bu tür sert killer için daha uygun sonuçlar vermektedir.

Tablo 7.6 Seramik bilyalı değirmende kuru öğütme testi sonuçları.

Öğütme Süresi (dk)	Tane Boyutu (mikron)	Ağırlık (%)
10	63	71,26
	-63	28,71
20	63	67,76
	-63	32,24
30	63	60,69
	-63	39,31
40	63	48,18
	-63	51,82
60	63	35,23
	-63	64,77

Kuru öğütme sonucu 60 dk'da öğünlen malzemeden numuneler alınmış; ilk numune 24 saat suda bekletilerek yaş olarak elenmiştir. İkinci numune 24 saat suda bekletildikten sonra 15 dk mekanik dağıtmaya tabi tutulmuştur ve yine yaş olarak elenmiştir. Üçüncü numune ise doğrudan yaş olarak elenmiştir. Fakat burada pH dikkate alınmamıştır. Sonuçlar Tablo 7.7'de verilmiştir.

Tablo 7.7 Kuru öğütme sonucu 60 dk'lık malzeme ile deneme sonuçları.

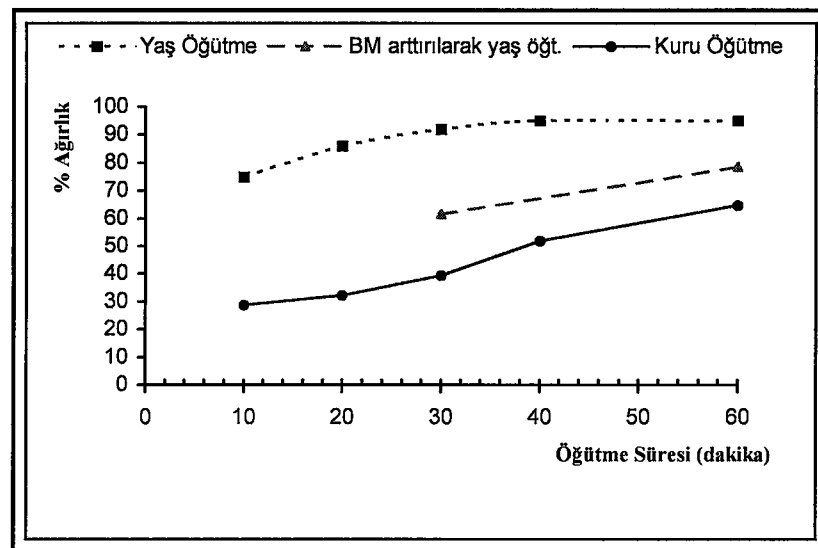
Tane Boyutu (mikron)	Öğütme sonucu direkt yaş elek analizi Ağırlık (%)	24 saat suda bekletilen numune elek analizi ağırlık (%)	24 saat suda bekletme + 15 dk. mekanik dağıtma ağırlık (%)
+63	34	40	38
-63	66	60	62
Toplam	100	100	100

Öğütme süresi tespiti amacıyla, yapılan ikinci bir denemede ise; çeneli kırıcı çıkışında elde edilen -1 mm tane boyutuna sahip malzemeden 600 gr numune

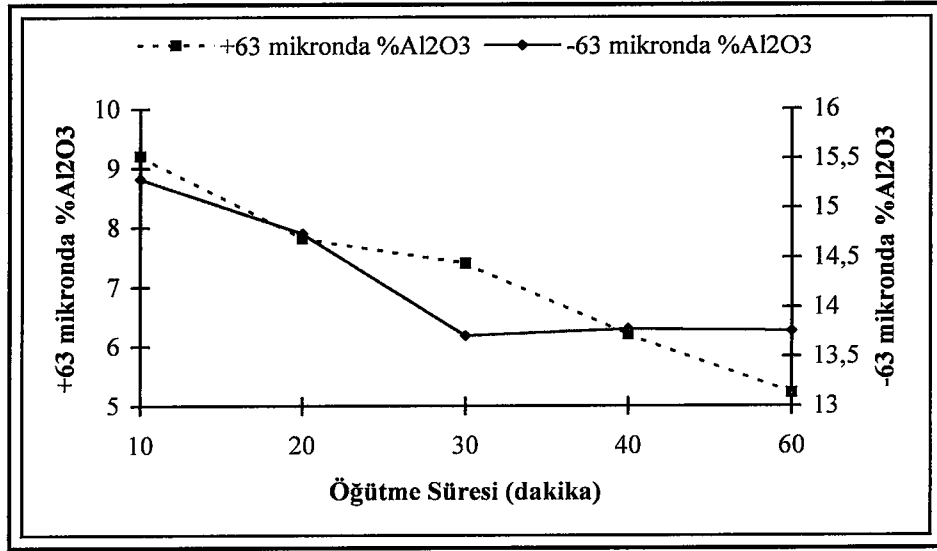
alınmış ve %60 katı, 1'e 5 şarj oranında, 78 dev/dk ortam koşullarına sahip seramik bilyalı değirmene beslenmiştir. Sonuçlar Tablo 7.8'de verilmektedir. Cevhere bağlı olarak %65-80 katı oranında olması gereken pülp %60 katı oranı olarak pratikte kullanılmıştır.

Tablo 7.8 Seramik bilyalı değirmende yaş öğütme süresi testi sonuçları.

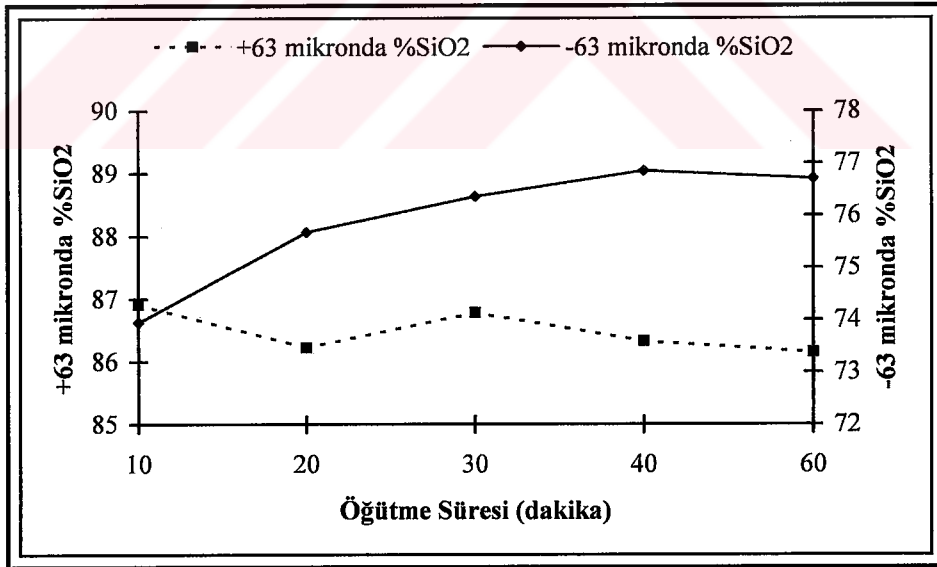
Öğütme Süresi (dk)	Tane Boyutu (mikron)	Ağırlık (%)	%Al ₂ O ₃	% SiO ₂
10	63	25	9,20	86,91
	-63	75	15,29	73,95
20	63	14	7,81	86,22
	-63	86	14,74	75,68
30	63	8	7,40	86,78
	-63	92	13,71	76,36
40	63	5	6,20	86,32
	-63	95	13,78	76,85
60	63	5	5,22	86,15
	-63	95	13,76	76,70



Şekil 7.9 Öğütme süresi tespitinde -63 mikron tane fraksiyonu grafiği.



Şekil 7.10 Öğütme sürelerine göre $\%Al_2O_3$ tenörü değişimi.



Şekil 7.11 Öğütme sürelerine göre $\%SiO_2$ tenörü değişimi.

Seramik bilyalı değirmende yaş eleme sonucu elde edilen –63 mikron tane iriliğine sahip malzemeden 2 adet aynı şartlara sahip numune alınmıştır. Direkt eleme ve açma deneyi uygulanarak 2 ayrı deneme ile fraksiyon sonuçlarına bakılmıştır. Açma deneyi %30 katı oranında 1230 dev/dk'da 1 saat süre ile yapılmıştır. Tablo 7.9 ve 7.10'da sonuçlar verilmektedir.

Tablo 7.9 30 dakikalık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu doğrudan eleme sonuçları.

Fraksiyonlar (mikron)	Ağırlık (%)	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
-0,063 + 0,045	12	7,36	83,42
0,045 + 0,025	14	8,62	82,98
-0,025	74	15,70	74,85
Toplam	100	13,71	77,36

Tablo 7.10 30 dakikalık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutuna mekanik dağıtma testi uygulama sonuçları.

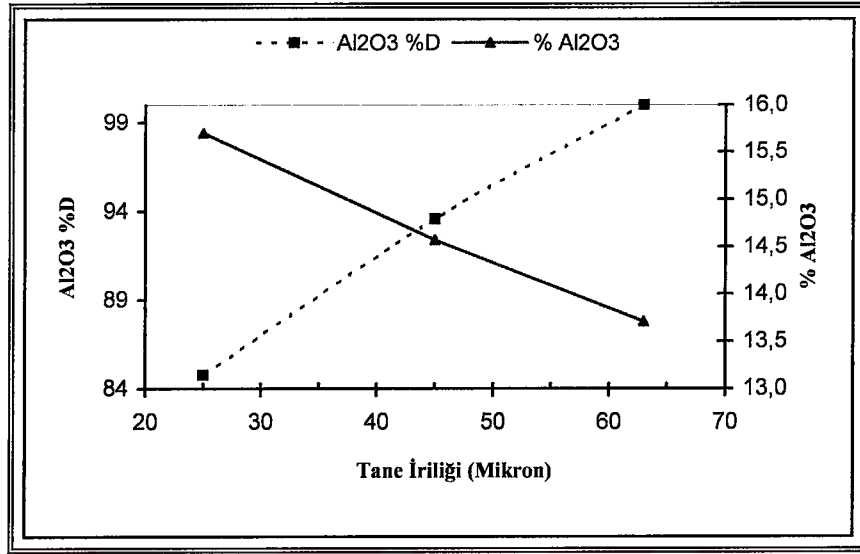
Fraksiyonlar (mikron)	Ağırlık (%)	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
-0,063 + 0,045	15	5,48	87,28
0,045 + 0,025	12	6,12	86,87
-0,025	73	16,65	73,36
Toplam	100	13,71	77,36

Tablo 7.11 30 dakikalık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu doğrudan eleme sonucu %Al₂O₃ oranının elek - metal çizelgesi.

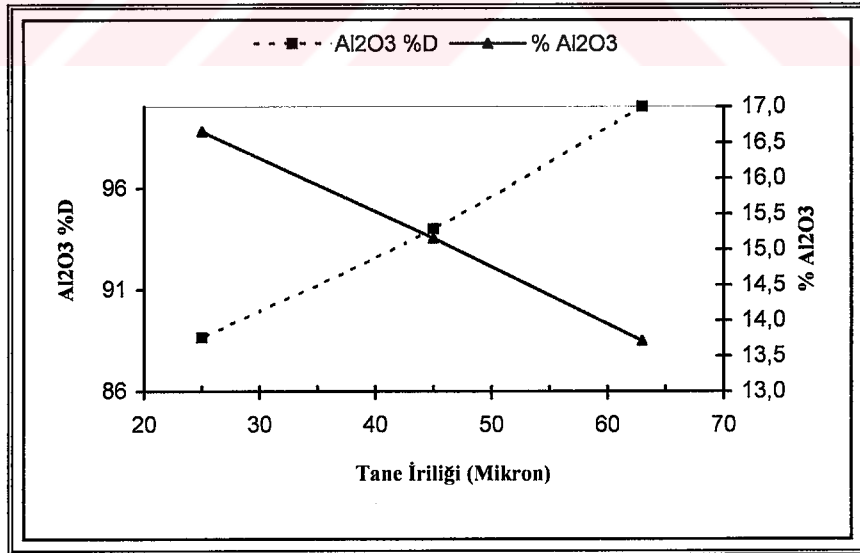
Fraksiyonlar (mm)	Ağırlık (%)	%Al ₂ O ₃	Dağılım	Kümülatif Elek Üstü			Kümülatif Elek Altı		
				%Ağ	%Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ %D	%Ağ	%Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ %D
-0,063 + 0,045	12	7,36	6,44	12	7,36	6,44	100,00	13,71	100,00
0,045 + 0,025	14	8,62	8,80	26	8,04	15,24	88	14,57	93,56
-0,025	74	15,70	84,76	100,00	13,71	100,00	74	15,70	84,76
Toplam	100,00	13,71	100,00						

Tablo 7.12 30 dakikalık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu mekanik dağıtma testi uygulama sonucu %Al₂O₃ oranının elek - metal çizelgesi.

Fraksiyonlar (mm)	Ağırlık (%)	%Al ₂ O ₃	Dağılım	Kümülatif Elek Üstü			Kümülatif Elek Altı		
				%Ağ	%Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ %D	%Ağ	%Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ %D
-0,063 + 0,045	15	5,48	6,00	15	5,48	6,00	100,00	13,71	100,00
0,045 + 0,025	12	6,12	5,35	27	5,76	11,35	85	15,16	94
-0,025	73	16,65	88,65	100,00	13,71	100,00	73	16,65	88,65
Toplam	100,00	13,71	100						



Şekil 7.12 30 dakikalık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu doğrudan eleme sonucu %Al₂O₃ tenör ve %Al₂O₃ dağılım grafiği.



Şekil 7.13 30 dakikalık yaş öğütme sonucu –63 mikron tane boyutu mekanik dağıtma deneyi sonucu %Al₂O₃ tenör ve %Al₂O₃ dağılım grafiği.

Burada görüldüğü gibi mekanik dağıtma sonucu % ağırlık miktarı ince boyutlara doğru artması beklenirken azalmıştır. Bunun nedeni doğal pH ortamında kaolinin flokülasyon özelliğine sahip olduğu ve bu yüzden zenginleştirme işlemleri sırasında mutlaka dispersant bir madde kullanılması ve pH'ın 10 seviyelerinde tutulması gerektiği görülmektedir.

Yapılan diğer bir yaş öğütme testinde yine %60 katı oranında 1'e 5 şarj oranında ve 78 dev/dk ortam şartları uygulanmış sadece beslenen malzeme miktarı artırılarak öğütme süresine göre denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 7.13'de verilmektedir.

Tablo 7.13 Değirmene beslenen malzeme arttırılarak öğütme süresi tespiti.

Öğütme Süresi (dk)	Tane Boyutu (mikron)	Ağırlık (%)
30	63	38,52
	-63	61,48
60	63	21,48
	-63	78,52

7.8 Mekanik Dağıtma Testleri

63 mikron tane boyutuna sahip malzeme %60 katı oranında açma deneyine tabi tutulmuştur. Tablo 7.14'de %60 katı oranında, süreye bağlı mekanik dağıtma sonuçları, Tablo 7.15'de 10 dakikalık mekanik dağıtmada % katı oranını bulma çalışması sonuçları görülmektedir.

Deneylerde kullanılan pervaneli dağıtıcı, sac ve paslanmaz çelikten yapılmış bir tank ve bu tank içindeki mil üzerine takılmış kanatlardan oluşmuştur. – 0.063 mm'lik kil numunesini açma deneylerinde dağıtma sürelerinin (10, 20, 30, 40, 60 dakika) ve pülpde katı oranlarının (%30, 40, 50, 55 ve 60) değişimlerinin etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar daha sonraki bölümlerde verilmektedir.

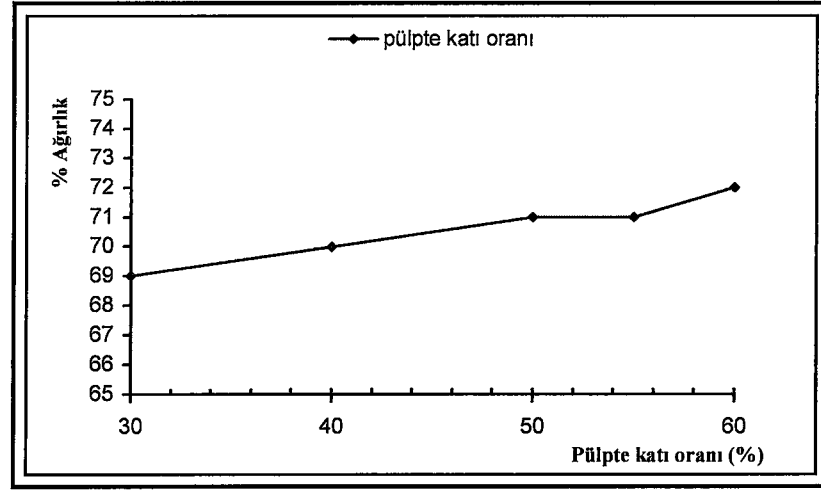
Tablo 7.14 –0.063 mm, %60 katı oranında, pH'ı 7 olan deney şartlarında mekanik dağıtma süresi tespiti.

Mek.Dağıt.Sr. (dk)	Tane Boyutu (mikron)	Ağırlık (%)
10	25	28
	-25	72
20	25	30
	-25	70
30	25	27
	-25	73
40	25	30
	-25	70
60	25	30
	-25	70

Tablo 7.15 Pülpte katı oranının mekanik dağıtmaya etkisi, karıştırma süresi 10dk.

Mek.Dağıt.Pülp Oranı (%)	Tane Boyutu (mikron)	Ağırlık (%)
30	25	31
	-25	69
40	25	30
	-25	70
50	25	29
	-25	71
55	25	25
	-25	71
60	25	28
	-25	72

Mekanik dağıtıcıda açma işleminde kullanılacak pülpün katı oranları %30, %40, %50, %55 ve %60 olarak seçilmiştir.



Şekil 7.14 Pülpte katı oranının mekanik dağıtmaya etkisi, karıştırma süresi 10 dk.

Tablo 7.16’de ise %12 katı oranında pH testi sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlardanda anlaşılacağı gibi süspansiyonun pH derecesi arttıkça çökme süresi de artmaktadır. Süspansiyon pH’ı 7 dolaylarında iken hemen çökme gösterirken pH’ın 10 olarak ayarlanması ile tanelerin flokülasyona uğraması önlenmiş olmaktadır. Killerde asidik pH’ın flokülasyonu arttırıcı bir etki yaptığı bilinmektedir. Sodyum karbonat çözeltisiyle pH yaklaşık 10’a çıkarıldığında çökme olayında gözle görülür bir düşüş olduğu farkedilmiştir. Özellikle yaş yöntemler kullanıldığında, iyi bir dağılma sağlayabilmek için süspansiyonun pH>10 olması ve gerekmektedir. Bu nedenle dispersant madde ilave edilmesi gerekmektedir.

Tablo 7.16 pH testi sonuçları, %12 katı oranında.

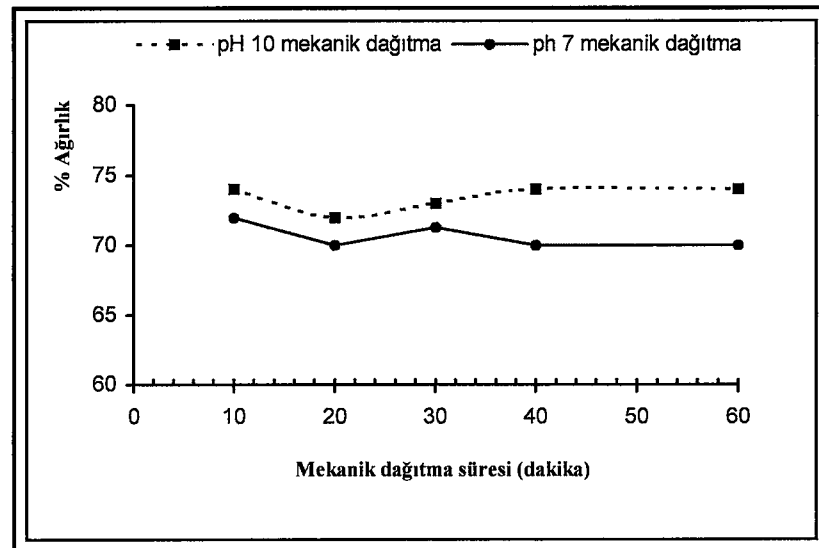
PH	Çökme süresi (dk)
8,5	11
10	48

Yaş öğütme sonucu elde edilen -0.063 mm tane boyutuna sahip malzeme %60 katı oranında, pH’ı 10 olan deney şartlarında mekanik dağıtmaya tabi tutulmuş ve

sonuçlar Tablo 7.17’de verilmiştir. Bu çalışma pH şartlarının değiştirilmesi ile sonuçlarda bir değişiklik olup olmadığını anlamak amacı ile yapılmıştır.

Tablo 7.17 –0.063 mm, %60 katı oranında, pH’ı 10 olan deney şartlarında mekanik dağıtma testi.

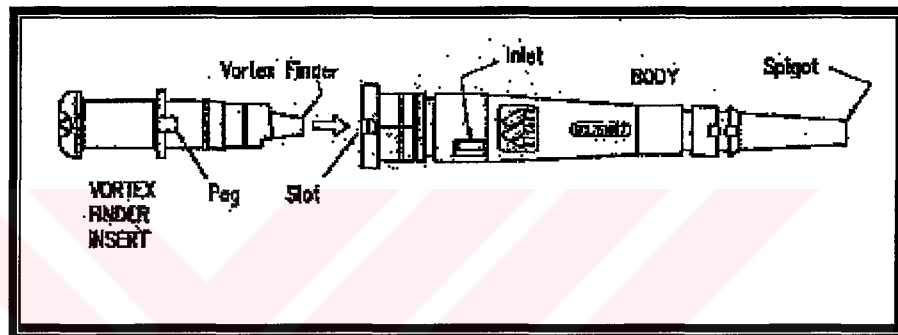
Mek.Dağıt.Sr. (dk)	Tane Boyutu (mikron)	Ağırlık (%)
10	25	26
	-25	74
20	25	28
	-25	72
30	25	27
	-25	73
40	25	26
	-25	74
60	25	26
	-25	74



Şekil 7.15 pH’a bağlı mekanik dağıtma süresi tespiti.

7.9 Deneylerde Kullanılan Hidrosiklon ve Özellikleri

Deneyler, C1201 tipi 10 mm'lik SP grubu Mozley Laboratuvar hidrosiklonu ile yapılmıştır. Bu hidrosiklonlar 10 mm ve 12 mm çaplı poliüreten, ve polipropilen olmak üzere çeşitli kombinasyonlarda yapılmaktadır. Kolay tanımlanması açısından farklı renklerde imal edilmektedir. Bu hidrosiklonlar iki parçadan imal edilmektedir. Girdap bulucu bir parçasını oluştururken diğer parçasını besleme girişi, konik kısım ve alt çıkış açıklığı oluşturmaktadır. Girdap bulucu bu kısma geçirilerek ayırım yapan parçası hazırlanır. Bu iki parça birbirine sıkıştırıcı halkalar ile monte edilir.



Şekil 7.16 Hidrosiklon bölümlerinin birbiri ile bağlantı şekli.

Polipropilen ile hazırlanmış hidrosiklonlar 100 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda, düşük konsantrasyonlarda (ppm seviyesinde), 50 mikronun altındaki tane boyutlarında aşındırıcı olmayan katıları içeren akışkan ortamlarda uygun olarak kullanılmaktadır.

Hidrosiklon içine kalın tane kum yada diğer aşındırıcı katılar bulunmamalıdır. Çünkü abrasiv niteliğindeki materyaller hidrosiklon iç yapısını bozmakta ve tıkanmalarına neden olmaktadır.

Poliüreten hidrosiklonlar 50 mikron tane boyutunu aşmayan partiküllerle birlikte alüvyonlu ince minerallerin (%10'dan fazla) yüksek konsantrasyonlarında uygun olarak kullanılmaktadır. Abrasiv özelliğindeki minerallerden daha az etkilenmektedir. Fakat yinede kalın kum taneleri ve diğer kalın aşındırıcı katılar hidrosiklona verilmemelidir. Bu ayırma tane sınırını (d_{50}) çok fazla etkilemektedir. Poliüreten hidrosiklonlarının aşınma ömürleri daha uzundur yani aşınmaya karşı

dirençleri yüksektir. Yüksek konsantrasyonlarda rahatlıkla kullanılır. Tane boyutu 50 mikronu geçmemelidir.

Hidrosiklon içi kimyasal maddeye ve sıcaklığa daha dayanıklı olan polipropilen ile üretilirler.

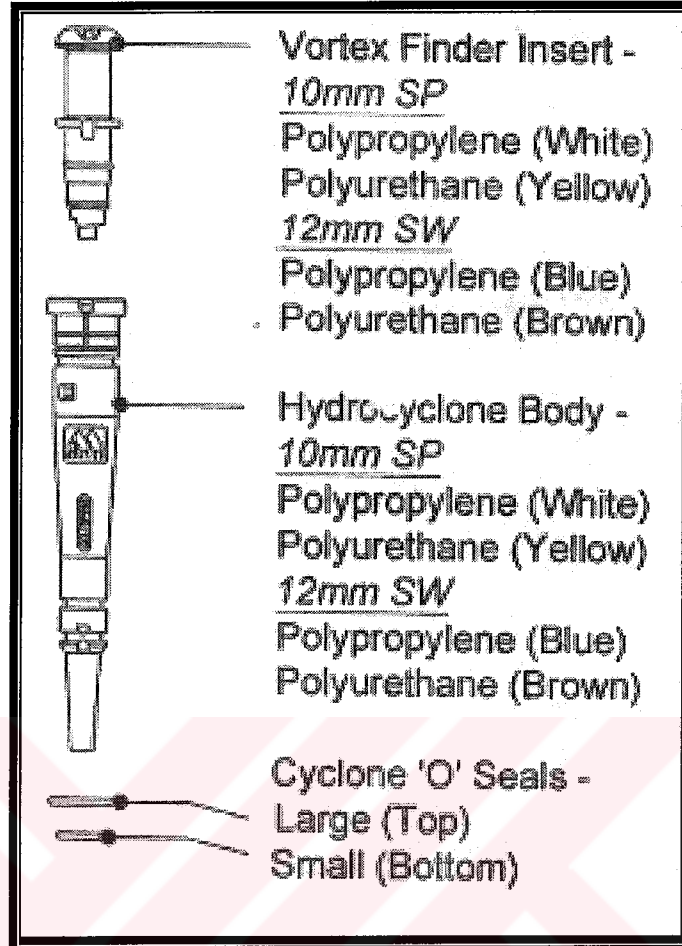
10 mm SP hidrosiklonları düşük kapasitede olmalarına rağmen d_{50} oldukça iyidir. 3.2 mm girdap bulucu ve 2.2 mm alt çıkış açıklığı, d_{50} kesme noktası 2-4 mikron arasında olmaktadır (silis içeren katı oranında sudaki yoğunluk $2,65 \text{ gr/cm}^3$ 'tür). 7 barlık basınçta kapasite $0,28 \text{ m}^3/\text{h}$ 'tır.

12 mm SW hidrosiklonlarda yüksek kapasiteye ve daha kalın kesme noktasın sahiptir. 2.9 mm'lik girdap bulucu ve 2.4 mm'lik alt çıkış açıklığına sahip bu hidrosiklonlarda d_{50} kesim noktası ise 4-6 mikron arasında olmaktadır. (su içinde $2,65 \text{ cm}^3$ 'tür.) 7 bardaki kapasite $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ 'tır.

Deneyler sırasında kullanılan 10 mm'lik SP tipi poliüreten yapılı hidrosiklonlardır. Pülp hidrosiklona teğetsel olarak verilmiştir. Pülp hidrosiklona verilmeden önce olası dış etkenlere karşı 25 mikronluk elekten tekrar elenerek ve mekanik dağıtıcıda 10 dakikalık bir dağıtma sonucu verilmiştir.

Hidrosiklon haznesine beslenen pülp 20 saniye süresince kapalı devre olarak çalıştırılmıştır. Bu süre sonunda daha önceden belirlenen basınçlarda, aynı anda alt ve üst akımdan eş sürelerde, beherlere numune alınmıştır. Alınan numune miktarları, pülp yoğunlukları ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 7.18, Tablo 7.20, Tablo 7.22, Tablo 7.24'de görülmektedir.

Burada kullanılan katı oranı ise %2 ile %10 arasında seçilmesi gerekmektedir. Denemeler %5, %7.5 ve %10 katı oranlarında yapılmıştır ve sonuçlar tablolarda verilecektir.

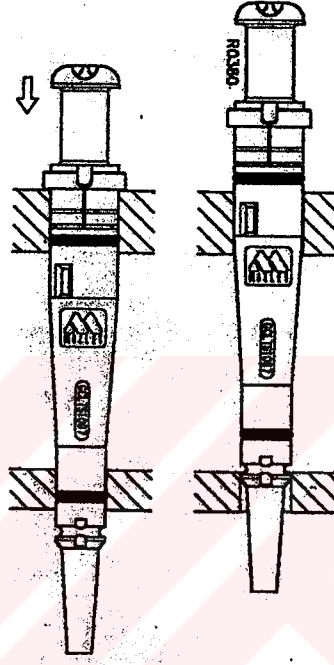


Şekil 7.17 Deneyler de kullanılan hidrosiklonun farklı bir tipi.

Doğal pH ortamında yapılan hidrosiklon çalışmaları sonucunda en iyi sonuç %7.5 katı oranında elde edilmiştir fakat bulunan sonuçlar kağıt sektörü için yeterli özellikte değildir. Bu nedenle yapılan dördüncü hidrosiklon çalışmasında flokülasyonun önlenmesi amacı ile pH 10 olarak ayarlanmıştır, pH ayarlamak için Na_2CO_3 kullanılmıştır. Tablo 7.24'de %7.5 katı oranında elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 7.18 Deneylerde kullanılan hidrosiklonun şekilsel görünümü.



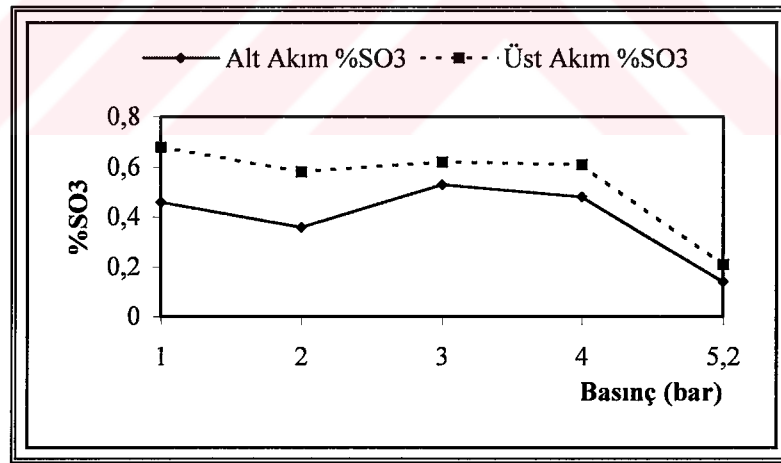
Şekil 7.19 Hidrosiklonun deney düzeneğindeki yuvaya oturtuluş şekli.

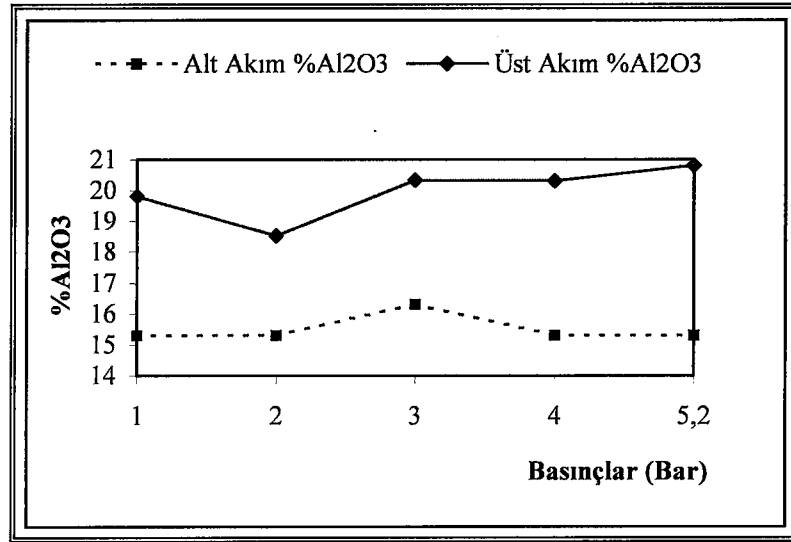


Şekil 7.20 Hidrosiklon deney düzeneğinden bir görünüm.

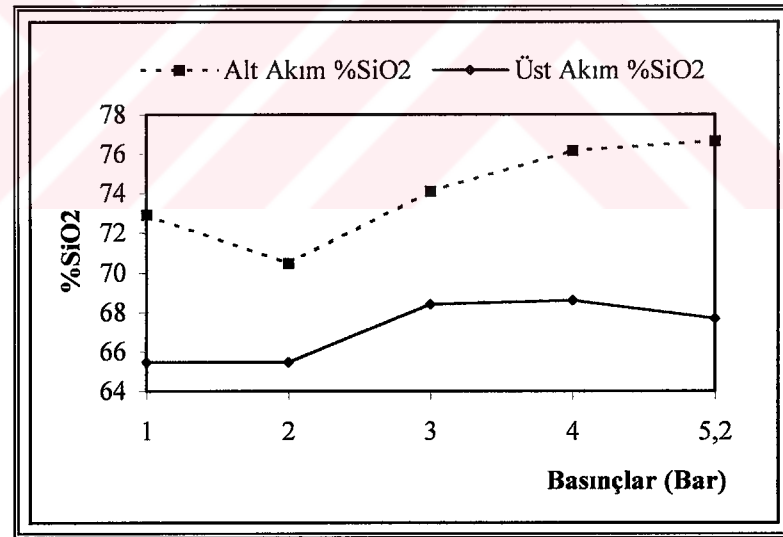
Tablo 7.19 %10 katı oranında doğal pH'da hidrosiklon alt ve üst akım sonuçları

Besleme Basıncı	Ürünler	% SO ₃	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
1 Bar	Alt Akım	0,46	15,31	72,93
	Üst Akım	0,68	19,82	65,47
2 Bar	Alt Akım	0,36	15,31	70,49
	Üst Akım	0,58	18,52	65,47
3 Bar	Alt Akım	0,53	16,31	74,11
	Üst Akım	0,62	20,33	68,43
4 Bar	Alt Akım	0,48	15,31	76,16
	Üst Akım	0,61	20,32	68,60
5,2 Bar	Alt Akım	0,14	15,31	76,66
	Üst Akım	0,21	20,82	67,71

**Şekil 7.21 %10 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SO₃ tenörü.**



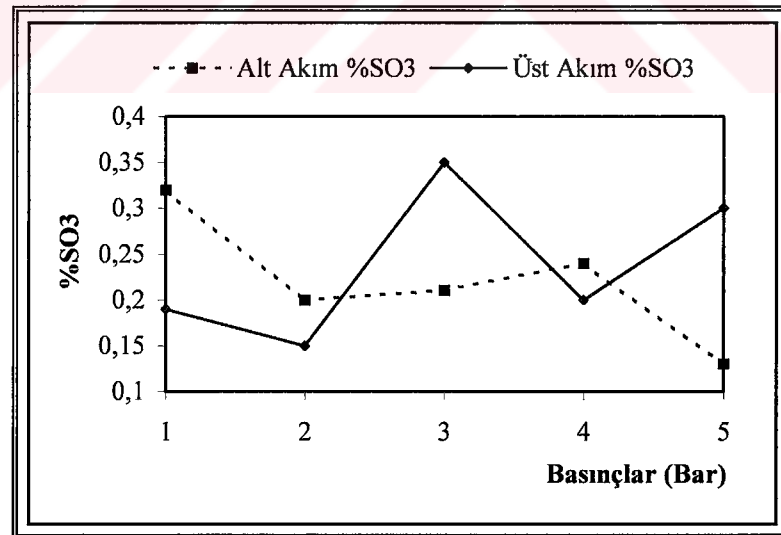
Şekil 7.22 %10 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki Al_2O_3 tenörü.



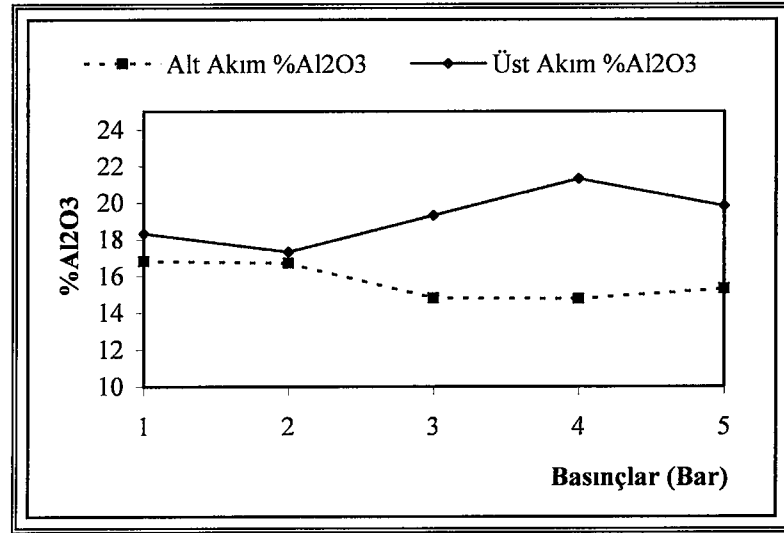
Şekil 7.23 %10 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki SiO_2 tenörü.

Tablo 7.21 %7,5 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon alt ve üst akım sonuçları.

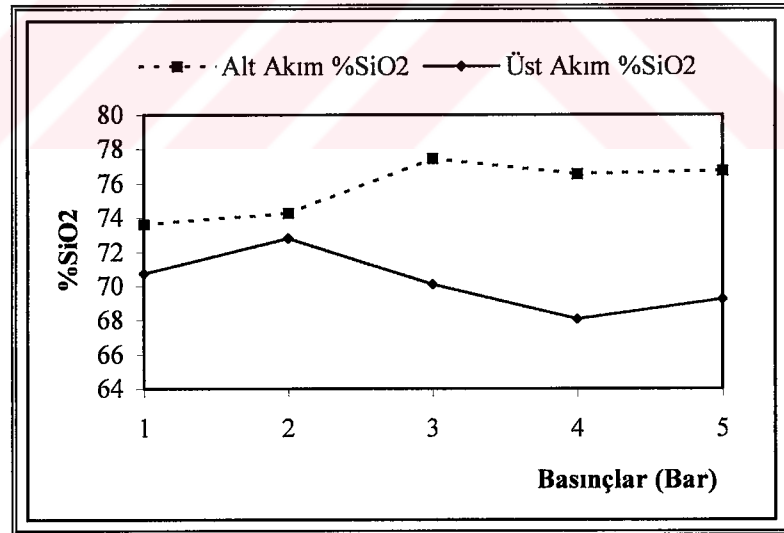
Besleme Basıncı	Ürünler	% SO ₃	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
1 Bar	Alt Akım	0,32	16,82	73,64
	Üst Akım	0,19	18,32	70,74
2 Bar	Alt Akım	0,20	16,71	74,26
	Üst Akım	0,15	17,32	72,79
3 Bar	Alt Akım	0,21	14,81	77,44
	Üst Akım	0,35	19,32	70,12
4 Bar	Alt Akım	0,24	14,77	76,56
	Üst Akım	0,20	21,32	68,10
5 Bar	Alt Akım	0,13	15,31	76,74
	Üst Akım	0,30	19,82	69,23



Şekil 7.24 %7,5 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SO₃ tenörü.



Şekil 7.25 %7,5 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %Al₂O₃ tenörü.



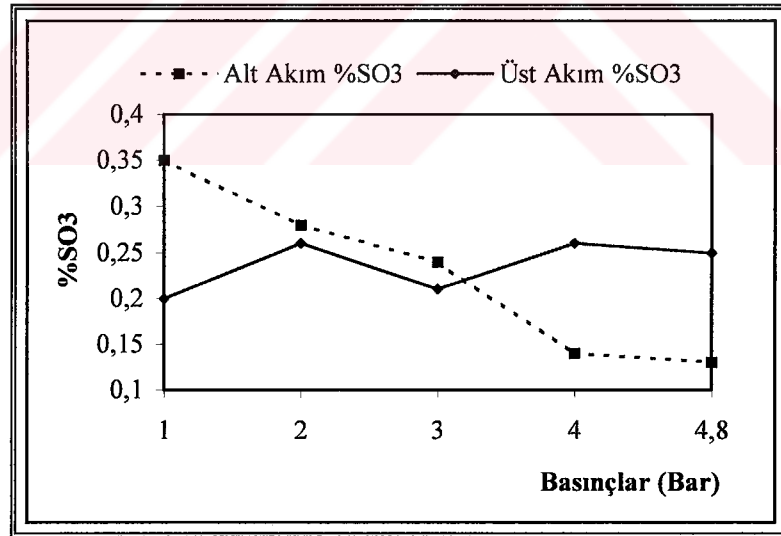
Şekil 7.26 %7,5 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SiO₂ tenörü.

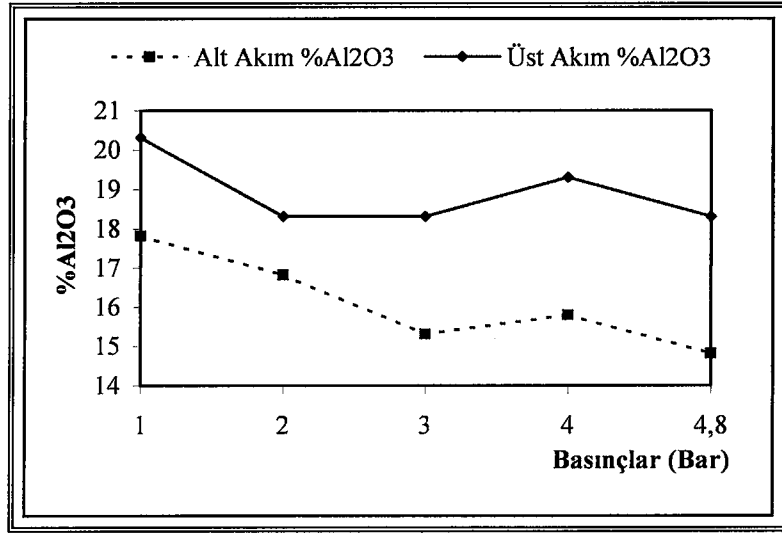
Tablo 7.22 %5 katı oranında, doğal pH'da hidrosiklon çalışması sonuçları.

	Katı M. (gr)	Katı M. (%)	Sıvı M. (gr)	Sıvı M. (%)	Pülp (%)	K.K. (%)	SO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)
1 bar A.A.	12,01	56,92	187,82	46,95	6,01	7,98	0,35	17,82	72,98	0,31	0,28	0,27	0,26	0,08
1 bar Ü.A.	9,09	43,08	212,24	53,05	4,11	8,51	0,20	20,32	70,11	0,19	0,28	0,31	0,26	0,09
	21,10	100,00	400,06	100,00	5,01									
2 bar A.A.	19,20	63,51	222,31	39,52	7,95	7,26	0,28	16,82	74,74	0,15	0,24	0,24	0,38	0,08
2 bar Ü.A.	11,03	36,49	340,21	60,48	3,14	8,84	0,26	18,32	71,11	0,21	0,28	0,37	0,38	0,10
	30,23	100,00	562,52	100,00	5,10									
3 bar A.A.	24,11	63,28	278,02	39,05	7,98	7,31	0,24	15,31	76,74	0,15	0,23	0,26	0,50	0,08
3 bar Ü.A.	13,99	36,72	433,88	60,95	3,12	8,59	0,21	18,82	70,98	0,20	0,26	0,37	0,50	0,10
	38,10	100,00	711,90	100,00	5,08									
4 bar A.A.	29,42	65,36	327,90	39,15	8,23	7,11	0,14	15,8	76,11	0,16	0,23	0,29	0,26	0,08
4 bar Ü.A.	15,59	34,64	509,64	60,85	2,97	8,82	0,26	19,31	70,98	0,23	0,30	0,45	0,26	0,10
	45,01	100,00	837,54	100,00	5,10									
4,8 bar A.A.	26,25	55,09	285,04	31,95	8,43	7,03	0,13	14,81	77,62	0,24	0,22	0,39	0,38	0,08
4,8 bar Ü.A.	21,40	44,91	607,15	68,05	3,41	8,79	0,25	18,32	71,98	0,21	0,28	0,31	0,38	0,10
	47,65	100,00	892,19	100,00	5,07									
B.M.						7,89	0,36	16,31	71,11	0,19	0,26	0,21	0,50	0,09

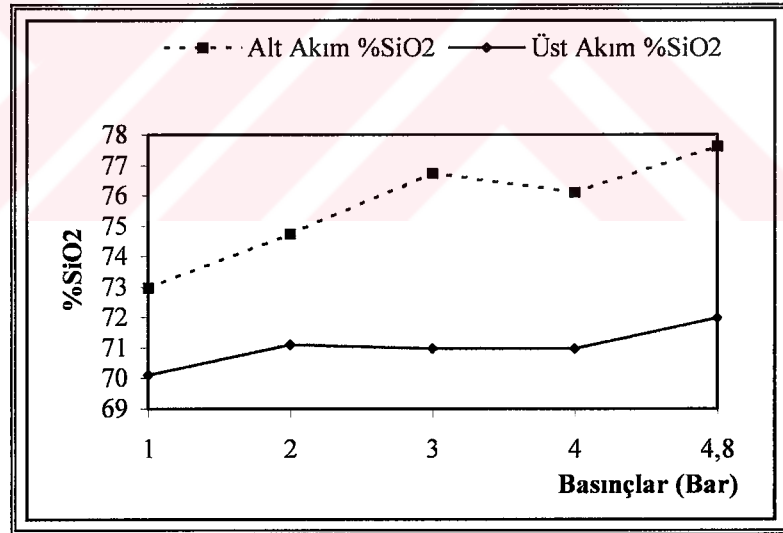
Tablo 7.23 %5 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon alt ve üst akım sonuçları

Besleme Basıncı	Ürünler	% SO ₃	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
1 Bar	Alt Akım	0,35	17,82	72,98
	Üst Akım	0,20	20,32	70,11
2 Bar	Alt Akım	0,28	16,82	74,74
	Üst Akım	0,26	18,32	71,11
3 Bar	Alt Akım	0,24	15,31	76,74
	Üst Akım	0,21	18,32	70,98
4 Bar	Alt Akım	0,14	15,80	76,11
	Üst Akım	0,26	19,31	70,98
4,8 Bar	Alt Akım	0,13	14,81	77,62
	Üst Akım	0,25	18,32	71,98

Şekil 7.27 %5 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki %SO₃ tenörü.



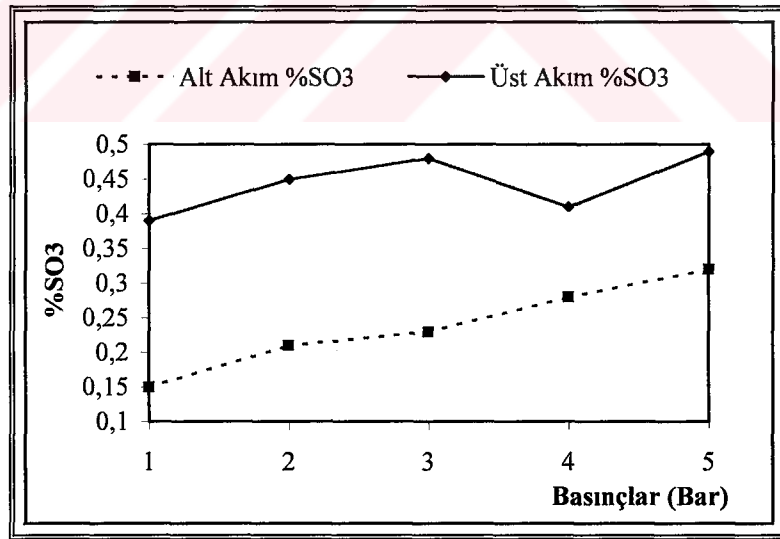
Şekil 7.28 %5 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki $\%Al_2O_3$ tenörü.

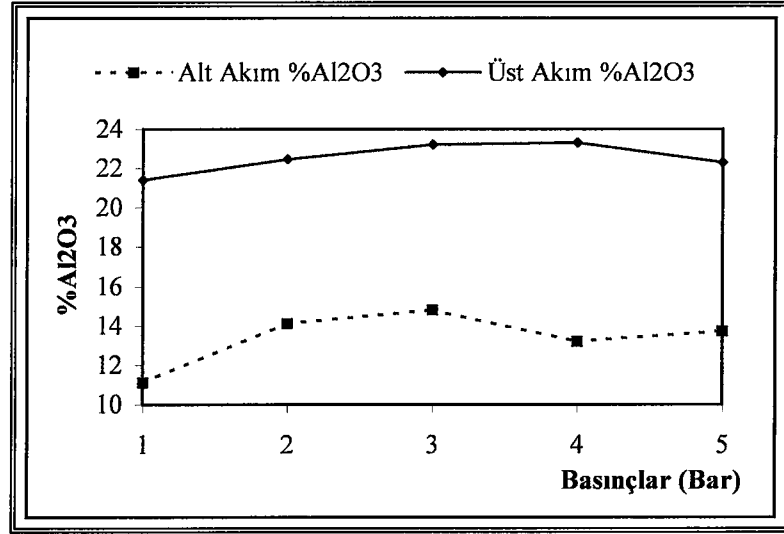


Şekil 7.29 %5 Katı oranında doğal pH'da hidrosiklon ürünlerindeki $\%SiO_2$ tenörü.

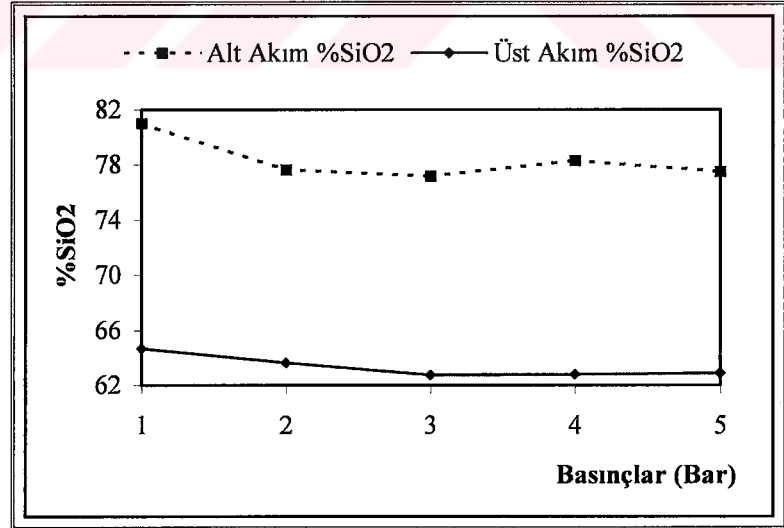
Tablo 7.25 %7.5 Katı oranında pH=10 da hidrosiklon alt ve üst akım sonuçları

Besleme Basıncı	Ürünler	% SO ₃	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
1 Bar	Alt Akım	0,15	11,12	81,02
	Üst Akım	0,39	21,42	64,69
2 Bar	Alt Akım	0,21	14,12	77,64
	Üst Akım	0,45	22,47	63,62
3 Bar	Alt Akım	0,23	14,81	77,19
	Üst Akım	0,48	23,21	62,77
4 Bar	Alt Akım	0,28	13,21	78,31
	Üst Akım	0,41	23,32	62,79
5 Bar	Alt Akım	0,32	13,72	77,52
	Üst Akım	0,49	22,31	62,87

Şekil 7.30 %7,5 Katı oranında pH=10'da hidrosiklon ürünlerindeki %SO₃ tenörü.



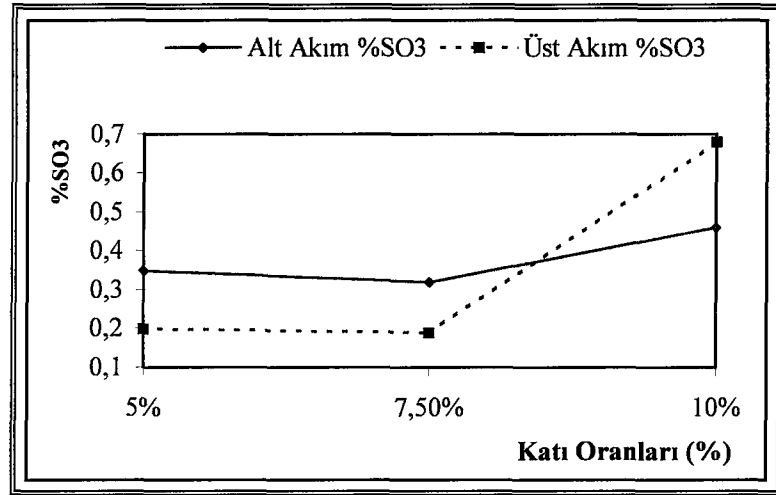
Şekil 7.31 %7,5 Katı oranında pH=10'da hidrosiklon ürünlerindeki $\%Al_2O_3$ tenörü.



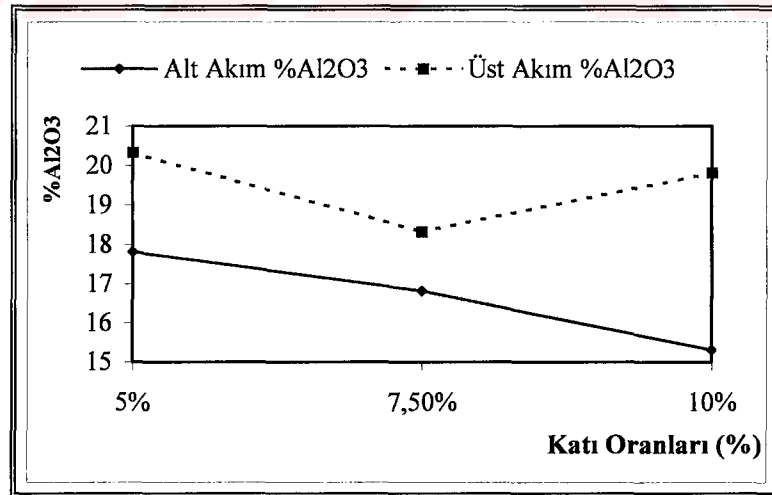
Şekil 7.32 %7,5 Katı oranında pH=10'da hidrosiklon ürünlerindeki $\%SiO_2$ tenörü.

Tablo 7.26 Hidrosiklona uygulanan giriş basınçlarına bağlı % katı oranları tablosu.

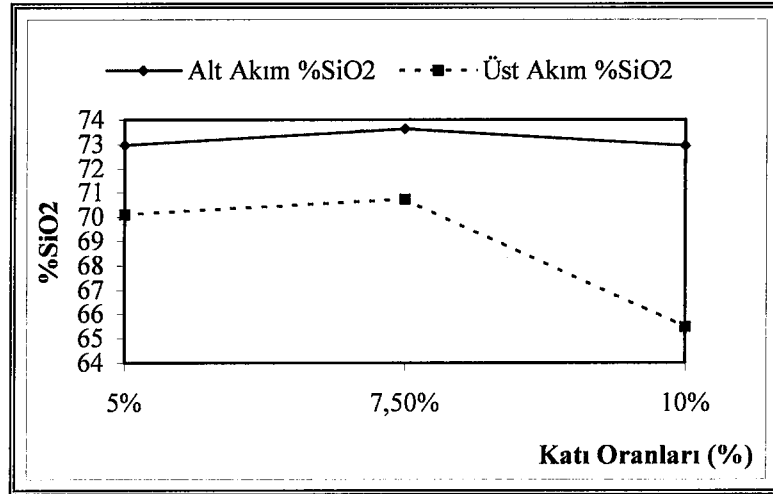
Besleme Basıncı	Katı Oranları	Ürünler	%SO ₃	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂
1 Bar	5%	Alt Akım	0,35	17,82	72,98
		Üst Akım	0,20	20,32	70,11
	7,50%	Alt Akım	0,32	16,82	73,64
		Üst Akım	0,19	18,32	70,74
	10%	Alt Akım	0,46	15,31	72,93
		Üst Akım	0,68	19,82	65,47
2 Bar	5%	Alt Akım	0,28	16,82	74,74
		Üst Akım	0,26	18,32	71,11
	7,50%	Alt Akım	0,20	16,71	74,26
		Üst Akım	0,15	17,32	72,79
	10%	Alt Akım	0,36	15,31	70,49
		Üst Akım	0,58	18,52	65,47
3 Bar	5%	Alt Akım	0,24	15,31	76,74
		Üst Akım	0,21	18,82	70,98
	7,50%	Alt Akım	0,21	14,81	77,44
		Üst Akım	0,35	19,32	70,14
	10%	Alt Akım	0,53	16,31	74,11
		Üst Akım	0,62	20,33	68,43
4 Bar	5%	Alt Akım	0,14	15,80	76,11
		Üst Akım	0,26	19,31	70,98
	7,50%	Alt Akım	0,24	14,77	76,56
		Üst Akım	0,20	21,32	68,10
	10%	Alt Akım	0,48	15,31	76,16
		Üst Akım	0,61	20,32	68,6
4,8 Bar	5%	Alt Akım	0,13	14,81	77,62
		Üst Akım	0,25	18,32	71,98
5 Bar	7,50%	Alt Akım	0,13	15,31	76,74
		Üst Akım	0,30	19,82	69,23
5,2 Bar	10%	Alt Akım	0,14	15,31	76,66
		Üst Akım	0,21	20,82	67,71



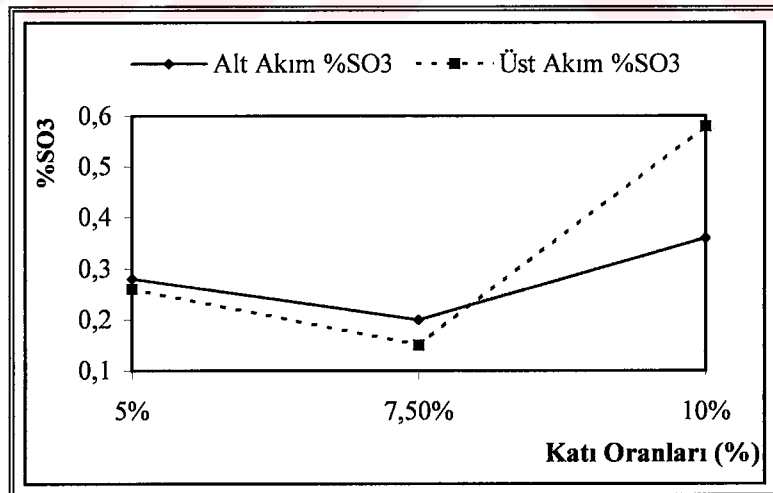
Şekil 7.33 1 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri %SO₃ tenör değişimi.



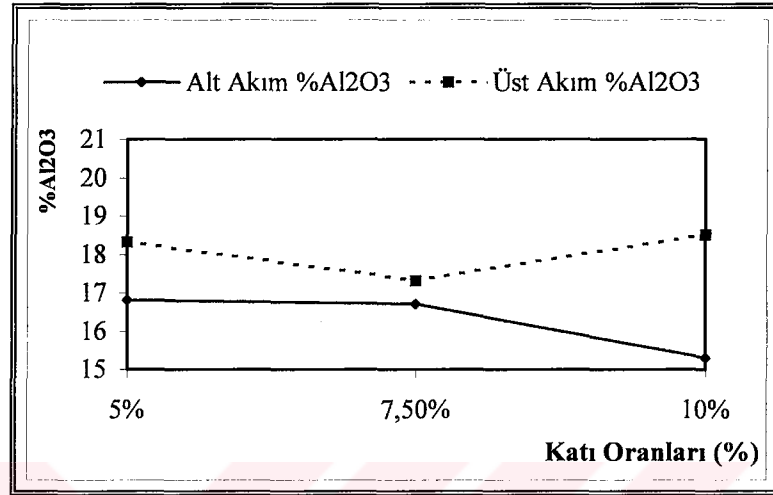
Şekil 7.34 1 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri %Al₂O₃ tenör değişimi



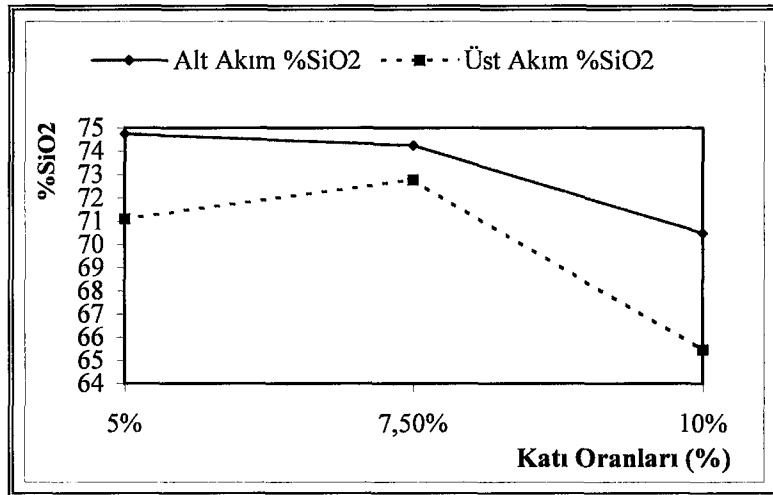
Şekil 7.35 1 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri %SiO₂ tenör değişimi.



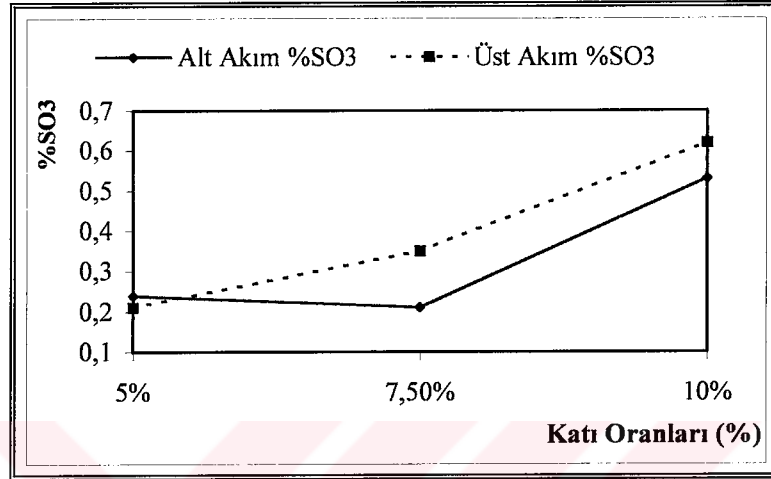
Şekil 7.36 2 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri %SO₃ tenör değişimi.



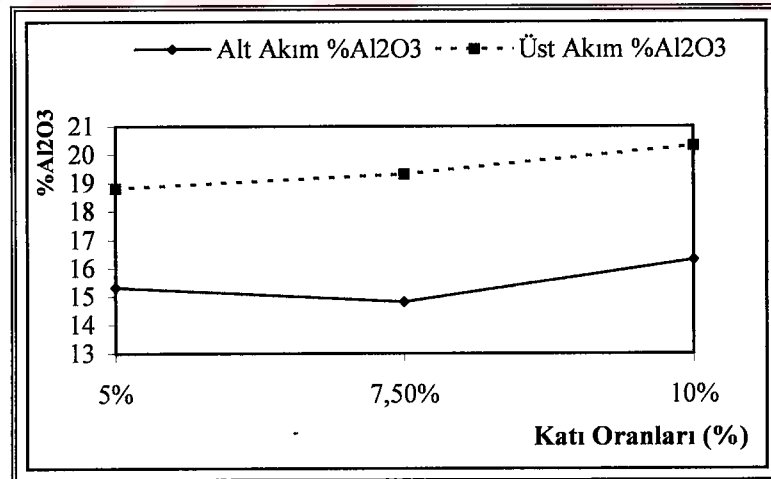
Şekil 7.37 2 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri %Al₂O₃ tenör değişimi.



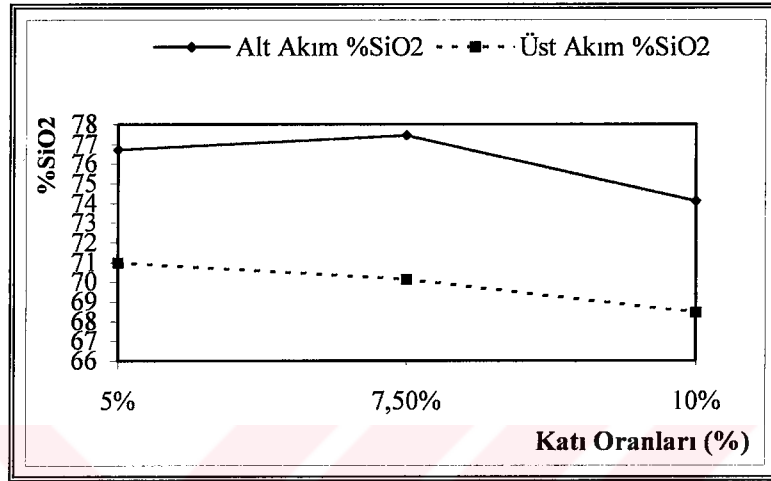
Şekil 7.38 2 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri %SiO₂ tenör değişimi.



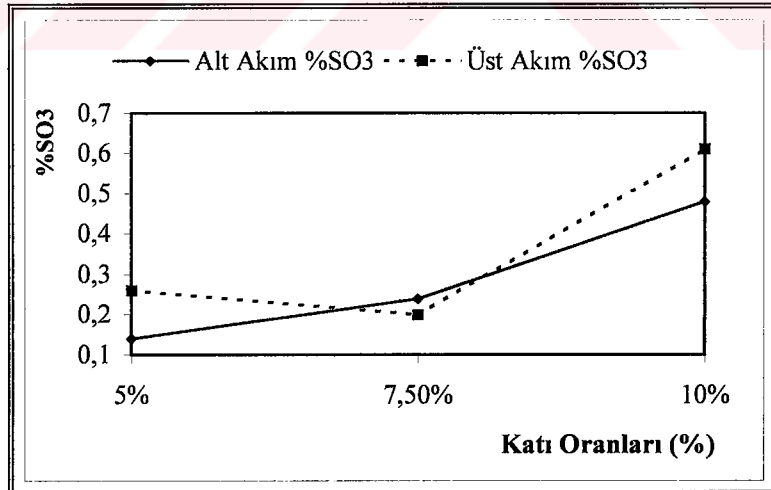
Şekil 7.39 3 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri %SO₃ tenör değişimi.



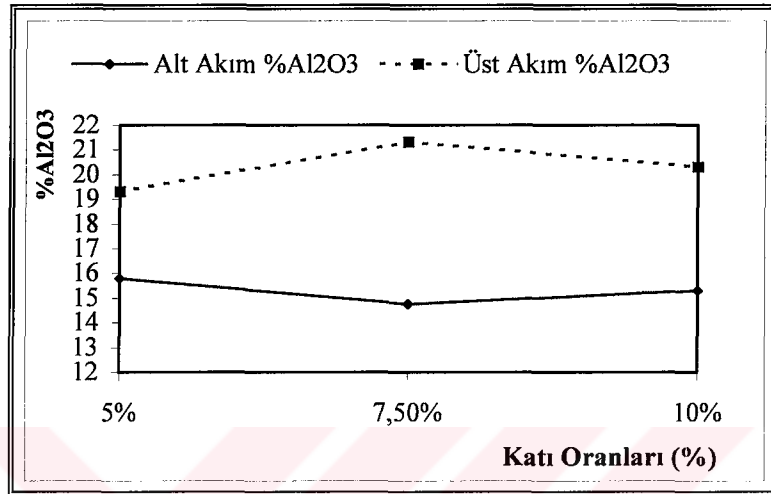
Şekil 7.40 3 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri %Al₂O₃ tenör değişimi.



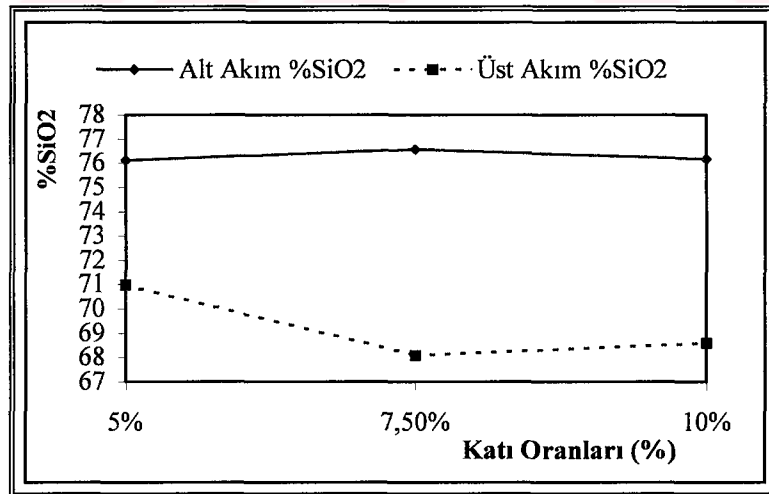
Şekil 7.41 3 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri SiO_2 tenör değişimi.



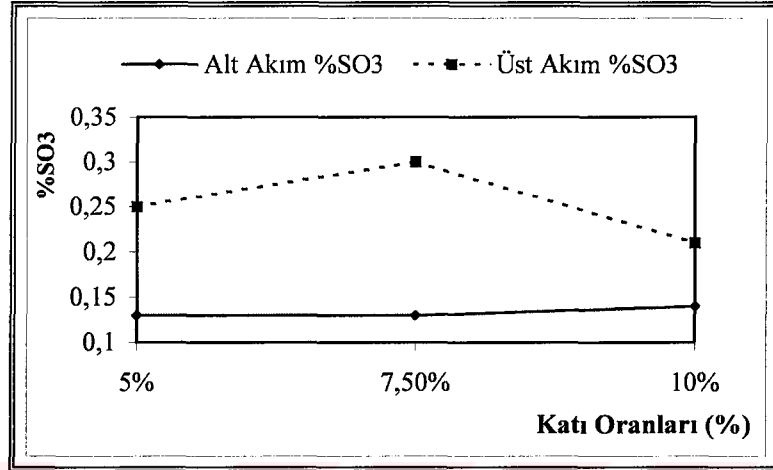
Şekil 7.42 4 Bar basınca ve % katı oranına göre hidrosiklon ürünleri SO_3 tenör değişimi.



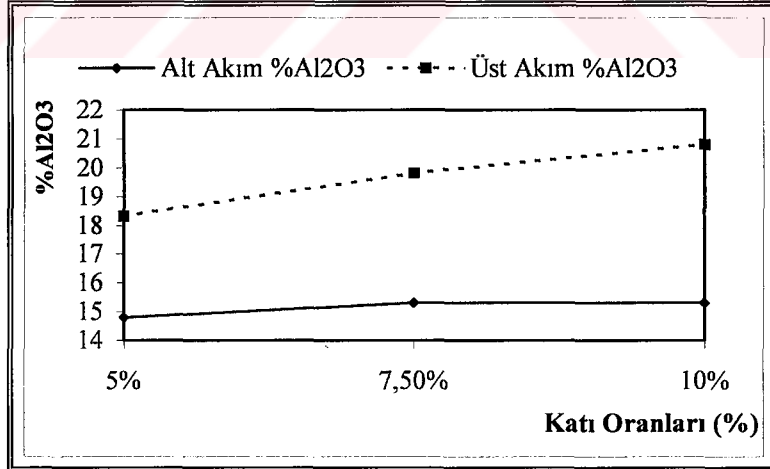
Şekil 7.43 4 Bar basınca ve % kırtı oranına göre hidrosiklon ürünleri Al_2O_3 tenör değişimi.



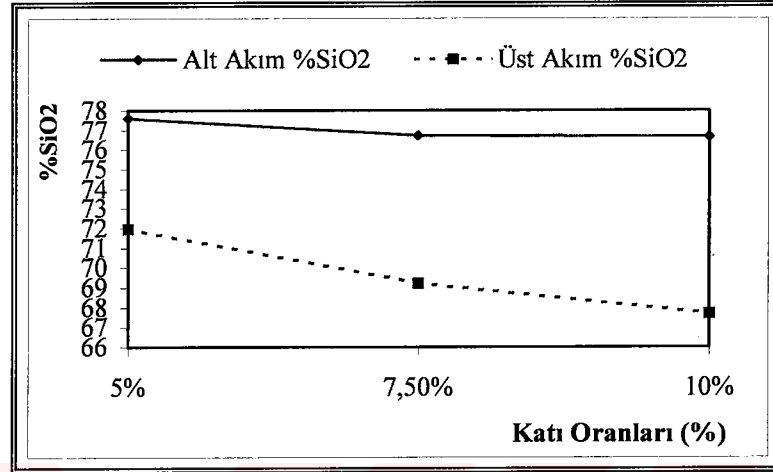
Şekil 7.44 4 Bar basınca ve % kırtı oranına göre hidrosiklon ürünleri SiO_2 tenör değişimi.



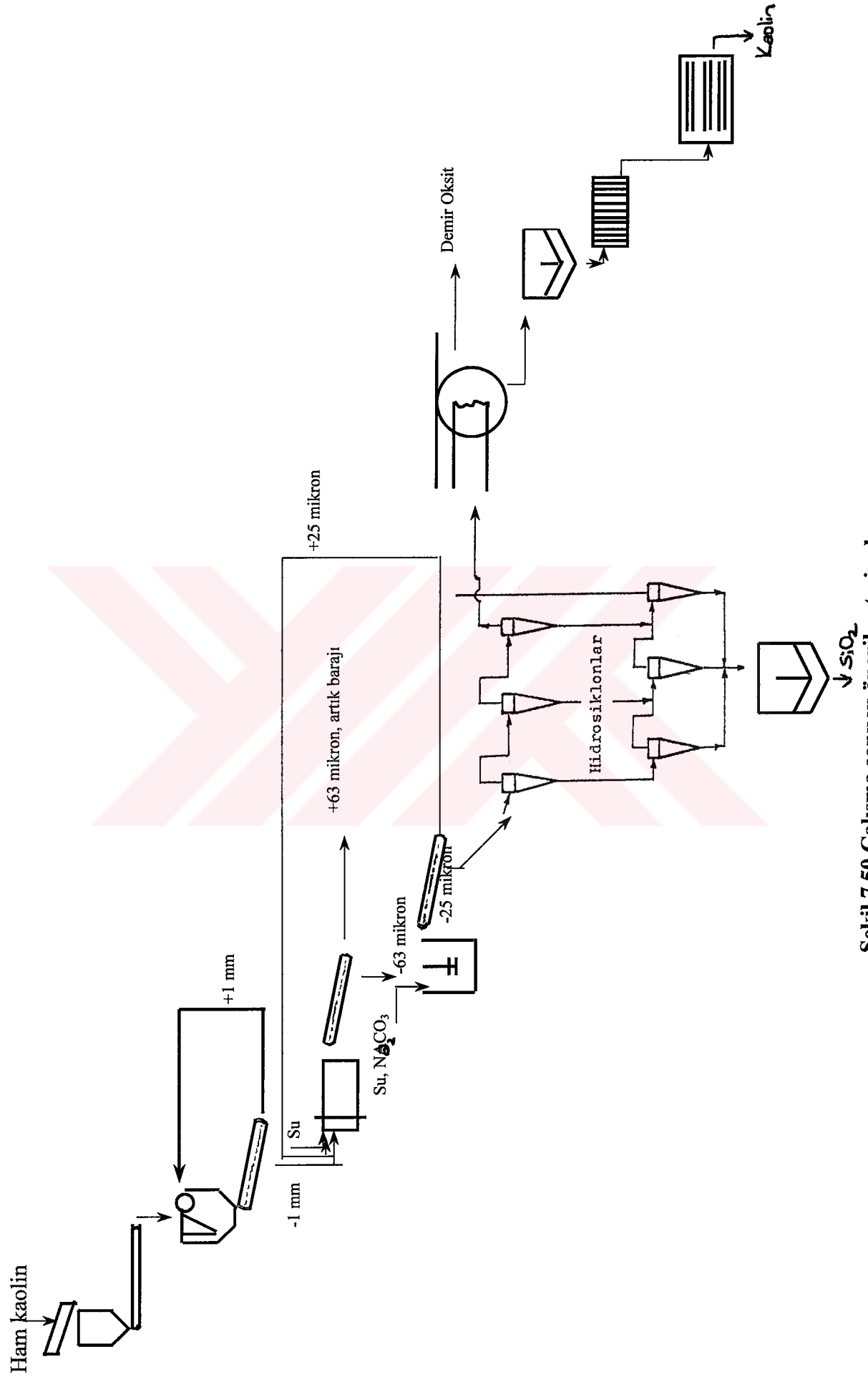
Şekil 7.45 4,8 – 5 – 5,2 Bar basınçlara ve % katı oranlarına göre hidrosiklon ürünleri %SO₃ tenör değişimi.



Şekil 7.46 4,8 – 5 – 5,2 Bar basınçlara ve % katı oranlarına göre hidrosiklon ürünleri %Al₂O₃ tenör değişimi.



Şekil 7.47 4,8 – 5 – 5,2 Bar basınclara ve % katı oranlarına göre hidrosiklon ürünleri %SiO₂ tenör değişimi.



Şekil 7.50 Çalışma sonucu önerilen tesis akım şeması

BÖLÜM SEKİZ

SONUÇ ve ÖNERİLER

Çok geniş kullanım alanına sahip olan kaolinler, üretimi ve talebi sürekli artan endüstriyel hammaddelerin başında yer almaktadır. Hızlı üretim ve tüketim artışının getirdiği sorunlar bu sektörde yeni araştırmalara ve yeni bulunan sahaların sektörel bazda incelenmesini ve irdelenmesini gerektirmektedir.

Dünyadaki kaolin oluşumları göz önüne alındığında yaklaşık 10 milyar ton rezerv potansiyeli ile ABD Georgia kaolin kuşağı önde gelmektedir. Burası bilinen volkanik kökenli kaolin yatağından ziyade kil cevherleşmesi şeklinde olup ana minerali kaolinittir. Bu nedenle sert olmayıp, yıkanabilir özelliği fazladır, kolay çözünmekte ve zenginleşmektedir. Dünya genelinde yalnız bu bölgeden %60 verimle süzölmüş kaolin elde edilmektedir. Bunlar kağıt endüstrisine uygun kaliteli kaolinlerdir. Ülkemizde ki kaolin yatakları ve dünyadaki pek çok kaolin yatakları hidrotermal kökenlidir. Dolayısıyla ABD Georgia kaolinlerinin tersine serttir ve yıkanabilme özelliği son derece düşüktür. Bu nedenle dünyanın pek çok yerinde ocaktan çıkan cevher, zenginleştirme proseslerine gönderilerek tesis çıkışı ürün halinde pazara sunulması gerekmektedir. Türkiye'nin kaolin yatakları genel olarak andezit, dasit, riyolitik lav ve tüflerin alterasyonu ile oluşmuştur ve değişik oranlarda alunit minerali içermektedir. Bu tür yatakların en büyüğü Balıkesir – Düvertepe kaolin

yataklarıdır. Balıkesir – Düvertepe kaolinlerinin kükürdü ve alüminası yüksek olanlar seramik endüstrisinde sorunlara neden olmakta ve bu sektörde kullanılamamaktadır. Kağıt endüstrisinde ise yüksek alüminalı kaolinlerin belli bir konsantrasyona kadar kükürde, yüzey perdahını arttırdığı için izin verilmektedir.

Seramik bilyalı değirmende yaş öğütme, mekanik dağıtma testleri ve hidrosiklon çalışmaları esnasında; malzeme üzerinde pH değeri etkisinin olduğu görülmüştür. Doğal pH'da (pH=7) flokülasyon olmakta ve pH'ın 10'a ayarlanması ile sonuçlarda belirgin bir düzelme görülmektedir.

Deney sonuçlarının diğer aşamalarında incelendiğinde; -0,063mm malzemenin %70-75'inin mekanik dağıtma ile -0.025mm'nin altına geçebildiği ve optimum deney koşullarında dağıtma süresi 10 dakika, PKO'nun %60 ve pH değerinin ise 10 olduğu tespit edilmiştir. Burada pH yine göz önünde bulundurulmuştur. Mekanik dağıtma sonucu elde edilen ürün elenerek hidrosiklona sadece -0,025 mm'lik kısım verilmiştir. Belirli şartlar altında hidrosiklona beslenmiş ürünün yapılan kimyasal analiz sonuçlarında istenen zenginleştirme alınamamıştır. Bunun nedeni kuvars ve Al_2O_3 kristallerinin kaolinden daha ince boyutta olmasından ileri gelmektedir.

Yapılan çalışmalarda, hidrosiklon ile ayırimda etkin olan parametrelerden; basınç, pH değeri ve katı konsantrasyon değişkenleri incelenerek optimum kaolin ayırım prosesi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda;

- %10 katı konsantrasyonunda basınç arttıkça üst akımdan gelen malzeme miktarında artmaktadır.
- %7,5 katı konsantrasyonunda, doğal pH'da %10 katı konsantrasyonundaki sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir.
- %5 katı konsantrasyonunda 1 bar basınç ile yapılan çalışma uyumlu bir sonuç vermemiştir.
- %7,5 katı oranında pH 10 iken yapılan çalışmada ise basınç arttıkça üst akımdan gelen malzeme miktarı azalmakta Al_2O_3 oranı ise %21-24 arasında değer almaktadır.

Hidrosiklon çalışma parametreleri; katı oranı, besleme basıncı ve pH değeri gibi kriterler, yapılan seri deneyler sonucunda saptanmıştır. Buna göre optimum deney koşullarında beslenenin katı oranı %7,5, besleme basıncı 4 bar ve pH değerinin 10 olduğunda elde edilmiştir. Bu koşullarda alt ve üst akım ürünlerinin kimyasal analizleri de yapılmıştır. Buna göre Düvertepe kaolinleri için kullanılan hidrosiklonlarda kuvars ve kaolinin graviteleri arasında belirgin bir farklılık olmadığı için gravite farkı ile zenginleştirme göz önünde bulundurulmamış sadece boyuta göre sınıflandırma amacı ile kullanılmıştır. Çeşitli koşulların incelenmesine rağmen tenörlerinde belirgin bir iyileşme gerçekleştirilememiştir.

Kaolin yataklarının kalitesi çok kısa mesafelerde değişen cevher ihtiva ettiğinden ve her tüketici de kendi istediği kalitede malı bulmak ve çıkarmak zorunda olduğundan, selektif madencilik ve triyaj işlemleri uygulanmakta, bu da büyük rezerv kayıplarına yol açmaktadır. Türkiye’de gerek kaolin üretiminde olsun gerekse üretilen ürün kalitesinde olsun mevcut sorunların temelinde; Kaolin yataklarımızın çok ince taneli asidik volkanitlerin bozuşmasından oluştukları için genellikle düşük alüminalı ve yüksek silisli oluşu, Avrupa’daki kaolin yataklarında olduğu gibi iri taneli feldispatça zengin derinlik kayaçlarının dış kökenli ve yerinde alterasyonuna dayalı kolay süzülebilir, kaolin yataklarımızın yok denecek kadar az oluşu önemli bir problemdir. Alterasyon şeklinde oluşmuş ve daha sonra taşıma ile tabii olarak yıkanmış, ince taneli sedimanter kaolin yatağımızın mevcut olmayışı, gibi başlıca yataklanma ve cevher oluşumunda kaynaklanan sorunlar yer almaktadır.

KAYNAKLAR

- Abdel – Khalek, N.A. (1998). Egyptian Kaolin. Industrial Minerals, 374, 95-99.
- Acar, Ü. (1995). Balıkesir Düvertepe Kaolinlerinin Kağıt Endüstrisinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Adler, P.E. (1999). Kaolin Processing Liquidity. Industrial Minerals, 379, 59-63.
- Akar, A. (1985). Cevher Hazırlama Tesis ve Dizaynı. İzmir, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi.
- Akar, A. (1984). Endüstriyel Hammaddeler. İzmir, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi.
- Akar, A., & Malayoğlu, U. (1994). Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 15. Yıl Sempozyumu. Kaolin Potansiyeli ve Kütahya Oysu Kaolin Yataklarının Değerlendirme Çalışmaları.

- Akar, A. & Malayoğlu, U. (1995). VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Şener, M., Öner, F. & Koşun, E. (Eds.). Kilin Elektrokinetik ve Yüzey Özelliklerinin Cevher Zenginleştirme Yönünden İncelenmesi.
- Aslan, M.Z.(1992). Kağıdın Mürekkebin ve Baskının Kalitesine Etki Eden Faktörler. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Aydın, N., Bektur, Z. & Çelebioğlu F.N. (1998). MTA Tabiat Tarihi Müzesinde Sergilenen Mineraller. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayınlarından.
- Aytekin, Y. (1979). İnce Tane Ölçüm Yöntemleri. Ege Üniversitesi Matbaası.
- Bayraktar, İ., Ersayın, S., Gülsoy, Ö. Y., Ekmekçi, Z., & Can, M. (1999). 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse, H., Arslan, V. & Tanrıverdi, M. (Eds.). Temel Seramik ve Cam Hammaddelerimizdeki (Feldspat, Kuvars ve Kaolin) Kalite Sorunları ve Çözüm Önerileri.
- Besraa, L., Senguptaa, D.K. & Royb, S.K. (2000). Particle Characteristics and Their Influence on Dewatering of Kaolin, Calcite and Quartz Suspensions. International Journal of Mineral Processing, 59, 89-112.
- Curtis, J.L.(1999). New Trends in Kaolin for Paper. Industrials Minerals, 377, 63-67.
- Currie, J.M.(1973). Classification, Unit Operations İn Mineral Processing. Columbia.
- Dallmann, W., Neebe, T., Helfricht, R. & Büchner, J. (1987). New Hydrocyclone Technique in Kaolin Industry of G.D.R. 3rd. International Conference on Hydrocyclones, 249-257.
- Davidson, J.R., Kittel, S. & Curtis A.(1987). The Improvement of Performance With a Special Spigot Design. 3rd.International Conference on Hydrocyclones, 259-262.

Day, N. (1996). Kaolenitin Hidrosiklonla Zenginleştirilmesi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Day, N. & Toroğlu, İ. (1997). 2.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Köse, H. & Arslan, V. (Eds). Bilecik (Söğüt) Yöresi Killerinin AKW Hidrosiklonu ile Zenginleştirilmesi.

Degens, E.T. (1968). Geochemie der Sedimente, Fermand Enke Vorlog, Stuttgart.

Delgado, H.M.S., Velho, J.A.L., & Gomes, C.S.F. (1994). Kaolins and Carbonate Rocks in Portugal. Industrial Minerals, 319, 95-99

Dündar, A. (1993). Kaolin Raporu, Söğüt Madencilik A.Ş.

D.P.T. (1995) Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Seramik – Refrakter – Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu Cilt 1. Ankara.

Ekinci, İ. (1998). Kağıda Yatırım Kazandıracak. POWER, 51-55.

Ekmekçi, Z., Gülsoy, Ö., Ersayın, S. & Bayraktar, İ. (2001). Desulphurisation of Ivırindi Alunitic Kaolin. Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni, 23, 53-60.

Ergin, Z., Cöcen, İ. & Semerkant, O. (1993). Cevher Zenginleştirme Laboratuvarı Ders Notları. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, 2.Basım.İzmir.

Ergin, Z., Semerkant, O. & Cöcen, İ. (1998). Cevher Hazırlama Laboratuvar Ders Notları ve Deney Föyleri. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, 4.Basım. İzmir.

Erkan, Z.E. (2001). Kağıt Sektöründe Kullanılan Pigmentler. D.E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Semineri.

Girgin, İ., Ekmekçi, Z. & Erkal, F. (1993). Sındırgı Alümitli Kaolini Zenginleştirme Çalışmaları. Türkiye XIII. Madencilik Kongresi, Ankara, 549-560.

Grim, R.E. (1968). Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Company.

Güler, Ç. & Böke, N. (1985). Kaolinin Flokülasyonu. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi, Maden Mühendisleri Odası Yayını, Ankara.

Güroy, İ. (2001). Balıkesir – Sındırgı – Düvertepe Kaolinleri ve Zenginleştirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Yıl İçi Projesi.

Harben, P. & Virta, B. (1999). High Grade Kaolin Fillers. Industrial Minerals, 386, 25-37.

Heiskanen, K., Vesanto, A. & Eronen, H. (1987). A High Performance Hydrocyclone Desing The Twin Vortex Cyclone. 3rd. International Conference on Hydrocyclones, 263-268.

Horsley, R.R. & Allen, D.W. (1987). The Effect of Yield Stress on Hydrocyclone Performance in The Mining Industry. 3rd. International Conference on Hydrocyclones, 269-275.

Houssa, C. (1999). Talking Turkey. Industrial Minerals, 379, 21-47.

İpekoğlu, Ü., Tanrıverdi, M. (1994). Cevher Hazırlama. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.

İpekoğlu, B. & Kurşun, İ. (1999). 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse, H., Arslan, V. & Tanrıverdi, M. (Eds.). Dumanlı Kaolinlerin Zenginleştirilmesi.

İskender, I. (1995). VII. Ulusal Kil Sempozyumu. Şener, M., Öner, F. & Koşun, E. (Eds.). Kimyasal Analizlere Göre Alünitik Kaolinlerin Mineral Bileşiminin Saptanması.

Klinefelter, T.A. & Hamlin, H.P. (1957). Syllabus of Clay Testing. United States Government Printing Office, Washington.

Kılınç, M. Alünitli Kaolenlerden Alüminyum Sülfat Üretimi için Optimum Koşulların Denenmesi. Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.

Köktürk, U. (1997). Endüstriyel Hammaddeler. Dokuz Eylül Mühendislik Fakültesi Yayınları, 205, İzmir.

Loughbrough, R., (1993). Kaolin Producers Move Upmarket. Industrial Minerals, 313, 51-69.

Malayoğlu, U. & Akar, A. (1995). Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse, H. & Kızıl, M.S. (Eds.). Killerin Sınıflandırılmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi.

Önal, G. & Ateşok G. (Eds.) (1994). Cevher Hazırlama El Kitabı. Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı.

Önem, Y. (1997). Sanayi Madenleri. Kozan Ofset Matbaacılık San.ve Tic.Ltd.Şti., Ankara.

Özdağ, H. (1993). Cevher Hazırlama, Eskişehir.

Özdemir, S. & Sezer, İ. (1987). Clay Potential of Turkey. Industrial Minerals, Supplement, 35-39.

Özkan, S.G., Kurşun, İ. & İpekoğlu, B. Beneficiation of Kaolins From Duman Region in Turkey, 325-330.

Özkan, O.T., Kınıkoğlu, S. & Taşar, M.S. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu. Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Malzeme Araştırma Ünitesi. Seramik Hammaddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Fiziksel Test Metotları.

Özkoç, S. 1993. Kaolin Zenginleştirme. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Madencilik Bilim ve Teknolojisi Dergisi, 1, 67-75.

Mackenzie, R.C. Differential Thermal Analysis. Vol.1 Academic Press. London (1970), Vol. 2 Academic Press. London (1972).

MTA, 1989. Ö.İ.R.1929 – 1930 No’u MTA Alüminyum (Kaolin) Ruhsat Sahasına Ait Maden Jeolojisi Raporu. Ankara.

Maden Tetkik Arama Web sitesi (www.mta.gov.tr), Kaolin.

Pekkala, Y. (1998). Paper Pigments Lead Growth. Industrial Minerals, 374, 57-61.

Pleeth, A. (1997). Forecasting for Greenfield Kaolin Projects. Industrial Minerals, 352, 59-63.

Sarıöz, K. & Nuhoglu, İ. (1992). Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Sayın, Ş.A. (1995). VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Şener, M., Öner, F. & Koşun, E. (Eds.). Kaolinit İçeren Kil Yataklarının Hidrosiklon İle Zenginleştirilmesi.

Schmidt, M.P. & Turner P.A. (1993). Flat Bottom or Horizontal Cyclones. World Mining Equipment, 151-152.

- Seyhan, İ. (1972). Kaolin, Bentonit, Kil ve Tuğla Kiremit Topraklı Jeolojisi, MTA Enstitüsü Yayınları, Ankara.
- Sümer, G. (1991). Alüinitli Kaolinlerin Zenginleştirilmesi, Anadolu Üniversitesi Doktora Projesi, Eskişehir.
- Thurlow, C. (1997). China Clay. Cornish Hillside Publication, St Austell, Cornwall.
- Tolun, R. (1973). Possibilities For The Evaluation of Turkish Alunities. Conto Synp. Min.Benefre.Fert.Miner., I Proc. 91-286
- Tuncan, A. (1995). VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Şener, M., Öner, F. & Koşun, E. (Eds.) Bazı Kil Minerallerinin Fiziko-Kimyasal Özelliklerinin Laboratuarda Tayini.
- Tuncer, G. (1997). 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Köse, H. & Arslan, V. (Eds.) Türkiye Seramik Hammaddelerine Genel Bir Bakış.
- Tüfenk, M.T. (1989). Türkiye’de Kağıt Sektörü ve Gelişimi. İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Yapa, N. (1993). Alüinitli Kaolinlerin Değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Yıldırım, İ., Kaymaz, Y. & Önal G. (1995). Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse, H. & Kızıl, M.S. (Eds.). Seramik Killerinin Zenginleştirilmesinde Siklon Parametrelerinin Araştırılması.
- Yılmaz, H. (1987). Kil Mineralleri. İzmir, D.E.Ü. Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi.
- Yüce, A. E. & Ece, I. Türkiye Endüstriyel Mineraller Envanteri – Kaolin. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği.

Yoon, R. & Shi, J. Processing of Kaolin Clay. Depetment of Mining and Minerals Engineering Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia and Thile Kaolin Company, Georgia.

Williams, R.A., Ilyas, O.M., Dyakowski, T., Dickin, F.J., Gutierrez, J.A., Wang, M., Beck, M.S., Shah, C. & Rushton, A. (1995). Air Core Imaging in Cyclonic Seperators: Implications for Sepeerator Desing and Modelling. The Chemical Engineering Journal, 56, 135-141.

World of Minerals Bölümündeki Kısa Yazılar. Industrial Minerals.

Kaolin test Mining "Canada", (1987), 243, 9.

Kaolin Feasibility Study Completed, (1987), 236, 9.

CPRM Kaolin Privatisation Latest, (1997), 363, 9.

Georgia Kaolin Producers Investigated, (1995), 328, 17.

Engelhard Increaser Kaolin Pigment Capacity, (1995), 328, 19.

Kaolin Slurry Plant for M&M, (1995), 328, 19.

Huber to Sell Airfloat Clay Operation, (1995), 328, 19.

20 Mikron Starts Calcined Kaolin Production, (1999), 382, 13.

Indal Starts Calcined Kaolin Pilot Plant, (1999), 376, 15.

K-T Doubles Kaolin Slurry Capacity, (1993), 308, 23.

Surface Modified Kaolins Mismatch, (1988), 244, 74.

Evans Clay Adds Kaolin Capacity, (1995), 337, 23.

New Kaolin Deposit Looks Promisins, (1995), 334, 10.

Minerali Industrial Kaolin Expansion, (1995), 334, 13.

Partners Sought for Kaolin Projects, (1995), 334, 14-16.