



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



[DOKTORA TEZİ]

**[Hallowsit Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Endüstriyel Kullanım
Alanlarının Araştırılması]**

[Emrah DURGUT]

**[DANIŞMAN
Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR]**

**[II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa ÇINAR]**

[Maden Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Maden Mühendisliği Programı]

[İSTANBUL-2022]

Bu çalışma, 17.11.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Maden Mühendisliği Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İlgin KURŞUN ÜNVER
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Feridun BOYLU
İstanbul Teknik Üniversitesi
Maden Fakültesi

Doç. Dr. Mehmet Faruk ESKİBALCI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÖZER
İstanbul Teknik Üniversitesi
Maden Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 35427 numaralı projesi ile desteklenmiştir. |

ÖNSÖZ

Doktora eğitim hayatım boyunca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, gerek deneysel çalışmalarım gerekse pandemi süreci nedeniyle ortaya çıkan problemlerin çözümü aşamasında bana fikirleriyle rehberlik eden danışmanlarım İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa ÇINAR'a,

Doktora öğrenimim ve tez izleme sürecim boyunca değerli görüşleri ve yorumlarıyla tezimin gelişmesine ve değerlendirilmesinde katkıları bulunan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı ve Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. İlgin KURŞUN ÜNVER'e,

Tez izleme sürecim boyunca değerli görüşleri ve yorumlarıyla tezimin gelişmesine katkıda bulunan ve ayrıca İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarındaki deneylerimin gerçekleştirilmesinde katkıları olan Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Feridun BOYLU'ya,

Ders sürecim ve deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde bana her zaman yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Mert TERZİ'ye,

Doktora hayatımda bölümle ve enstitüyle ilgili olan işlerimde bana her zaman destek olan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Maden Mühendisliği Bölümü eski Arş. Gör. ve şu an Maden Tetkik Arama'da çalışan mühendis Yasin BAKTARHAN'a,

Doktora çalışmalarım boyunca üzerimde emeği olan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Maden Mühendisliği Bölümü hocalarıma,

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (ÇOMÜ) Çevre Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirdiğim türbidite ölçümlerinde yardımcı olan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Eğitim Bilimleri öğretim üyesi Prof. Dr. Salih Zeki GENÇ, Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ ve laboratuvar işlerinde yardım eden İremsu Hanım'a,

Özellikle deneysel çalışmalarımın analizlerinin gerçekleştirilmesi ve yorumlanması sırasında her an destek olan Kaleseramik Ar-Ge Merkezi müdürü Yıldız YILDIRIM ve ekibine,

Bu süreç boyunca bütün zorluklara benimle beraber göğüs gererek hayatımın her anında yanımda olan eşim Raziye Bilge KUŞKU DURGUT, çocuklarım Defne DURGUT, Kaan DURGUT ve değerli aileme anlayışları ve sabırları için teşekkür ederim. |

Kasım 2022

Emrah DURGUT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xvi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. HALLOYSİT MİNERALİNİN KARAKTERİZASYONU	4
2.1.1. Asidik ve Bazık Ortamlarda Halloysitin Kimyasal Davranışı	9
2.1.1.1. Asit Muamelesinin Halloysit Üzerine Etkileri	9
2.1.1.2. Alkali Muamelesinin Halloysit Üzerine Etkileri	10
2.1.2. Halloysitin Fiziko-kimyasal Özellikleri	11
2.1.2.1. Katyon Değiştirme Kapasitesi (KDK)	11
2.1.2.2. Özgül Yüzey Alanı (ÖYA) ve Porozite	12
2.1.2.3. Sudaki Dispersiyon Davranışı	13
2.1.2.4. Hidrofil ve Hidrofob Özellikleri	16
2.1.3. Halloysitin Mekanik Özellikleri	17
2.2. DÜNYA'DAKİ HALLOYSİT REZERVLERİNİN DAĞILIMI VE ÖZELLİKLERİ	19
2.3. HALLOYSİT ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARI.....	21
2.3.1. Kaolen Grubu Kil Minerallerinin Yaş Zenginleştirme Yöntemleri	21
2.3.2. Kaolen Grubu Kil Minerallerinin Kuru Zenginleştirme Yöntemi.....	30
2.3.3. Kaolen Grubu Kil Minerallerinin Kullanım Alanına Göre Özellikleri	31
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	34
3.1. MALZEME	36
3.1.1. Halloysit Cevheri	36
3.1.2. Saf Numuneler	37

3.1.3. Kimyasallar.....	37
3.1.3.1. Dispersantlar	37
3.1.3.2. pH Ayarlayıcılar	38
3.1.3.3. Tuzlar	38
3.2. YÖNTEM.....	38
3.2.1. Karakterizasyon Çalışmaları	38
3.2.2. Saf Numunelerle Yapılan Zeta Potansiyel Ölçümleri ve Sedimentasyon Deneyleri.....	40
3.2.3. Halloysit Cevheriyle Yapılan Kuru Manyetik Ayırma Deneyleri.....	43
3.2.4. Mekanik Dağıtma Deneyleri	45
3.2.5. Yaş Manyetik Ayırma Deneyleri.....	50
3.2.6. Hidrosiklon Deneyleri	51
3.2.7. Liç Deneyleri	54
3.2.8. Seramik Bünye Çalışmaları.....	55
4. BULGULAR.....	58
4.1. HALLOYSİT, KAOLİNİT VE KUVARS MİNERALLERİYLE GERÇEKLEŞTİRİLEN KARAKTERİZASYON VE SEDİMENTASYON ÇALIŞMALARI.....	58
4.1.1. Halloysit, Kaolinit ve Kuvars Minerallerinin Karakterizasyonu.....	58
4.1.2. Saf Numunelerle Zeta Potansiyel Ölçümleri.....	63
4.1.2.1. pH'nın Zeta Potansiyel Üzerine Etkisi	63
4.1.2.2. Dispersantların Zeta Potansiyel Üzerine Etkileri	64
4.1.2.3. Tuzların Zeta Potansiyel Üzerine Etkileri	66
4.2.2. Saf Numunelerle Sedimentasyon ve Türbidite Ölçümleri.....	69
4.2.2.1. Pülpte Katı Oranının (PKO) Sedimentasyona Etkisi	69
4.2.2.2. pH'nın Sedimentasyon ve Türbidite Üzerindeki Etkileri.....	73
4.2.2.3. Tuzların Sedimentasyon ve Türbidite Üzerindeki Etkileri.....	79
4.2.2.4. Dispersantların Sedimentasyon ve Türbidite Üzerindeki Etkileri.....	88
4.2. HALLOYSİT CEVHERİYLE GERÇEKLEŞTİRİLEN KARAKTERİZASYON, CEVHER HAZIRLAMA/ZENGİNLEŞTİRME VE SERAMİK BÜNYE ÇALIŞMALARI.....	98
4.2.1. Karakterizasyon Çalışmaları	98
4.2.2. Mekanik Dağıtma Çalışmaları.....	99
4.2.2.1. Besleme Tane Boyutu ve Karıştırma Süresinin Etkisi	100
4.2.2.2. Karıştırıcı Bıçak Hızının Etkisi.....	106
4.2.2.3. Kil Yaşlandırma Süresinin Etkisi.....	107

4.2.2.4. Pülpte Katı Oranının (PKO) Etkisi.....	107
4.2.2.5. Pülp Sıcaklığının Etkisi.....	108
4.2.2.6. Dispersant Türlerinin Etkisi	109
4.2.2.7. Optimum Şartlarda Elde Edilen Ürünlerin Kimyasal ve Kantitatif XRD Analizleri.....	111
4.2.2.8. Optik Mikroskop Çalışmaları	114
4.2.2.9. Pilot Ölçekli Mekanik Dağıtma	119
4.2.3. Cevher Zenginleştirme Çalışmaları.....	121
4.2.3.1. Kuru Manyetik Ayırma Deneyleri.....	121
4.2.3.2. Hidrosiklon Deneyleri	127
4.2.3.3. Yaş Manyetik Ayırma Deneyleri	131
4.2.3.4. Liç Deneyleri	137
4.2.4. Seramik Hammadde ve Bünye Reçete Çalışmaları.....	144
4.2.4.1. Kuru Mukavemet Çalışmaları.....	144
4.2.4.2. Hammadde Termal Analizleri ve Sinterleme Özellikleri	145
4.2.4.3. Halloysit Cevherinin Zenginleştirilmesi Sonrası Elde Edilen Ürünleriyle Seramik Reçete Geliştirme Çalışmaları.....	155
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	171
KAYNAKLAR.....	185
EKLER	198

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Yıllara göre halloysit/halloysit nano tüp ile ilgili yapılan yayın sayısı (Churchman ve diğ., 2016).....	4
Şekil 2.2: Bazal açıklık gösterimi (Varadwaja ve Parida, 2013).	5
Şekil 2.3: Kaolinit, halloysit 7 Å ve halloysit 10 Å XRD deseni (Saklar ve diğ., 2012).....	6
Şekil 2.4: Yeni Zelanda halloysitinin sahip olduğu üç temel morfolojinin TEM görüntüleri: (a) dairesel (Opotiki); (b) kısa tüpler (Te Puke); (c) uzun tüpler (Matauri Bay) (Joussein ve diğ., 2005).	8
Şekil 2.5: Ultra yüksek çözünürlüklü a) Silindirik tüpler b) Tüp yüzeylerinde ince kesitlerin bulunduğu prizmatik tüp SEM görüntüleri (Kogure, 2016).	8
Şekil 2.6: Halloysitin pH değişimine bağlı olarak zeta potansiyel değişimi (Joo ve diğ., 2013).....	13
Şekil 2.7: Halloysit nano tüpünün farklı pH ve SDS konsantrasyonlarında zeta potansiyel değişimi ve SDS yokluğu/varlığında dispersiyon durumunun TEM ile görüntülenmesi (Lun ve diğ., 2014).	15
Şekil 2.8: A) Orijinal halloysit ve B) ODTMS modifiye halloysit yüzeyindeki su damlacığının görüntüleri (Wu ve diğ., 2013).	16
Şekil 2.9: Tek halloysit taneciğine uygulanan eğilme daynımı testinin TEM görüntüleri (Lu ve diğ., 2011).	18
Şekil 2.10: Kaolenin ısıt işlemin sonucu elde edilen kalsinasyon ürünleri.	25
Şekil 2.11: Tipik bir yaş kaolen grubu kil minerali zenginleştirme akım şeması.	27
Şekil 2.12: Tipik bir kaolen grubu kil minerali kuru zenginleştirme akım şeması.	31
Şekil 2.13: 2014-2025 arası kullanım alanına göre ABD'deki halloysit pazarı (https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/halloysite-market , Alındığı tarih: 18 Şubat 2021).	33
Şekil 3.1: Tez çalışmaları akım şeması.	35
Şekil 3.2: (a) Ocağın genel görünümü, (b) Numune alma işlemi.	36
Şekil 3.3: Çalışma sahasının bulunduğu bölgenin jeolojik haritası (Maral, 2006).	37
Şekil 3.4: SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop.	39

Şekil 3.5: Brookhaven Zetaplus zetametre.....	41
Şekil 3.6: Saf numunelerin a) floküle ve b) dispers sedimantasyon durumlarının gösterimi.	43
Şekil 3.7: Yüksek alan şiddetli bantlı kuru manyetik ayırıcı ve cihazın çalışma prensibi.	44
Şekil 3.8: Kuru manyetik ayırma deneylerinde besleme yönüne göre bıçak açılarının temsili gösterimi.	45
Şekil 3.9: a) Laboratuvar ölçekli bıçaklı mekanik karıştırıcı, b) Pilot ölçekli bıçaklı karıştırıcı.	46
Şekil 3.10: Mekanik dağıtma deneyleri akım şeması.	49
Şekil 3.11: Carpco yaş manyetik ayırıcısı.....	50
Şekil 3.12: CARPCO yaş manyetik ayırıcısının çalışma prensibi.	51
Şekil 3.13: a) Hidrosiklon çalışma prensibi, b) Mozley hidrosiklon.	52
Şekil 3.14: Hidrosiklon deneylerinin akım şeması.	53
Şekil 3.15: Liç deneylerinde kullanılan deney düzeneği.	54
Şekil 3.16: Görünür yoğunluk ölçüm düzeneği.	57
Şekil 4.1: Halloysit mineralinin XRD diyagramı.....	59
Şekil 4.2: Kaolinit mineralinin XRD diyagramı.	59
Şekil 4.3: Kuvars mineralinin XRD diyagramı.....	60
Şekil 4.4: Halloysit nano tüpleri ve boyutlarının TEM görüntüleri.	61
Şekil 4.5: (a) Kaolinit, (b) kuvars minerallerinin TEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.6: Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin FTIR spektrumları.....	63
Şekil 4.7: pH değişimine göre halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin zeta potansiyel grafikleri.....	64
Şekil 4.8: Farklı dispersantlar varlığında halloysit mineralinin zeta potansiyel değişimi.	65
Şekil 4.9: Farklı dispersantlar varlığında kaolinit mineralinin zeta potansiyel değişimi.....	65
Şekil 4.10: Farklı dispersantlar varlığında kuvars mineralinin zeta potansiyel değişimi.	66
Şekil 4.11: Tuzlar varlığında halloysit mineralinin zeta potansiyelindeki değişim.	67

Şekil 4.12: Tuzlar varlığında kaolinit mineralinin zeta potansiyel değişimleri.	68
Şekil 4.13: Tuzlar varlığında kuvars mineralinin zeta potansiyel grafikleri.	68
Şekil 4.14: PKO'daki değişime bağlı olarak halloysit sedimentasyon davranışındaki değişim.	70
Şekil 4.15: PKO'daki değişime bağlı olarak kaolen sedimentasyon davranışındaki değişim.	70
Şekil 4.16: PKO'daki değişime bağlı olarak kuvars sedimentasyon davranışındaki değişim.	71
Şekil 4.17: Halloysitin PKO'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.	72
Şekil 4.18: Kaolinitin PKO'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.	72
Şekil 4.19: Kuvarsın PKO'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.	73
Şekil 4.20: Farklı ortam pH'sında halloysit mineralinin zamana bağlı yatak tabakası seviyesinin değişimi.	74
Şekil 4.21: Farklı ortam pH'sında kaolinitin zamana bağlı yatak tabakası seviyesinin değişimi.	75
Şekil 4.22: Farklı ortam pH'sında kuvars mineralinin zamana bağlı yatak tabakası seviyesi değişimi.	76
Şekil 4.23: Halloysitin pH'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.	76
Şekil 4.24: Kaolinitin pH'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.	77
Şekil 4.25: Kuvarsın pH'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.	77
Şekil 4.26: Farklı pH'larda halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin 120 dk'lık sedimentasyon süresi sonrası ölçülen türbidite değerlerindeki değişim.....	78
Şekil 4.27: (a) 1.10^{-4} M, (b) 1.10^{-3} M, (c) 1.10^{-2} M konsantrasyonlarında tuzlar varlığında halloysit sedimentasyon davranışı.....	81
Şekil 4.28: (a) 1.10^{-4} M, (b) 1.10^{-3} M, (c) 1.10^{-2} M konsantrasyonlarında tuzlar varlığında kaolinit sedimentasyon davranışı.	82
Şekil 4.29: (a) 1.10^{-4} M, (b) 1.10^{-3} M, (c) 1.10^{-2} M konsantrasyonlarında tuzlar varlığında kuvars sedimentasyon davranışı.....	83
Şekil 4.30: Tuzlar varlığında halloysitin 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüleri.	84
Şekil 4.31: Tuzlar varlığında kaolinitin 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüleri.	85
Şekil 4.32: Tuzlar varlığında kuvarsın 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüleri.	86

Şekil 4.33: Farklı tuzların artan konsantrasyona bağlı olarak halloysit süspansiyonlarının sedimantasyonu üzerine olan etkisinin türbidite ölçümleri ile belirlenmesi.	87
Şekil 4.34: Farklı tuzların artan konsantrasyona bağlı olarak kaolinit süspansiyonlarının sedimantasyonu üzerine olan etkisinin türbidite ölçümleri ile belirlenmesi.	87
Şekil 4.35: Farklı tuzların artan konsantrasyona bağlı olarak kuvars süspansiyonlarının sedimantasyonu üzerine olan etkisinin türbidite ölçümleri ile belirlenmesi.	88
Şekil 4.36: (a) 2,5 kg/ton, (b) 5 kg/ton, (c) 10 kg/ton konsantrasyonlarında dispersantlar varlığında halloysit sedimantasyon davranışı.	89
Şekil 4.37: (a) 2,5 kg/ton, (b) 5 kg/ton, (c) 10 kg/ton konsantrasyonlarında dispersantlar varlığında kaolinit sedimantasyon davranışı.	90
Şekil 4.38: (a) 2,5 kg/ton, (b) 5 kg/ton, (c) 10 kg/ton konsantrasyonlarında dispersantlar varlığında kuvars sedimantasyon davranışı.	91
Şekil 4.39: Doğal pH'da dispersantlar varlığında halloysitin 1440 dk sonundaki sedimantasyon görüntüleri.	93
Şekil 4.40: Dispersantlar varlığında kaolinitin 1440 dk sonundaki sedimantasyon görüntüleri.	94
Şekil 4.41: Dispersantlar varlığında kuvarsın 1440 dk sonundaki sedimantasyon görüntüleri.	95
Şekil 4.42: Dispersant türlerine göre (a) halloysit, (b) kaolinit ve (c) kuvars minerallerinin türbidite ölçümleri.	97
Şekil 4.43: Tüvenan halloysit cevher numunesinin mineralojik analizi.	99
Şekil 4.44: -2 mm boyutundaki besleme malzemesinin mekanik karıştırma işlemi sonrası karıştırma süresine bağlı olarak tane boyut dağılımındaki değişim.	101
Şekil 4.45: -5 mm boyutundaki besleme malzemesinin mekanik karıştırma işlemi sonrası karıştırma süresine bağlı olarak tane boyut dağılımındaki değişim.	101
Şekil 4.46: -10 mm boyutundaki besleme malzemesinin mekanik karıştırma işlemi sonrası karıştırma süresine bağlı olarak tane boyut dağılımındaki değişim.	102
Şekil 4.47: Mekanik dağıtmaya tabi tutulan farklı besleme boyutlarındaki halloysit cevherinin karıştırma süresindeki artışa bağlı olarak 38 µm altına geçen malzeme miktarındaki değişim.	103
Şekil 4.48: Beslenen boyut ve karıştırma sürelerine göre -38 µm boyut grubundaki Al ₂ O ₃ değişimi.	104
Şekil 4.49: Beslenen boyut ve karıştırma süresine göre -38 µm boyut grubundaki SiO ₂ değişimi.	105

Şekil 4.50: Beslenen boyut ve karıştırma süresine göre -38 µm boyut grubundaki Fe ₂ O ₃ değişimi.	105
Şekil 4.51: Karıştırıcı hızının kil dağıtmaya olan etkisi.....	106
Şekil 4.52: Yaşlandırma süresinin kil dağıtmaya olan etkisi.	107
Şekil 4.53: PKO'nın dağılmaya olan etkisi.....	108
Şekil 4.54: Sıcaklık değişimine göre -38 µm boyutuna geçen malzeme miktarı.....	109
Şekil 4.55: Disperant türlerine göre pülün viskozite değişimi.	110
Şekil 4.56: Disperant türlerine göre -38 µm boyutuna geçen malzeme oranındaki değişimi.	110
Şekil 4.57: Dispersant türlerine göre -38 µm boyutuna geçen malzemelerdeki SiO ₂ ve Al ₂ O ₃ değişimi.....	111
Şekil 4.58: Optimum mekanik dağıtma şartlarına göre kimyasal analiz değişimi.....	112
Şekil 4.59: Optimum şartlarda mekanik dağıtma uygulanmış halloysit cevherinin tane boyut gruplarına göre resimleri.	113
Şekil 4.60: Optimum dağıtma deneyi +38 µm boyut grubu kantitatif XRD analizi.....	113
Şekil 4.61: Optimum dağıtma deneyi -38 µm boyut grubu kantitatif XRD analizi.....	114
Şekil 4.62: (a) Dağıtma işlemi uygulanmamış, (b) mekanik dağıtma uygulanmış cevherlerin tane boyut gruplarına göre optik mikroskop görüntüleri.....	115
Şekil 4.63: Dağıtma işlemi uygulanmamış tane boyut gruplarının mikroskop görüntüleri.	116
Şekil 4.64: Optimum (8 saat) dağıtma şartlarında tane boyut aralıklarına göre mikroskop görüntüleri.	117
Şekil 4.65: -38 µm boyut grubu SEM görüntüleri ve halloysit nano tüplerinin boyut ölçümleri.....	118
Şekil 4.66: Karıştırma ve yaş eleme sonrası elde edilen boyut gruplarının kimyasal analiz sonuçları.	120
Şekil 4.67: Kırılmış halloysit cevherine uygulanan kuru manyetik ayırma akım şeması....	122
Şekil 4.68: Kırılmış halloysit cevherine uygulanan kuru manyetik ayırma sonuçları.	123
Şekil 4.69: -2+1 mm tane boyutuyla 30° bıçak açısında yapılan kuru manyetik ayırma deneylerinden elde edilen manyetik ürün kantitatif XRD analizi.	124
Şekil 4.70: Mekanik dağıtma sonrası +0,212 mm boyut grubuna uygulanan kuru manyetik ayırma akım şeması ve sonuçlar.	125

Şekil 4.71: Mekanik dağıtma sonrası +0,212 mm boyut grubuna uygulanan kuru manyetik ayırma sonrası elde edilen ürünlerin görüntüleri.....	126
Şekil 4.72: Kuru ve yaş elemeyle -2+0,212 mm boyutuna getirilen malzemelere kuru manyetik ayırma uygulanması sonucu nonmanyetik ürünlerdeki Fe ₂ O ₃ uzaklaştırma verimleri.....	127
Şekil 4.73: Hidrosiklon deneyleri akım şeması ve elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri.	128
Şekil 4.74: Hidrosiklon deneyi 4. kademedan alınan üst akımın kantitatif XRD analizi. ...	129
Şekil 4.75: Hidrosiklon beslenen ve üst akımların tane boyut dağılım sonuçları.....	130
Şekil 4.76: Optimum şartlarda mekanik karıştırma sonrası -212 µm boyut grubuna uygulanan yaş manyetik ayırma akım şeması ve sonuçlar.	132
Şekil 4.77: 5750 Gauss şiddetinde gerçekleştirilen yaş manyetik ayırma sonucu elde edilen manyetik ürünün kantitatif XRD analizi.....	133
Şekil 4.78: 5750 Gauss şiddetinde gerçekleştirilen yaş manyetik ayırma sonucu elde edilen nonmanyetik ürünün kantitatif XRD analizi.....	133
Şekil 4.79: Kuru elenmiş -0,212 mm boyut grubuna uygulanan yaş manyetik ayırma akım şeması ve sonuçlar.....	135
Şekil 4.80: Hidrosiklon nihai üst akıma uygulanan kademeli yaş manyetik ayırma akım şeması ve sonuçlar.....	136
Şekil 4.81: Hidrosiklon nihai üst akıma uygulanan kademeli yaş manyetik ayırma sonucu elde edilen nonmanyetik ürünün kantitatif XRD analizi.....	137
Şekil 4.82: Optimum liç parametrelerini belirlemek için uygulanan akım şeması.....	138
Şekil 4.83: (a) Oksalik asit dihidrat konsantrasyonuna bağlı Al ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ değişimi, (b) Oksalik asit dihidrat konsantrasyonuna bağlı %Fe ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ uzaklaştırma verimi değişimi.....	139
Şekil 4.84: (a) Katı oranına bağlı Al ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ değişimi, (b) Katı oranına bağlı %Fe ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ uzaklaştırma verimi değişimi.	140
Şekil 4.85: (a) Liç süresine bağlı Al ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ değişimi, (b) Liç süresine bağlı %Fe ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ uzaklaştırma verimi değişimi.	141
Şekil 4.86: (a) Sıcaklığa bağlı Al ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ değişimi, (b) Sıcaklığa bağlı %Fe ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ uzaklaştırma verimi değişimi.....	142
Şekil 4.87: Optimum liç parametrelerinin farklı cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinden elde edilen konsantrelere uygulanması sonucu kimyasal değişim.	143

Şekil 4.88: Mekanik karıştırma + hidrosiklon + yaş manyetik ayırma + liç işlemleri sonucu filtre üzerinde kalan katının kantitatif XRD analizi.	144
Şekil 4.89: Halloysit cevherinin KOH ile muamelesi sonucu kuru mukavemet değişimi.	145
Şekil 4.90: Tüvenan halloysit cevheri ve cevher hazırlama/zenginleştirme ürünlerinin DTA analizleri.	146
Şekil 4.91: Tüvenan halloysit cevheri ve cevher hazırlama/zenginleştirme ürünlerinin TG analizleri.	148
Şekil 4.92: Duvar karosu şartlarında sinterlenmiş hammadde % küçülme ve su emme değerleri.	149
Şekil 4.93: Duvar karosu şartlarında sinterlenmiş hammadde renk (L , a , b) değerleri.	150
Şekil 4.94: Tüvenan ve cevher hazırlama/zenginleştirme işlemleri uygulanmış halloysit cevherinin duvar karosu hammadde pişmeleri.	151
Şekil 4.95: Granit karo şartlarında sinterlenmiş hammadde % küçülme ve su emme değerleri.	152
Şekil 4.96: Granit karo şartlarında sinterlenmiş hammadde renk (L , a , b) değerleri.	153
Şekil 4.97: Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin duvar karosu şartlarında sinterlenmiş tablet görüntüleri.	157
Şekil 4.98: Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında reçeteye ilave edilen halloysit ürünlerinin küçülme ve su emme değerlerine olan etkisi.	158
Şekil 4.99: Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında reçeteye ilave edilen halloysit ürünleriyle elde edilen tabletlerin renk (L , a , b) değerleri değişimi.	158
Şekil 4.100: Tüvenan halloysit cevheri ve cevher hazırlama/zenginleştirme işlemleriyle elde edilmiş ürünlerin duvar karosu bünye reçetesinde kullanımı sonucu sinterlenmiş tablet görüntüleri.	159
Şekil 4.101: Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan halloysit ürünleriyle oluşturulan bünyelerin termal genleşme katsayıları.	160
Şekil 4.102: Granit reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan Ukrayna kili kantitatif XRD analizi.	161
Şekil 4.103: Granit reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan Ukrayna kaoleni kantitatif XRD analizi.	161
Şekil 4.104: Bünye çalışmalarında kullanılan halloysit cevheri, Ukrayna kili ve Ukrayna kaoleninin kuru mukavemet değerleri.	162

Şekil 4.105: Granit reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin granit şartlarında sinterlenmiş tablet görüntüleri.	164
Şekil 4.106: Granit bünyede Ukrayna kaoleni (kaolinitik kil) yerine halloysit cevheri liç konsantresinin kullanıldığı sinterlenmiş ürünlerdeki L, a, b değerleri.	165
Şekil 4.107: Granit bünyede Ukrayna kili (illitik kil) yerine halloysit cevheri liç konsantresinin kullanıldığı sinterlenmiş ürünlerdeki L, a, b değerleri.	166
Şekil 4.109: Halloysit cevheri liç konsantresinin Ukrayna kaoleni ve Ukrayna kili (illitik kil) yerine granit bünyelere girilmesiyle elde edilen bünyelerin sinterlenmiş görüntüleri.	167
Şekil 4.110: Granit bünye içerisine %0,5, %1, %2 pigment ve manyetik artık ilavelerinin sinterlenmiş ürünlerin renk değerleri (L, a, b) üzerindeki etkileri.	168
Şekil 4.111: Halloysit cevherinden yaş manyetik ayırma sonrası elde edilen manyetik artık ve ticari pigmentin ayrı ayrı granit bünyelere ilavesiyle elde edilen renklendirilmiş bünyelerin sinterlenmiş tablet görüntüleri	170
Şekil 5.1: Halloysit cevherinden seramik sektörüne uygun ürün elde etmek için tez kapsamında geliştirilen cevher hazırlama ve zenginleştirme akım şeması.	184

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1: Dünyadaki halloysit kaynaklarının kimyasal, mineralojik ve fiziksel özellikleri (Joussein, 2016).....	21
Tablo 4.1: Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin kimyasal analizleri.....	58
Tablo 4.2: -38 µm boyutuna elenmiş minerallerin D_{10} , D_{50} ve D_{90} boyutları.	60
Tablo 4.3: Tüvenan halloysit cevher numunesinin kimyasal analizi.....	98
Tablo 4.4: Hidrosiklon beslenen ve üst akımların D_{10} , D_{50} ve D_{90} değerleri.	130
Tablo 4.5: Tüvenan halloysit ve cevher hazırlama/zenginleştirme çalışmalarından elde edilen ürünlerle gerçekleştirilen duvar karosu reçete geliştirme çalışmaları.	155
Tablo 4.6: Duvar karosu bünye reçete çalışmalarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri ve duvar karosu şartlarındaki sinterleme özellikleri.	156
Tablo 4.7: Ukrayna Kaoleni (kaolinitik kil) ve Ukrayna kili (illitik kil) yerine halloysit cevheri liç konsantresi kullanılarak hazırlanmış granit bünye reçetelerinin hammadde oranları	163
Tablo 4.8: Granit bünye reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri ve granit şartlarındaki sinterleme özellikleri.....	163

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Å	: Angstrom, uzunluk birimi
°C	: Santigrad derece, sıcaklık birimi
cm	: Santimetre, uzunluk birimi
cmol	: Santimol, konsantrasyon birimi
dev/dk	: Dakikadaki devir sayısı, dönüş hız birimi
dk	: Dakika, zaman birimi
gr	: Gram, ağırlık birimi
gr/cm ³	: Gram/santimetreküp, özgül ağırlık birimi
GPa	: Gigapaskal, basınç birimi
kg	: Kilogram, ağırlık birimi
lt	: Litre, hacim birimi
M	: Molar, konsantrasyon birimi
m	: Metre, uzunluk birimi
mA	: Miliamper, akım şiddeti
m ²	: Metrekare, alan birimi
mg	: Miligram, ağırlık birimi
mL	: Mililitre, hacim birimi
mm	: Milimetre, uzunluk birimi
mol/lt	: Mol/Litre, konsantrasyon birimi
MPa	: Megapaskal, basınç birimi
mV	: Milivolt, potansiyel birimi
N	: Newton, kuvvet birimi
nm	: Nanometre, uzunluk birimi
sn	: Saniye, zaman birimi
T	: Tesla, manyetik akı yoğunluğu
TL	: Türk Lirası, para birimi
µm	: Mikronmetre, uzunluk birimi
\$	: Dolar, para birimi
%	: Yüzde, oran
sa	: Saat, zaman birimi

Kısaltmalar	Açıklama
BET	: Braun Emmett Teller
DFTB	: Density-functional Tight-binding
EDX	: Energy Dispersive X-Ray
EPA	: Environmental Protection Agency, Çevre Koruma Ajansı
Hal.	: Halloysit
HNT	: Halloysit Nano Tüp
Kao.	: Kaolinit
KDK	: Katyon Değişirme Kapasitesi
KPN	: Kil Polimer Nanokompozit
K.K.	: Kızdırma Kaybı
ODTMS	: Oktadesiltrimetoksisilan
ÖYA	: Özgöl Yüzey Alanı
PKO	: Pülpte Katı Oranı
SEM	: Scanning Electron Microscopy, Taramalı Elektron Mikroskobu
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SHMP	: Sodyum Hegza Meta Fosfat
STPP	: Sodyum Tripolifosfat
SYN	: Sıfır Yük Noktası
TEM	: Transmission Electron Microscopy, Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Ray Diffraction, X Işını Difraksiyonu
XRF	: X-Ray Flouresence, X Işını Floresansı

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HALLOYSİT CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ENDÜSTRİYEL KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Emrah DURGUT

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR

II. Danışman : Prof. Dr. Mustafa ÇINAR

Bu tez çalışmasında Çanakkale ilinin Yenice köyünün Kızıldam yöresinden elde edilen düşük kaliteli halloysit cevherinin yapısında bulunan halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerin fiziksel, kimyasal, optik ve fiziko-kimyasal özellikleri karakterizasyon yöntemleriyle belirlendikten sonra cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleriyle saflaştırılması ve elde edilen ürünlerin seramik endüstrisinde sıfır atık kapsamında kullanılma olasılığı araştırılmıştır. Bu bağlamda öncelikle halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin fiziko-kimyasal özellikleri zeta potansiyel ölçümleri, sedimentasyon deneyleri ve türbidite analizleriyle belirlenmiştir. Daha sonra cevher hazırlama çalışmaları kapsamında besleme tane boyutu, karıştırma süresi ve hızı, ortam sıcaklığı ve yaşlandırma parametrelerinin halloysit cevherinin mekanik dağıtma prosesine etkileri incelenerek optimum şartlar tespit edilmiştir. Optimum mekanik dağıtma koşullarıyla hazırlanan cevher kuru manyetik ayırma, hidrosiklon, yaş manyetik ayırma, liç ve bu yöntemlerin kombinasyonlarıyla zenginleştirilerek farklı ürünler elde edilmiştir. Cevher zenginleştirme çalışmalarından elde edilen farklı ürünlerin seramik özellikleri araştırılarak duvar ve granit karo bünyelerinde en verimli şekilde kullanılması araştırılmıştır.

Bu kapsamda ilk olarak ince tane boyutlu ($-38\ \mu\text{m}$) saf halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin farklı pH, tuzlar ve dispersantlar varlığında zeta potansiyel ölçümleriyle yüzey özellikleri belirlenmiştir. Diğer yandan üç farklı camsuyu, sodyum tri poli fosfat (STPP) ve

sodyum hegza meta fosfat (SHMP) dispersantlar varlığında sedimentasyon testleri gerçekleştirilmiş ve türbidite ölçümleriyle de tanelerin çökme davranışları incelenmiştir.

Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin sulu ortamda doğal pH'ları sırasıyla 3,8; 6,2 ve 6,7 olarak ölçülmüştür. pH'ya bağlı zeta potansiyel ölçümlerinde halloysitin sıfır yük noktası yaklaşık 3,5 olarak belirlenmiştir. Kaolinit ve kuvars minerallerinin sıfır yük noktalarına çalışılan pH aralığında ulaşamadığı görülmüştür. Asidik pH ortamında halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin daha hızlı, bazik pH ortamında ise daha yavaş çöktüğü görülmüştür. Halloysit, kaolinit ve kuvarsın zeta potansiyel davranışına tek ve çift değerlikli tuzların etkisinin araştırıldığı deneylerde, ortamda artan tuz konsantrasyonu ile tek değerlikli tuzlar varlığında minerallerin yüzey yükünün daha negatif (-) olduğu buna karşılık çift değerlikli tuzların ise minerallerin yüzey yükünde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Halloysit, kaolinit ve kuvarsın zeta potansiyeline ortama ilave edilen dispersantların etkisinin araştırıldığı deneylerde; camsuyu, STPP ve SHMP varlığında gerçekleştirilen ölçümlerde ortamda dispersant konsantrasyonu arttıkça minerallerin yüzey yüklerinin daha da negatif (-) olduğu görülmüştür. Zeta potansiyel ölçümlerinde, minerallerin yüzey yükü değişimine dispersantların etkilerinin SHMP>STPP>Camsuyu şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Maksimum 10 kg/ton SHMP konsantrasyonunda gerçekleştirilen sedimentasyon deneyleri sonucu halloysit, kaolinit ve kuvars için türbidite değerleri 120 dk'lık çökme süresi sonrası sırasıyla 45 NTU, 82870 NTU ve 8440 NTU olarak ölçülmüştür.

Halloysit cevherinin yapısındaki plastik kil minerallerinin plastik olmayan safsızlıklardan ayrılması amacıyla mekanik dağıtma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mekanik dağıtma deneyleri sonucunda optimum parametreler -10 mm besleme boyutu, 8 sa dağıtma süresi, 1000 dev/dk karıştırma hızı, %35 PKO olarak belirlenmiştir. Optimum mekanik dağıtma parametreleriyle gerçekleştirilen deneyler sonucu %72,3 miktarda ve %32,8 Al₂O₃ içerikli -38 µm boyutlu ürün elde edilmiştir. Kantitatif XRD analizlerinde bu boyut grubunun %35,6 halloysit, %46,4 kaolinit, %12,0 kuvars %1,9 götit, %0,9 gipsit ve %3,2 diğer minerallerden oluştuğu analiz edilmiştir.

İkinci olarak ise düşük kaliteli halloysit cevherinin kuru ortamda zenginleştirilmesi amacıyla kuru manyetik ayırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Plastik kil minerallerinin sulu ortamda dağıtılması amacıyla ise cevher hazırlama çalışmaları gerçekleştirilmiş ve mekanik dağıtmaya etki eden parametreler araştırılmıştır. Cevher hazırlama çalışmalarından elde edilen bilgiler doğrultusunda mekanik dağıtmayla hazırlanan halloysit cevheri, kuru manyetik ayırma, hidrosiklon, yaş manyetik ayırma, liç ve bu yöntemlerin kombinasyonlarıyla zenginleştirilerek farklı kalitelerde ürünler elde edilmiştir. Cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmalarından elde edilen ürün farklılıkları tane boyut analizi (Mastersizer), kimyasal analiz (XRF), mineralojik analiz (XRD) ve optik yöntemlerle (optik mikroskop, SEM) ortaya konmuştur. Cevher zenginleştirme çalışmalarından elde edilen farklı kalitelerdeki ürünler seramik testleri gerçekleştirilerek kuru mukavemet ve sinterleme özellikleri belirlenmiştir. Cevher zenginleştirme çalışmalarından elde edilen ürünlerin seramik özelliklerine göre duvar karosu ve granit karo bünye reçetelerinde kullanım olanakları araştırılmıştır.

Halloysit cevherinin kuru ortamda değerlendirilmesi amacıyla tüvenan cevher çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra elenerek kuru manyetik ayırma deneyleri için farklı boyut gruplarına (-2+1, -1+0,5, -0,5+0,212 mm) sınıflandırılmıştır. -2+1, -1+0,5, -0,5+0,212 mm boyut gruplarına ayrılan numunelere farklı bıçak açılarında (0°, 15°, 30°) kuru manyetik ayırma deneyleri uygulanmıştır. -0,5+0,212 mm boyut grubuyla 0° bıçak açısında gerçekleştirilen kuru manyetik ayırma deneyleri sonucu elde edilen nonmanyetik üründe maksimum %97,1 Fe₂O₃

uzaklaştırma verimine ulaşılırken, en düşük Fe_2O_3 içeriğine (%1,3) ise -2+1 mm boyut grubu ve 0° bıçak açısında gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen nonmanyetik üründe ulaşılmıştır.

Mekanik dağıtma sonrası elek üzerinde kalan iri boyut grubunun (-2+0,212 mm) değerlendirilmesi amacıyla farklı bıçak açılarında (0°, 15°, 30°) kuru manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik dağıtmayla minerallerin yüzeylerinin temizlenmesi sonucu 0° bıçak açısında uygulanan kuru manyetik ayırmayla yüksek Fe_2O_3 uzaklaştırma verimiyle (%98,8) ve temiz bir nonmanyetik ürün (%31,9 Al_2O_3 , %0,4 Fe_2O_3) elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Optimum mekanik dağıtma şartlarında sulu eleme sonucu elde edilen -0,212 mm boyutlu malzeme ise hidrosiklon, yaş manyetik ayırma, liç ve bu yöntemlerin kombinasyonlarıyla cevher zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Mekanik dağıtma işlemi sonucu elde edilen -0,212 mm boyut grubu ilk olarak hidrosiklon cihazına beslenerek 4 kademeli bir ayırım gerçekleştirilmiştir. Hidrosiklon deneyleri sonucunda kil minerallerinin arttığını gösteren yüksek Al_2O_3 (%34,7) içerikli üst akım elde edilmiştir. Diğer yandan optimum mekanik dağıtma şartlarında elde edilen -0,212 mm boyut grubuna (%31,3 Al_2O_3 , %3,2 Fe_2O_3), 5750, 7000 ve 10540 Gauss manyetik alan şiddetlerinde ayrı ayrı tek kademede uygulanan yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda %31,7 Al_2O_3 ve %2,3 Fe_2O_3 içerikli nonmanyetik ürünler elde edilirken, manyetik ürünlerdeki Fe_2O_3 içeriklerinin sırasıyla %22,8, %18,6 ve %16,2 olacak şekilde değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, 4. kademedan alınan hidrosiklon üst akımına (%34,7 Al_2O_3 , %3,2 Fe_2O_3) sırasıyla 5750, 7000, 10540 ve 10540 Gauss şiddetlerinde 4 kademe uygulanan yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda ise nonmanyetik ürünün Al_2O_3 içeriğinin %35,0'a arttığı, Fe_2O_3 içeriğinin ise %2,4'e düşürülebileceği görülmüştür. Son olarak, mekanik dağıtma sonucu elde edilen -0,212 mm boyut grubuyla liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Liç deneyleri sonucu 0,75 M oksalik asit di hidrat konsantrasyonu, %20 katı oranı, 120 dk liç süresi ve 60°C sıcaklık optimum parametreler olarak belirlenmiştir. Optimum liç parametrelerinin farklı zenginleştirme yöntemleriyle elde edilen ürünlere uygulanmasıyla Fe_2O_3 içeriğinin %0,68'e düşürülebileceği görülmüştür.

Yukarıda bahsedilen cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmaları aşamalarından geçirilerek elde edilen konsantrelere uygulanan renk testleri sonucu halloysit cevherinin renk değerlerinde önemli iyileşmelerin olduğu görülmüştür. Tüvenan halloysit cevherinin duvar karosu (1145°C, 49 dk) ve granit (1205°C, 63 dk) seramik üretim şartlarında sinterleme işlemine tabi tutulması sonrası *L-a-b* (renk) değerleri duvar karosu ve granit için sırasıyla 62,6-9,8-12,1 ve 58,1-9,2-11,5 olarak elde edilirken, liç deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen en iyi ürünle duvar karosu ve granit şartlarda renk değerleri (*L-a-b*) sırasıyla 89,5-1,8-4,7 ve 89,1-2,7-6,4 değerlerine arttırılmıştır. Cevher hazırlama ve zenginleştirme kademelerinden alınan ürünlerin duvar karosu bünyesinde kullanıldığında seramik bünye rengini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Liç konsantresinin seramik sektörü için granit karo bünyesinde beyaz pişen ithal kil ve kaolenler yerine ikame edilebileceği görülmüştür. Ayrıca cevher hazırlama ve zenginleştirme kademelerinden alınan demirli artıkların da granit bünye içerisinde seramiğin rengini değiştirmek amaçlı kullanılan renk verici pigment yerine ikame ürün olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Düşük kaliteli halloysit cevherine gerçekleştirilen akım şemasına uygun olarak elde edilen konsantre ürünlerin seramik üretim proseslerinde (duvar karosu ve granit karosu) beyaz pişen ithal kil/kaolen yerine ikame malzemesi olarak, %30,5 duvar karosu bünyesinde, %41,5 granit bünyesinde kullanılmasının yapılan seramik uygulamaları ve testleri ile mümkün olduğu görülmüştür. Aynı şekilde elde edilen yüksek demir içerikli artığın da yine seramik

proseslerinde özellikle granit karo üretiminde pigment malzemesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Sonuç olarak bu tez kapsamında halloysit cevherinin yapısındaki minerallerin fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal farklılıklarından dolayı ince boyutta ayrımının mümkün olduğu detaylı bir şekilde ortaya konmuştur. Ayrıca, halloysit cevherinin mevcut teknolojik cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleriyle ekonomik değerinin artırılarak seramik karo bünyelerinde sıfır atık kapsamında kullanılacağı belirlenmiştir. |

Kasım 2022, |229| sayfa.

Anahtar kelimeler: |Kil mineralleri, halloysit, cevher hazırlama, zenginleştirme, seramik bünye |



SUMMARY

Ph.D. THESIS

**INVESTIGATION of ENRICHMENT and INDUSTRIAL USES of
HALLOYSITE ORE**

Emrah DURGUT

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Mining Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR

Co-Supervisor : Prof. Dr. Mustafa ÇINAR

In this thesis, after determining the physical, chemical, optical, and physico-chemical properties of the minerals in the structure of halloysite ore by characterization methods, it was aimed to be used as zero waste in the ceramic industry by purifying by mineral processing and enrichment methods. In this context, the physico-chemical properties of halloysite, kaolinite, and quartz minerals were determined by zeta potential measurements, sedimentation experiments, and turbidity analyses. Then, within the scope of ore processing studies, optimum conditions were confirmed by examining the effects of feed grain size, mixing time, mixing speed, temperature, and aging parameters on the mechanical dispersing process of halloysite ore. Ore prepared with optimum mechanical dispersion conditions was enriched with dry magnetic separation, hydrocyclone, wet magnetic separation, leaching, and combinations of these methods to obtain different products. The ceramic properties of different products obtained from ore preparation, and enrichment studies were investigated, and it was aimed to use them most efficiently in wall and granite tile body compositions.

In this context, firstly, the surface properties of fine grain size ($-38\ \mu\text{m}$) halloysite, kaolinite, and quartz minerals were determined by zeta potential measurements in the presence of different pH, salts, and dispersants in aqueous media. On the other hand, the settling behavior

of the grains was examined with sedimentation tests and turbidity measurements performed. Secondly, dry magnetic separation studies were carried out to enrich the low-quality halloysite ore obtained from the Kızıldam region of Yenice village of Çanakkale province in a dry environment. In order to disperse plastic clay minerals in an aqueous environment, ore preparation studies were carried out and the parameters affecting mechanical dispersing were investigated. Halloysite ore, which is prepared by mechanical distribution in line with the information obtained from ore preparation studies, dry magnetic separation, hydrocyclone, wet magnetic separation, leaching, and combinations of these methods was applied to obtain products of different qualities. Product differences from ore preparation and enrichment studies have been demonstrated by grain size analysis (Mastersizer), chemical analysis (XRF), mineralogical analysis (XRD), and optical methods (optical microscope, SEM). Ceramic tests were performed to determine the products that were gained from ore enrichment studies by dry strength and sintering properties. According to the ceramic properties of the products obtained from ore enrichment studies, the possibilities of use in wall tile and granite tile body recipes were investigated.

The natural pH of halloysite, kaolinite, and quartz minerals in aqueous media was measured as 3.8, 6.2, and 6.7, respectively. In the pH-dependent zeta potential measurements, the zero point of charge of the halloysite was determined at pH: 3.5, approximately. It was analyzed that kaolinite and quartz minerals could not reach zero point of charges and had negative (-) surface charges within the studied pH range. It was observed that all minerals settled faster in an acidic pH environment and slower in a basic pH environment. From the zeta potential measurements, it was determined that the surface charges of minerals were more negative (-) in the presence of monovalent salts and with the increase in concentration, while the bivalent salts did not have a significant effect on the surface charge. In the zeta potential measurements carried out in the presence of sodium silicate, STPP, and SHMP, it was seen that the surface charges of the halloysite, kaolinite, and quartz minerals were even more negative (-) as the dispersant concentration increased. In zeta potential measurements, it was determined that the degree of effect on the surface charge was in the form of SHMP>STPP> Sodium silicate. As a result of sedimentation tests performed at a maximum concentration of 10 kg/ton SHMP, turbidity values for halloysite, kaolinite and quartz were measured as 45 NTU, 82870 NTU, and 8440 NTU, respectively.

Mechanical dispersion studies were carried out to separate the plastic clay minerals in the structure of the halloysite ore from non-plastic impurities. As a result of mechanical dispersion tests, the optimum parameters were determined as -10 mm feed size, 8 hours dispersing time, 1000 rpm mixing rate, and 35% of solids ratio. As a result of the experiments carried out with optimum mechanical dispersing parameters, a -38 µm product with 72.3% by weight and 32.8% Al₂O₃ content was obtained. In quantitative XRD analyses, it was analyzed that the -38 µm sized group consisted of 35.6% halloysite, 46.4% kaolinite, 12.0% quartz, 1.9% goethite, 0.9% gibbsite, and 3.2% other minerals.

In order to evaluate the halloysite ore in a dry environment, the dried halloysite ore was crushed in the jaw crusher and classified into different size groups (-2+1, -1+0.5, -0.5+0.212 mm) for dry magnetic separation tests. Dry magnetic separation tests were applied to the samples divided into -2+1, -1+0.5, -0.5+0.212 mm size groups at different blade angles (0°, 15°, 30°). A maximum of 97.1% Fe₂O₃ removal efficiency was achieved in the nonmagnetic product obtained as a result of dry magnetic separation tests performed at 0° blade angle with -0.5+0.212 mm size group, while the lowest Fe₂O₃ content (1.3%) was reached in the nonmagnetic product obtained as a result of the test performed at -2+1 mm size group and 0° blade angle.

Dry magnetic separation tests were performed at different blade angles (0°, 15°, 30°) to evaluate the coarse-grained size group (-2+0.212 mm) remaining on the sieve after the mechanical dispersing process. It was understood that the washing process with mechanical dispersion provided high Fe₂O₃ removal efficiency (98.8%) and a clean nonmagnetic product (31.9% Al₂O₃, 0.4% Fe₂O₃) in dry magnetic separation at 0° blade angle.

The -0.212 mm sized material obtained as a result of wet sieving under optimum mechanical dispersing conditions was subjected to hydrocyclone, wet magnetic separation, leaching, and ore enrichment processes with combinations of these methods. Firstly, a 4-stage separation was performed by feeding the -0.212 mm sized material obtained as a result of the mechanical dispersion process to hydrocyclone. As a result of hydrocyclone experiments, an overflow with a high content of Al₂O₃ (34.7%) was obtained, which indicates that clay minerals were increased. On the other hand, wet magnetic separation tests were applied to -0.212 mm sized materials (31.3% Al₂O₃, 3.2% Fe₂O₃) obtained under optimum mechanical dispersion conditions with the magnetic field strengths of 5750-7000-10540 Gauss in a single stage, separately. It was determined that nonmagnetic products with 31.7% Al₂O₃ and 2.3% Fe₂O₃ content were obtained, while the Fe₂O₃ contents in magnetic products were changed to 22.8-18.6-16.2%, respectively. Besides, 4 stages of wet magnetic separation (5750-7000-10540-10540 Gauss) were applied to the hydrocyclone overflow (34.7% Al₂O₃, 3.2% Fe₂O₃) that was gained from 4-stage of separation. It was seen that the Al₂O₃ content of the nonmagnetic product was increased to 35.0% and the Fe₂O₃ content could be reduced to 2.4% with 4 stages of wet magnetic separation. Lastly, leaching tests were applied to -0.212 mm sized material obtained as a result of the mechanical dispersion process. As a result of the leaching tests, 0.75 M oxalic acid dihydrate concentration, 20% solid/liquid ratio, 120 min. leaching time and 60°C temperature were determined as optimum parameters. It was observed that the Fe₂O₃ content could be reduced to 0.68% by applying optimum leaching parameters to products obtained by different enrichment methods.

It was determined that with the concentrates obtained from different ore preparation and enrichment studies, significant improvement would be achieved in the color values of halloysite ore. L-a-b (color) values of raw halloysite ore were measured as 62.6-9.8-12.1 and 58.1-9.2-11.5 in wall tile (1145°C, 49 min.) and granite (1205°C, 63 min.) sintering conditions, while the concentrate obtained from the optimum leaching parameters was gained as 89.5-1.8-4.7 and 89.1-2.7-6.4, respectively. It was determined that the products taken from the ore preparation and enrichment stages improved the body color of wall tile body compositions. It was observed that leaching concentrate could be substituted with imported clays and kaolin in granite tile body compositions. In addition, it was seen that the residues taken from the ore preparation and enrichment studies could be used as coloring pigment in the granite body composition.

It was seen that it was possible to use the concentrated products obtained in accordance with the flow scheme realized by us in low-quality Kızıldam halloysite ore as a substitute material for white sintering imported clay/kaolin in ceramic production processes (wall tile and granite tile), 30.5% within wall tile and 41.5% granite with ceramic applications and tests. In the same way, it was seen that the high iron content waste obtained could be used as a pigment material in ceramic processes, especially in granite tile production.

In conclusion, it was seen that due to the physical, chemical, and physico-chemical differences of the minerals in the structure of halloysite ore, it was possible to separate them in fine particle size. It was determined that the economic value of halloysite ore will be multiplied by the

current technological mineral processing and enrichment methods and would be used within the scope of zero waste in ceramic tile body compositions. |

November 2022, 229 pages.

Keywords: | Clay minerals, halloysite, ore preparation, beneficiation, ceramic composition |



1. GİRİŞ

Modern karakterizasyon tekniklerinin ve hesaplama yöntemlerinin gelişmesi, moleküler ve hatta atomik ölçeklerde kil minerallerinin yapısı ve özellikleri hakkındaki bilgi edinmemizi sağlamıştır. Kil biliminin gelişmesi ve killerin çok yönlü özelliklerinin ortaya çıkmasıyla, kil minerallerinin dünyadaki dağılımını ve rollerini anlamamız daha da önemli hale gelmiştir.

Nano boyutlu tüpsü halloysit mineralleri 1-100 nm arasında bir boyuta sahip içi boş kil minerallerini ifade etmektedir (Bayda ve diğ., 2020). Daha önceden de doğada silindirik yapıya sahip minerallerin olduğu öne sürülmekteydi fakat halloysitin tüpsü yapıya sahip olduğu mikroskopik ve spektroskopik yöntemlerle ilk olarak 1950’de belirlenmiştir (Bates ve diğ., 1950). Nanoteknoloji kavramı 1970’lerde hayatımıza girmiştir (Taniguchi ve diğ., 1974). Malzeme bilimi bağlamında “nano” kavramı ve “nano tüp” terimi karbon nano tüp gibi malzemelerin sentezlenmesiyle 1990’lardan sonra popüler olmuştur (Iijima, 1991). Sentez nano tüplerin üretiminin zaman alması ve yüksek malzeme maliyetleri nedeniyle insanlar doğal oluşumlu nano tüplerin kullanımını araştırmaya yönelmişlerdir. Nano boyutlu tüpsü kil minerallerine olan ilgi gelişmiş nano malzemelere artan talebin yanında bu minerallerin jeolojik ve çevresel etkilerini anlama ihtiyacından da kaynaklanmıştır. Nano kil minerallerinin geniş yüzey alanı ve yüksek reaksiyon kabiliyeti nedeniyle çevresel anlamda düşük maliyetli adsorbant olarak kullanımı bu ilginin nedenleri arasındadır. Akademik ve endüstriyel anlamda devam eden ve artan araştırma ilgisi, nano tüp formundaki kil minerallerinin oluşumu, yapısı, özellikleri ve uygulamaları hakkında bilgi birikiminin genişlemesini sağlamıştır. Son yıllarda halloysit mineraliyle ilgili yapılan yayın sayısındaki artış bunun önemli bir göstergesidir.

Halloysit; kaolinit, dikit ve nakrit mineralleriyle birlikte kaolen grubunda bulunan bir tür kil mineralidir. Kaolinit, bu grupta en yaygın bulunan mineraldir. Dikit, nakrit ve halloysit ise kaolinite göre daha nadirdir. Halloysit, tüpsü bir yapıya sahip nano boyutlu, kaolen grubunun dioktahedral 1:1 tabakalı doğal bir kil mineralidir. Kimyasal olarak kaolinite benzer, ancak halloysitteki birim katmanları bir su molekülü ile ayrılır; bu nedenle, halloysit $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahiptir. Halloysit genel anlamda çeşitli kayalardan alterasyon şeklinde oluşmaktadır (Churchman, 1999). Halloysit minerali çok tabakalı tüpsü yapısı dış yüzeyinde Si-O yapısının oluşturduğu tetrahedral tabaka ve iç tarafta $\text{Al}(\text{OH})_3$ ’ün

oluşturduğu oktahedral tabakanın kıvrılmasıyla meydana gelmiştir. Halloysit beyaz renklidir fakat beyazın farklı tonlarına (sarımsı, kırmızımsı, kahverengimsi, yeşilimsi beyaz) da sahip olabilir. Özgül ağırlığı bulunduğu maden yatağı ve mineralojisine göre 2,55 ile 2,65 gr/cm³ arasında değişebilir, ortalama özgül ağırlığı ise 2,59 gr/cm³'tür. Mohs ölçeğinde sertlik derecesi ise 2 olup jips ile aynıdır. Halloysit öncelikle seramik alanında kullanılmakla birlikte anlaşılan değeri nedeniyle tıp, kozmetik, boya gibi endüstri dallarında da kullanımının giderek artması onun teknolojik ve ekonomik anlamda değer kazanmasına neden olmaktadır. Halloysitin kullanım alanını mineralin saflık derecesi ve nano boyuttaki tüpsü yapısının özellikleri belirlemektedir.

Doğal olarak elde edilen halloysit minerali tüpsü yapısına bağlı olarak kendine has fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle nano teknoloji alanında önemli yer tutmaktadır. Halloysit minerali dünyanın birçok yerinde bulunan rezervleri nedeniyle yapay olarak üretilen nano malzemelerle kıyaslandığında daha ekonomik olmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle farklı birçok uygulama alanı bulmaktadır. Sağlık açısından tehlikeli yan etkilere sahip nano tüp malzemelerin aksine halloysit yüksek biyo uyumluluğa sahip zehirli olmayan doğal bir mineraldir (Vergaro ve diğ., 2010). Kil polimer nano kompozit, kataliz ve adsorpsiyon gibi çeşitli uygulamalarda halloysit kullanma konusunda artan bir ilgi vardır. Bu benzersiz nano kil minerali, tek boyutlu boru şeklindeki yapısı ve iç/dış yüzeylerin modifikasyonu ile değiştirilebilen özellikleri sayesinde gelişmiş fonksiyonel malzemeler olarak kullanılmaktadır.

Dünya üzerinde birçok ülkede halloysit oluşumları bulunmakla beraber, saf halloysit rezervlerinin büyük çoğunluğu Yeni Zelanda'da olup burada üretilen cevher, zenginleştirmeye tabi tutulmadan seçimli madencilik yöntemi ile üretilip direkt olarak satılabilmektedir. Türkiye'deki ticari halloysit rezervleri ise Balıkesir ve Çanakkale illeri sınırında hidrotermal alterasyonla oluşmuş halde bulunmaktadır (Ece ve Schroeder, 2007). Bu kaynaklardan bir kısmı yüksek saflıkta halloysit içermekte iken halloysit içeriği düşük olan diğer kısmın ise farklı sektörler için uygun hammadde haline getirilmesi ve ekonomik değerinin artırılması için zenginleştirilmesi gerekmektedir. Çünkü kil minerallerinin değerini ve kullanım alanını safsızlık derecesi belirlemektedir. Dolayısıyla günümüzde halloysitin kullanıldığı sektörlerin istediği teknolojik şartların karşılanabilmesi için zenginleştirme çalışmalarında bulunmak ve düşük kaliteli halloysit cevherlerinden katma değeri yüksek ürünler üretmek, ülke ekonomisi için önemli bir katma değer yaratacaktır.

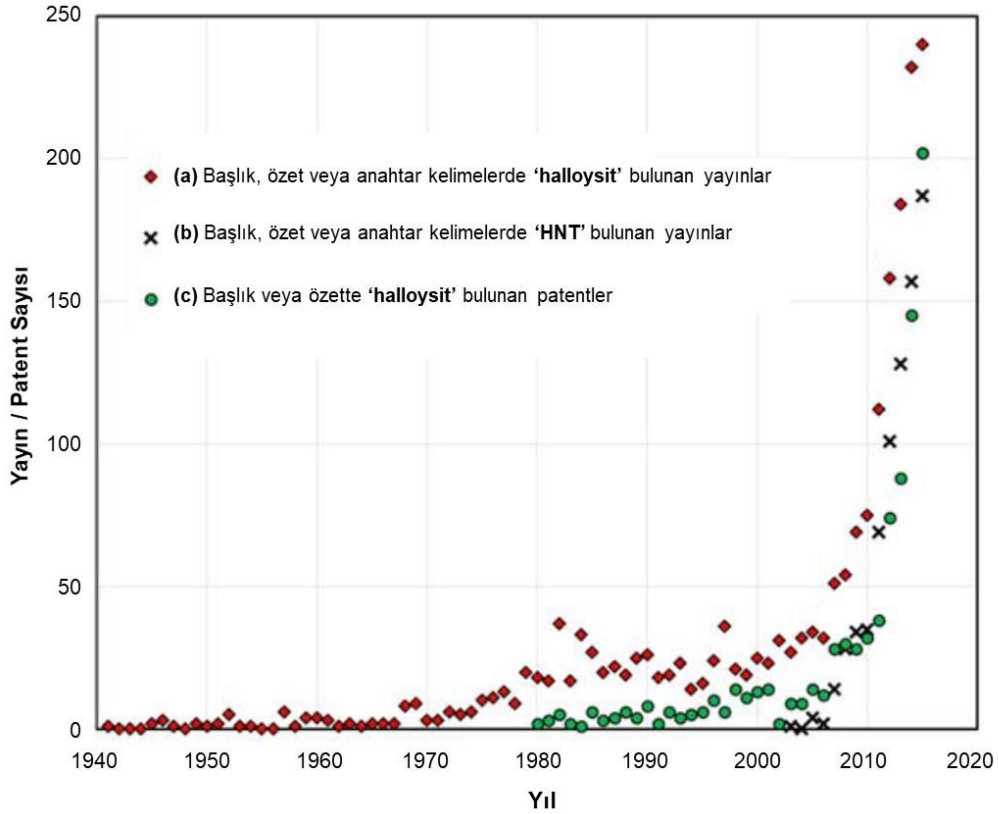
Ülkemiz seramik sektörü, ihtiyaç duyduğu kaliteli kaolen ihtiyacını yurt dışından ithal etmektedir. Tüm sektörlerde olduğu gibi seramik sektörünün de hammadde ihtiyacının sürekliliğinin ve üretim güvenliğinin sağlanması için tedarik zincirlerinde aksamaların olmaması gerekmektedir. Fakat dünyada yaşanan pandemi ve günümüzde ülkeler arası yaşanan çatışmalar bu zincirin kopmasına neden olmaktadır. Bu yüzden ülkeler sektörlerinin hammadde ihtiyacının karşılanması için yerli hammadde kaynaklarına yönelmekte ve gerekli iyileştirmeler için araştırmalar yapmaktadır. Türkiye seramik sektörü yurt dışından ithal ettiği kaliteli kaolen hammaddesinin karşılanmasında sıkıntılar yaşadığı için yerli kaynaklara yönelmekte ve reçetelerini buna göre tekrar düzenlemektedir. Bu tez, seramik sektörü için önemli bir hammadde kaynağı olan düşük kaliteli halloysit cevherinden seramik sektörü için kaliteli bir kil üretimine yönelik, mekanik dağıtma ve yaş manyetik ayırma kademelerini içinde barındıran zenginleştirme prosesin geliştirilmesine yönelik olarak da literatüre katkı yapacaktır.

Bu bağlamda tez çalışmasında, Çanakkale/Kızıldam yöresinde bulunan düşük kaliteli halloysit hammadde kaynağının içerdiği gang minerallerinin (kuvars, hematit, götit vb.) cevher zenginleştirme yöntemleriyle uzaklaştırılması sonucu kuvars, demir ve titan içeriği açısından düşük, alüminyum içeriği açısından da yüksek içerikli kil hammaddesi üretimi olup, ayrıca farklı kalitedeki zenginleştirme ürünlerinin seramik bünye üzerine olan etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında elde edilen analizler neticesinde cevher yatağının fiziksel özellikleri, kimyasal ve mineralojik yapıları tespit edilmiş, zenginleştirme kademelerinden alınan ürünlerin saflık dereceleri de yine karakterizasyon çalışmalarıyla ortaya konmuştur. Öncelikle tane boyut ölçümüyle cevher içerisindeki farklı fraksiyonların içerdiği mineraller tespit edilmeye çalışılmış ve iri boyut fraksiyonunun kuru manyetik ayırmayla zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Tüvenan cevherin yaş zenginleştirme işlemleri öncesi hazırlanması kapsamında sulu ortamda mekanik dağıtma parametreleri araştırılmış ve optimum mekanik dağıtma parametreleri belirlenmiştir. Optimum dağıtma parametreleri uygulanmış numuneyle yaş manyetik ayırma, hidrosiklon ve liç deneyleri yapılmış, sulu ortamda manyetik alan şiddetinin, gravite ayırmasının ve liç parametrelerinin halloysit cevherinin zenginleştirilmesine etkileri incelenerek alternatif akım şemaları oluşturulmuştur. Zenginleştirme kademelerinden alınan farklı nitelikteki ürünler duvar karosu ve porselen karo üretim şartlarında sinterlenerek seramik bünye üzerindeki etkileri araştırılmıştır. |

2. GENEL KISIMLAR

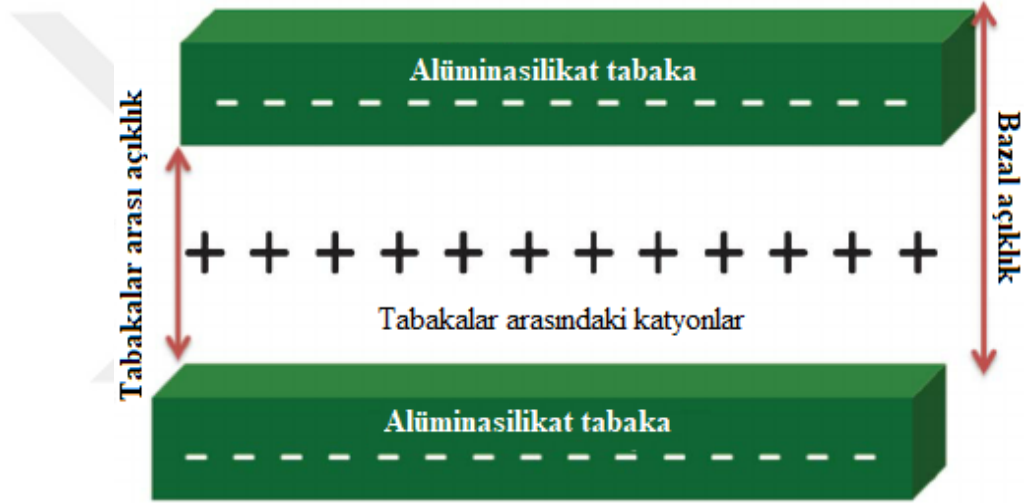
2.1. HALLOYSİT MİNERALİNİN KARAKTERİZASYONU

Halloysit temel bileşenler olarak alüminyum, silisyum, oksijen ve hidrojen elementlerinden oluşan bir kil mineralidir. Halloysit tipik olarak alümina silikat minerallerinin hidrotermal bozuşmasıyla oluşmakta ve dikit, kaolinit, montmorillonit ve diğer kil mineralleriyle birlikte bulunabilmektedir (Murray, 2007). Halloysit ilk olarak Belçikalı jeolog Omalius d'Halloy tarafından tüpsü yapıda bir mineral olarak çalışılmış ve Berthier (1826) tarafından mineralin kâşifi onuruna bu isim verilmiştir. Başlık, özet veya anahtar kelime halloysit teriminin bulunduğu literatür çalışmaları 1940'lı yıllarda başlamış olup 2000'li yıllardan itibaren halloysit nano tüp (HNT) teriminin de yapılan çalışmalara eklenmesiyle konuyla ilgili yapılan çalışma sayısı giderek artış göstermiştir. Halloysit ile ilgili bilimsel çalışmalarda son yıllarda görülen hızlı bir artış konunun önemini açıkça göstermektedir (Şekil 2.1).



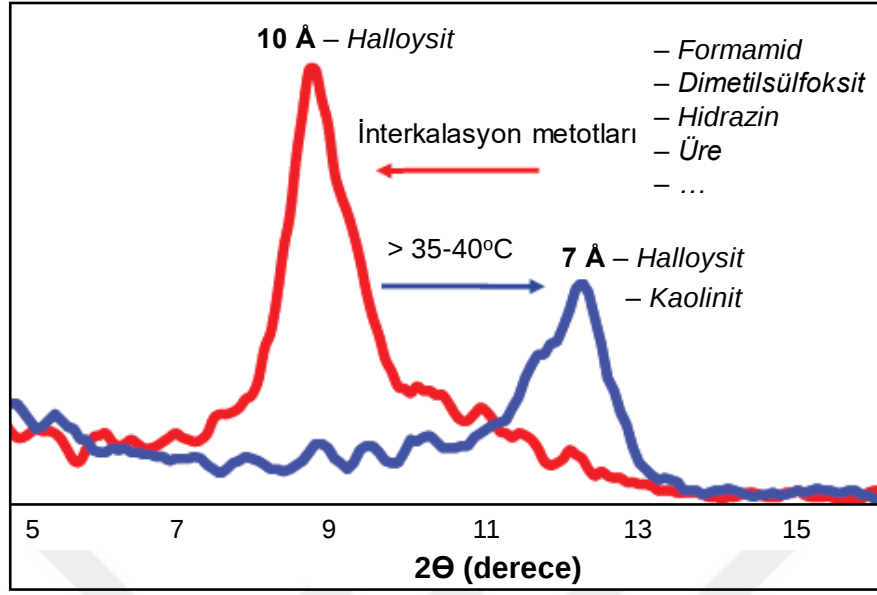
Şekil 2.1: Yıllara göre halloysit/halloysit nano tüp ile ilgili yapılan yayın sayısı (Churchman ve diğ., 2016).

Geçmişten günümüze kadar yapılan çalışmalarda halloysit minerali morfolojik yapı ve kimyasal özellikleri nedeniyle farklı araştırmacılar tarafından halloysit, metahalloysit, hidrate halloysit ve endellit olarak isimlendirilmiştir (Ross ve Kerr, 1934; MacEwan, 1947; Churchman ve Carr, 1975). Güncel anlamda halloysit minerali X-Işını Difraksiyon (XRD) piklerine göre kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan hidrate halloysit (10 Å) ve kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ olan dehidrate halloysit (7 Å) olarak sınıflandırılmıştır (Brindley, 1961; Santos ve diğ., 1965; Grim, 1968). 10 Å ve 7 Å minerallerin bazal açıklıklarıdır. Bazal açıklık alüminasilikat minerallerin tabakaları arasındaki açıklık ve bir tabakanın kalınlığının toplamı olarak ifade edilmektedir. Şekil 2.2’de bu ifadelerin gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 2.2: Bazal açıklık gösterimi (Varadwaja ve Parida, 2013).

Dehidrate halloysitler (7 Å) kaolinitle aynı kimyasal kompozisyona sahip olması ve mineralojik analizinde aynı XRD pikleri vermesi nedeniyle analiz anlamında birbirinden ayrılması için interkalasyon metoduyla ve/veya Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleriyle karakterize edilmeleri gerekmektedir (Churchman ve diğ., 1984; Robertson ve Eggleton, 1991). İnterkalasyon yönteminde dehidrate halloysit (7 Å) çeşitli işlemlerden geçirilerek hidrate (10 Å) duruma getirilmekte ve böylece XRD piklerindeki değişim kaolinit mineraliyle mineralojik analiz anlamında ayrımını mümkün kılmaktadır (Şekil 2.3). Halloysitin organik bileşikler ve tuzlarla interkalasyonu literatürde oldukça fazla çalışılmıştır (Churchman ve Theng, 1984; Frost ve Kristof, 1997; Hillier ve Ryan, 2002; Franco ve Ruiz Cruz, 2004). Bazal açıklığı 7 Å olan halloysit minerali potasyum asetatla öğütüldükten sonra su ve etilen glikolün interkalasyonu ile bazal açıklık değeri 10 Å’ya çıkarılabilmektedir. Bu durum kaolinit ve dikit minerallerindeki bazal açıklığı değiştirmemektedir (Miller, 1961).



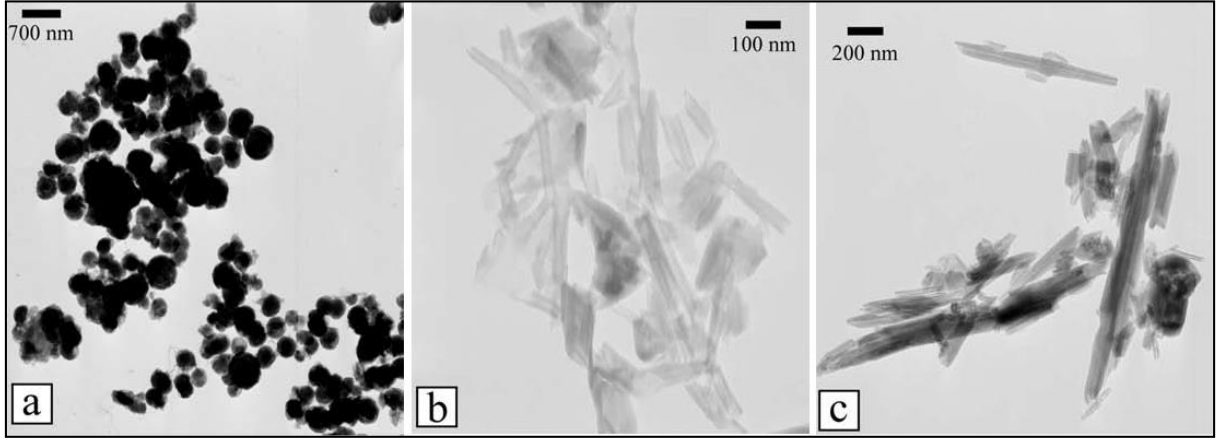
Şekil 2.3: Kaolinit, halloysit 7 Å ve halloysit 10 Å XRD deseni (Saklar ve diğ., 2012).

Benzer sonuçlar hidrazin, su ve gliserol kullanıldığında da elde edilmektedir (Range ve diğ., 1969). Tek, iki ve üç değerlikli katyonlara sahip $K_3C_6H_5O_7$ (sitrata), $KOOCH$ (format), $KOCN$ (siyanat), $KNCS$ (tiyosiyanat) ve KNO_2 (nitrit) ile yapılan interkalasyon çalışmalarında bu tuzların halloysit tabakalarının arasına belirgin şekilde girme eğiliminde olduğu görülmüştür. Halloysitin geniş tek katyonlara (K^+ , NH_4^+ , Rb^+ ve Cs^+) sahip tuzlarla interkalasyon yaptığı açıkça tespit edilmiştir. Sudaki çözünürlükleri düşük olduğundan dolayı gümüş ve talyumlu tuzlarla yüksek konsantrasyonlarda çözelti hazırlanamamakta ve bu tuzlar bileşik oluşturamamaktadır. Çünkü verimli bir interkalasyon için yüksek tuz konsantrasyonları gereklidir. Sulu bir kil çözeltisinde yüzey-çözelti ara yüzeyinin aksine halloysit ara tabaka bölgeleri göreceli olarak hidrofob olup bu nedenle suyla reaksiyon veren güçlü iyonik türler oluşturma eğiliminde değildir. Dolayısıyla interkalasyon olayının sadece suyla düşük birleşme enerjisine sahip katyonlar tarafından mümkün olacağı söylenebilir. Tuz çözeltilerinin viskozitesinin, iyonların suyla birleşme özelliğiyle ilgili olduğu bilinmektedir. İyonların yapıyı bozma eğilimi, onların alan kuvvetleriyle ilgilidir. Düşük alan kuvveti yüksek yapı bozma kabiliyeti anlamına gelmektedir. Bu durum iyonların boyut ve değerlik özelliklerini ifade etmektedir. Boyut küçüldükçe yük azalmakta ve dolayısıyla düşük alan kuvveti anlamına gelmektedir. Katyonların interkalasyon davranışı tuzlu su çözeltilerinin akışkanlığıyla yakından ilgilidir. Göreceli olarak hidrofobik katyonlar (su yapısını bozan) halloysit-su sistemlerinde su itici bölgelere girmektedir. Bütün tuzlar içerisinde tabakalar arasındaki boşluklara girerek

halloysitle bileşik oluşturma yatkınlığı en yüksek tuzlar potasyum asetat ve amonyum klorürdür. Deneyisel çalışmalar çok büyük ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$) ve fazla yüke sahip (AsO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) anyonların ara tabaka boşluklarına girme eğiliminin oldukça sınırlı olduğunu göstermiştir. Halloysitte katmanlar arası su ve kaolen benzeri tabakalar arasındaki moleküller arası kuvvetler hidrojen bağlarına değil dipol etkileşimine bağlıdır. Yapılan çalışmalarda bütün veriler ara tabaka bileşiklerinin oluşumunda, tuz moleküllerinin su molekülleriyle tamamen yer değiştirmedikçe desteklemektedir ve bu durum kullanılan tuzun yapısıyla ilgilidir (Wada, 1961; Carr ve diğ., 1978).

Halloysit mineralleri çeşitli yapılarda bulunabilmektedirler, fakat en temel yapı tüpsü şekilde olanıdır. Halloysit tüplerinin oluşumu literatürde tartışılmaya devam etmektedir. Pasbakhsh ve Churchman (2015), kaolinit tabakasının oktahedral tabakadaki demir içeriği, oluşum faktörleri ve diğer özellikleri nedeniyle tetrahedral tabakaya göre daha dar oluşması neticesinde kıvrıldığını öne sürmüşlerdir. Kirkman (1981) susuz ve hidrate halloysitlerin kafes yapılarındaki “a” ve “b” eksenlerinde yarattığı düzensizlik nedeniyle tüpsü yapıya dönüştüğünü iddia ederken, Bailey (1990) tüplerin oktahedral ve tetrahedral levhalar arasındaki boyutsal uyumsuzluk ve tabakalar arası zayıf bağlar nedeniyle yuvarlanmasıyla oluştuğunu açıklamıştır. Diğer yandan oktahedral düzlemdeki Al^{+3} yerine Fe^{+3} ikamesinin tabaka boyutunu arttırarak yuvarlanma işlemini kısıtladığını belirtmiştir. Ayrıca yuvarlanmanın nedeninin halloysitin hidrate formda oluşup daha sonra susuz forma dönüştüğü kanısıdır. Halloysit hidrate formda oluşurken bazal açıklıklardaki oksijen ve hidroksil iyonlarının hidrojen bağlarındaki eksiklik yuvarlanmaya neden olmakta ve sonrasında tabakalar arasındaki suyu kaybederek susuz forma dönüşmektedir.

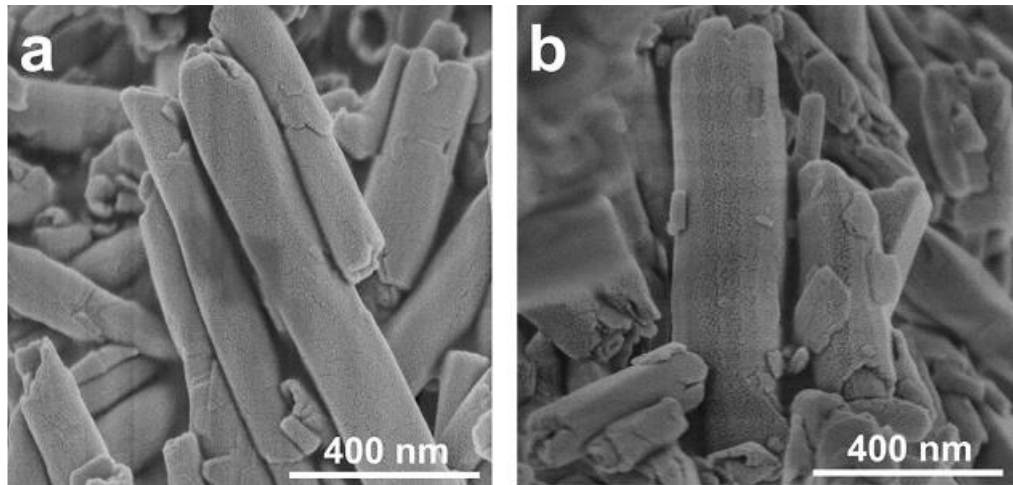
Halloysit tüpsü yapıya sahip olduğundan dolayı diğer kaolen grubu minerallerinden ayırmak ve bunun gibi malzemeleri araştırmak için SEM vazgeçilmez bir yöntemdir. SEM yöntemindeki gelişim halloysitle ilgili yeni bulgular elde edilmesini sağlarken Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) yönteminin kullanılması ise halloysitin yapısı hakkında hiç elde edilmemiş bilgilerin elde edilmesini mümkün kılmıştır. SEM analiziyle halloysit tüp yapısı, uzunluğu ve genişliği hakkında bilgiler elde edilebilirken TEM analiziyle de tüplerin bireysel lümen uzunlukları ve çapı gibi daha detaylı bilgiler elde edilebilmektedir. Halloysit mineralinin TEM analizlerinde dairesel ve silindirik yapıda olabileceği görüntülenmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Yeni Zelanda halloysitinin sahip olduğu üç temel morfolojinin TEM görüntüleri: (a) dairesel (Opotiki); (b) kısa tüpler (Te Puke); (c) uzun tüpler (Matauri Bay) (Joussein ve diğ., 2005).

Tüpsü halloysit minerali dış çapları 20-190 nm, iç çapları 10-100 nm arasında değişen mikrondan mikron altı boyutlara ulaşan tanelerden oluşmaktadır (Norrish, 1995; Joussein ve diğ., 2005; Pasbakhsh ve diğ., 2013; Yuan ve diğ., 2015).

Tüpsü yapı düşünüldüğünde ise halloysitler “silindirik” ve “prizmatik/poligonal” olmak üzere iki tür yapı göstermektedir (Dixon ve Mckee, 1974; Kogure ve diğ., 2013). Ultra yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleme çok sayıda kristal yüzeye sahip halloysit tüplerinin poligonizasyonunu açıkça göstermiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Ultra yüksek çözünürlüklü a) Silindirik tüpler b) Tüp yüzeylerinde ince kesitlerin bulunduğu prizmatik tüp SEM görüntüleri (Kogure, 2016).

2.1.1. Asidik ve Bazik Ortamlarda Halloysitin Kimyasal Davranışı

Nano malzemelerin kullanım alanlarının artması, farklı şartlar altında bu nano malzemelerin yapısal değişim mekanizmasının ve fiziksel bozulmalarının iyice anlaşılması gerekliliğini doğurmuştur. Doğal kil mineralleri polar veya polar olmayan ortamlarda kataliz reaksiyonlarına karşı düşük kabiliyet göstermektedirler (Kuroda ve diğ., 2011). Dahası bu malzemelerin yapısal özellikleri yüksek özgül yüzey alanı, porozite ve termal dayanıma sahip katalizörler üretmek için farklı aktivasyon yöntemleriyle modifiye edilebilmektedir. Bu yüzden farklı çözelti ortamlarında HNT yapının gösterdiği davranışların bilinmesi aşınma dayanımı yüksek kil polimer nanokompozit veya katalizör uygulamalarında önem kazanmaktadır.

2.1.1.1. Asit Muamelesinin Halloysit Üzerine Etkileri

Adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde kullanılan aktif malzemeler üretmek için kil mineralleri asitlerle aktive edilmektedir. Halloysit mineralleri nano tübüler yapıda bulunmakta ve tüp içerisindeki boşluk lümen olarak ifade edilmektedir. Halloysit nano tüpler çeşitli asitlerle, lümen boyutu ve lümen hacmi ayarlanmak üzere kondisyonlanmaktadır. Tüplerin iç ve dış yüzeylerinin farklı kimyasal özellikler sergilemesi nedeniyle, alüminyum oksit tabakaların asitle muamelesi sonucu lümen çapı genişletilebilmektedir. Genişletilmiş porlar hedef değere (%40-50) ulaşıldığında yüksek miktarlarda kimyasal malzeme yüklenmesine müsaade etmektedirler (Abdullayev ve diğ., 2012). Halloysitin asit liçi SiO_2 nano tüp sentezinde de kullanılmaktadır. Yüksek derişim (6 M HCl) ve sıcaklıkta (100°C) hazırlanan asit çözeltisiyle muamele edilen halloysit içerisindeki alüminyum oksit tabakaları asitte çözünerek özgül yüzey alanı 3 kat daha büyük ve por hacmi yüksek amorf nano tüp silika elde edilebilmektedir (Zhang ve diğ., 2012). Elde edilen bu yapı yüzey fonksiyonellendirme işlemlerinde kullanılabilir. Diğer yandan, düşük konsantrasyonlu güçlü asit çözeltilerinde Al-OH yüzeyinden geniş bir çözünme başlamaktadır, bu da tüplerin içeriden incelmeye neden olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlu güçlü asit çözeltilerinde ise alüminyum ve silisyumun büyük oranda çözünmesi tüpler içerisinde küçük SiO_2 nano tanelerinin oluşumunu sağlamakta, böylece özgül yüzey alanı ve por hacmi genişlemektedir. Halloysit yapısındaki alüminyumun çözünme oranı H^+ iyon konsantrasyonundan etkilenmektedir. Ayrıca, silika iskeletinin hidrolizinin büyük ihtimalle kusurlu bölgelerden veya köşelerden başladığı düşünülmektedir (White ve diğ., 2012).

Halloysit lümen liçinin farklı sıcaklıklardaki kinetik analizlerinde Al-OH tabakasının halloysitten ayrılmasının sırasıyla hidrojen iyonlarının lümen içerisine difüzyonu, tüp iç duvar üzerindeki oktahedral (Al-OH) tabakayla kimyasal reaksiyon ve reaksiyon ürünlerinin lümen dışına taşınması şeklinde olduğu açıklanmıştır (Abdullayev ve diğ., 2012).

Al-OH tabakası yapıdan ayrılırken halloysit duvarlarında deliklerin olduğu gözlenmiştir, sırasıyla serbest silika nano taneleri oluşmaya başlamış ve sonunda tüpsü halloysit yapı poroz silika nano çubuklara dönüşmüştür. Bu sonuçlarla asit muamelesinde tüplerin özgül yüzey alanı 40 m²/gr'dan 250 m²/gr'a ulaşmıştır. Aktif kimyasal ajanlarla lümen yükleme ve boşaltma kapasitesi iki veya üç kat arttırılabilmektedir. Özellikle halloysit nano tüpe, benzotriazol (korozyon inhibitörü) yükleme verimliliği lümen içerisindeki Al-OH tabakasının %60 seçimli aşındırılmasıyla 4 kat arttırılmıştır. İlaveten halloysitin asitle aktivasyonu özgül yüzey alanı, porozite ve termal dayanımı yüksek aktif malzemeler üretmek için kullanılmaktadır (Fujii ve diğ., 2014; Shu ve diğ., 2015). Asitle aktive edilmiş killer fenol alkilasyonu, doymamış karbonlu hidrojenlerin polimerizasyonu, sofraya yağı arıtılması ve karbonsuz kopya kâğıtları gibi endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Asitle aktive edilmiş halloysit katalizörlerinin polistiren bozunumundaki performansına olumlu etkileri olduğu görülmüştür. Ek olarak hidrotermal yöntem kullanılarak halloysitin asit liçiyle farklı iç çaplara sahip, küçük gözenekli silika nano tüpler elde edilmiştir (Xie ve diğ., 2014). Nano tüplerin asit liçi zamanı ayarlanarak küçük gözenekli silika nano tüplerin iç çaplarının uygun olarak genişletilebildiği ve tüp duvarlarında uniform küçük çaplı deliklerin elde edilebildiği görülmüştür. Ayrıca özgül yüzey alanı 423 m²/gr (halloysit nano tüpün 7 katı) ve aspirin yükleme kapasitesi 157 mg/gr (halloysit nano tüpün 5 katı) nano tüp silikalar elde edilebilmiştir. Görüldüğü üzere asit muamelesiyle geliştirilen por yapısı metaller, korozyon inhibitörleri ve ilaçlar gibi aktif kimyasal bileşiklerin yüklenmesini sağlamaktadır. Tüp açıklıklarına polimer zincirlerinin bağlanması kil polimer nano kompozitlerin mekanik özelliklerini de geliştirebilmektedir.

2.1.1.2. Alkali Muamelesinin Halloysit Üzerine Etkileri

Killerin alkali muamelesinden literatürde asitle muamelesine kıyasla daha az bahsedilmektedir. Alkali ortamda Al ve Si tabakalarının çözünmesi alümina ve silikatların kazanımını sağlamaktadır. Genellikle, katalitik uygulamalarda sentezlemek için zeolit kullanılmıştır. Alümina üretmek için Si tabakalarının seçimli liçi üzerinde önemle durulmaktadır. Farklı derişimlerde (0,001-1 mol/l) oda sıcaklığında hazırlanan bazik çözeltilerle halloysit

stabilitesinin araştırıldığı çalışmada güçlü bazik çözeltilerinde (0,01-1 mol/l) Al-OH yüzeyinin çözünmeye başladığı ve böylece tüplerin içeriden incelmesine neden olduğu belirtilmiştir. Neticede NaOH çözeltilerinde Si ve Al çözünmesi, Al(OH)₃ tabakaları içeren yapraksı tanelerin oluşumunu sağlamıştır (White ve diğ., 2012).

Xie ve diğ. (2014) bazik ortamda hidrotermal muameleyle doğal halloysit kullanarak 509,4 m²/gr özgül yüzey alanı, 0,489 mL/gr por hacmi ve ortalama 3,2 nm por boyut dağılımına sahip moleküler malzeme sentezlemişlerdir.

Doğal halloysit minerali nano boyutlu taşıyıcı gibi fonksiyonel malzeme üretiminde kullanılabilecek ucuz maliyetli endüstriyel bir mineraldir. Halloysitin fiziko-kimyasal özelliklerinin anlaşılması çeşitli uygulamalarda kullanılması açısından hayati önem taşımaktadır.

2.1.2. Halloysitin Fiziko-kimyasal Özellikleri

Doğal olarak elde edilen halloysit minerali tüpsü yapısına bağlı kendine has fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle antibakteriyel (Yousefi ve diğ., 2020), katalitik (Vinokurov ve diğ., 2017), optik (Santhosh ve diğ., 2018), elektrik (Girish ve diğ., 2017), manyetik (Zhang ve Yang, 2012) ve enerji depolama (Yang ve diğ., 2010) gibi birçok farklı uygulama alanı bulmaktadır. Diğer yandan, paslanma önleyici madde, herbisit ve fungusitlerde kontrolü salınım özellikleri nedeniyle değerli bir taşıyıcıdır (Lvov ve diğ., 2008; Abdullayev ve diğ., 2009). Metal, metal oksit ve metal bileşiklerinde dış yüzey özellikleri nedeniyle kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2014). Halloysitin fiziko-kimyasal özelliklerinin anlaşılması potansiyel kullanım alanlarının belirlenmesi açısından oldukça önemlidir.

2.1.2.1. Katyon Değişirme Kapasitesi (KDK)

Katyon değişirme kapasitesi (KDK), özgül yüzey alanı ve por hacmi gibi fiziko-kimyasal özellikleri halloysitin olduğu çevresel şartlara göre farklılık göstermektedir. Halloysitin morfolojik farklılıkları ve içerdiği safsızlıklar, özgül yüzey alanı ve iç por çapının oluşumunda en bariz etkilere sahip olan faktörlerdir. İç ve dış yüzeylerinin farklı kimyasal kompozisyonlara sahip olması farklı pH'larda yüzey yüklerini etkilemektedir. Ara tabaka boşluğundaki su mevcudiyeti komşu tabakalarla bağlantıyı azaltmaktadır. Bütün bu faktörler halloysitin nano taşıyıcı, nano kalıp ve nano dolgu gibi yeni alanlarda kullanımını belirlemektedir. KDK kil minerallerinin türlerine göre farklılık göstermektedir. Katyon değişimi bozuk kristal

köşelerinde, kafes içerisinde yer değiştirme şeklinde ve yüzeydeki hidroksil iyonlarının hidrojenle yer değiştirmesi şeklinde görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalara göre halloysitlerin katyon değiştirme kapasitesi 60 meq/100 g'a kadar ulaşmaktadır (Garret ve Walker, 1959; Parfitt ve diğ., 1995; Joussein ve diğ., 2007; Gray ve diğ., 2016). Halloysitin KDK'sı doğal veya yapay kurutma gibi nedenlerden dolayı azalmaktadır (Grim, 1968). Dolayısıyla hidrate halloysitlerin KDK değerleri dehidrate halloysitlere göre daha yüksektir. Ek olarak, halloysitin yapısal olarak hidrojen bağlarındaki farklı dizilim, negatif yüklerin mevcudiyeti ve farklı hidratasyon durumu gibi nedenlerden dolayı KDK'sı kaolinit mineraline göre de yüksektir (Wilson, 2004). Ayrıca halloysitin KDK'sı malzeme saflığı, tane boyutu ve şekil yapısından da etkilenmektedir. Oktahedral tabakadaki Al^{+3} 'nın yerini Fe^{+2} almasıyla Al içeriği azalmakta Fe içeriği artmakta ve böylece halloysitin KDK'sı artmaktadır (Singh ve Gilkes, 1992). Tane boyutu azaldıkça kenar-yüzey etkileşiminden dolayı halloysitin KDK'sı artmaktadır (Delvaux ve diğ., 1992; Wu ve diğ., 2013). Tüpsü yapıdaki halloysitlerin gözeneklerinde çözünebilir tuzların olması KDK'larının artmasına neden olmaktadır (Ma ve Eggleton, 1999).

Bununla birlikte, halloysit mineralinin KDK değerlerinin pH 7 için 65 meq/100 g ve sadece pH 4 için 58 cmol/kg'a geldiği için katyon adsorpsiyonunun büyük oranda negatif yükle alakalı olduğu düşünülmektedir (Quantin ve diğ., 1988). Ayrıca tetrahedral tabakadaki Si^{+4} yerine Al^{+3} değişimi negatif yükte düşüşe neden olmaktadır (Bailey, 1990). Sonuç olarak, çok düşük pH değerleri hariç halloysit negatif yüzeye sahip özellikler sergilemekte ve sulu çözeltilerinden katyonik molekülleri çekme eğilimindedir. Kaolinitten halloysit (7 Å)'e geçişte negatif yükte bir azalma (pH 7'de -30 mV'dan -41 mV'a) gözlemlenmiştir (Tarı ve diğ., 1999; Bobos ve diğ., 2001).

2.1.2.2. Özgül Yüzey Alanı (ÖYA) ve Porozite

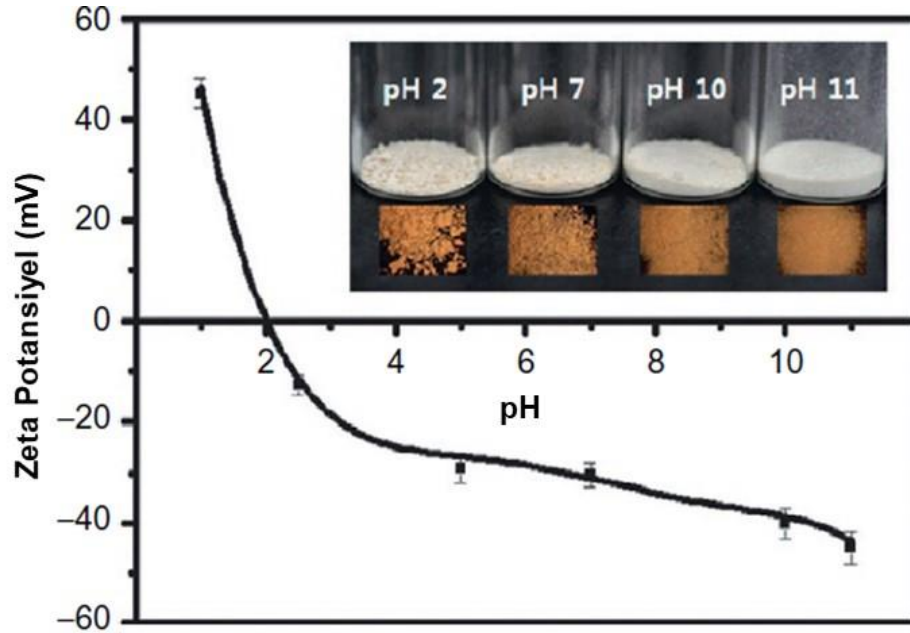
Halloysitin özgül yüzey alanı (ÖYA) malzeme saflığı, tane boyutu ve asit-baz muamelesine bağlıdır. Pakbakhsh ve diğ. (2013) farklı bölgelerden aldıkları halloysitlerin ÖYA ve porozitelerini ölçmüşlerdir. En yüksek por hacminin silindirik lümenlere sahip, düşük safsızlıktaki ve düzgün ince cidarlı nano tüplerde olduğu görülmüştür. Lümen – por boşluğu oranı %11'den %39'a değiştiği ve ÖYA değerlerinin 22-81 m²/gr olarak kaolinitten (5-39 m²/gr) yüksek olduğu ölçülmüştür (Theng ve Wells, 1995; Levis ve Deasy, 2002). Birrel ve diğ. (1955) volkanik kül kaynaklı %5'ten az Fe₂O₃ içeren Yeni Zelanda halloysitinin ÖYA değerini 137

m²/gr olarak bulmuşlardır. Hart ve diğ. (2002) Endonezya kaolen numunesinin ÖYA değerini 88 m²/gr olarak ölçmüş ve halloysit cevherinin ÖYA'nın Fe içeriğinin artışıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Diğer yandan da Avustralya'daki halloysit cevherinin demir içeriğinin artmasıyla ÖYA'nın değişmediği görülmüştür.

Joo ve diğ. (2013) halloysit cevherinin ÖYA ve por hacmi ilişkisini asidik (pH 2), nötr (pH 7) ve bazik (pH 11) ortamlarda dispersiyon özellikleriyle birlikte incelemişlerdir. Çözelti pH'sı azaldıkça por hacmi ve por çapı artmıştır. Bununla birlikte, toplam yüzey alanı ve mezopor yüzey alanı pH artışıyla azalmıştır. Mikropor yüzey alanı sabit kalmıştır. Asidik çözeltide halloysit nano tüpler aglomere olmuş ve halloysit tüpler arasındaki mezoporların birçoğu tıkanmıştır. Bazik çözeltide ise, halloysit nano tüpler iyi disperse olmuşlardır ve iç boşluktaki yüzey alanı mezoporların açılmasıyla artmıştır.

2.1.2.3. Sudaki Dispersiyon Davranışı

HNT'lerin dispersiyon ve aglomerasyon davranışı halloysitin yüksek oranda yüzey yüküyle (zeta potansiyel) ilgilidir (Ouyang ve diğ., 2014). Çözelti içerisindeki pH değişimine bağlı halloysitin dispersiyon davranışı ayrıntılı bir biçimde Joo ve diğ. (2013) tarafından araştırılmıştır ve tipik bir zeta potansiyel-pH eğrisi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6: Halloysitin pH değişimine bağlı olarak zeta potansiyel değişimi (Joo ve diğ., 2013).

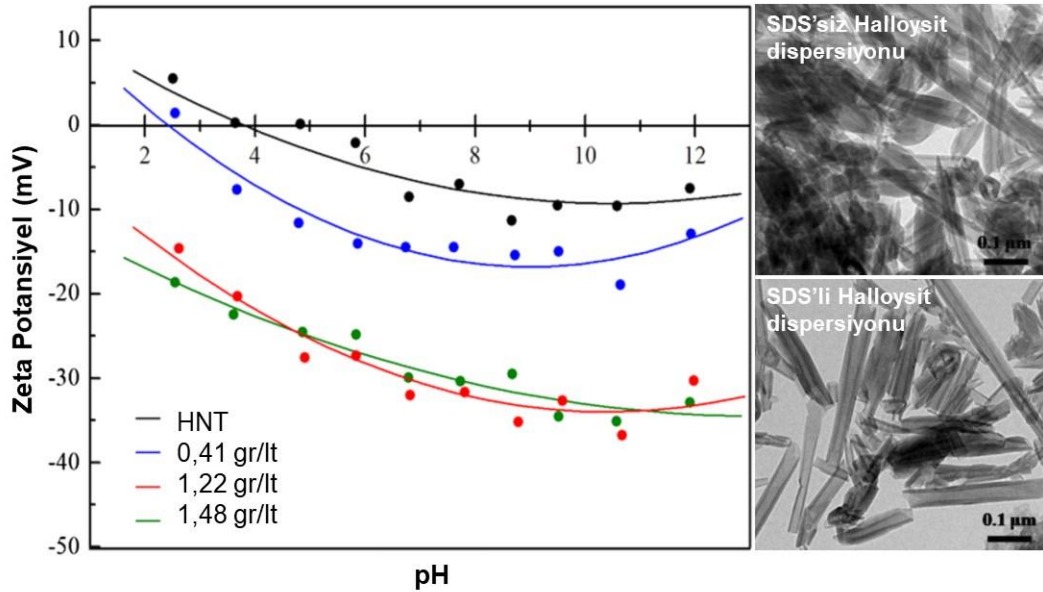
Şekil 2.6'dan görüldüğü üzere mineralin yüzey yükünün sadece çok düşük pH'larda pozitif olduğu görülmüştür. pH 2'den 5'e arttırıldığında yüzey yükü -27 mV'a düşmüş ve bu düşüş pH 11'e kadar devam etmiştir. Benzer sonuçları Tarı ve diğ. (1999) çalıştıkları Portekiz halloysiti için bulmuşlardır. Tetrahedral (Si-O) tabaka nano tüplerin dış yüzeyinde ve oktahedral (Al-OH) tabaka ise iç yüzey ve kenarlarda bulunmaktadır. Bu nedenle sulu süspansiyonlarda negatif (-), iç yüzeyi ve kenarlar ise pozitif (+) özellik sergilemektedir. Ayrıca, lümen yüzeyinde, kenarlarda ve dış yüzey kusurlarında bulunan hidroksil grupları iyonlaşabilir. İyonlaşmanın derecesi ortam pH'sına bağlıdır ve tane/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen asit/baz reaksiyonları yüzey yükünün değişimine neden olabilir. İç ve dış yüzeylerinin yükleri önemli derecede pH'ya bağlıdır. Yüzey yükünün hangi pH'da pozitif veya negatif olacağı mineralin izoelektrik noktasına (İEP) bağlıdır. Yük dengesi $pH < pH_{SYN}$ için pozitif ve $pH > pH_{SYN}$ için negatiftir (Tarı ve diğ., 1999).

Halloysitin dış yüzeyi temelde tetrahedral (Si-O) tabaka olduğundan dolayı yüzey yükü geniş bir pH aralığı için negatif olacaktır. Zeta potansiyel pH 2'de neredeyse sıfıra yakın olduğu için halloysitin dispersiyonu kararsızdır. Bunlardan dolayı, HNT'ler aglomere haldedir ve düşük pH'larda geniş sarmallar oluşturmaktadır. Fakat yüksek pH çözeltilerinde ($> pH 8$) HNT'ler önemli derecede düşük zeta potansiyele (yaklaşık -40 mV) sahiptir, bu da HNT'ler arasındaki Van Der Waals etkileşimleri nedeniyle tanelerin aglomerasyonu ve çökmesi gerçekleşmemektedir. pH 11 test edilen pH değerleri arasında en fazla dispersiyona ulaşılan noktadır. Joo ve diğ. (2012, 2013) HNT'lerin farklı pH çözeltilerindeki aglomerasyon ve dispersiyon davranışının açıkça halloysit taneciğinin por çapı, por yüzey alanı ve por hacmini etkilediğini göstermişlerdir. Bazı çözeltilerde, HNT'ler iyi disperse olmuşlardır ve her bir HNT'nin ucu diğer HNT'lerden ayrılmıştır (bu durumda HNT'lerin iç porları açık haldedir). Diğer yandan asidik çözeltilerde HNT topakları diğer halloysitlerin uçlarıyla bitişik halde bulunmaktadır (bu durumda da HNT'lerin iç porları kapatılmış durumdadır).

Buradan kil minerallerinin kolloidal miseller olarak flokülasyon, deflokülasyon ve dispersiyon reaksiyonları anlaşılmasına çalışılmaktadır (Hauser, 1945). Defloküle süspansiyonlar yavaş çökmektedirler ve çökme gerçekleşene kadar neredeyse bulundukları kapta homojen olarak bulunmaktadır. Fakat sedimentasyon gerçekleştiğinde çökelti kompakt haldedir ve yeniden disperse etmek zordur. Floküle dispersiyonlar yeniden kolayca disperse edilebilirler fakat çökme hızlıdır ve her yerinde aynı özelliği göstermeyebilirler. Bu durum difüz çift tabakayı

saran her tanedeki iyon dağılımı ve zeta potansiyeliyle ilgilidir. Böylece elektrokinetik potansiyelde düşüşe neden olan iyonlar dispersiyon stabilitesini azaltma eğilimindedir, yani difüz çift tabakayı oluşturan iyonlar sabitleyici veya disperse edici eleman olarak görev yaparlar (Ford ve diğ., 1940). Sodyum fosfatları, tannatlar ve bazı diğer organik sodyum bileşikleri çok etkili deflokülasyon veya disperse edici elemanlardır. Fakat Na_2CO_3 gibi inorganik dispersantlar uzun zincirli polisakkarid moleküllerinin polimerik dispersantları olduğundan kil mineral nano tüplerini disperse etmek için çok geniş aralığa sahiptirler ve sonrasında yok edilmeleri zordur. Diğer yandan anyonik ve katyonik dispersantlar kalsinasyonla yok edilebilirler ve eğer uygun boyutlardaysalar kil nano tüplere adsorplanmaları kolaydır. 12 karbon atomunun bir sülfat grubuna bağlanmasıyla oluşan sodyum dodesil sülfat (SDS) anyonik sürfaktanı moleküllere amfifil (hem hidrofobik hem de hidrofilik) özellikler vermektedirler.

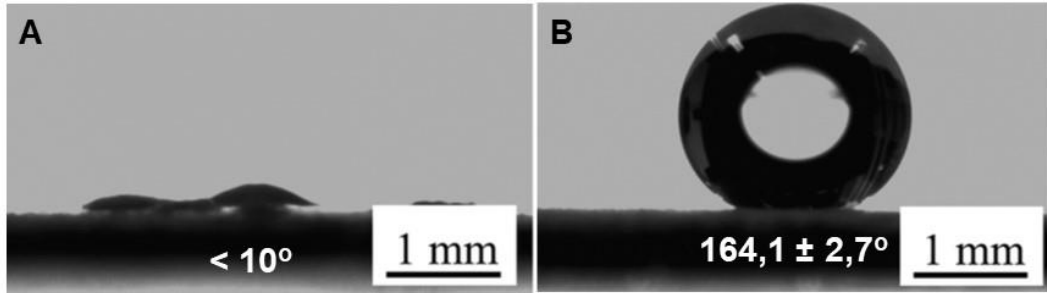
Lun ve diğ. (2014) HNT'leri dispersant olarak SDS kullanarak tüpsü yapıları zarar vermeden disperse etmeye çalışmışlardır. Sonuçlardan SDS'nin HNT'lere adsorplanarak elektrostatik etkiyle stabilizeyi ve dispersiyonu arttırdığı düşünülmüştür. SDS/HNT'lerin zeta potansiyeli negatiftir ve pH: 2,5-11,9 değerlerine doğru gidildikçe sadece HNT'nin olduğu ortama göre bu değer fazlaşmıştır. SDS konsantrasyonu 1,22 gr/lt için zeta potansiyel -31 mV olarak ölçülmüştür. Disperse HNT'lerin çapının 0,6-1,2 μm arasında değiştiği görülmüştür (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Halloysit nano tüpünün farklı pH ve SDS konsantrasyonlarında zeta potansiyel değişimi ve SDS yokluğu/varlığında dispersiyon durumunun TEM ile görüntülenmesi (Lun ve diğ., 2014).

2.1.2.4. Hidrofil ve Hidrofob Özellikleri

Hidrofil özellik yüzeydeki oksijen atomlarını kutuplaştıran ve hidrofil özelliğe sahip yer değiştirebilen katyonların varlığında izomorf yer değiştirmeye açıklanmaktadır. Hidrofil özellik halloysitin iç yüzeyindeki ve yüzeydeki kusurlu bölgelerdeki hidroksil gruplarının varlığından kaynaklanabilir. Halloysitte bulunan nötr siloksan yüzeyler hidrofobik özellik gösterir çünkü siloksan yüzey üzerindeki dış oksijen atomları göreceli olarak zayıf elektronlardır ve su molekülleriyle güçlü bağlar kurma kabiliyetleri yoktur. Bu yüzeyler polar olmadıklarından dolayı su molekülleriyle hidrojen bağı kurmazlar. Halloysitin hidrofil/hidrofob özelliğiyle ilgili olarak yapıştırıcı kullanılarak iki silikon plaka arasında konumlandırılan halloysit toz üzerine su damlatılarak temas açısı ölçülmüştür (Wu ve diğ., 2013). Şekil 2.8’de görüldüğü üzere orijinal halloysitin temas açısının 10° ’den küçük olması hidrofil olduğunu gösterir (Lvov ve diğ., 2008). Diğer yandan, orijinal halloysit oktadesil trimetoksi silan (ODTMS) ile modifiye edildiğinde temas açısının $164,1 \pm 2,7^\circ$ ’ye çıktığı görülmüştür. ODTMS modifiye halloysitle süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. Bu durumda yüzeydeki su damlaları güçlü bir adhezyon ve yüksek histerez sergilemiştir (Şekil 2.8).

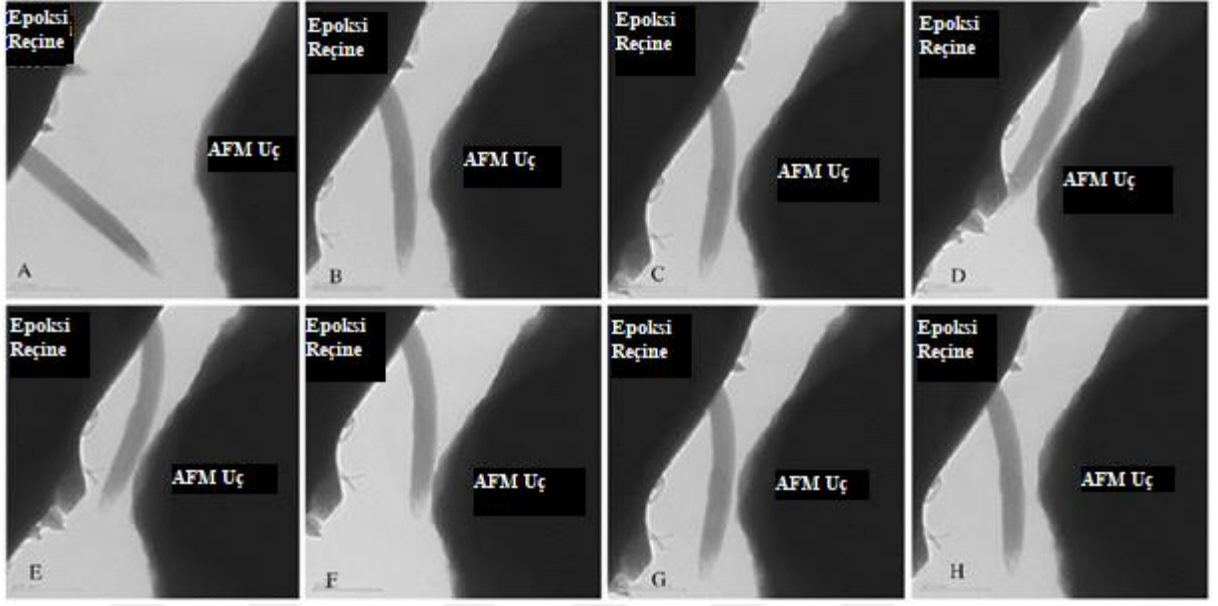


Şekil 2.8: A) Orijinal halloysit ve B) ODTMS modifiye halloysit yüzeyindeki su damlacığının görüntüleri (Wu ve diğ., 2013).

Farklı fonksiyonel gruplar içeren organik moleküler tabakalarla HNT’lerin iç ve dış yüzeylerindeki seçimli modifikasyon ve kimyasal olarak kovalent bağlanmayla hidrofil/hidrofob olma nano tüp yapıya birden fazla kimyasal özellik katmaktadır (Luo ve diğ., 2010; Cavallaro ve diğ., 2013; Hui ve diğ., 2013). HNT yüzeylerinin siloksan, silanol ve aluminol gibi farklı organik moleküller ile modifikasyonu oldukça kullanışlı olabilir. Halloysit sonik, ultrasonik ve santrifüj gibi mekanik metotlar dışında da kolayca disperse olabilmektedir. Bu sayede polimerik kil nanokompozitlerin mekanik özellikleri artırılabilir veya nano tüp lümenlerine ilgili ajanlar yüklenebilmektedir.

2.1.3. Halloysitin Mekanik Özellikleri

Halloysit kauçuk üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılmakta, polimer ve çimentoda (Pan ve diğ., 2011) kullanıldığında malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmektedir (Ye ve diğ., 2007; Gou ve diğ., 2008). Bu alanlarda tercih edilmesini halloysitin lümen hacmi, şekli ve boyutu belirlemektedir (Yuan ve diğ., 2012). Halloysitin tüp uzunluk-çap oranı arttıkça çimento (Wei ve diğ., 2012), polimer (Du ve diğ., 2007, 2010; Pan ve diğ., 2011) ve ilaç taşınımı (Vergaro ve diğ., 2010) için destekleyiciliği iyileşmektedir. Polimer nanokompozitlerde sıklıkla kullanılan montmorillonit nano plakalarıyla kıyaslandığında halloysit nano tüpler bu yapıya daha fazla dayanım katmaktadır (Hedicke-Höchstötter ve diğ., 2009). Organik taşıyıcılarla kıyaslandığında halloysit bazlı ilaç taşıma sistemleri yüksek ilaç dozajlarında bile uzun ömürlüdürler ve zehirli değildir. Bu da güçlü bir iyileştirici etki vermektedir (Xue ve diğ., 2015). Halloysit nano tüp kullanılan kil polimer nanokompozitlerdeki (KPN) deformasyon ve kırılma davranışını anlamak için Lu ve diğ. (2011) halloysit nano tüplerin Young modülünü eğilme aşamasını hesaba katarak ölçmek için TEM kullanmışlardır. Bir halloysit nano tüpü esnekliğinin test edilmesi amacıyla eğdirilmiştir. TEM görüntüleri halloysit nano tüplerinin şaşırtıcı bir şekilde esnek olduğunu ve neredeyse 90°'ye kadar kırılmadan esnediğini göstermiştir. Dahası TEM görüntülerine göre deney boyunca kesit alanında bariz bir azalma görülmemiştir. Bu da HNT'lerin mekanik kuvvet altında belirgin bir esnekliğe sahip olduğunu göstermiştir. Eğilme açısı 5°'den büyük olduğunda plastik deformasyon görülmüş ve HNT'ler orijinal durumuna dönmemiştir. Yüksek miktarda HNT içeren KPN'lerin plastik deformasyonu önemli ölçüde darbe enerjisini sönmlemektedir. Bu sayede halloysit polimer nanokompozitlerin darbe dayanımı artırılabilir. Bu sonuçlar HNT'lerin yüksek Young modülü ve esnekliğe sahip olduğunu göstermektedir. Tek bir halloysit nano tüpünün Young modülü 130±24 GPa olarak bulunmuş ve muhtemelen geniş nano tüplerdeki yapısal kusurların yüksek yoğunlukta bulunması ve çapın artmasıyla elastik modülü azalma eğiliminde olmuştur. Bu sonuçlar HNT'lerin yüksek performanslı yapı malzemelerinde özellikle polimer bazlı nanokompozitlerde nano dolgu potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Tek halloysit taneciğine uygulanan eğilme daynımı testinin TEM görüntüleri (Lu ve diğ., 2011).

HNT Young Modülü, KPN'lerin mekanik davranışının bilgisayar simülasyonu ile çalışılmasında önemli bir faktör olmuştur. Guimaraes ve diğ. (2010) density-functional tight-binding (DFTB) metoduyla tek duvarlı HNT'lerin Young modülünü tahmin etmeye çalışmışlar ve bu değerleri 230–340 GPa arasında bulmuşlardır. Da Silva ve diğ. (2013) mekanik performans üzerine yaptıkları çekme deneylerinde %5 halloysit ilavesinin membranların Young modülü ($0,52 \pm 0,01$ GPa) ve dayanım ($81,6 \pm 4,4$ MPa) değerlerini artırdığını bulmuşlardır. Lecouvet ve diğ. (2013) HNT'lerin elastik modülü ölçümü ve nano ölçekli üç nokta yükleme testlerini tek tek nano tüpler için atomik kuvvet mikroskopuyla (AFM) gerçekleştirmeye çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda dış çapları 50-160 nm arasında değişen nano tüplerin ortalama elastik modülü 140 GPa olarak bulunmuştur. Dahası, elastik modülünün dış çapın azalmasıyla arttığı görülmüştür. Boyuta bağlı elastik modül ince tüplerin yüzeylerindeki gerilme etkilerine ve büyük tüplerin kesme deformasyonu ile ilgili toplam sapmayla ilgili olabilir. HNT'lerin nano mekanik davranışı polimerik malzemelerdeki muhtemel güçlendirici etkilerinin anlaşılması açısından önemlidir.

2.2. DÜNYA'DAKİ HALLOYSİT REZERVLERİNİN DAĞILIMI VE ÖZELLİKLERİ

Dünya üzerinde halloysit cevher oluşumları çeşitli bölgelerde bulunmaktadır. Halloysit kaynakları genellikle kaolinit yataklarının yakınlarında bulunurken altere kayalarda damar şeklinde de görülebilmektedir.

Yeni Zelanda Northland'daki Matauri Bay halloysit kaynağı riyolit ile birlikte bulunmaktadır. Bu kaynak yaklaşık olarak %50 halloysit ve %50 kuvars, kristobalit ve az miktarda feldspattan oluşmaktadır. Matauri Bay halloysiti 3 mm uzunluğuna varabilen heterojen dağılımlı tüpsü yapıya ve yanında levhasal kaolinite sahiptir. Bu kaynaklar 1969 yılından beri yılda yaklaşık 80.000 ton olacak şekilde üretilmektedir. Bölgedeki cevher zenginleştirme tesis kapasitesi 25.000 ton/yıl şeklinde olup, ocağın ömrü 50 yıldan fazla olarak planlanmıştır. Bu tesisten yüksek beyazlığa sahip cevher elde edildiğinden dolayı 20'den fazla ülkeye özellikle yüksek kaliteli seramik ürün (porselen, ince porselen, teknik seramik vb.) üretiminde kullanılmak üzere ihraç edilmektedir. Yeni Zelanda'da Matauri Bay halloysit anlamında en çok bilinen bölge olmasına rağmen Te Puke ve Opotiki bölgelerinde de küçük rezervler bulunmaktadır (Keeling, 2015; Joussein, 2016).

Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) halloysit yatakları Utah eyaletinde bulunmaktadır. Juab County'deki Tintic maden bölgesindeki Eureka Dragon maden yatağından geçmişte yaklaşık 1,2 milyon ton halloysit üretilmiştir. Halloysit taneleri 5 nm'den 30 nm'ye değişen iç çapları ve uzunluğu 50-1500 nm arasında olan küçük tüplerden oluşan morfolojiye sahiptir. Bölgeden alınan numunelerde mineral oranları %84 halloysit, %8 kaolinit ve diğer (kuvars, jips, sülfat/fosfat mineralleri) minerallerden oluşmaktadır. Dragon maden sahasından alınan sondaj verileri vasıtasıyla %64 halloysit içeren 501.200 ton rezerv hesaplanmıştır. Buradaki zenginleştirme tesisinden saf halloysit ve pigment endüstrisinde kullanılabilecek demir içeriği yüksek yan ürün elde edilmektedir (Boden ve diğ., 2012; Joussein, 2016).

Polonya'daki Dunino madeni Lower Silesia'da bulunan halloysit cevheri bazaltın bozunmasından oluşmuştur. Halloysit 1998 yılında kurulan Intermark/Kopalnia Haloizytu Dunino şirketi tarafından Legnica bölgesinde Krotoszyce yakınında açık işletme yapılarak üretilmektedir. Maden yatağı 10 milyon tonun üzerinde homojen dağılımlı çeşitli hammaddelerden oluşmaktadır. 500.000 ton civarındaki halloysit rezervinin yatak kalınlığı 20

m'ye kadar ulaşmaktadır. Dunino kaynağı %80 halloysit minerali içeren nano tüp ve nano levhaların karışımından oluşmaktadır. Ayrıca safsızlık olarak küçük ve homojen dağılımlı demir ve titanyum oksitler de bulunmaktadır (Clarke, 2008; Keeling, 2015).

Türkiye'de Esan Eczacıbaşı'na ait kaolen ve halloysit ocakları Balıkesir ve Çanakkale bölgelerinde bulunmaktadır. Balıkesir bölgesinde bulunan halloysit kaynakları oldukça saf olduğu için önemli olarak görülmektedir. Bölgede 50.000 ton halloysit rezervinin olduğu bilinmektedir (Ece ve diğ., 2008). Tabanköy'de bulunan halloysit tüplerinin çapları 40-50 nm arasında değişirken, uzunlukları 1500 nm'ye kadar varabilmektedir (Demir ve Altaş, 2017). Diğer yandan Çanakkale bölgesinde tüvenan halde safsızlıklar içeren kaynaklar bulunmakla beraber, daha verimli kullanılabilmesi için zenginleştirilmeleri gerekmektedir.

Çin'de levhasal kaolinitler ve tüpsü yapıdaki halloysitlerin karışımından oluşan kaolen yatakları bulunmaktadır. Fujian Bölgesi'ndeki Longyan kaynakları granitlerin kaolinleşmesiyle oluşmuş düşük demir ve titanlı halloysit yataklarıdır. Ayrıca Guizhou Bölgesi'ndeki Dafang, Qingxi, Zunyi ve Shijin'de de önemli kaynaklar bulunmaktadır. Dafang halloysitleri çok düşük demir ve titan içeriğinde, tüpsü yapılı ince tanelerden oluşmaktadır. Fakat bu bölgedeki yataklar küçük cepler şeklinde oluşmuştur. Longyan Bölgesi yıllık üretim miktarı 50.000 ton iken bu değer Gouzhui Bölgesi'nde 2.000 tondur (Wilson, 2004).

Avustralya'nın güneyindeki Eucla Basın bölgesinde Playa Lake yakınlarında %95 saflıkta ve tüp uzunluğu 1500 nm'ye kadar çok düzenli morfolojiye sahip halloysit rezervleri bulunmaktadır. Avustralya'nın kuzeyinde Jarrahdale ve batısındaki Patch Clay'de ince ve uzun damarlara sahip halloysit yatakları bulunmaktadır (Joussein, 2016).

Tayland'ın güneyinde Thung Yai bölgesinde çapları 80-200 nm ve uzunlukları 450-500 nm delikli mikro tüp ve levhalardan oluşan yaklaşık olarak %70 halloysit içeren yataklar bulunmaktadır. Bu yataklarda safsızlık olarak kuvars ve anatas görülebilmektedir. Ayrıca Güney Tayland'ın Ranong ve Narathiwat bölgelerinde %70 tüpsü halloysit ve yan mineral olarak kaolinit, kuvars ve eser miktarlarda mika ve potasyum feldspat içeren kaynaklar bulunmaktadır (Bordeepong ve diğ., 2012).

Japonya (Sudo ve Takahashi, 1955; Saigusa ve diğ., 1978) ve Güney Kore (Khan ve Kim, 1991; Jeong, 1998) de geniş halloysit kaynaklarının olduğu bilinmektedir. Brezilya'da düşük demir ve titan içerikli tüpsü yapıda halloysit kaynakları bulunmaktadır (Wilson ve diğ., 2006).

Arjantin’de Rio Negro bölgesinin güneybatısında halloysit yatakları bulunmaktadır (Cravero ve diğ., 2012). Tablo 1.1’de dünya üzerinde bulunan bazı halloysit cevherlerinin kimyasal, mineralojik ve fiziksel özellikleri görülmektedir.

Tablo 1.1: Dünyadaki halloysit kaynaklarının kimyasal, mineralojik ve fiziksel özellikleri (Joussein, 2016).

Ülke	Yeni Zelanda	ABD	Yeni Zelanda	Avustralya	Çin	Polonya	Türkiye
İsim	Matauri Bay	Dragon Mine	Te Puke	Camel Lake	Longyan	Dunino işlenmiş	Turkish
SiO ₂	50,40	43,50	44,82	44,96	48,00	43,30	46,00
Al ₂ O ₃	35,50	38,80	36,70	37,57	38,00	34,50	37,01
Fe ₂ O ₃	0,25	0,33	3,40	1,21	0,29	2,60	0,70
MgO	eser	0,12	0,01	0,19	0,30	0,08	0,45
Na ₂ O	eser	0,07	0,01	0,09	0,10	0,19	0,10
K ₂ O	eser	0,07	0,05	0,31	1,71	0,05	0,30
CaO	eser	0,26	0,01	0,28	0,16	0,26	0,15
TiO ₂	0,05	0,02	0,37	0,15	0,02	1,18	0,30
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	eser	eser	eser
P ₂ O ₅	0,06	0,83	0,02	0,01	belirsiz	0,05	belirsiz
SO ₃	0,06	0,26	0,02	0,63	belirsiz	belirsiz	belirsiz
K.K.	13,80	15,70	14,66	14,53	12,40	15,39	15,00
Halloysit (%)	96	84	98	95	79 (Hal./Kao.)	70-80	95
Yan mineral	kuvars kristobalit anatas	kaolinit kuvars jipsit alünit	kuvars kristobalit anatas	kuvars alünit anatas Fe oksitler	mika mineralleri kuvars anatas	kuvars anatas	kuvars alünit anatas feldspat
Morfoloji	Tüp/levha	Tüp	Yığın ve kısa tüpler	Tüp	Tüp/levha	Tüp/levha	Tüp
KDK (meq/100)	2,5	2,1	5,2	18,8	belirsiz	9,1	4,2
BET (m ² /gr)	22,1	57,3	33,31	74,6	belirsiz	belirsiz	72,2

2.3. HALLOYSİT ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARI

2.3.1. Kaolen Grubu Kil Minerallerinin Yaş Zenginleştirme Yöntemleri

Halloysit kaolen grubu içerisinde bulunan tüpsü yapıda bir kil mineralidir ve kaolen grubu kil mineralleri genellikle açık işletme yöntemleriyle ocaklardan üretilmektedir. Ocak içerisinde kalite farklılıkları olabileceğinden dolayı seçimli madencilik ve ayırma gerekli olabilir. Böyle durumda, ocaktan benzer kalitede üretilen kaolinleri sınıflandırarak stoklamak sonraki zenginleştirme veya kullanım alanıyla ilgili kriterleri yakalamak açısından önemlidir.

Halloysit mineralinin öğütülmesi nano boyuttaki tüpsü yapıda değişimlere neden olarak ürün özelliklerine olumsuz etki etmektedir (Takahashi, 1957). Halloysit kuru olarak öğütüldüğünde aşamalı olarak düzensiz bir yapıya dönüşmekte ve XRD pik değerleri zayıflamaktadır, yani öğütle birlikte halloysiti (10 Å) belirleyen pik değeri azalmaktadır. Öğütme işlemi ilerledikçe mullit kristalleri büyümektedir. Diğer yandan özgül ağırlık belirli bir değere kadar azalmakta ve sonrasında sabit kalmaktadır. Bu sabit değer silika jel veya allofan değerine yakındır. Elektron mikroskop görüntülerinden tüvenan halloysit numunesi tüpsü yapıya sahip iken öğütme işleminin başlarında keskin köşeli tabakalı ince kristaller elde edilmekte, öğütme ilerledikçe ince kristaller bir araya gelerek tane boyutu artmakta ve düzensiz küresel taneler oluşmaktadır. Sonuçta tane boyutu toplanmayla düzensiz bir şekilde artarak silika jele benzer bir yapı elde edilmektedir (Takahashi, 1959a).

Halloysitin yaş öğütülmesinde kuru öğütmeye göre tüpsü yapıdan dolayı birim tabakalar birbiri üzerinde yuvarlanmakta ve bu nedenle yaş öğütmede klivaj oluşturmak zorlaşmaktadır. Halloysit mineralinin öğütülmesinde özgül ağırlık başlarda aşamalı olarak artarken belirli bir noktaya ulaştıktan sonra azalma eğilimi göstermektedir. Yaş öğütmede tabakalı kaolinit kristallerinin köşeleri kıvrılmaya başlayarak halloysite benzer tüpsü yapıya dönüşmektedir. Halloysitte ise kırılmış tüpsü, tabakalı, dikdörtgen şekilli farklı yapılar gözlemlenmiştir. Bu durum yaş öğütmenin kesme kuvvetinden çok kırmaya neden olduğunu göstermektedir (Takahashi, 1959b). Sonuç olarak kuru öğütmede çatlama ve kırma etkileri daha fazla görülürken yaş öğütmede kaolinit için zayıf klivaj ve halloysit için zayıf kırma etkileri görülmüştür.

Öğütme işleminin halloysit minerali üzerindeki olumsuz etkilerinin bertaraf edilmesi amacıyla yaş sistemle karıştırma işlemiyle hazırlanması gerekmektedir. Kaolen grubu kil minerallerinin cevher hazırlama işlemi ise su ve kimyasal bir dağıtıcının karıştırıcıya (blunger) beslenmesiyle başlamaktadır. Karıştırıcıda pülpte katı oranı (PKO) %30-60 arasında olmakla beraber kilin özelliğine göre daha düşük oranlarda da çalışılmaktadır. Kalitesine göre kaolen tek bir stoktan çekilerek kullanılmakta veya farklı özellikteki kaolenler belirli bir kaliteye ulaşmak için karıştırılmaktadır. Aglomere haldeki kaolen topraklarını daha ince tanelere ayırmak için yüksek karıştırma hızı ve beygir gücüne sahip mekanik karıştırıcılar kullanılmaktadır.

Kaolen taneleri sulu ortamlarda yüzeylerinde oluşan pozitif (+) ve negatif (-) yüklerin birbirini elektriksel anlamda çekmesi nedeniyle aglomere hale gelerek topraklar oluşturmaktadır. Sulu

ortamlarda kaolen grubu kil minerallerinin yüzey yükü geniş pH aralığında negatif (-) değerde bulunmaktadır ve pH değeri arttıkça yüzey yükü daha da negatif (-) olmaktadır. Böylece kil taneleri birbirinden uzaklaşarak dispers hale gelmektedir. Kaolen grubu kil minerallerinin sulu ortamdaki yüzey yükleri, suda iyonlaşarak ortama katyon veren sodyum silikat, sodyum heksametafosfat, tetrasodyum pirofosfat ve sodyum poliakrilat gibi dispersantlar kullanılarak daha da negatif değere çekilmekte ve böylece dispersiyon işi kolaylaşmaktadır. Bu dağıtıcıların saf kaolen cevherleri için oranları mevcut PKO'larda kuru tartım baz alınarak 1,8-5,4 kg/ton (%0,2-0,6) aralığındadır.

Kaolen grubu kil mineralleri bir süspansiyon halinde dağıtıldıktan sonraki adım, safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Kaolen grubu kil minerallerindeki safsızlıklar genellikle kuvars kumu, mika ve bir dizi ağır mineralden oluşur. Literatürde bu fraksiyon, 44 µm'den daha iri tane boyutu olarak ifade edilmiştir (Murray, 2006).

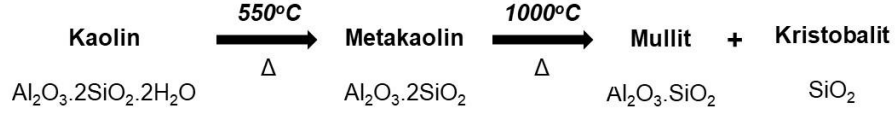
Endüstriyel anlamda kaolen içerisindeki safsızlıklar, süspansiyonun kum havuzları olarak bilinen ortamlardan geçirilerek uzaklaştırılmaktadır. Bu durumda ağır ve iri boyutta olan kuvars ve demirli mineraller içeren safsızlıklar havuzun dibine çökerek ayrılmakta, ince boyutlu kil mineralleri de havuzdan taşarak alınmaktadır. Mika mineralleri pul şeklinde olduğundan dolayı bunların bir kısmı demirli mineraller ve kuvars kadar hızlı çökmekte, dolayısıyla kil fraksiyonu ile birlikte gelmektedir. Bu nedenle kil fraksiyonu titreşimli eleğe gönderilerek mika mineralleri bu aşamada şekil farkı nedeniyle elek üzerinde yakalanmaktadır. Yaş işlemdeki bir sonraki adım kaoleni kaba ve ince boyut gruplarına ayırmaktır. Bu sürekli hazne (bowl) tipi santrifüjler, hidroseparatorler ve/veya hidrosiklonlar vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Boyuta göre ayırma işlemi uygulanan kaolen ince fraksiyon ve kaba fraksiyon olarak tanklarda sınıflandırılmaktadır.

Kaba fraksiyon filtre edilerek ve kurutularak dolgu killeri elde edilmekte, ince kısım ise demir ve titanyum minerallerini ayıran yüksek alan şiddetli bir manyetik ayırıcıdan geçirilmektedir. İnce fraksiyon içeren pül, flokülasyon ve liç aşamasına gitmeden önce yukarıdaki işlemlerden birine tabi tutulmakta veya üretilecek sınıfın parlaklığına bağlı olarak doğrudan flokülasyon ve liç işlemine gitmektedir. Liç ve flokülasyon yöntemi, kaolenin kalitesine olumsuz etkileyen demir bileşiklerinin bir kısmının çözündürüldüğü ve floküle edildiği 2,5-3 arasındaki bir pH'da yapılan bir işlemdir. Daha iyi bir flokülasyon işlemi için potasyum alüminyum sülfat ve sülfürik asit kombinasyonu kullanılır. Esasen aynı zamanda, güçlü bir indirgeme ajanı olan sodyum

hidrosülfid, ferrik demiri ferröz demire indirgemek için pülpe eklenir ve daha sonra sülfat radikali ile birleşerek çözünür bir demir sülfat, FeSO_4 oluşturur. Demir sülfat, işlemin bir sonraki adımı olan filtrasyon adımıyla uzaklaştırılır. Kalite kontrol, en iyi parlaklık sonucunu vermek için gereken asit, potasyum alüminyum sülfat ve sodyum hidrosülfid miktarını belirler.

Titanyum minerallerini (anatas gibi) uzaklaştırmak için kullanılan diğer işlemler ise flotasyon ve seçimli flokülasyondur. Flotasyon yönteminde anatas minerali, pülp içine püskürtülen hava kabarcıklarına yapışmasına neden olan bir reaktif ile seçimli olarak kaplanır. Anatas minerali hava kabarcığına tutunarak flotasyon hücresi yüzeyindeki köpük zonuna doğru yükselir ve sıyrılarak alınır. Denver tipi şartlandırıcılar ve flotasyon hücreleri en yaygın kullanılan ekipmandır. Son zamanlarda, ince tanelerin ayrılmasını geliştiren ve aynı zamanda ürün geri kazanımını artıran dikey kolon tipi yüzdürme hücreleri de kullanılmaktadır. Bu yöntemle %2,5 TiO_2 içerikli Georgia kaolenlerinin TiO_2 içeriği %0,3'e kadar düşürülmektedir (Greene ve Duke, 1962). Diğer yandan seçimli flokülasyon, TiO_2 yüzdesini azaltmak için kullanılabilecek başka bir işlemdir. Yüzdürmenin tersi olan bu işlemde anatas seçimli olarak floküle edilir, böylece kaolen grubu kil mineralleri dağılmış bir durumda asılı kalırken anatas çöker. Floküle edilmiş anatas, atık su barajlarına atılır (Shi, 1996; Pruett, 2000). Flokülasyon ve liç işleminden sonra flok haldeki pülp içerisindeki çözünür demir sülfatı uzaklaştırmak amacıyla filtrelere pompalanır. Daha fazla demir sülfatı uzaklaştırmak için filtre keki su püskürtülerek yıkanır. Flokülasyon ve liç işleminden sonra pülpte katı oranı yaklaşık %25'tir. Kaolenin susuzlaştırılması için büyük döner vakumlu filtreler veya plaka/çerçeve tipi filtreler kullanılarak pülpte katı oranı %60-65'e çıkarılır. Filtrelemeden sonra, filtre keki yeniden disperse edilir ve kurutulmak üzere bir püskürtmeli kurutucuya pompalanır. Diğer yandan filtre keki, ekstrüzyon yöntemiyle de kurutulabilir.

Ayrıca kaolen grubu kil mineralleri cevher zenginleştirme yöntemleriyle saflaştırıldıktan sonra katma değerli ürünler üretmek için kalsinasyon yöntemiyle de işlenmektedir. Bu yöntemde saf haldeki kaolen 550°C 'nin üzerinde kalsine edilerek yapı harçları, çimento gibi alanlarda kullanılan metakaolen üretilmekte 1000°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenerek ise yüksek sıcaklık fırın ekipmanları, yapı seramikleri, elektronik malzemeler, ileri teknoloji malzemeleri gibi alanlarda kullanılan yüksek sertlik, mukavemet, ısı kararlılık ve düşük termal iletkenlik, genleşme katsayısı özelliklerine sahip mullit üretilmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Kaolenin ısıtılma işlemi sonucu elde edilen kalsinasyon ürünleri.

Ürünün işlevselliğini iyileştirmek ve kaolen grubu kil minerallerinin yüzey özelliklerini değiştirmek için özel işlemler kullanılır. Kaolinitin hidrofilik yüzeyi, kimyasallar kullanılarak hidrofobik veya organofilik yapılabilir. Yüzeyi modifiye edilmiş kaolen grubu kil mineralleri pigment, polimer, kompozit, ilaç sanayinde fonksiyonel malzemeler olarak kullanılmaktadır (Iannicelli, 1991; Cavallaro ve diğ., 2015; Lvov ve diğ., 2016; Zeng ve diğ., 2017).

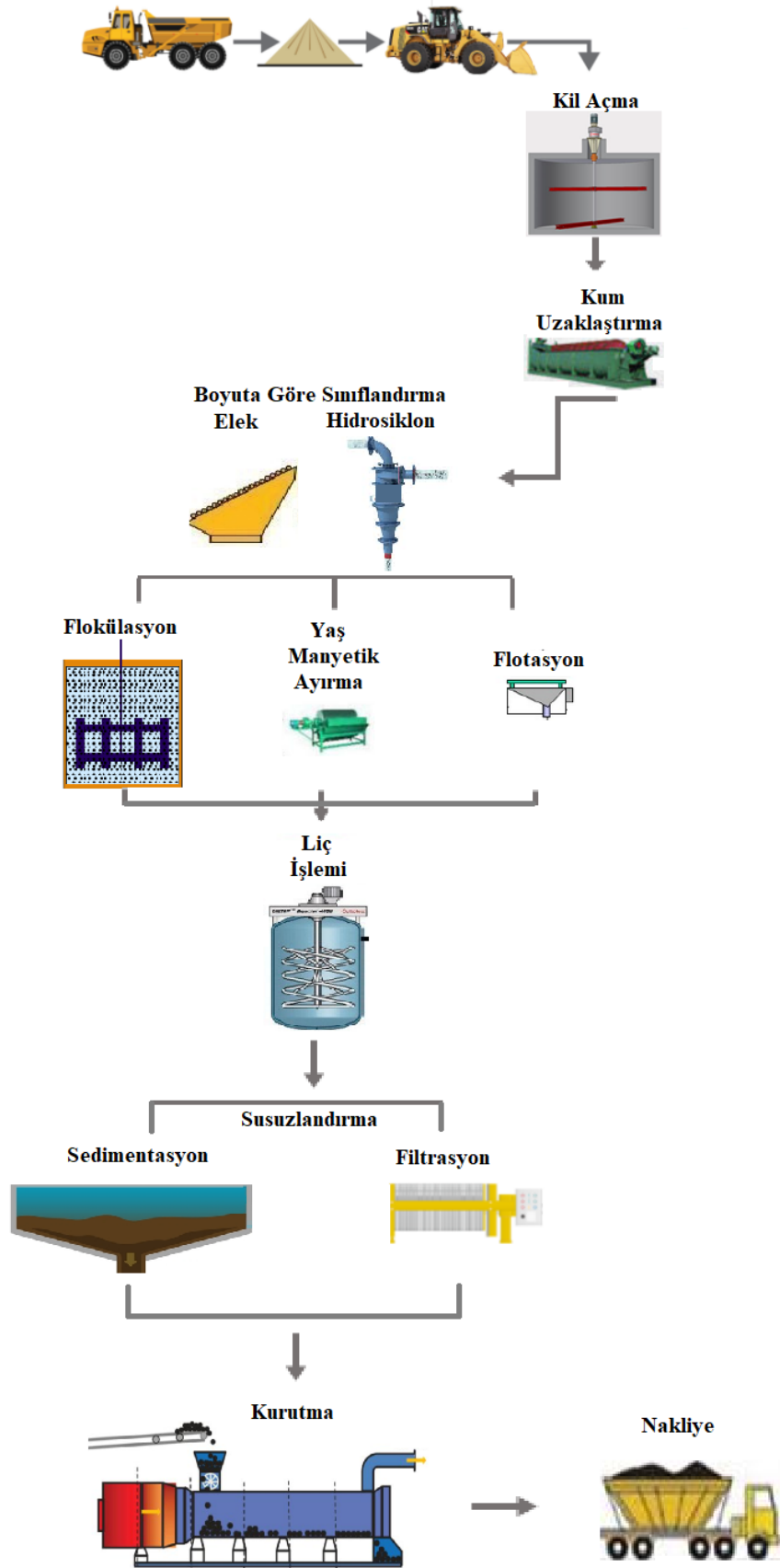
Ocaktan çıkarılan halloysit cevheri tesise getirildikten sonra büyük havuzlarda karıştırılıp açıldıktan sonra, iri taneli minerallerin ayrılması amacıyla hidrosiklonlarla sulu ortamda boyut ayrımı yapılmaktadır. Halloysit ve kaolinit yataklarında önemli safsızlık kaynakları götit ve muskovittir. Ayrıca yapılarında kuvars, feldspat, gibsit, simektit grubu kil mineralleri ve anatas bulundurulabilirler. Yapıdaki çok ince boyutlu safsızlıklar EDX analizleriyle kimyasal olarak tanımlanmakta mineral türleri belirlenememektedir. Mikron altı ince tane şeklinde bulunan demiroksit/hidroksit mineralleri, kil mineralleri arasında kalmış veya halloysit tüpleri-kaolinit plakaları üzerinde yapışık olarak bağlı olabilmektedirler.

Çoğu endüstriyel uygulamada, standart özelliklere sahip bir ürün üretiminde kullanmak için saf kil elde etmek gereklidir. Örneğin, kâğıt ve boya endüstrilerinde kullanılan kaolen yüksek parlaklıkta ve renk açısından düşük sarılıkta olmalıdır. Diğer yandan bazı düşük kaliteli kil mineralleri ocaktan çıkarıldığı gibi refrakter ve karo üretiminde kullanılabilir (Abdel-Khalek ve diğ., 2017). Endüstride kullanımı amacıyla kil kalitesini artırmak için, rengi bozan safsızlıklar uygun tekniklerle numuneden uzaklaştırılmalıdır. Bununla birlikte, boyut olarak kil minerallerinden daha ince olan safsızlıkların ayırma işlemlerinde zorluklar ortaya çıkmaktadır. Bu boyutta ayırma işlemi genellikle manyetik ayırma, flotasyon, seçimli flokülasyon, hidrosiklon ve liç yöntemleriyle yapılmaktadır (Asmatulu, 2002). Kâğıt üretiminde kullanılan çoğu kaolen grubu kil mineralleri, kâğıt lifleri arasında dolgu maddesi olarak ve beyaz-parlak bir kaplama malzemesi olarak çok yönlü işleve sahiptir. Ancak ham kaolin, yapısında bulunan demirli mika, turmalin, pirit, anatas ve rutil içeren safsızlıklar nedeniyle beyaz renkten uzaklaşmaktadır. Bu safsızlıkları gidererek kâğıt veya porselen üretimine yönelik yüksek beyazlıkta malzeme üretmek için yüksek alan şiddetli gradyan tipi manyetik ayırıcılar tercih

edilmektedir. Yüksek alan şiddetli gradyan tipi manyetik ayırıcılar, dünyadaki beyaz porselen ve kağıt üretiminin %75'inde kullanılmaktadır (Yavuz ve diğ., 2009). Kaolen safsızlaştırma sürecinde süper iletken mıknatısların daha etkili kullanılması için araştırma ve geliştirme faaliyetleri, 1980'lerin sonundan itibaren Birleşik Krallık'ta yapılmaya başlanmıştır (Ohara ve diğ., 2001). Bu süreçte, 2 ila 6 T arasında değişen alan gücüne sahip güçlü mıknatıslar kullanılmıştır. 2 ila 6 T manyetik şiddet, elektrik gücünde önemli tasarruf sağlayan sıvı helyum soğutmalı süper iletken bobinler kullanılarak elde edilmiştir. Kaolen çamuru, enerji verildiğinde manyetik alana sahip olan ince paslanmaz çelikten üretilmiş matris içerisinden geçirilmekte ve manyetik özelliğe sahip mineraller matris üzerinde kalmaktadır. Manyetik alan periyodik olarak kapatılmakta ve manyetik mineraller suyla yıkanarak matris kesikli olarak temizlenmektedir. Saklar ve diğ. (2012b), Çanakkale-Balıkesir bölgelerindeki halloysit cevherlerinin yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda hidrolik sürüklenme kuvvetinin ince taneli taneler üzerinde daha etkili olması ve daha yüksek manyetik alan şiddetine ihtiyaç duyulması sebepleriyle manyetik ayırma işleminin verimli olmadığını söylemişlerdir.

Genelde, kaolen gibi çoğu kil minerali yüksek sıcaklıklarda sinterlenen ürünlerin beyazlığını büyük ölçüde azaltan zararlı safsızlıklar olan demir mineralleri ihtiva etmektedir (Sumner, 1963; Park ve diğ., 1974). Ferro (+2 değerlikli) demir mineralleri seramik endüstrisinde önemli renk problemleri yaratabilmektedir. Çünkü sinterleme aşamasında ferrik (+3 değerlikli) demire dönüşerek, ürünlere turuncu bir renk vermektedir (Marabini ve diğ., 1993). Endüstriyel minerallerin demir içeriği fiziksel, fiziko-kimyasal ve kimyasal işlemler ile azaltılabilir. Bu işlemlerden, endüstriyel minerallerdeki ince boyutlu demir oksitleri gidermek için kimyasal yöntemin daha verimli olduğu düşünülmektedir (Shin ve diğ., 1990; Cornell ve Schwertmann, 1996; Blesa, 2018).

Demir oksitlerin çözünme prosesi, metal yüzeylerden demir oksit temizlenmesi ve demirli minerallerin cevherlerden uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Demir oksitlerin çözünmesiyle ilgili endüstriyel süreçlere demir cevherlerinin asit liçi, korozyon ürünlerinin endüstriyel ekipmanlardan uzaklaştırılması ve ferrik demirin (hematit, götit vb.) oksitlerinin, hidroksitlerinin ve hidratlı oksitlerinin endüstriyel minerallerden uzaklaştırılması örnek verilebilir. Şekil 2.11'de tipik bir yaş kaolen gurubu kil mineralleri zenginleştirme akım şeması görülmektedir.

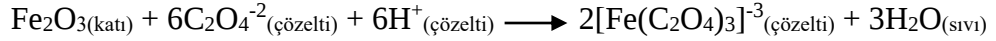


Şekil 2.11: Tipik bir yaş kaolen grubu kil minerali zenginleştirme akım şeması.

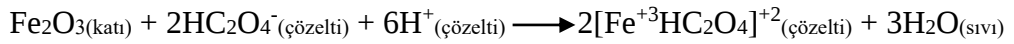
Liç yöntemiyle kil saflaştırma işleminde sülfürik asit, hidroklorik asit gibi inorganik asitler ve oksalik asit, sitrik asit gibi organik asitler kullanılmaktadır. Fakat oluşturduğu çevre kirliliği ve ürünlerdeki SO_4^{2-} ve Cl^- kirlenmesi nedeniyle inorganik asitler sakıncalıdır. Ayrıca organik asitlerin farklı türdeki demir oksitleri çözme kabiliyeti ve endüstriyel anlamda daha ucuza bir yan ürün olarak elde edilebilmesinden dolayı birçok araştırmaya konu olmuştur (Baumgartner, 1983; Segal ve Sellers, 1984; Blesa ve Maroto, 1986; Blesa ve diğ., 1987; Cornell ve Schindler, 1987; Borghi ve diğ., 1989; Ambikadevi ve Lalithambika, 2000). Oksalik asitin kullanıldığı liç proseslerinde, çözünen demir çözültiden demir oksalat halinde çöktürüldükten sonra kalsine edilerek saf Fe_2O_3 elde edilebilmektedir. Kil minerallerinin ihtiva ettiği hematit ve götit minerallerinin çözünmesinin olası mekanizmaları, karakteristik bir indüksiyon süresi ile indirgeyici olmayan ve indirgeyici çözünme olmak üzere iki farklı kimyasal şekilde gerçekleşmektedir.

Hematit-Oksalik Asit Sistemi

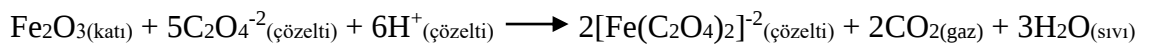
Hematit-oksalik asit sisteminde zayıf asit çözültisi varlığında indirgeyici olmayan yöntemde, çözültide demir (III) oksalat kompleksleri bulunur ve aşağıdaki temsili reaksiyon ile gösterilmektedir:



İndirgeyici olmayan yöntemde, güçlü asidik çözültelerde HC_2O_4^- iyonları baskındır ve reaksiyon aşağıdaki gibidir:

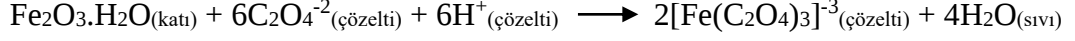


İndirgeyici liç yönteminde, çözültideki demir (n) oksalat komplekslerinin oluşumu hematit yüzeyinde gerçekleşen bir redoks reaksiyonunun bir sonucudur ve aşağıdaki temsili reaksiyonla tanımlanmaktadır:

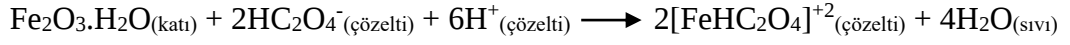


Götit-Oksalik Asit Sistemi

Hematit durumunda olduğu gibi, götit mineralinin liçi indirgeyici ve indirgeyici olmayan iki farklı kimyasal yöntem ile tanımlanabilir. Zayıf asidik çözeltilerde, aşağıdaki reaksiyon bu kimyasal yolu tanımlar:



Güçlü asidik çözeltilerde, aşağıdaki reaksiyon temsili olarak kabul edilmelidir:



Oksalik asit ile götit çözünmesinin indirgeyici yolu aşağıdaki reaksiyonla tanımlanabilir:



Organik asitlerle demir çözme işleminde indirgeyici veya indirgeyici olmayan sistemler çalışmaktadır fakat hangi sistemin daha baskın olarak gerçekleşeceğini kinetik parametreler belirlemektedir.

Demir oksitlerin çözünme davranışını etkileyen önemli parametreler olarak yüzey alanı ve kristal morfolojisi gösterilebilir. Yüzey alanı, liç işleminde katı/sıvı arayüzeydeki süreçleri içeren heterojen bir reaksiyonun fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Bununla birlikte, yüzey alanının yanında, farklı kristal yapıları sahip aynı oksitler oldukça farklı çözünme davranışları gösterebilmektedirler. Halloysit cevherinin daha da saflaştırılması amacıyla organik ve inorganik asitler kullanılarak liç yöntemiyle demir içeriği çok düşük seviyelere indirilmektedir. Halloysitten liç yöntemiyle safsızlıkların uzaklaştırılmasında çözücü türü ve sıcaklık çok önemlidir. Düşük sıcaklık (25°C) değerlerinde ayırım olmamakta fakat yüksek sıcaklıklarda (80°C) liç işlemi verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Oksalik asitin kilitlerin yapısında bulunan demirli safsızlıkların uzaklaştırılmasında iyi bir çözücü olduğu bilinmektedir (Ambikadevi ve Lalithambika, 2000; Baba ve diğ., 2015). Yüksek asit derişimlerinde kil yüzeyinden bir miktar alümina çözünebileceğinden dolayı halloysitin yapısı dikkatli bir şekilde incelenmelidir (Belkassa ve diğ., 2013; Saklar ve Yörükoğlu, 2015). Liç işlemi ve yaş manyetik ayırma halloysitin ince boyut grubunda verimli bir şekilde saflaştırılmasında birlikte kullanılabilir (Sakiewicz ve Lutynski, 2016; Sakiewicz ve diğ., 2016).

Ayrıca halloysit cevherindeki ince boyutlu kuvars taneleri flotasyonla uzaklaştırılmaktadır (Bidwell, 1970). Halloysit flotasyonunda yağ asitleri ve katyonik kollektörler kullanılabilir. Sodyum oleatla halloysit flotasyonunda düşük bazik pH (8,2) yüksek bazik pH (12,5)'ya göre daha verimli olmaktadır. Bu durumda ortamın pH'sı ortamdaki alüminyum hidroksitlerin alüminatlara dönüşmesini sağlayarak kollektör ile mineral yüzeylerinin etkileşimini arttırmakta ve böylece yüzebilirlik artmaktadır. Flotasyon çalışmalarında kullanılan kollektörlerden gelen sodyum iyonları yüzeylere sıkıca adsorplanmaktadır. Bu iyonların yüzeylerden giderilmesi için numunelerin iyice yıkanması gerekmektedir (Uvarov ve Vovk, 1971). Sodyum fluosilikat, alüminyum sülfat ve dekstrin halloysit minerali üzerinde bastırıcı etki yaratırken sodyum silikat için böyle bir etki bulunmamaktadır (Yapa, 1993).

Elektrostatik ayırma prosesi için halloysit 10.000 V gerilim altında daha fazla iletken yapıdadır. Ancak elektrostatik ayırma için mineralin serbestleşme boyutunun 0,1 mm üzerinde olması gerekmektedir (Yapa, 1993).

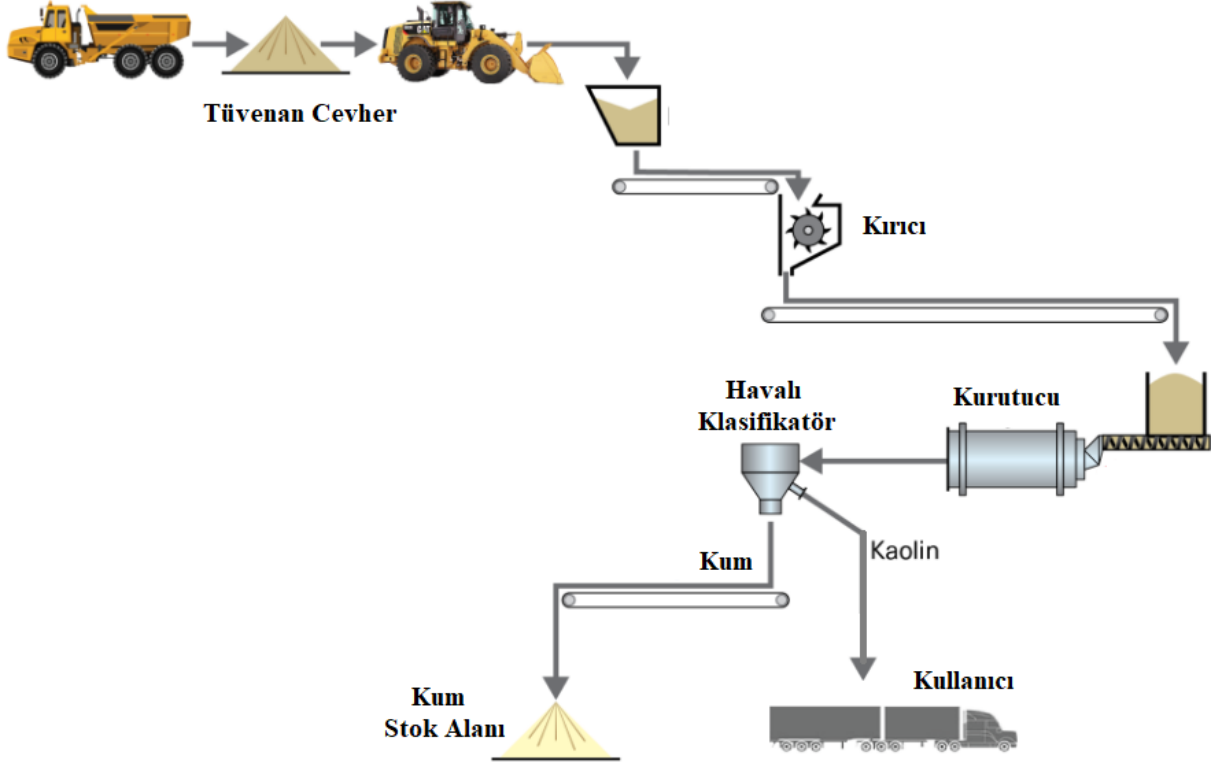
Halloysit nano tüp süspansiyonlarının dağılma özelliklerini iyileştirmek, aglomerasyonu engelleyerek safsızlıkları uzaklaştırmak ve nano tüpleri ayrı boyut gruplarına ayırmak için alkali muamelesi, ultrasonifikasyon ve santrifüjleme yöntemleri kullanılabilir. Organosilan bileşikler ve amin tuzlarıyla yüzey modifikasyonunun halloysit tüplerinin dispersiyonuna olumlu etkileri olmaktadır (Abbasi, 2018).

Zenginleştirme işlemlerinden sonra ilave tane boyut ayırımı gerekliyse yeniden hidrosiklon kullanılmakta ve sonrasında nemi uzaklaştırmak için filterpres veya döner filtreler kullanılmaktadır (Murray, 2006). Bu şekilde halloysit hidrate (10 Å) yapıda kalabilmektedir. Eğer kurutma işleminde püskürtmeli kurutucular kullanılırsa halloysit dehidrate (7 Å) yapıya dönüşebilmektedir. İstenilen yapıya bağlı suyu uzaklaştırma işlemi bu noktada önemli olmaktadır. Literatürde çeşitli sıcaklıkların üzerinde tabakalar arasındaki suyu kaybederek hidrate (10 Å) yapının dehidrate (7 Å) yapıya dönüştüğü bildirilmiştir (Joussein ve diğ., 2006; Saklar ve diğ., 2012a; Başara ve Saklar, 2015).

2.3.2. Kaolen Grubu Kil Minerallerinin Kuru Zenginleştirme Yöntemi

Bazı kaolinler, kuru olarak daha basit ve daha az maliyetli olarak zenginleştirilerek cam elyafı ve çimento alanlarında kullanılmak üzere daha düşük kaliteli ürünler olarak üretilmektedir

(Murray, 1982). Kuru işlemde, kaolen ürününün özellikleri madenden teslim edilen ham kaolen kalitesine bağlıdır. Kuru işlemde işlenebilecek üst kum yüzdesi sınırı genellikle %7'dir. Şekil 2.12 kaolinin kuru işlenmesi için tipik bir akış şemasını göstermektedir.



Şekil 2.12: Tipik bir kaolen grubu kil minerali kuru zenginleştirme akım şeması.

Çıkarılan kaolin, kırıcıya gönderilerek tane boyut küçültme işlemi uygulanır. Boyut küçültme işlemine tabi tutulan kaolen taneleri yumurta boyutunda veya daha küçüktür. Bu boyuttaki kaolen taneleri bir döner kurutucuya beslenerek rutubeti %6'nın altına indirilir. Kurutulmuş kaolin, valsli veya çekiçli değirmenlerde toz haline getirilir. Gerektiğinde toz haline getirilmiş ürünü daha da kurutmak için ısıtılmış hava kullanılmaktadır. Toz haline getirilmiş kaolin, kum büyüklüğündeki tanelerin uzaklaştırılması için havalı klasifikatörde sınıflandırılmaktadır. Ürün daha sonra müşteriye torbalarda veya dökme olarak sevk edilmektedir.

2.3.3. Kaolen Grubu Kil Minerallerinin Kullanım Alanına Göre Özellikleri

Halloysit, çevre koruma örgütü (EPA 4A)'ne göre doğada zararsız ve biyoyumlu olarak bulunan nano malzeme olarak sınıflandırılmıştır. Halloysit geniş yüzey alanı ve matriks içerisinde mükemmel dağılım özelliğine sahip ince tane boyutlu bir cevherdir. Ayrıca katyon

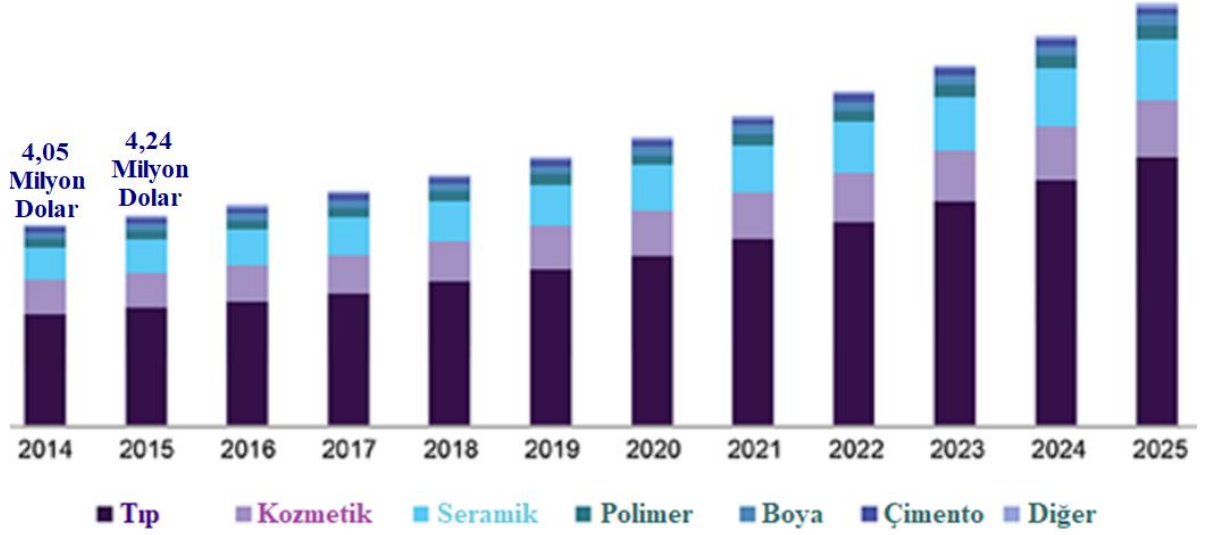
değişim kapasitesi de yüksektir. Halloysit yüzeylerine ilaç etken maddeleri de adsorplanmaktadır. Bu haliyle kullanıldığı yapıda homojenliği sağlayarak tutarlı salınım oranları vermekte ve doz aşımını önlemektedir. Organik taşıyıcılarla kıyaslandığında halloysit bazlı ilaç taşıma sistemleri yüksek ilaç dozajlarında bile uzun ömürlüdürler ve zehirli değildirler. Bu da güçlü bir iyileştirici etki vermektedir. Halloysit yüzeye adsorplama özelliği nedeniyle yüzey aktif malzemelerin maliyetini azaltmaktadır. Bu özelliği sayesinde kremlerde, toz, jel, sprey ve losyon formlarında kullanılabilir. Diğer yandan tekrar tekrar kullanılabilmesi halloysitin diğer önemli bir özelliğidir.

Halloysitin kullanımında belirleyici bazı kriterler bulunmakta ve bu kriterler kullanım alanına göre değişmektedir. Uygun (1999) İngiltere'ye ihraç edilen halloysit için kimyasal olarak minimum %35 Al_2O_3 , maksimum %0,7 Fe_2O_3 , maksimum %1,2 SO_3 ve mineralojik olarak da minimum %92 halloysit, maksimum %5 kuvars, maksimum %3 alünit içeriğine sahip olması gerektiğini belirtmiştir.

Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü'nün 2019 yılında belirlediği ocak başı satış fiyatları kaolen için 27,5 TL/ton iken, halloysit için ise 808,5 TL/ton değerindedir. Buradan aynı kimyasal yapıya sahip mineral için görülen fiyat farkı halloysitin önemini anlatmaktadır. Diğer yandan plastik, polimer ve tıpta kullanılacak saflıkta halloysit cevherinin fiyatı 500-4000 \$/ton arasında değişmektedir (Iminerals, 2021). Böylece zenginleştirilerek saflaştırılan halloysit cevherinin fiyatının önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Halloysit nano tüpler, karbon nano tüplere alternatif bir malzeme olarak düşünüldüğünde biyolojik açıdan zararsız olduğu görülmektedir. Ayrıca halloysit nano tüp fiyatının (4 \$/kg) karbon nano tüplere (500 \$/kg) göre oldukça ekonomik olduğu da bilinmektedir (Bordeepong ve diğ., 2011).

Halloysit geçmişten beri demir ve titanyum içeriğinin düşük olması nedeniyle sinterleme sonrası ürüne kazandırdığı beyazlık ve yarı saydamlık gibi özelliklerden dolayı porselen, mutfak ve banyo seramiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca ince boyutlu olması nedeniyle sıra uygulamasında süspansiyon oluşturunu gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Saflaştırılmış halloysit nano tüpler ise metalik ve diğer katkı malzemeleriyle kaplanarak çeşitli elektriksel, kimyasal ve fiziksel özellikler kazanmaktadır. Halloysit nano tüplerin yüzeylerine aktif bileşenlerin adsorplanması ve bu bileşenlerin kontrollü salınım prensibine dayalı olarak kozmetik, ev ve kişisel bakım malzemeleri, zirai ilaç, tıbbi ürün ve bu gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Dünya çapında halloysit pazarı 2017 yılında 29,1 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. Bu rakamın 2025 yılında 50,21 milyon dolar'a ulaşacağı tahmin edilmektedir. Şekil 2.13'te ABD'de kullanım alanına göre halloysit pazarının dağılımı görülmektedir.



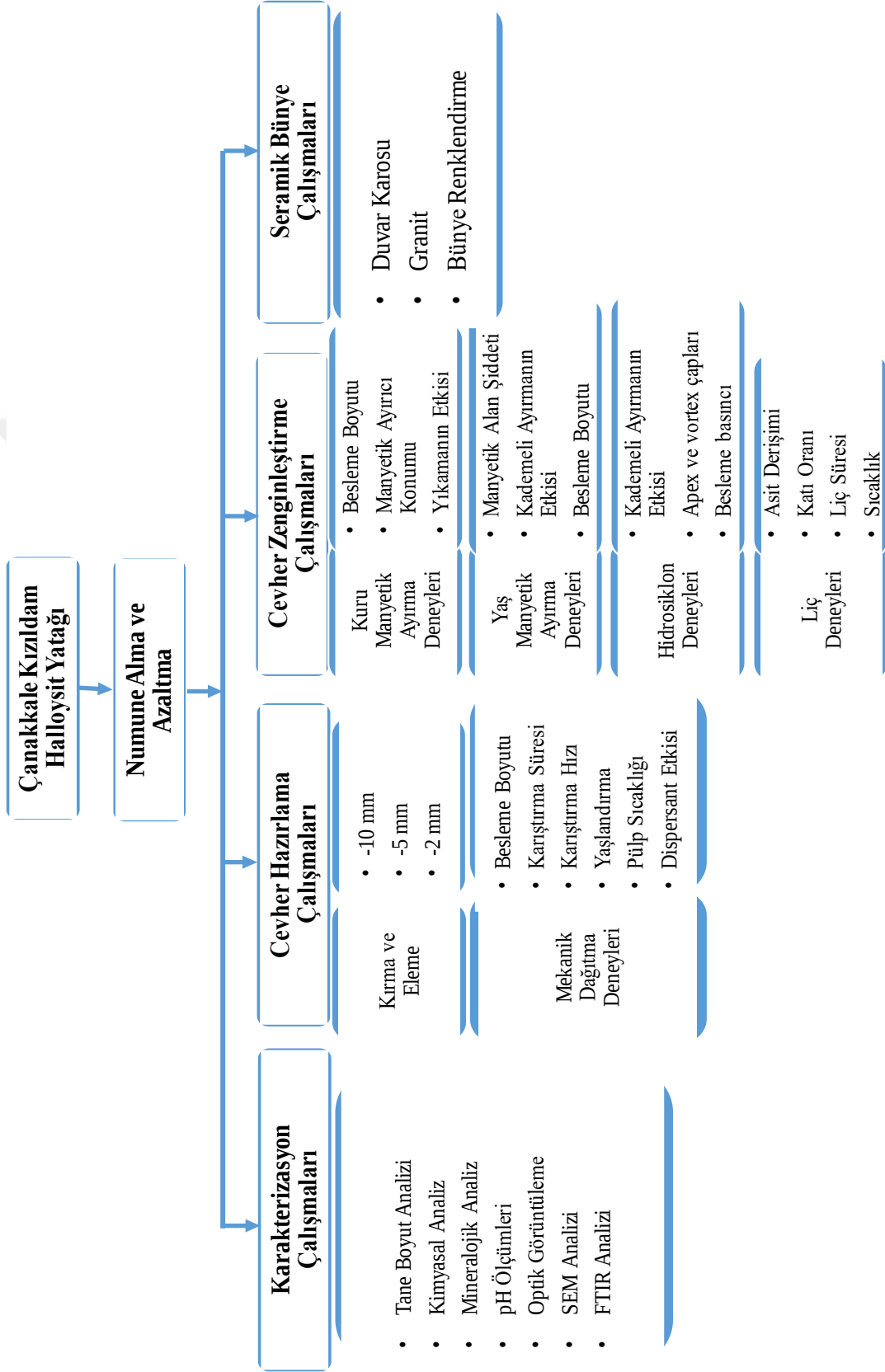
Şekil 2.13: 2014-2025 arası kullanım alanına göre ABD'deki halloysit pazarı (<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/halloysite-market>, Alındığı tarih: 18 Şubat 2021).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez kapsamında halloysit, kaolinit, kuvars mineralleriyle karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve halloysit cevheriyle de karakterizasyon, cevher hazırlama/zenginleştirme ve seramik bünye çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda öncelikle halloysit cevheri içerisinde yaygın olarak bulunan halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri elde edilerek XRD, XRF, FTIR, BET, TEM yöntemleriyle fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizler yapılmıştır. Diğer yandan farklı pH, dispersant ve tuz ortamlarında zeta potansiyel, sedimentasyon ve türbidite ölçümleriyle bu mineraller aralarındaki fiziko-kimyasal farklılıklar belirlenmiştir. Halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleriyle fiziko-kimyasal farklılıkların görüldüğü şartlar tüvenan halloysit cevheriyle yapılan çalışmalarda uygulanmıştır.

Tüvenan halloysit cevheriyle yapılan çalışmalar ise dört ana başlık altında gerçekleştirilmiştir: Birinci adımda maden yatağından alınan cevherin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. İkinci adımda zenginleştirme çalışmalarında kullanılacak malzemenin üretilmesi amacıyla cevher hazırlama işlemleri kapsamında mekanik karıştırma deneyleri yapılarak optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Üçüncü adımda cevherden kuru ortamda manyetik minerallerin ayrılması üzerine farklı besleme boyutlarında ve ayırıcı bıçak açılarında manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Diğer yandan optimum mekanik karıştırma şartlarında hazırlanan pülp ile sulu ortamda yaş manyetik ayırma, hidrosiklon ve liç deneyleri yapılmıştır. Dördüncü adımda ise zenginleştirme kademelerinden alınan ürünlerin seramik karo üretiminde kullanılabilirliğiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaların akım şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Tez çalışmaları akım şeması.

3.1. MALZEME

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan halloysit cevheri, saf halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri, pH ayarlayıcı kimyasallar, dispersantlar ve tuzlar hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1.1. Halloysit Cevheri

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüvenan halloysit cevheri Çanakkale ili Yenice ilçesindeki Kızıldam köyünde bulunan bir maden yatağından alınmıştır. Alınan numune karakterizasyon, cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılmak üzere deneysel çalışmaların yapılacağı laboratuvara götürülmüştür (Şekil 3.2).



a. Ocağın genel görünümü

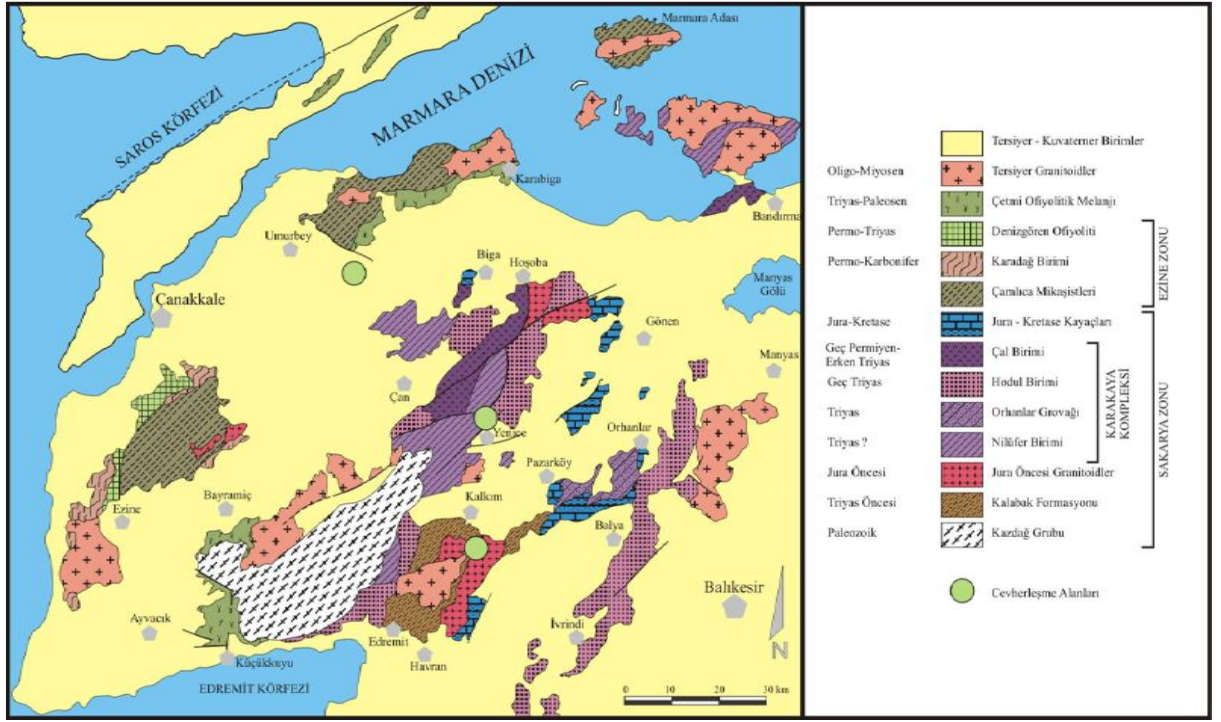
b. Numune alma işlemi

Şekil 3.2: (a) Ocağın genel görünümü, (b) Numune alma işlemi.

- Numunenin Alındığı Yatağın Jeolojisi

Halloysit cevherinin temin edildiği bölge olan Biga Yarımadası jeolojik anlamda Çanakkale/Yenice bölgesindeki Alt Triyas yaşlı Karakaya Karmaşığıyla ilişkili mostra halindeki temel kayalardan oluşmaktadır. Karakaya Karmaşığı temelde Permien yaşlı kireçtaşı kitlelerinden oluşmakta bunların yanında fillit ve şist içermektedir. Temel kayalar üzerinde ise andezitik piroklastik/lavlardan oluşan alt miyosen yaşlı volkanojenik yığın bulunmaktadır. Ayrıca Karakaya Karmaşığı'nı ve andezitik piroklastikleri kesen tersiyer yaşlı granitik girintileri içermektedir. Volkanojenik yığın içinde kireçtaşlarıyla alakalı oluşmuş Kuzey-güney doğrultusunda eni yaklaşık 45-50 m, uzunluğu 125-130 m ve derinliği yaklaşık 12-15 m halloysit zuhuru vardır. Zuhur içerisinde farklı boyutlarda kireçtaşı blokları da haizdir. Bölgede bulunan halloysit minerallerinin yanında kaolinit, smektit, illit, alünit, jakopsit,

pirokroit, hematit, götit ve birnessit gibi mineraller de bulunmaktadır. Halloysitleşmenin meteorik ve/veya magmatik kökenli hidrotermal çözeltilerin faylar boyunca yükselerek andezitik piroklastikleri etkilemesi sonucu gerçekleştiği sanılmaktadır. Bölgedeki halloysit oluşumuna en önemli etkenlerden birisinin ortamın pH'sını düzenleyen kireçtaşlarının olduğu düşünülmektedir (Laçın ve Yenişol, 2006). Şekil 3.3'te çalışmaya konu olan sahanın bulunduğu bölgenin jeolojik haritası görülmektedir.



Şekil 3.3: Çalışma sahasının bulunduğu bölgenin jeolojik haritası (Maral, 2006).

3.1.2. Saf Numuneler

Karakterizasyon, sedimantasyon ve fiziko-kimyasal analiz işlemlerinde kullanılmak üzere saf halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri kullanılmıştır. Halloysit minerali Balıkesir/Gönen'de bulunan özel bir tesisten alınmıştır. Kaolinit minerali Quarzwerke şirketinden temin edilmiş Ukrayna menşeli bir kaolendir. Kuvars minerali ise Pomza firmasının Manisa, Salihli, Kaletepe mevkiindeki ocağından temin edilmiştir.

3.1.3. Kimyasallar

3.1.3.1. Dispersantlar

Halloysit cevherinin mekanik karıştırma deneylerinde dispersiyon amaçlı ve saf halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin dispersant türlerine göre çökme davranışlarının

incelenmesinde Zag Kimya'dan temin edilen, moleköl ağırlığı 184,04 gr/mol ve yoğunluğu 1,526 gr/cm³ olan “sodyumsilikat/camsuyu”, TEKKİM Kimya'dan temin edilen %94 saflıktaki “sodyum tri poli fosfat” (STPP) ve toplam fosfat içeriği %65-70 olan extra saf “sodyum hegza meta fosfat” (SHMP) kullanılmıştır.

3.1.3.2. pH Ayarlayıcılar

Halloysit, kaolinit, kuvars minerallerinin asidik pH ortamında sedimentasyon davranışı, fiziko-kimyasal özelliklerinin incelenmesi ve halloysit cevherinin asidik liçinde çözücü olarak %99,5 saflıktaki TEKKİM marka extra saf oksalik asit dihidrat, bazik pH ortamında sedimentasyon davranışı ve fiziko-kimyasal özelliklerinin incelenmesi amacıyla da moleköl ağırlığı 56,11 gr/mol olan %85 saflıktaki analitik kalite TEKKİM marka potasyum hidroksit kullanılmıştır.

3.1.3.3. Tuzlar

Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin tuz türlerine göre çökme davranışlarının incelenmesinde EMBOY Kimya'dan temin edilen ve molar kütlesi 58,44 gr/mol olan sodyum klorür (NaCl), molar kütlesi 74,5513 gr/mol olan potasyum klorür (KCl), molar kütlesi 110,98 gr/mol olan kalsiyum klorür (CaCl₂) ve molar kütlesi 95,211 gr/mol olan magnezyum klorür (MgCl₂.6H₂O) kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

Tez çalışmasında deneysel çalışmalar kapsamında halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleriyle fizikokimyasal çalışmalar kapsamında zeta potansiyel ölçümleri ve sedimentasyon deneyleri yapılmıştır. Sonrasında halloysit cevheriyle mekanik dağıtma, kuru manyetik ayırma, yaş manyetik ayırma, hidrosiklon, liç ve seramik bünye sinterleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan yöntemler bu bölümde açıklanmaktadır.

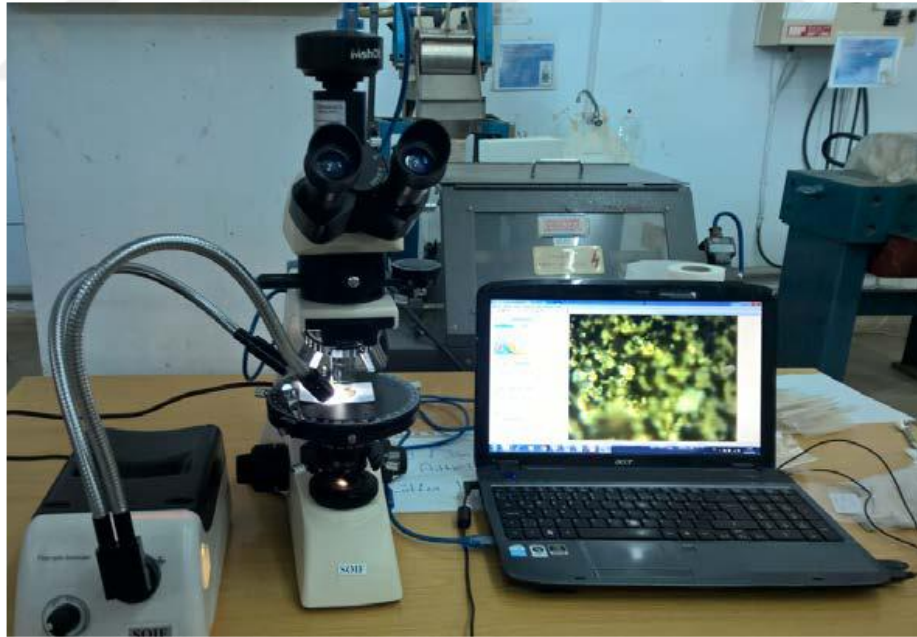
3.2.1. Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları ve zenginleştirme çalışmalarına beslenen/elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri PANALYTICAL Marka AXIOS MAX modeli X-Ray Spektrofotometre (XRF) cihazı ile yapılmıştır.

Zenginleştirme çalışmalarına beslenen ve elde edilen ürünlerin mineralojik analizlerinde PANALYTICAL Marka X'PERT PRO MPD difraktometre kullanılmıştır. Mineralojik

analizler açısıl aralık $3 - 70^\circ$ arasında 2θ , adım boyutu 0,02, sapma slit $\frac{1}{4}$, yansıma önleyici slit $\frac{1}{2}$ olacak şekilde gerçekleştirilmiş, elde edilen grafiklerden kalitatif ve kantitatif mineral analizleri yapılmıştır. Kalitatif analizlerde Hanawalt yöntemi (Jenkins ve Snyder, 1998), kantitatif XRD analizlerinde ise Rietveld metodu kullanılmıştır. XRD cihazında X-ışını kaynağı olarak Cu katot tüp, numuneden gelen yansımaları toplamak için yüksek çözünürlüklü X'celerator dedektör mevcuttur. Kantitatif analizde yüksek çözünürlüklü X'celerator tabanlı dedektörden alınan difraktogramlar üzerinde, kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılarak pik düzeltmeleri (Rietveld refinement) gerçekleştirilmiş ve minerallerin oranları yüzde olacak şekilde hesaplanmıştır (Young, 1995).

XRD analizlerinden tespit edilen mineralleri görüntüleyebilmek ve tane boyutuna göre minerallerin morfolojisini incelemek amacıyla dağıtma deneylerinden elde edilen boyut gruplarının optik mikroskop görüntüleri çekilmiştir. Optik görüntüleme çalışmalarında SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop kullanılmış ve görüntüleme işlemleri mavi ışık kaynağı altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: SOIF BK-POL Trinoküler mikroskop.

Halloysit cevherinin yüzey görüntüleri JEOL marka JSM-7100F modelindeki Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile alınıp, EDX spektrumları ise Oxford Instrument X-Max marka-modelindeki dedektör kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin iletkenlik özelliklerini arttırmak için Quorum kaplama cihazında öncelikle $8 \cdot 10^{-1}$ mbar/Pa vakum uygulanıp, 10 mA

akım şiddeti uygulanarak altın-paladyum (%80-20) kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Görüntülerin çekildiği voltaj değerleri fotoğrafların sağ alt köşesinde bulunmaktadır.

Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin morfolojik incelemelerinde JEOL JEM-1400 Plus marka/model geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Görüntüleme öncesi numune çözelti halinde sulu ortamda karıştırıldıktan sonra 5 dk ultrasonik banyoda bekletilmiş ve 5 mL çözelti çekilerek karbon film destekli bakır grid üzerine damlatılmıştır. Çözücü uçtuktan sonra numuneler 80 kV voltajla çalışılarak görüntülenmiştir.

Deneylerden elde edilen süspansiyonların tane boyut dağılımı analizi için ölçüm aralığı 0,03 ile 555 μm aralığında, lazer saçınımıyla ölçüm yapan Malvern Marka Mastersizer Micro Plus cihazı kullanılmıştır.

FTIR grafikleri BRUKER Marka ALPHA ATR model FTIR spektrometre ile ölçülmüştür.

Halloysit cevheri sulu ortamda pülp olarak hazırlandıktan sonra farklı dispersant türleri ve oranlarında viskozite ölçümleri 0,1-100.000 cps aralığında ölçüm yapabilen NDJ-1 analog viskozimetreyle yapılmıştır.

BET cihazıyla katı veya toz örneklerde Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yöntemiyle 77°K'deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazı ile fiziksel adsorpsiyonu tekniğine bağlı 0,01-0,9 P/P_0 aralığında izotermeler elde edilerek yüzey alanı ve gözeneklilik analizi gerçekleştirilmektedir. Numunelerin BET analizinde Quantachrome Quadrasorb SI cihazı kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda ortam pH'sını ölçmek ve ayarlamak için Isolab Laborgerate GmbH marka pH metre ve deneylerdeki miktar ölçümlerinde 0,001 gr hassasiyete sahip Radwag marka hassas terazi kullanılmıştır.

3.2.2. Saf Numunelerle Yapılan Zeta Potansiyel Ölçümleri ve Sedimentasyon Deneyleri

Zeta potansiyel ölçümlerinde halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin pH'ya, dispersant tipine, tuz tipine ve onların miktarlarına göre zeta potansiyel profilleri çıkarılmıştır. Elektroforetik yöntemle yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde elektrik akımına maruz kalan tanelerin buna göre hareket ettikleri hız ölçülmektedir. Zeta potansiyel ölçümlerinde Brookhaven Zetaplus zetametre kullanılmıştır (Şekil 3.5).

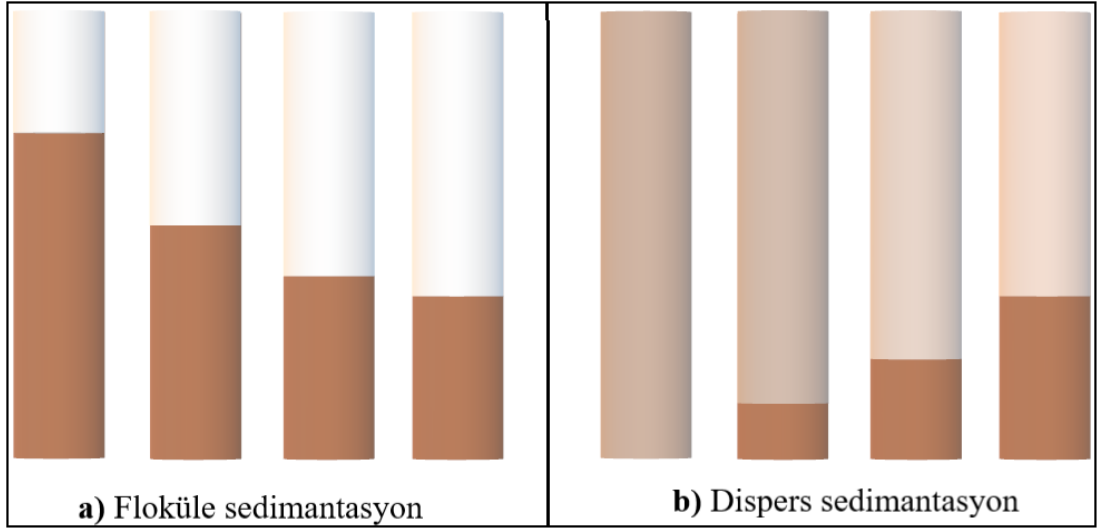


Şekil 3.5: Brookhaven Zetaplus zetametre.

Zeta potansiyel ölçümleri halloysit ve kaolinit mineralleri için %0,1, kuvars minerali için de %1 katı oranlarında gerçekleştirilmiştir. pH'ya bağlı zeta potansiyel ölçümlerinde 1 gr -38 μm tane boyutundaki halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri %5 katı oranlarında olacak şekilde 100 ml saf su ile manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 dev/dk hızda 10 dk süre ile karıştırılmıştır. Asidik ortam için 0,1 M oksalik asit dihidrat, bazik ortam için de 0,1 M KOH kullanılarak süspansiyonların pH ayarlamaları yapılmıştır. Dispersant konsantrasyonlarının ayarlamaları ise %5 katı oranında ayrı ayrı hazırlanan halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin katıya göre 2,5, 5, 7,5 ve 10 kg/ton oranlarında ayrı ayrı olacak şekilde cam suyu, STPP ve SHMP eklendikten sonra 10 dk karıştırılmıştır. Tuz konsantrasyonları ise 1.10^{-2} , 1.10^{-3} ve 1.10^{-4} M olarak hazırlandıktan sonra halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri ayrı ayrı olacak şekilde 500 dev/dk hızda 5 dk süre ile karıştırılarak süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bütün süspansiyonlarda iri tanelerin çökmesi ve stabil bir süspansiyon elde edilebilmesi için nihai karıştırma sonrası 5 dk beklenmiştir. Dengeye ulaşan süspansiyonların yüzeylerinden yaklaşık 3 mL'lik alikotlar çekilerek 4 mL'lik ölçüm hücresi içerisinde zeta potansiyel ölçüm cihazına aktarılmış ve zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her bir pH değeri için 20 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş olup ölçümlerin standart sapma değeri ± 2 mV altında tutulmuştur.

Sedimentasyon deneylerinde ince boyutlu farklı morfolojiye sahip olan halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin PKO, ortam pH'sı, tuz tipi ve dispersant tipi gibi parametrelerin onların sulu ortamlarında çökme davranışları üzerine olan etkileri incelenerek birbirinden ayrılma

mekanizmaları anlaşılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle %35 PKO'da saf suyla hazırlanan mineraller mekanik karıştırıcıyla 1000 dev/dk bıçak hızında 8 saat süresince dağıtıldıktan sonra -38 µm boyutuna elenmiştir. Farklı pH, dispersant ve tuz varlığındaki sedimentasyon deneyleri %5 katı oranında gerçekleştirilmiştir ve -38 µm tane boyutundaki haloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri kullanılmıştır. pH'ya bağlı sedimentasyon çalışmalarında asidik ortam için oksalik asit dihidrat, bazik ortam için de KOH kullanılarak süspansiyonların pH ayarlamaları yapılmıştır. Sedimentasyon amaçlı dispersant konsantrasyonlarının ayarlamaları ise katıya göre 2,5, 5, 7,5 ve 10 kg/ton oranlarında ayrı ayrı olacak şekilde cam suyu, STPP ve SHMP kullanarak gerçekleştirilmiştir. Tuz konsantrasyonları ise NaCl, KCl, CaCl₂ ve MgCl₂.6H₂O tuzları için 1.10⁻², 1.10⁻³ ve 1.10⁻⁴ M olarak hazırlanarak süspansiyonlar oluşturulmuştur. Sedimentasyon deneylerinde beherlere 5 gr katı ve 100 ml sıvı kullanılarak süspansiyonlar hazırlanmış ve manyetik karıştırıcıda 400 dev/dk hızında 2 saat süresince kondisyonlandıktan sonra 100 ml'lik cam mezürlere alınmıştır. Cam mezürlere alınan süspansiyonlar 10 defa ters düz edildikten sonra sedimentasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonların yatak tabakası kalınlıkları, deneyler sırasında izlenen iki tip çökme davranışı ile belirlenmiştir: floküle ve dispers sedimentasyon. İlk tip floküle sedimentasyon için, topaklanmış çökelti ve süpernatant sıvı arasında keskin bir arayüzey gözlenmiştir. Başlangıçta, taneler arasında ağ yapı oluşturarak hızla topaklanmışlardır. Bunun nedeni, çökme sırasında suyun kolayca taneler arasından dışarı atılabilmesidir. Yatak tabakası kalınlığı, katı-sıvı arayüzünün zamanla çöküş davranışı gözlemlenerek kaydedilmiştir (Şekil 3.6a). İkinci tip dispers çökmede, tanelerin bir araya gelmesi sonucu mezürün dibine yerleşerek yatak tabakasını oluşturmakta ve yatak tabakası üzerinde ise tanelerin dağınık bir şekilde bulunduğu bulanık bir tabaka meydana gelmektedir. Bu tip çökmede, bir araya gelen taneler flokülasyon çökmesinden daha hızlı yerleşirken, dağınık tanelerin serbest çökme yapmak için yeterli zamanı vardır. Bu tür sedimentasyon davranışında, çöken ve dispers taneler arasındaki arayüzün yukarı doğru hareketi, testler sırasında yatak tabakası kalınlığı olarak kaydedilmiştir (Şekil 3.6b). Sedimentasyon deneylerinde yoğunlaşan yatak tabakası ile çökme tabakası arasındaki arayüzeydeki değişim ölçülmüştür. Ayrıca çökme tabakasındaki belirgin farklılığın görüldüğü 2 saat sedimentasyon süresi sonrası yüzeyden (18,5 cm) aşağıya doğru 5,55 cm derinlikte (30 ml) süspansiyon çekilerek türbidite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

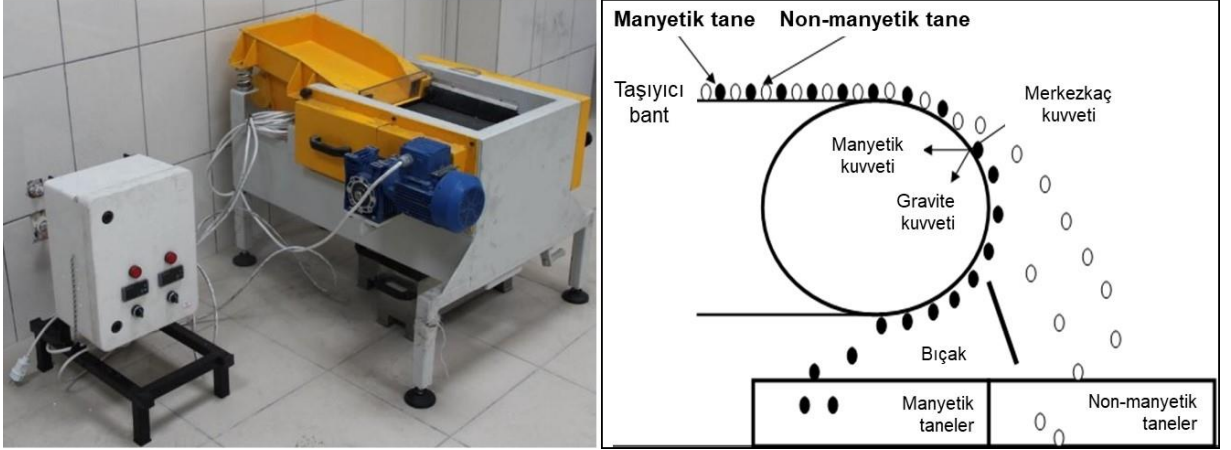


Şekil 3.6: Saf numunelerin a) floküle ve b) dispers sedimantasyon durumlarının gösterimi.

Sedimantasyon çalışmalarında hazırlanan süspansiyonların bulanıklık ölçümlerinde maksimum 9999 NTU değerine kadar ölçüm yapabilen HACH 2100AN IS türbidimetre kullanılmıştır. Türbidite analizleri 5 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler alınmıştır. 9999 NTU üzerinde çıkan bulanıklık değerlerinde süspansiyonlar 1/10 oranında seyreltilerek ölçümler tekrarlanmış ve çıkan değerler 10 ile çarpılarak hesap edilmiştir.

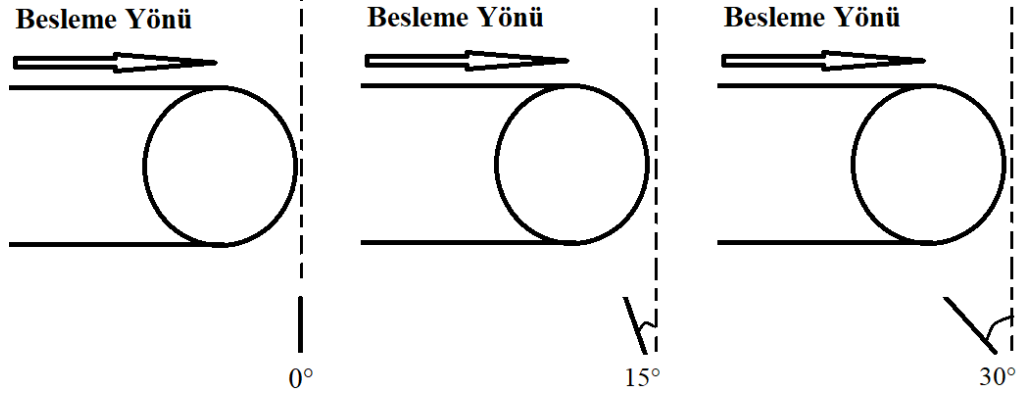
3.2.3. Halloysit Cevheriyle Yapılan Kuru Manyetik Ayırma Deneyleri

Kuru manyetik ayırma deneyleri için manyetik alan şiddeti sabit 13000 Gauss'luk rulolu ve bantlı REMS tipi yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı kullanılmıştır. Manyetik ayırıcıya beslenen cevher öncelikle titreşimli bir besleyiciye beslenmektedir. Bu şekilde cevher tanelerinin bant üzerine düzgün şekilde yayılması sağlanmış olur. Cevher manyetik tamburun üzerinden geçerken ayırmaya etki eden kuvvetlerin etkisi altında hareket etmeye başlar ve manyetik ürün tambura yapışarak hareket ederken manyetik olmayan ürün parabolik bir hareket yaparak manyetik alandan çıkar. Aynı zamanda manyetik ayırıcının bıçağı ayarlanarak ayırma daha etkin bir hale getirilir. Manyetik ayırıcı hammadde tane boyutu olarak 13 mm'den 0,075 mm'ye kadar etkin bir ayırma için kullanılabilir. Ayırıcının hammadde besleme hızı, bant hızı ve bıçak açısı gibi parametreleri değiştirilebilmektedir. Deneylerde kullanılan manyetik ayırıcı ve cihazın çalışma prensibi Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7: Yüksek alan şiddetli bantlı kuru manyetik ayırıcı ve cihazın çalışma prensibi.

Kuru manyetik ayırma deneylerinde besleme tane boyutu ve bıçak açısı parametrelerinin halloysit cevherinden manyetik minerallerin uzaklaştırılmasına olan etkileri araştırılmıştır. Kuru manyetik ayırma deneylerinde tane boyut farkının manyetik ayırmaya etkisinin görülmesi amacıyla -10 mm boyutlu cevher çeneli kırıcıdan geçirilerek tamamı -2 mm boyutuna indirilmiş, sonrasında ise kuru eleme yöntemiyle -2+1, -1+0,5, -0,5+0,212 ve -0,212 mm boyutlarına getirilmiştir. Kuru manyetik ayırma yöntemi taneler arasında oluşan salkımlaşma nedeniyle ince boyutlarda verimli bir şekilde uygulanamamaktadır. Dolayısıyla kuru manyetik ayırma deneylerinde besleme boyut grupları olarak -2+1, -1+0,5 ve -0,5+0,212 mm fraksiyonları kullanılmıştır. Kuru manyetik ayırma deneyleri bant hızı sabit 300 dev/dk ve besleme miktarı 800 gr olacak şekilde çalışılmıştır. Bu bant hızında -2+1, -1+0,5 ve -0,5+0,212 mm boyut fraksiyonları için besleme hızları sırasıyla 53,3; 44,4 ve 33,3 gr/sn olarak ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda bıçak açıları ise 0, 15, 30° olarak uygulanmıştır. Şekil 3.8’de besleme yönüne göre bıçak açılarının konumları temsili olarak gösterilmektedir. Besleme sonrasında tambura yapışan malzemeler manyetik ürün olarak, tamburun manyetik etkisinde kalmayan taneler ise nonmanyetik ürün olarak alınmıştır.



Şekil 3.8: Kuru manyetik ayırma deneylerinde besleme yönüne göre bıçak açılarının temsili gösterimi.

Kuru manyetik ayırma deneylerinden alınan ürünlere kimyasal analiz yapıldıktan sonra demir uzaklaştırma verimleri hesaplanmıştır. Kuru manyetik ayırma deneylerindeki demir uzaklaştırma verimleri beslenen malzemeye göre nonmanyetik ürünlerdeki Fe_2O_3 içeriğinin azalması baz alınarak Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\%K.D.U.V. = 100 - \left(\frac{KN * KN_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{KB_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right) \quad (3.1)$$

$K.D.U.V.$: $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ uzaklaştırma verimi,

KN : Nonmanyetik ürün miktarı (%)

$KN_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$: Kuru manyetik ayırma sonrası nonmanyetik ürünlerdeki $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ içeriği

$KB_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$: Beslenenin $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ içeriği

3.2.4. Mekanik Dağıtma Deneyleri

Laboratuvar ortamında plastik kil minerallerinin plastik olmayan sert minerallerden ayrılmasını sağlamak için Şekil 3.9a'da görülen bıçak yüksekliği ve devir hızı ayarlanabilen IKA marka RW20 model mekanik dağıtıcı kullanılmış ve eleme işlemiyle suda dağılan ve dağılmayan malzemenin birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Laboratuvar ölçekli mekanik karıştırma deneylerinden elde edilen optimum veriler baz alınarak, cevherin yapısında bulunan aglomere haldeki plastik kil minerallerinin dağıtıldıktan sonra hidrosiklon, yağ manyetik ayırma ve liç deneylerine uygun besleme malzemesi üretmek amacıyla İstanbul Teknik Üniversitesi'nde (İTÜ) bulunan bıçaklı pilot ölçekli karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.9b)



Şekil 3.9: a) Laboratuvar ölçekli bıçaklı mekanik karıştırıcı, b) Pilot ölçekli bıçaklı karıştırıcı.

Özellikle sert ve plastik olmayan cevherlerin boyut küçültülmesinde en çok tercih edilen yöntem öğütmedir. Fakat kil mineralleri plastik malzemeler olduklarından ve doğal halde ince boyutta bulunduklarından dolayı sulu ortamda mekanik karıştırıcılarda açılarak kazanılmaktadır (Murray, 2007). Böylece zaten ince boyutlu olan kil mineralleri öğütülmeye çalışılmayıp boşuna enerji tüketiminin önüne geçilmekte diğer yandan öğünmeyle ince boyuta geçebilecek plastik olmayan sert safsızlıklar da iri boyutta kalarak ayrılabilir. Kil mineralleri farklı yapılarda bulunmaktadır. Bunlardan halloysit minerali tüpsü yapıdadır. Ayrıca halloysit cevherinin yapısındaki nano tüpler kuru ve yaş öğütme esnasında yapı değiştirerek üründe değer kaybına neden olmaktadır (Takahashi, 1959a; 1959b). Dolayısıyla halloysit türü minerallerin öğütme kaynaklı yapısal bozuklukların önüne geçilerek optimum şartların belirlenmesi amacıyla mekanik dağıtma yöntemiyle sulu ortamda plastik kil minerallerinin plastik olmayan sert minerallerden ayırma çalışmaları yapılmıştır. Mekanik karıştırma ile halloysit dağıtma çalışmaları kapsamında cevher besleme tane boyutu, karıştırma hızı, karıştırma süresi, yaşlandırma, PKO ve çamur sıcaklığı parametrelerinin kil dağıtmaya olan etkileri tane boyut dağılımı ve kimyasal analiz açısından incelenmiştir. Öncelikle tüvenan halloysit laboratuvarda çeneli kırıcıda ayrı ayrı olacak şekilde tamamı -10, -5 ve -2 mm altına geçecek şekilde kırılarak besleme tane boyut fraksiyonları hazırlanmıştır. Hammadde kırma işlemlerinde Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (ÇOMÜ) Maden Mühendisliği Bölümü

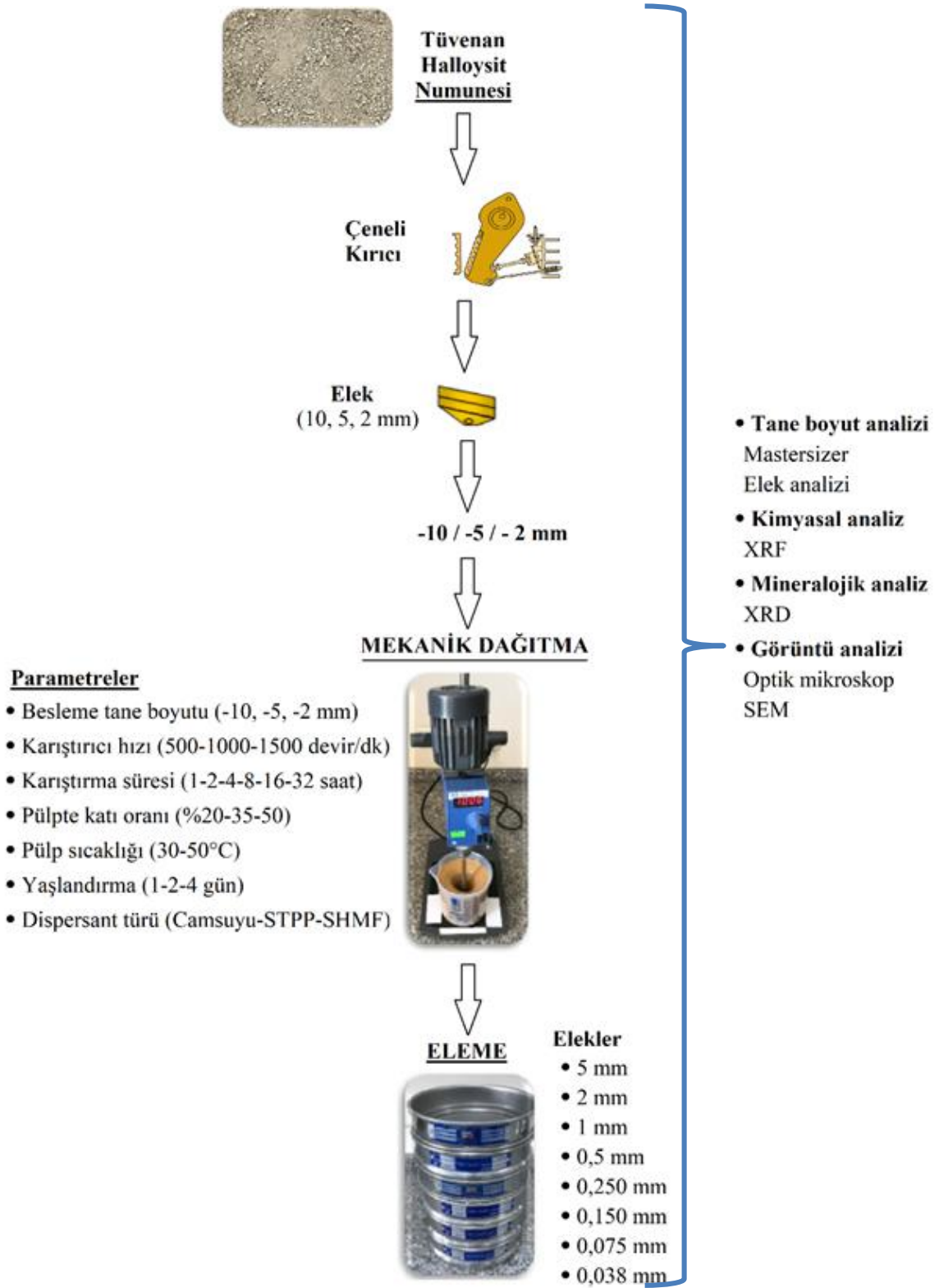
laboratuvarında bulunan boğaz açıklığı ayarlanabilen MERTEST marka laboratuvar tipi çeneli kırıcı kullanılmıştır. Mekanik dağıtma deneyleri aşağıdaki sıralamaya göre gerçekleştirilmiştir:

1. Karıştırma süresinin halloysit cevherinin dağılmasına etkisinin incelenmesi amacıyla -10, -5 ve -2 mm boyutlarına getirilen halloysit cevherlerinden ayrı ayrı %35 PKO'da süspansiyonlar hazırlandıktan sonra oda sıcaklığında karıştırma hızı sabit tutularak, karıştırma süresinin kil dağıtma üzerine olan etkisini araştırmak için 1, 2, 4, 8, 16 ve 32 saat sürelerince pülp mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Mekanik karıştırma sonrası pülp 5; 2; 1; 0,5; 0,250; 0,150; 0,075 ve 0,038 mm'lik eleklerden elenerek boyuta göre sınıflandırılmış ve malzemenin tane boyut dağılımları çıkarılmıştır. Kil minerallerinin karıştırma sonrası ince boyuta geçeceği düşünüldüğünden özellikle -38 μ m boyutundaki malzemedeki kil oranı yoğunlaşması kimyasal analizlerden elde edilen Al_2O_3 ve SiO_2 oranlarındaki değişim baz alınarak yorumlanmıştır.
2. Karıştırma hızının halloysit cevherinin suda dağıtılabilirliği/dispersiyonu üzerine etkisinin araştırıldığı farklı bıçak hızlarında (500, 1000 ve 1500 dev/dk) deneyler yapılarak, karıştırma hızındaki değişimin sabit karıştırma şartlarında (besleme tane boyutu -10 mm, karıştırma süresi 8 saat, PKO %35, 20-22°C oda sıcaklığı, yaşlandırmasız ve dispersant kullanılmaksızın) kil dağıtılabilirliği üzerine olan etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar karıştırma hızına bağlı olarak -38 μ m boyutu altına geçen % miktardaki değişim baz alınarak değerlendirilmiştir.
3. PKO'nın halloysit cevherinin suda dağıtılabilirliği/dispersiyonu üzerine PKO'nın etkisinin araştırıldığı farklı katı oranlarında (%20, 35 ve 50) deneyler yapılarak PKO değişiminin sabit karıştırma şartlarında (besleme tane boyutu -10 mm, karıştırma süresi 8 saat, karıştırma hızı 1000 dev/dk, 20-22°C oda sıcaklığı, yaşlandırmasız ve dispersant kullanılmaksızın) kil dağıtılabilirliği üzerine olan etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar PKO'ya bağlı olarak -38 μ m boyutu altına geçen % miktardaki değişim baz alınarak değerlendirilmiştir.
4. Pülp sıcaklığının halloysit cevherinin dağılmaya etkisinin incelenmesi amacıyla besleme boyutu -10 mm, karıştırma süresi 8 saat, karıştırma hızı 1000 dev/dk, PKO %35 olacak şekilde, yaşlandırma ve dispersant olmadan oda sıcaklığında (30°C) hazırlanan pülp ve su ısıtılarak sıcaklığı ısıtıcı manyetik karıştırıcıda 50°C'ye getirilmiş pülp ayrı ayrı karıştırıldıktan sonra -38 μ m boyutuna geçen ağırlıkça % miktarlar belirlenmiştir.
5. Yaşlandırmanın mekanik dağıtmaya etkisinin incelenmesi amacıyla -10 mm tane boyutundaki halloysit cevheri ile PKO %35 olacak şekilde pülp hazırlanıp ardından oda

şartlarında yaşlandırılmaya bırakılmış 1, 2 ve 4 gün yaşlandırılmış, daha sonrasında oda sıcaklığında 1000 dev/dk karıştırma hızında dispersant kullanılmaksızın süspansiyonlar ayrı ayrı karıştırılarak -38 µm boyutuna geçen ağırlıkça % miktarlar belirlenmiştir.

6. Dispersant türlerinin halloysit cevherinin suda dağıtılabilirliği/dispersiyonu üzerine ağırlıkça farklı oranlarda (%0,25, %0,5 ve %1) Camsuyu, STPP ve SHMP ilavesinin etkisinin araştırıldığı deneyler yapılarak, dispersant türü ve miktarındaki değişimin sabit karıştırma şartlarında (besleme tane boyutu -10 mm, PKO %35, karıştırma süresi 8 saat, karıştırma hızı 1000 dev/dk, 20-22°C oda sıcaklığı, yaşlandırmaz) kil dağıtılabilirliği üzerine olan etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar dispersant türü ve miktarındaki değişime bağlı olarak -38 µm boyutu altına geçen % miktardaki değişim baz alınarak değerlendirilmiştir.

Şekil 3.10'da mekanik dağıtma deneylerinin akım şeması görülmektedir.



Şekil 3.10: Mekanik dağıtma deneyleri akım şeması.

3.2.5. Yaş Manyetik Ayırma Deneyleri

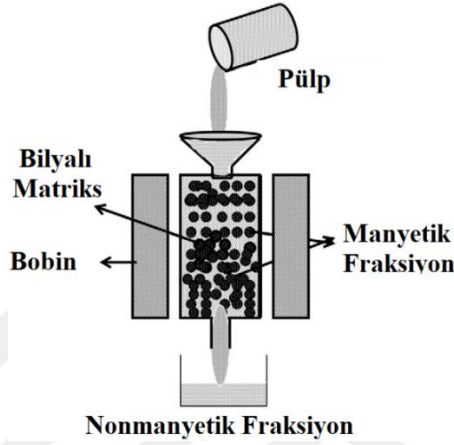
Ayırma ortamı su olan manyetik ayırıcılara yaş manyetik ayırıcılar adı verilmektedir. Manyetik ayırıcılar, uygulanan manyetik alanın şiddetine göre de düşük ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar adı altında iki gruba ayrılır. Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcılar endüstride daha çok ince boyutlu hematit, limonit, götit, siderit gibi paramanyetik özellik gösteren demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde, seramik hammaddelerinin ve cam kumunun demirli minerallerden arındırılmasında kullanılmaktadır. Yaş manyetik ayırma deneyleri kapsamında İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü manyetik ayırma laboratuvarında yer alan yüksek alan şiddetli Carpco ayırıcısı kullanılmıştır. Cihaz yapısal anlamda iki manyetik bobin ve ortasında güçlü bir ferromanyetik bilyayla dolu bir hazne bulunan bir matriksten oluşmaktadır. Bobinlere elektrik akımı uygulandığında maktriksi oluşturan bilyalar üzerinde manyetik bir alan oluşmakta ve bu bölgeden geçirilen pülp içerisindeki manyetik mineraller bilyalar üzerine yapışarak matriksin alt kısmından nonmanyetik ürün olarak alınmaktadır. Elektrik akımı kesildiğinde ise matriks üzerinde toplanmış manyetik ürün yıkama suyu verilerek ayrıca alınmaktadır. Bobinlere uygulanan elektrik akımı 6 Amper'e kadar ulaşmaktadır, bu da matriks üzerinde maksimum 10540 Gauss manyetik alan şiddeti oluşturmaktadır. Şekil 3.11'de Carpco ayırıcısının görünümü ve ayırım sonrası alınan ürünlerdeki renk farklılığı verilmiştir.



Şekil 3.11: Carpco yaş manyetik ayırıcısı.

Yaş manyetik ayırma deneylerinde pülp hazırlandıktan sonra CARPCO cihazı çalıştırılmış ve bobinler üzerinden 2, 4 ve 6 Amper elektrik akımı geçirilecek şekilde ayarlanmıştır. Manyetik alan şiddeti ayarlandıktan sonra pülp manyetik alanın oluştuğu bilya dolu hazne içerisinden geçirilerek haznenin alt kısmından nonmanyetik ürün alınmıştır. Sonrasında elektrik akımı

kesilmiş, bilyalar üzerinde kalan manyetik ürün su verilmek suretiyle temiz su gelene kadar yıkanmış ve ayrı olarak alınmıştır. Bobinler üzerinden geçen 2, 4 ve 6 Amper elektrik akımlarının bilya dolu hazne üzerinde oluşturduğu manyetik alan şiddetinin karşılığı sırasıyla 5750, 7000 ve 10540 Gauss'tur. Yaş manyetik ayırma deneyleri PKO %20 ve besleme hızı 1 lt/dk olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. CARPCO yaş manyetik ayırıcısının çalışma prensibi Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12: CARPCO yaş manyetik ayırıcısının çalışma prensibi.

Yaş manyetik ayırma deneylerinden alınan ürünlere kimyasal analiz yapıldıktan sonra demir uzaklaştırma verimleri hesaplanmıştır. Yaş manyetik ayırma deneylerindeki demir uzaklaştırma verimleri beslenen malzemeye göre nonmanyetik ürünündeki Fe_2O_3 içeriğinin azalması baz alınarak Eşitlik 3.2'e göre hesaplanmıştır.

$$\%Y.D.U.V. = 100 - \left(\frac{Y_N * Y_{NFe_2O_3}}{Y_{BFe_2O_3}} \right) \quad (3.2)$$

$Y.D.U.V.$: $\%Fe_2O_3$ Uzaklaştırma Verimi

Y_N : Nonmanyetik Ürün Miktarı (%)

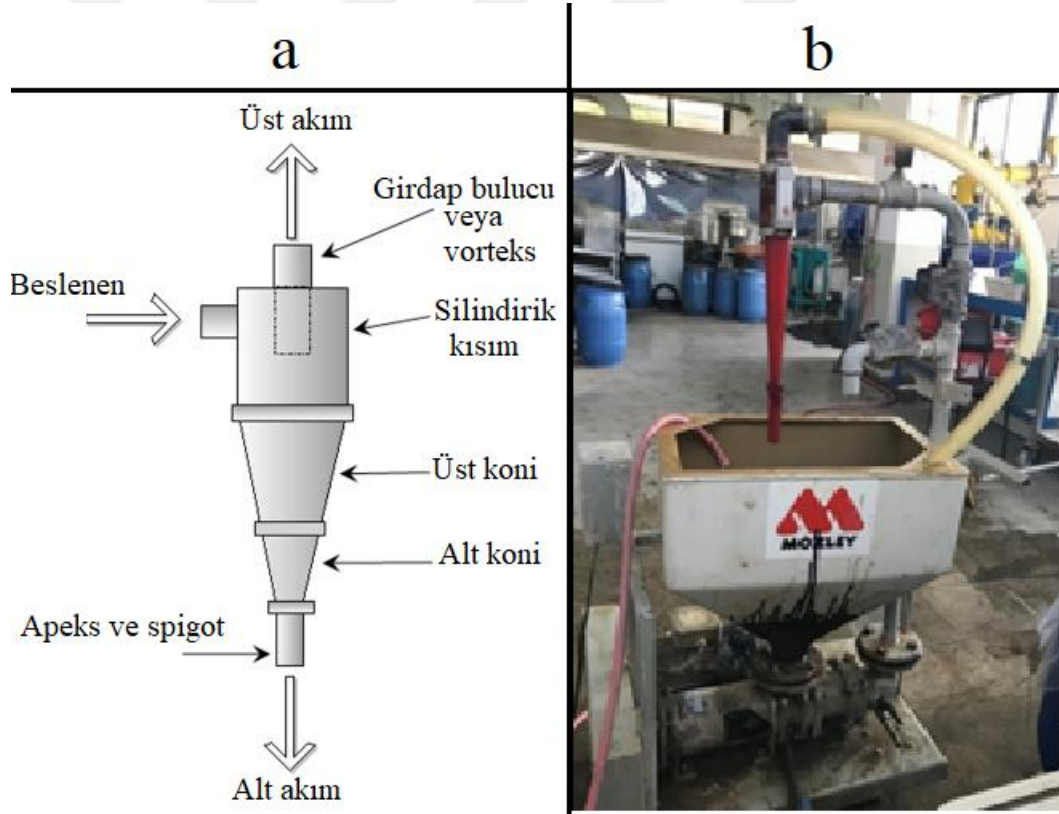
$Y_{NFe_2O_3}$: Yaş manyetik ayırma sonrası nonmanyetik ürünündeki $\%Fe_2O_3$ içeriği

$Y_{BFe_2O_3}$: Beslenenin $\%Fe_2O_3$ içeriği

3.2.6. Hidrosiklon Deneyleri

Hidrosiklon susuzlandırma, şlam atma ve tane boyuta göre sınıflandırma gibi yaş ortamda cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılan bir ekipmandır. Hidrosiklon özellikle ince boyutlu kil-kum karışımlarının ayırımında verimli olarak kullanılmaktadır.

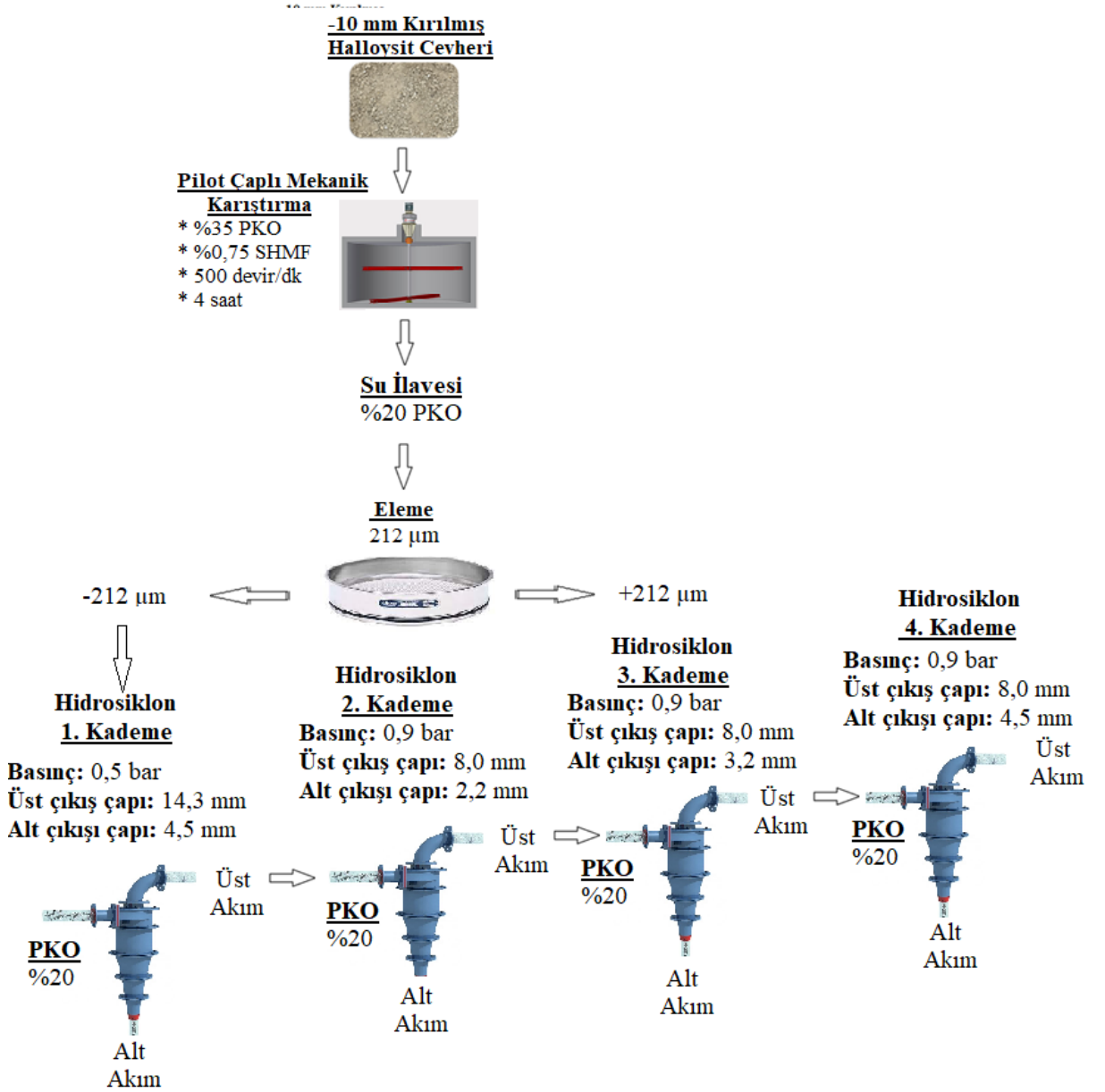
Çamur pompası haricinde hareketli parçalarının az olması, işletiminin basit olması ve kolayca taşınabilmesi hidrosiklonun diğer avantajlı yönleridir. Hidrosiklon yapısal olarak üst kısmında bir besleme girişine sahip aşağıya doğru daralan silindirik bir gövdeye sahiptir. Silindirik gövdenin üst-orta kısmından ince ve hafif tanelerin alındığı üst akım çıkışı (vorteks) ve alt kısmında ise ağır ve iri boyutlu tanelerin alındığı alt akım çıkışı (apeks) bulunmaktadır. Hazırlanan çamur hidrosiklon teknesine beslenmekte ve teknenin altındaki pompa vasıtasıyla besleme kısmına iletilmektedir. Pülp basıncı besleme öncesinde bir valf vasıtasıyla ayarlanabilmektedir. Diğer yandan vorteks ve apeks çapları değiştirilebilmekte, silindirik gövdenin düşeyle yaptığı açı değiştirilebilmektedir. Hidrosiklon deneylerinde İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Mozley marka hidrosiklon kullanılmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: a) Hidrosiklon çalışma prensibi, b) Mozley hidrosiklonu.

Tüvenan halloysit cevheri çeneli kırıcıda -10 mm boyutuna getirildikten sonra 8 kg miktarında tartılarak 30 lt hacmindeki bidon içerisine PKO %35 olacak şekilde çeşme suyu ve katı malzeme miktarına göre %0,75 oranında SHMP ilave edilerek 500 dev/dk hızında 4 saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası PKO çeşme suyu ilave edilerek %20'ye

düşürülmüş sonrasında sırasıyla -1, -0,5 ve -0,212 mm boyutlarına yaş olarak elenmiştir. Karıştırma işlemi sonucunda -1, 0,5 ve -0,212 mm boyut grubundaki pülp ayrı ayrı olacak şekilde hidrosiklona beslenmiştir. -1 ve -0,5 mm boyutlarında hidrosiklon alt akım çıkışında tıkanma olduğu için hidrosiklon besleme boyutu olarak -0,212 mm boyutu kullanılmıştır. Hidrosiklon deneylerinde basınç değeri pülpün alt akımdan 35°'de çıktığı değer olarak birinci kademe ayırında 0,5 bar; ikinci, üçüncü ve dördüncü kademe ayırında 0,9 bar olarak belirlenmiştir. Deneyler besleme hızı 0,33 kg/dk olacak şekilde 4 kademe halinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: Hidrosiklon deneylerinin akım şeması.

3.2.7. Liç Deneyleri

Direkt liç deneylerinde Scilogex marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, 500 mL cam balon ve cam spiral soğutucudan oluşan deney düzeneği kullanılmıştır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15: Liç deneylerinde kullanılan deney düzeneği.

Bütün liç deneylerinde pülp saf su eklenerek farklı katı oranlarında (ağırlık/hacim) hazırlandıktan sonra disperse hale getirmek için 1 saat boyunca 500 dev/dk'da manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve liç parametreleri disperse haldeki süspansiyona uygulanmıştır. Liç deneylerinde çözücü olarak oksalik asit dihidrat kullanılmış, deneyler karıştırma hızı 500 dev/dk'da sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi sonrasında ise çözeltilerin süzülmesi için 2-4 µm açıklığa sahip Filter-Lab marka 1244 numaralı filtre kâğıtları kullanılmıştır. Tüm deneylerde liç keki sırasıyla hacimce 200 ml, %1'lik asit çözeltisi ve hacimce 200 ml saf su olacak şekilde ile 2 defa yıkanmıştır. Katı sıvı ayrımı sonrasında liç keki 60°C'de kurutulmuş ve kimyasal analize verilmiştir. Liç verimleri ise beslenen malzemeye göre liç sonrası kalan katıdaki Fe_2O_3 içeriği baz alınarak demir uzaklaştırma olarak Eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\%D.U.V. = 100 - \left(\frac{K * K_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{B_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right) \quad (3.3)$$

$D.U.V.$: % Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi

K : Beslenene göre kuru manyetik ayırma sonrası filtre üzerinde kalan % katı miktarı

$K_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$: Liç sonrası filtre üzerinde kalan katının % Fe_2O_3 içeriği

$B_{Fe_2O_3}$: Beslenenin % Fe_2O_3 içeriği

3.2.8. Seramik Bünye Çalışmaları

Bu tez kapsamındaki cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmalarından elde edilen ürünlerin seramik bünyede kullanılması sonucu bünyeye kazandırdığı pozitif ve negatif etkilerinin incelenmesi amacıyla sinterleme deneyleri yapılmıştır. Çalışmalarda cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinden elde edilen ürünlerin duvar karosu ve granit karo şartlarında sinterlendikten sonra pişirim özellikleri tespit edilmiş ve buradan elde edilen özelliklerine göre seramik bünye içerisinde özellikle yurt dışından ihraç edilen kil cevherleri yerine ikamesi araştırılmıştır. Cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmalarından elde edilen artık olarak nitelendirilen ürünün ise bünye renklendirme çalışmalarında kullanılan pigment yerine kullanımı araştırılmıştır. Seramik bünye çalışmalarında öncelikle 300 gr katı numune sulu ortamda, duvar karosu çamur hazırlama şartlarında elek üstü malzeme miktarı 63 μm için maksimum %2 olacak şekilde ve granit karo şartlarında elek üstü malzeme miktarı 45 μm için maksimum %2 olacak şekilde hazırlanmıştır. Sulu ortamda hazırlama, öğütme ve mekanik karıştırma işlemleriyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çamur 150 μm 'lik elekten geçirilip etüvde 105°C'de 4 saat süresince kurutulmuştur. Kurutulan çamur agatta öğütülmüş, %6 rutubetlendirilerek granül elde edilmiştir. Elde edilen granüller duvar karosu şartları için 325 kg/cm² ve yer karosu şartları için 400 kg/cm² sıkıştırma basıncında 5×5 cm'lik dairesel ve 5×10 cm'lik dikdörtgen şekilli olacak şekilde laboratuvar tipi Nannetti marka el presinde şekillendirilmiştir. Cevher hazırlama ve zenginleştirme aşamalarından alınan ürünlerin termal özelliklerinin tespitinde Setaram marka Labsys Evo model DTA/TG cihazı kullanılmıştır. DTA/TG ölçümleri 10°C/dk. ısıtma hızında maksimum sıcaklık 1100°C olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 5×5 cm'lik tabletler yine etüvde 105°C'de 4 saat süresince kurutulduktan sonra duvar ve granit karo sinterleme şartlarında pişirilmiştir. Pişirme sonrası tabletler küçülme, su emme ve renk değerleri olacak şekilde sinterleme özellikleri açısından incelenmiştir. Pişmiş tabletlerin renk ölçümünde Konica Minolta marka CR400 model renk ölçüm cihazı kullanılmıştır. Küçülme ölçümü tabletlerin pişme öncesi ve sonrası kumpasla ölçülerek aradaki farkın ilk ölçüme göre % değeri şeklinde verilmiştir. Küçülme değeri TSE EN 10545-2 standardına, su emme testi TSE EN 10545-3 standardına ve renk ölçümleri ise TSE EN 10545-16 standardına uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 5×10 cm'lik tabletler ise etüvde 105°C'de kurutulduktan sonra kırılma ve eğilme dayanımları "TS EN ISO 10545-4 Seramik Karolar Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini" talimatında

verilen yöntemle göre Eşitlik 3.4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mukavemet ölçümlerinde GABRIELLİ Marka S.R.L CR5 Model mukavemet cihazı kullanılmıştır.

$$Cr = \frac{3}{2} \times \frac{G \times M}{L \times d^2} \quad (3.4)$$

Cr = mukavemet (kg/cm^2)

G = kırılma yükü (kg)

M = mesnetler arası mesafe (cm)

L = kırım uzunluğu (cm)

d = kırım Kalınlığı (cm)

Deneysel çalışmalardan elde edilen numunelerle hazırlanan pişmiş tabletlerin görünür yoğunluk ölçümü civa yoğunluk metodu ile yapılmıştır. Pişmiş karolardan 2×2 cm boyutunda tabletler hazırlandıktan sonra hassas terazi ile ilk ağırlıkları (m_1) tartılmıştır. Cam behere civa doldurulduktan sonra tel çubuk, üzerindeki referans çizgisine kadar terazinin üzerindeki civa dolu beherin içine batırılmıştır. Teraziden tel batım ağırlığı (m_t) dijital olarak okunmuştur. Tel çubukla numune referans çizgisine kadar civa içine batırılıp, terazi sabit değere geldikten sonra numune batım tartımı (m_2) alınmıştır. Bu işlem yoğunluğu tayin edilecek her tane için ayrı ayrı uygulanmıştır. Görünür yoğunluk hesaplamalarında Eşitlik 3.5 ve 3.6 kullanılmıştır.

$$V = \frac{m_2 - m_t}{\rho_{Hg}} \quad (3.5)$$

$$\rho = \frac{m_1}{V} \quad (3.6)$$

V : Görünür hacim (cm^3)

m_2 : Numunenin civa içindeki ağırlığı (gr)

m_t : Tel ağırlığı (gr)

ρ_{Hg} : Civanın özgül ağırlığı (gr/cm^3)

ρ : Görünür yoğunluk (gr/cm^3)

m_1 : Numunenin ağırlığı (gr)

Civa yoğunluğu ölçümünde Şekil 3.16'daki düzenek kullanılmıştır.



Şekil 3.16: Görünür yoğunluk ölçüm düzeneği.

4. BULGULAR

4.1. HALLOYSİT, KAOLİNİT VE KUVERS MİNERALLERİYLE GERÇEKLEŞTİRİLEN KARAKTERİZASYON VE SEDİMENTASYON ÇALIŞMALARI

Halloysit cevherleri genellikle yapılarında kaolinit ve kuvars mineraliyle birlikte bulunmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri temin edilip fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mikroskobik olarak karakterize edilmiştir. Diğer yandan farklı pH, dispersantlar ve tuzlar varlığında zeta potansiyel, sedimentasyon ve türbidite ölçümleriyle fiziko-kimyasal farklılıkları anlaşılmaya çalışılmıştır.

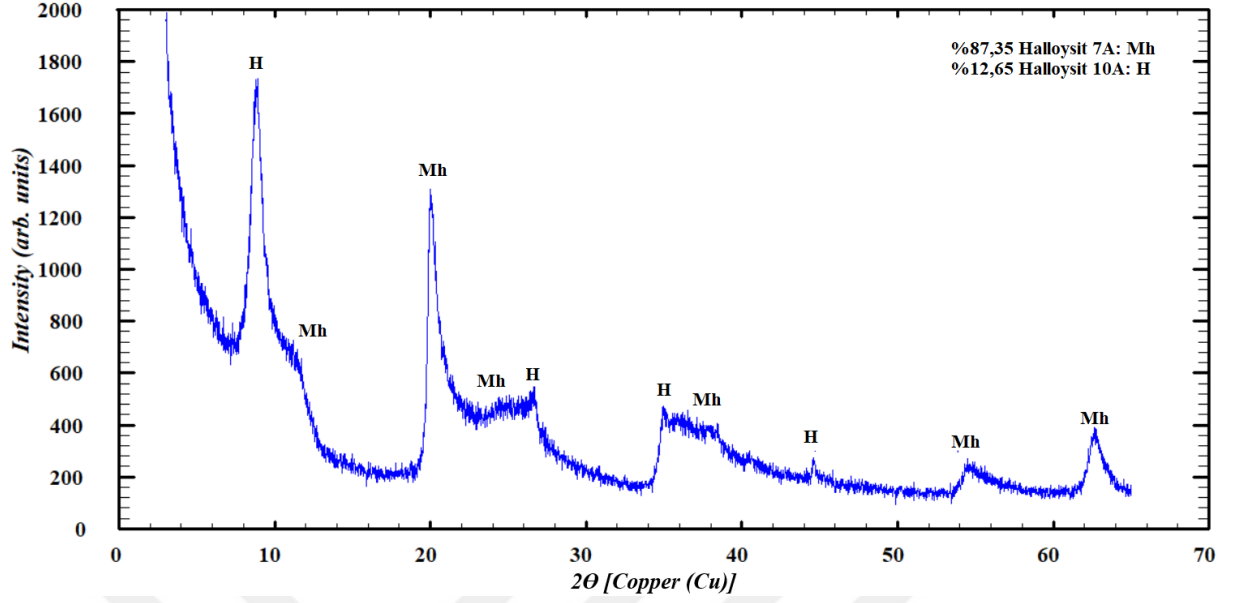
4.1.1. Halloysit, Kaolinit ve Kuvars Minerallerinin Karakterizasyonu

Zeta potansiyel ve sedimentasyon deneylerinde kullanılan halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin Al_2O_3 , SiO_2 ve kızdırma kaybı içerikleri sırasıyla %38,3; 38,2; 0,5 ve %44,0; 46,6; 99,2 ve %17,0; 13,5; 0,2 olarak belirlenmiştir. Yapılan kimyasal analizlerden halloysit ve kaolinit mineralinin yapısında safsızlık olarak titanyum, demir, kalsiyum, magnezyum ve potasyum içerikli minerallerin minör olarak bulunduğu, kuvars mineralinin yapısındaki safsızlıkların ise titanyum ve alüminyumdan kaynaklandığı tespit edilmiştir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin kimyasal analizleri.

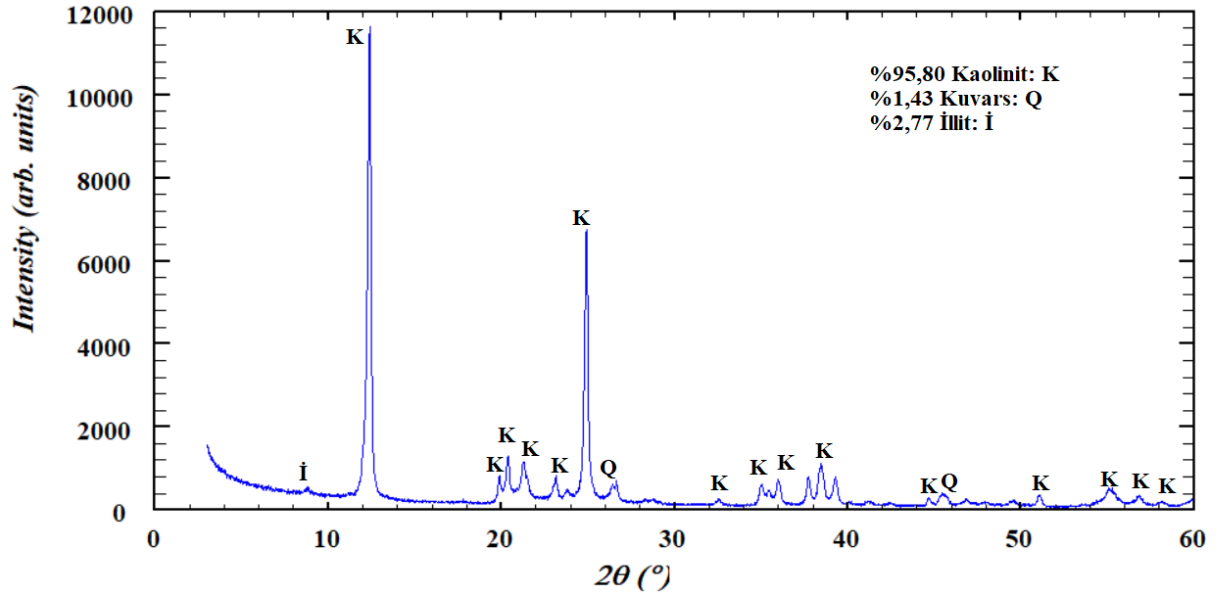
Cevher	K.K.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Halloysit	17,0	44,0	38,3	0,2	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0
Kaolinit	13,5	46,6	38,2	0,8	0,3	0,1	0,1	0,0	0,5
Kuvars	0,2	99,2	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Halloysit mineralinin XRD diyagramından %87,35 halloysit 7 Å ve %12,65 halloysit 10 Å türünden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.1). Halloysitin XRD deseninde HNT'lerin kristal yapısı nedeniyle geniş kırınım pikleri görülmektedir. Bu XRD deseni ICDD (Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi) 00-029-1487'ye endekslenmiştir. Desen genel anlamda, metahalloysit veya halloysit 7 Å türüne karşılık gelen piklere sahiptir. 2θ için 12,0; 20,1; 24,6; 35,0; 37,9; 54,5 ve 62,6'daki kırınım pikleri sırasıyla (001), (100), (002), (110), (003), (210) ve (300) h-k-l düzlemlerine karşılık gelmektedir. (001) düzlemindeki 12,0 piki halloysit 7 Å'da görülen 0,73 nm'lik tabaka aralığını ifade etmektedir. Diğer yandan (100) düzlemindeki 20,1 piki de (0,44 nm) halloysit 7 Å varlığını göstermektedir.



Şekil 4.1: Halloysit mineralinin XRD diyagramı.

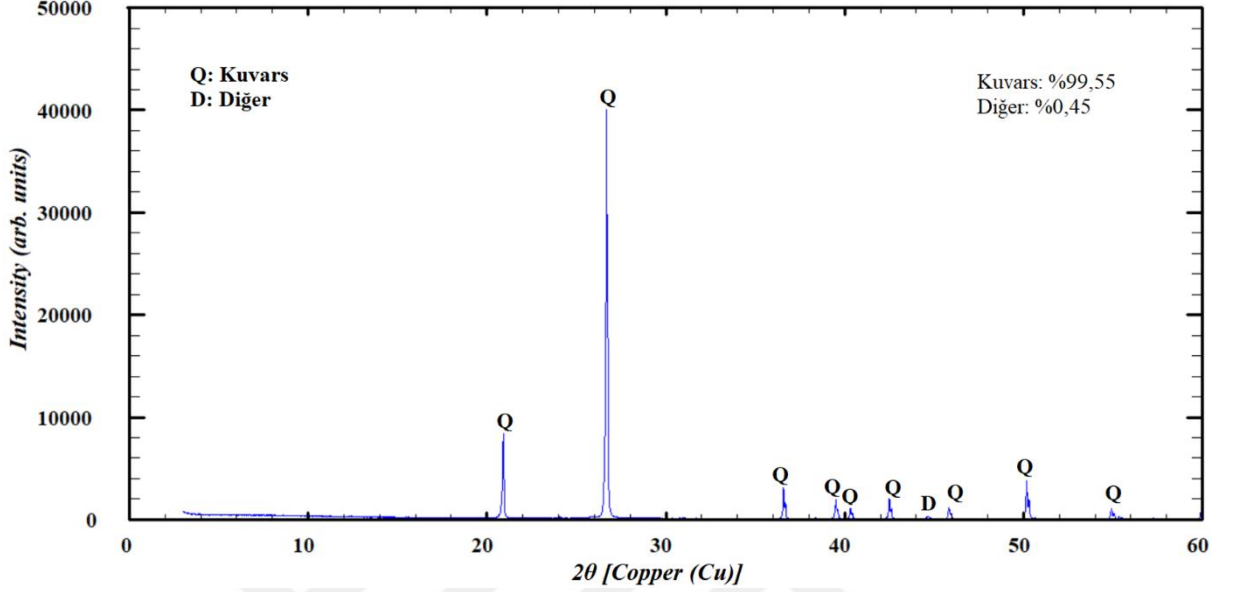
Kaolinit minerali XRD diyagramında 2θ için 12,3; 19,8; 20,3; 24,8; 35,1; 37,6; 38,3 ve 51,1 değerlerindeki kırınım piklerinin sırasıyla (001), (020), (110), (002), (130), (003), (202) ve (004) h-k-l düzlemlerine karşılık geldiği görülmüştür. Kaolinit mineralinin %95,8 kaolinit, %1,43 kuvars ve %2,77 illit minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Kaolinit mineralinin XRD diyagramı.

Kuvars minerali XRD diyagramında 2θ için 20,82; 26,62; 36,52; 39,44; 40,26; 42,41; 45,75; 50,10 ve 54,83 değerlerindeki kırınım piklerinin sırasıyla (001), (011), (110), (012), (111), (200), (021), (112) ve (022) h-k-l düzlemlerine karşılık geldiği görülmüştür (Sachan ve

Penumadu, 2007). Saf kuvars cevherinin kantitatif olarak %99,55 kuvars minerali ve %0,45 diğer minerallerden oluştuğu hesaplanmıştır (Şekil 4.3).



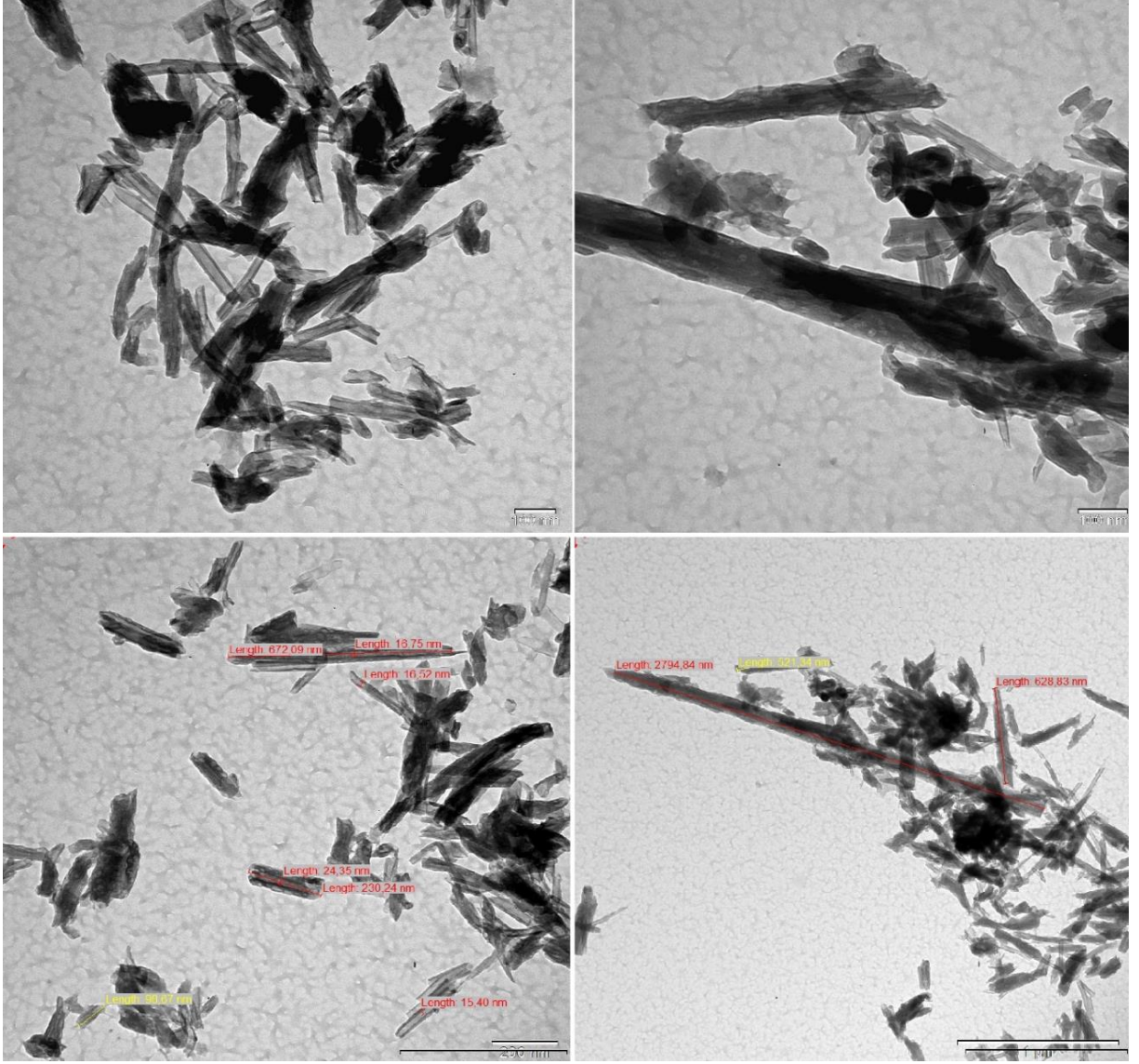
Şekil 4.3: Kuvars mineralinin XRD diyagramı.

Tablo 4.2’de saf su ortamında %5 katı oranında 4 saat 500 dev/dk hızında karıştırıldıktan sonra yaş olarak -38 μm boyutuna elenmiş minerallerin elde edilen D_{10} , D_{50} ve D_{90} boyutları bulunmaktadır.

Tablo 4.2: -38 μm boyutuna elenmiş minerallerin D_{10} , D_{50} ve D_{90} boyutları.

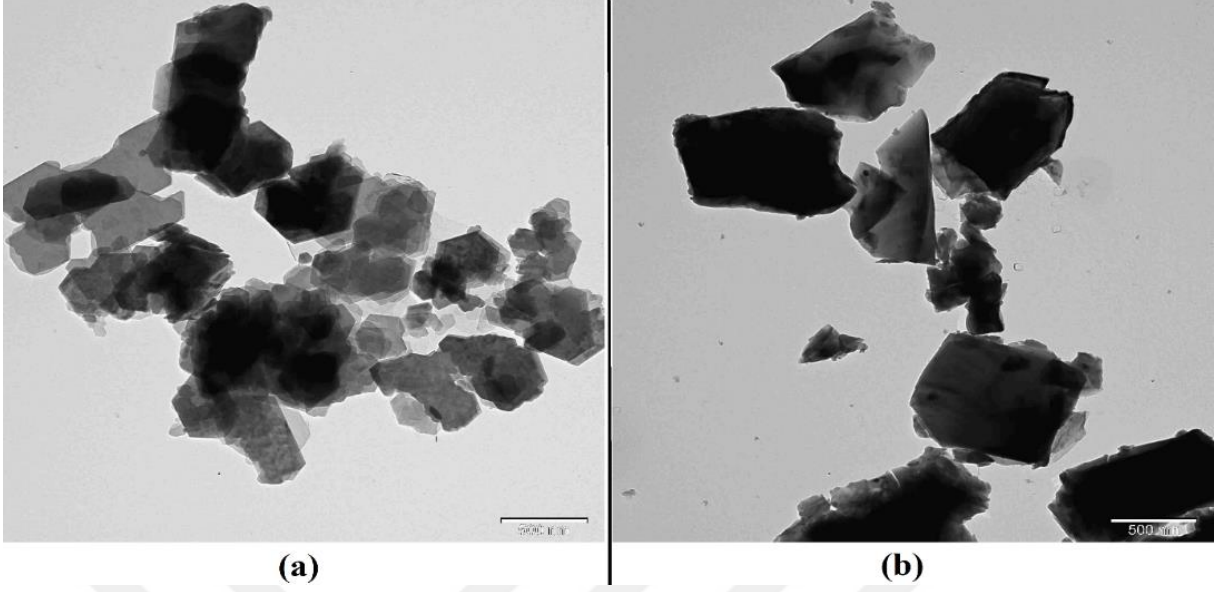
Mineraller	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Halloysit	2,8	9,4	23,8
Kaolinit	2,3	6,5	17,5
Kuvars	3,8	14,2	32,9

Saf halloysit mineralinin çekilen TEM görüntülerinde mineralin tüpsü yapılardan oluştuğu ve halloysit nano tüplerin iç kısımlarının boş olduğu ve tüplerin üzerinde porların olduğu Şekil 4.4’ten açık bir şekilde görülmektedir. Alınan TEM görüntülerinde HNT uzunluklarının 2794,84 nm’ye kadar ulaştığı HNT lümen çaplarının ise 15,40–24,35 nm arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4.4). BET analiz yöntemiyle saf halloysit mineralinin yüzey alanı 120,6 m^2/gr olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.4: Halloysit nano tüpleri ve boyutlarının TEM görüntüleri.

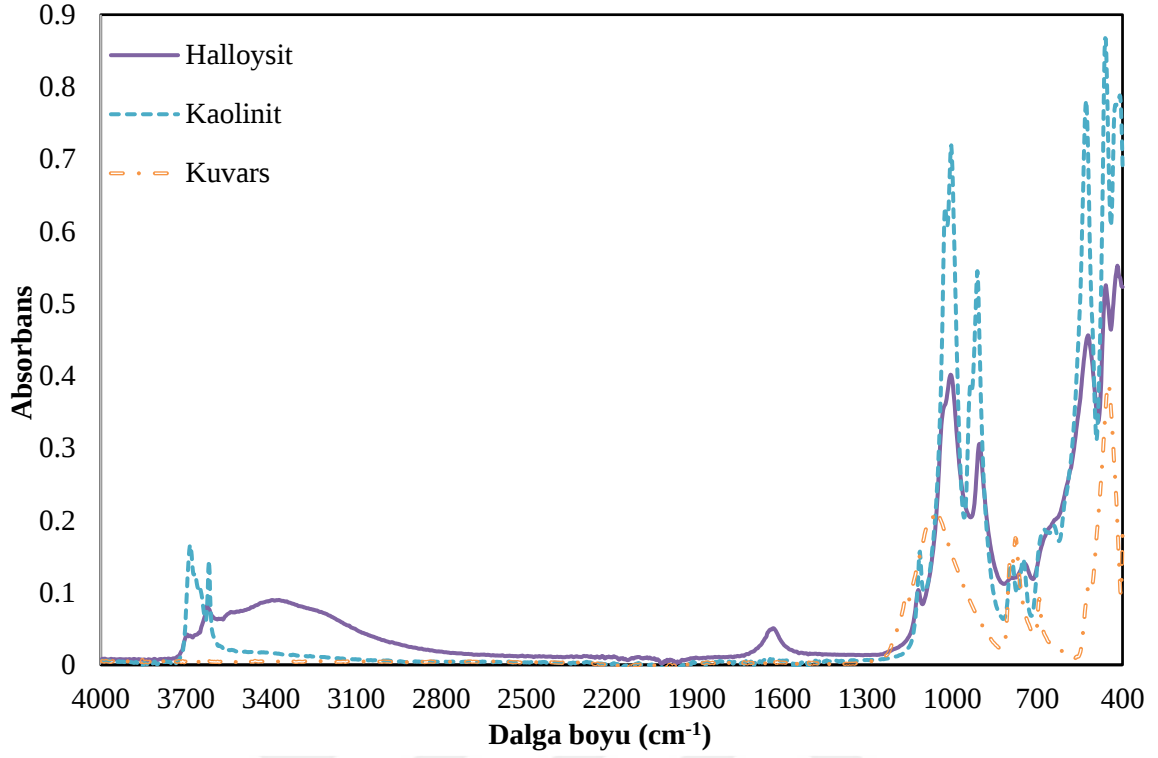
İyi kristallenmiş kaolinitler, hekzagonal tabaka yapısını yansıtan morfolojiye sahip tanelerden oluşmaktadır. Bu tanelerin hekzagonal yüzeyleri kristalografik anlamda 001 bazal düzlemlere karşılık gelmektedir. Kaolinit tanelerinin eksen ölçüleri birbirinden farklı olurken, tanelerin yüzey boyutları kalınlıklarından daha fazladır. Bu haliyle kaolinitler levhacıklar halinde sıralanmaktadır. Kaolinit tanelerinin tipik boyutu 0,2 ila 4 μm çapı arasında değişmekle birlikte, ancak çok küçük taneler de literatürde tanımlanmıştır (Bobos ve diğ., 2001). Şekil 4.5a’da, hekzagonal morfolojinin açıkça tanımlandığı yapraksı yapıdaki kaolinit mineralinin TEM görüntüsü görülmektedir. BET analiz yöntemiyle kaolinit mineralinin yüzey alanı 15,6 m^2/gr olarak ölçülmüştür. Kuvars mineralinin çekilen TEM görüntüsünde ise kuvars tanelerinin düzensiz bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.5b).



Şekil 4.5: (a) Kaolinit, (b) kuvars minerallerinin TEM görüntüleri.

Genel olarak, kil minerallerinin temel birimleri hidroksil grupları, tetrahedral silikat/alüminyum anyonları, oktahedral metal katyonları ve katmanlar arası katyonlardan oluşmaktadır. Kil minerallerinin IR frekanslarına bakıldığında 3000 ile 3750 cm^{-1} arasındaki geniş bantlar, silanol gruplarında ve suda görülen O-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Metal -O-H eğilme titreşimleri $600-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gerçekleşir. $700-1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında Si-O ve Al-O gerilme titreşimleri bulunmaktadır. $150-600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise Si-O ve Al-O eğilme titreşimleri hakimdir. 900 cm^{-1} 'de silanol grubunun Si-O gerilme frekansına atanan bir bant bulunmaktadır.

Şekil 4.6'da saf halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin FTIR spektrumları verilmiştir. 3696 cm^{-1} frekansındaki Al-OH gerilme titreşimi ve 1623 cm^{-1} 'deki oktahedral tabakada görülen Al-OH gerilme titreşimi şiddetleri halloysitte kaolinite göre daha düşük çıkmıştır. Diğer yandan halloysit FTIR spektrumunda 3600 cm^{-1} altında tabaka suyu ile ilişkili geniş hidroksil gerilme bandı görülmektedir. Halloysit için 1636 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} 'de gözlenen iki bant, ara tabakada iki farklı su eğilme titreşimine atanmıştır. Ayrıca 1033 cm^{-1} 'in altında görülen Si-O gerilme ve Si-O-Al gerilme titreşimlerine atanan piklerin kaolinit mineralinde halloysite göre daha şiddetli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.6: Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin FTIR spektrumları.

Kuvars kristalleriyle ilgili kızılötesi bantların parmak izi bölgesi $1200-400\text{ cm}^{-1}$ arasındadır (Saikia, 2014). Saf kuvars cevherinin 1083 cm^{-1} ve 775 cm^{-1} 'de görülen karakteristik pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik Si-O gerilme titreşimlerini, 450 cm^{-1} 'de görülen pik ise asimetrik Si-O eğilme titreşimini göstermektedir.

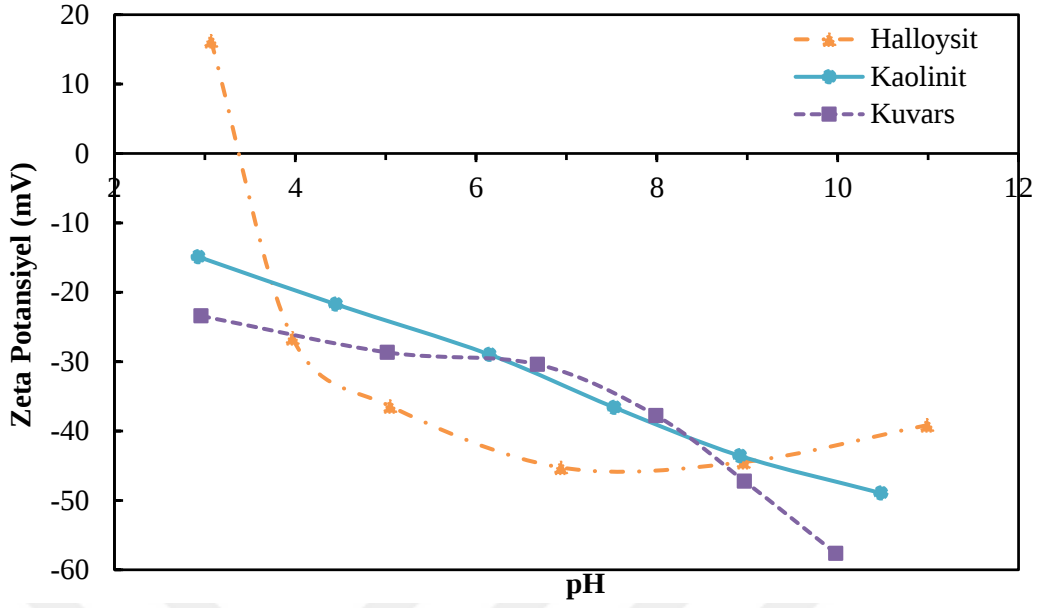
4.1.2. Saf Numunelerle Zeta Potansiyel Ölçümleri

Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin farklı pH, dispersant ve tuzlar varlığında fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.2.1. pH'nın Zeta Potansiyel Üzerine Etkisi

Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin pH'ya göre zeta potansiyel ölçümlerinde baz olarak KOH ve asit olarak ta oksalik asit dihidrat kullanılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri pH değerleri sabitlendikten sonra, pH 3-11 arasında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.7'den kaolinit ve kuvars minerallerinin yapılan tüm ölçümlerde zeta potansiyel değerlerinin negatif olduğu ve pH 3'ten 11'e doğru gittikçe daha da negatife doğru gittiği görülmektedir.



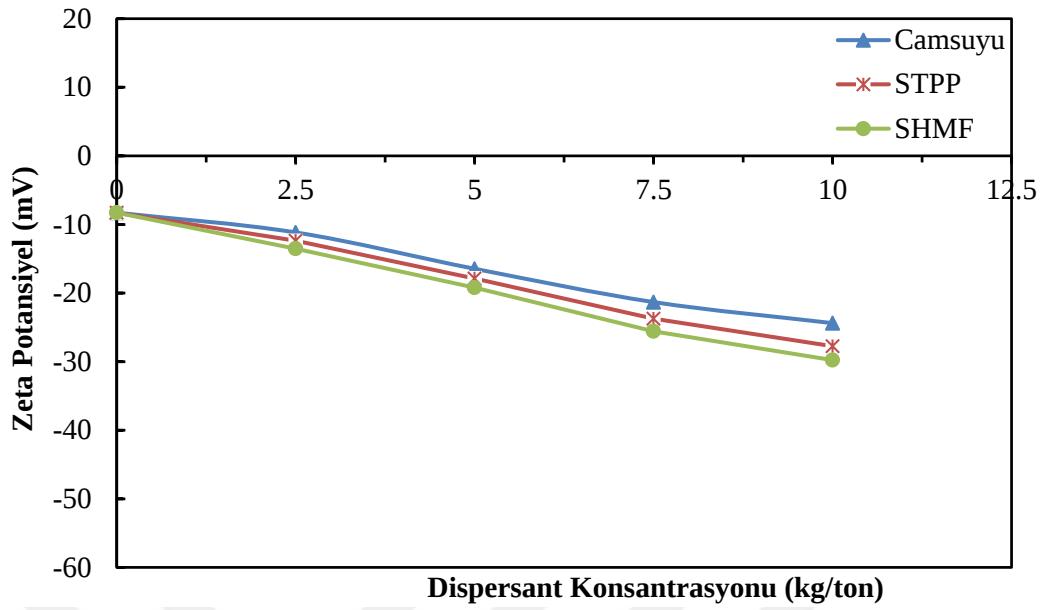
Şekil 4.7: pH değişimine göre halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin zeta potansiyel grafikleri.

Zeta potansiyel-pH grafiğinden görüldüğü üzere halloysit mineralinin sıfır yük noktası (SYN) yaklaşık pH 3,5'tir. pH 3,5'ten düşük asidik pH değerlerinde numunenin yüzey yükünün pozitif olduğu ve pH 3'te 16,22 mV'a çıktığı görülmüştür. Halloysit için SYN'den pH 7'ye doğru gidildikçe numunenin yüzey yükü -45,25 mV'a kadar azalmış, pH 11 için -39,15 mV olarak ölçülmüştür.

4.1.2.2. Dispersantların Zeta Potansiyel Üzerine Etkileri

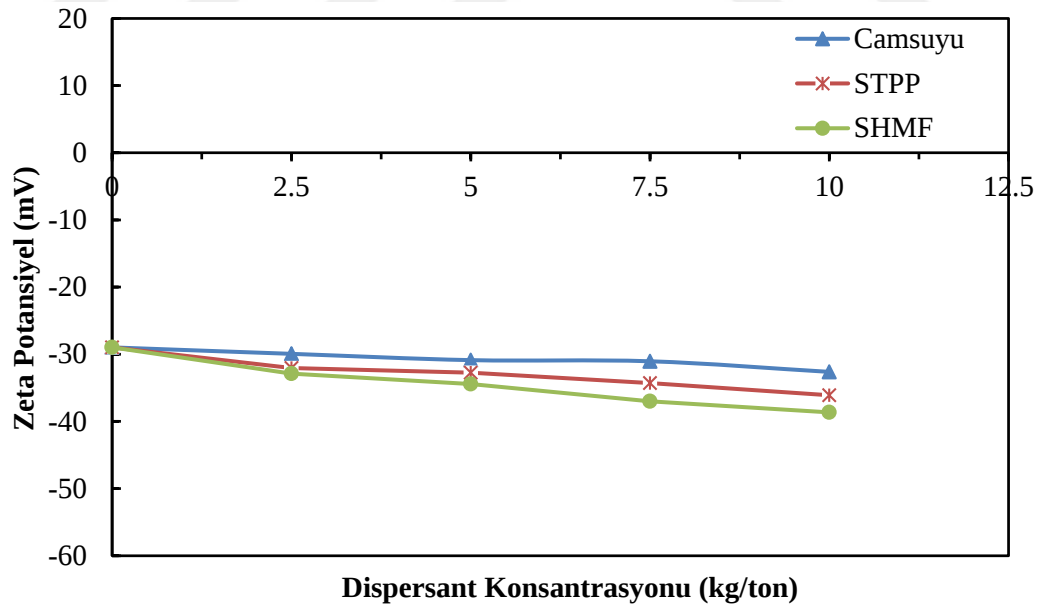
Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin sulu süspansiyonlarında dispersant ilavesinin onların fiziko-kimyasal özelliklerinde meydana getirdiği değişimin araştırılması amacıyla doğal pH ortamında 2,5; 5; 7,5 ve 10 kg/ton konsantrasyonlarında camsuyu, STPP ve SHMP tipi dispersantlar kullanılarak zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin her biri için ayrı ayrı camsuyu, STPP ve SHMP konsantrasyonlarındaki değişime bağlı olarak zeta potansiyel değerlerindeki değişim görülmektedir.

Halloysitin doğal pH (3,8)'da gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümünde yüzey yükü -8,29 mV olarak ölçülmüştür. Maksimum 10 kg/ton camsuyu, STPP ve SHMP ilavesiyle halloysit yüzey yükleri sırasıyla -24,40; -27,75 ve -29,78 mV'a ulaşmıştır (Şekil 4.8).



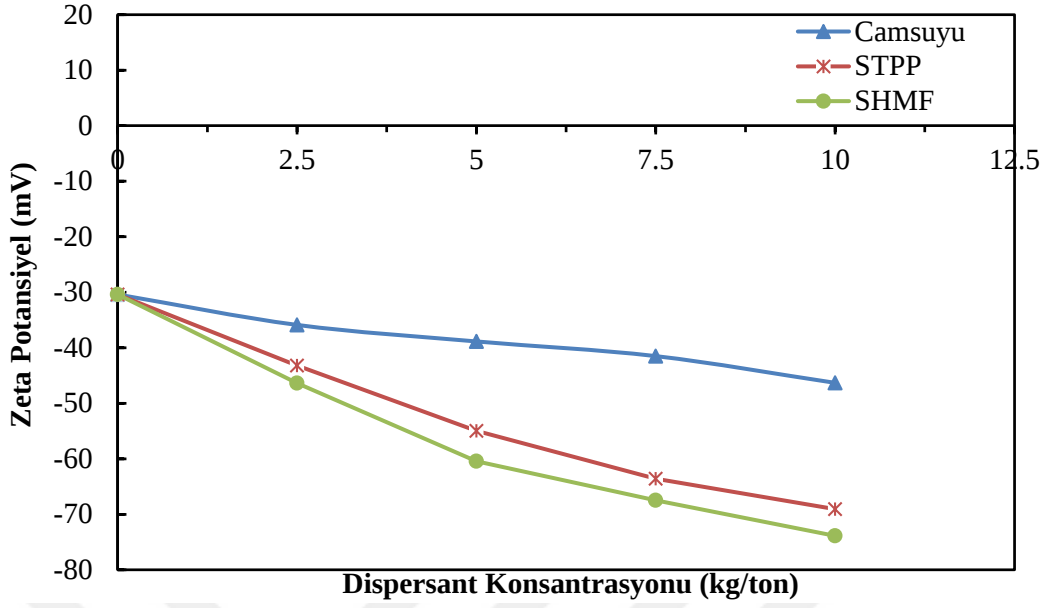
Şekil 4.8: Farklı dispersantlar varlığında halloysit mineralinin zeta potansiyel değişimi.

Kaolinitin doğal pH (6,2)'da gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümünde yüzey yükü -28,98 mV olarak ölçülmüştür. Maksimum 10 kg/ton camsuyu, STPP ve SHMP ilavesiyle halloysit yüzey yükleri sırasıyla -32,63; -36,11 ve -38,67 mV'a ulaşmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9: Farklı dispersantlar varlığında kaolinit mineralinin zeta potansiyel değişimi.

Kuarsın doğal pH (6,7)'da gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümünde yüzey yükü -30,40 mV olarak ölçülmüştür. Maksimum 10 kg/ton camsuyu, STPP ve SHMP ilavesiyle halloysit yüzey yükleri sırasıyla -46,31; -69,06 ve -73,88 mV'a ulaşmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10: Farklı dispersantlar varlığında kuvars mineralinin zeta potansiyel değişimi.

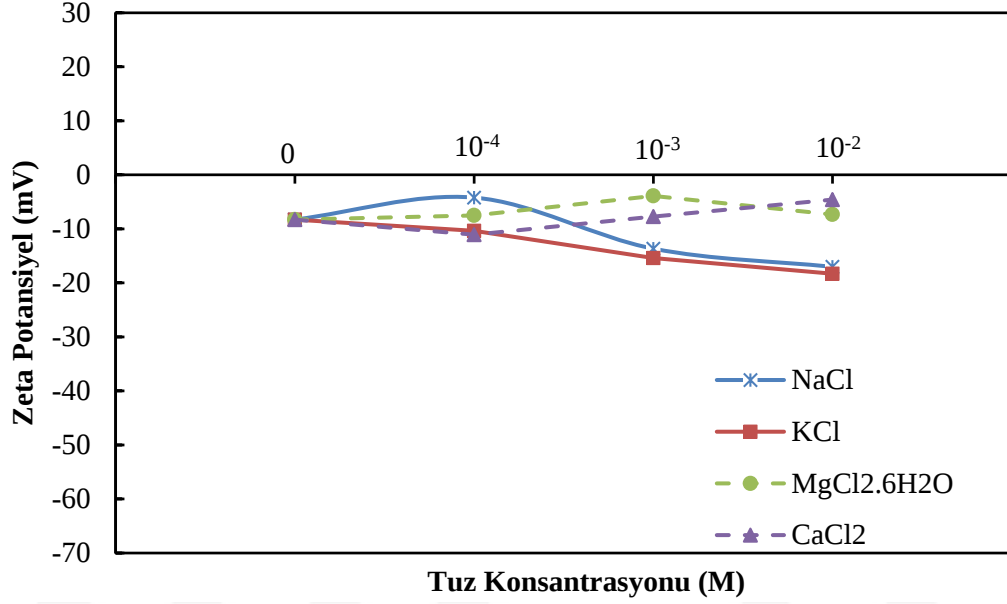
Sonuç olarak halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleriyle hazırlanan süspansiyonların her biri üzerine dispersantların etkisinin farklı olduğu görülmüştür. Kullanılan dispersantların kaolinit zeta potansiyel değişimi üzerine olan etkisinin fazla olmadığı, potansiyelin hemen hemen sabit kaldığı buna karşılık halloysit ve kuvars üzerinde daha etkin olduğu görülmektedir.

4.1.2.3. Tuzların Zeta Potansiyel Üzerine Etkileri

Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin zeta potansiyeli üzerine tek ve çift değerlikli tuzların etkisinin araştırıldığı zeta potansiyel deneylerinde farklı tuzlarla (NaCl , KCl , CaCl_2 ve $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) farklı konsantrasyonlarda ($1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ ve $1 \cdot 10^{-2}$ M) deneysel çalışmalar yapılmıştır. Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin NaCl , KCl , CaCl_2 ve $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları varlığında zeta potansiyellerindeki değişimler görülmektedir.

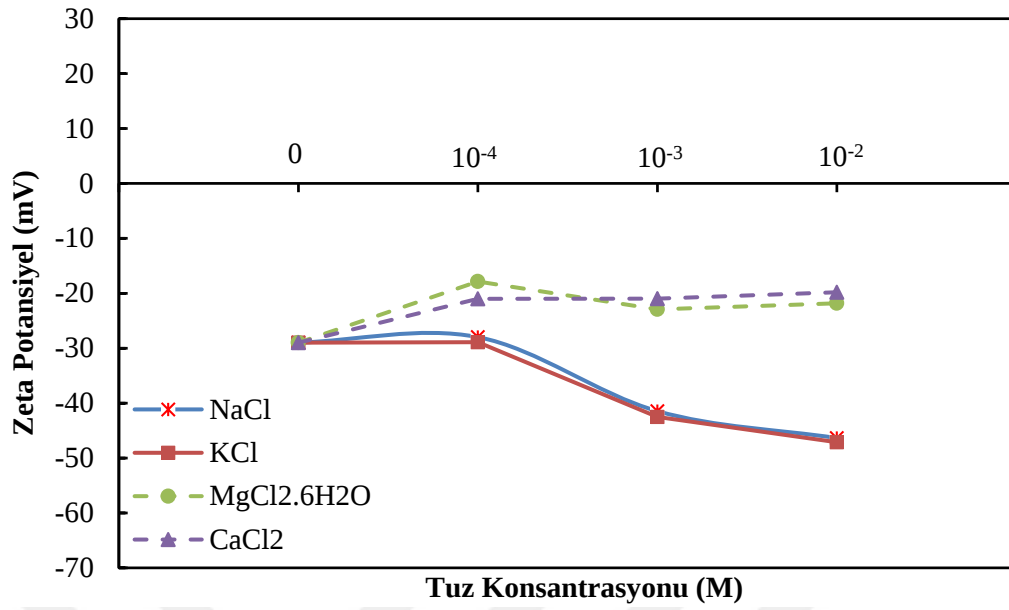
Halloysit mineralinin doğal pH (3,8)'da gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümleri sonucunda çift değerlikli $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve CaCl_2 tuzlar varlığında yüzey yüklerinin az bir değişimle SYN'ye yaklaştığı görülmüştür. Doğal pH'da halloysitin yüzey yükü -8,29 mV iken tek değerlikli $1 \cdot 10^{-4}$ M NaCl ve KCl tuzları varlığında ise yüzey yükleri sırasıyla -17,04 ve -18,31 mV olarak ölçülmüştür (Şekil 4.11). Tek değerlikli katyonların, halloysit mineralinin yüzey yükünü daha negatif yapmasının nedeni, sistemdeki H^+ iyonları ile katyonların değişimi nedeniyledir. Böyle bir değişim meydana geldiğinde, elektriksel çift tabakanın kalınlığı artmakta ve daha negatif bir zeta potansiyeline neden olmaktadır. Halloysitin iki değerli

katyonlar varlığında zeta potansiyeli, beklendiği gibi tek değerlikli katyonlara göre daha az etkilenmektedir. Ortamdaki iyon konsantrasyonu veya iyonların değeri arttıkça, elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalarak zeta potansiyel daha az etkilenmektedir (Yükselen ve Kaya, 2003). Kaolinit ve kuvars minerallerinde de benzer zeta potansiyel davranışları olduğu görülmüştür (Şekil 4.12; Şekil 4.13).



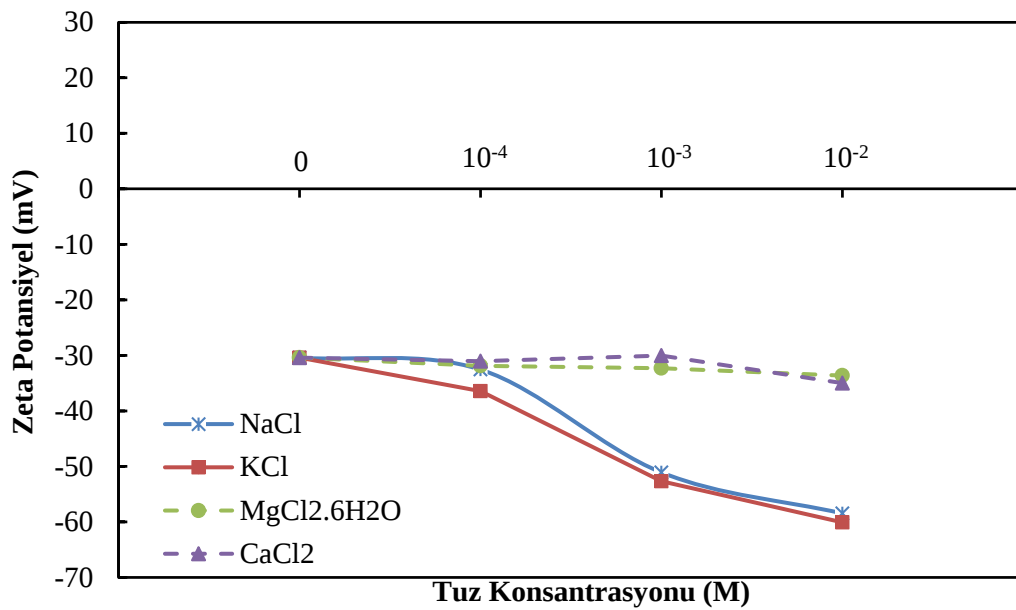
Şekil 4.11: Tuzlar varlığında halloysit mineralinin zeta potansiyelindeki değişim.

Kaolinitin doğal pH (6,2)'da -28,98 mV olan yüzey yükü maksimum 1.10^{-2} M tuz konsantrasyonunda yüzey yükündeki değişim çift değerlikli tuzlar ($MgCl_2.6H_2O$ ve $CaCl_2$) için sırasıyla -19,80 mV ve -21,82 mV iken, tek değerlikli tuzlar (NaCl ve KCl) için ise -46,36 mV ve -47,12 mV olarak ölçülmüştür. Çift değerlikli tuzlar varlığında kaolinitin yüzey yükündeki değişimin çok az pozitif olduğu, buna karşılık tek değerlikli tuzlar varlığında ise yüzey yükünün daha da negatif değere doğru azaldığı görülmektedir (Şekil 4.12). Kaolinitin zeta potansiyeli üzerinde tek değerlikli tuzların etkin olduğu buna karşılık çift değerlikli tuzların ise fazla etkin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.12: Tuzlar varlığında kaolinit mineralinin zeta potansiyel değişimleri.

Saf kuvars cevheriyle çift değerlikli $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ve CaCl_2 tuzlar varlığında yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde yüzey yüklerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Tek değerlikli tuzlar varlığında yüzey yüklerinin daha da negatife düştüğü tespit edilmiştir. Kuvars için tek değerlikli tuzların potansiyeli belirleyen iyonlar olduğu görülmektedir. Doğal pH (6,7)'da kuvarsın yüzey yükü -30,40 mV iken maksimum 1.10^{-2} M tuz konsantrasyonlarında yüzey yükleri $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , NaCl ve KCl için sırasıyla -33,64; -34,98; -58,47 ve -60,08 mV olarak ölçülmüştür (Şekil 4.13).



Şekil 4.13: Tuzlar varlığında kuvars mineralinin zeta potansiyel grafikleri.

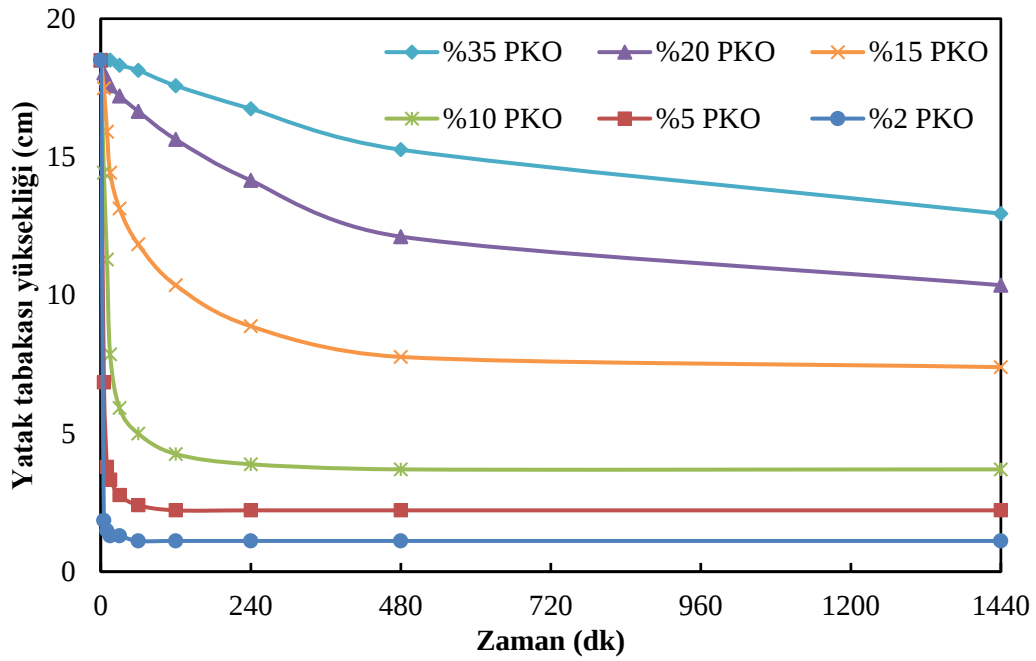
4.2.2. Saf Numunelerle Sedimentasyon ve Türbidite Ölçümleri

-38 μm tane boyutundaki halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleriyle hazırlanan katı süspansiyonlarının su içerisindeki çökme davranışlarındaki değişimi araştırmak amacıyla, ortamdaki katı miktarı, ortam pH'sı, dispersant türü ve tuz tipinin ve konsantrasyonunun sedimentasyon üzerine etkileri gözlemlenmiştir.

4.2.2.1. Pülpte Katı Oranının (PKO) Sedimentasyona Etkisi

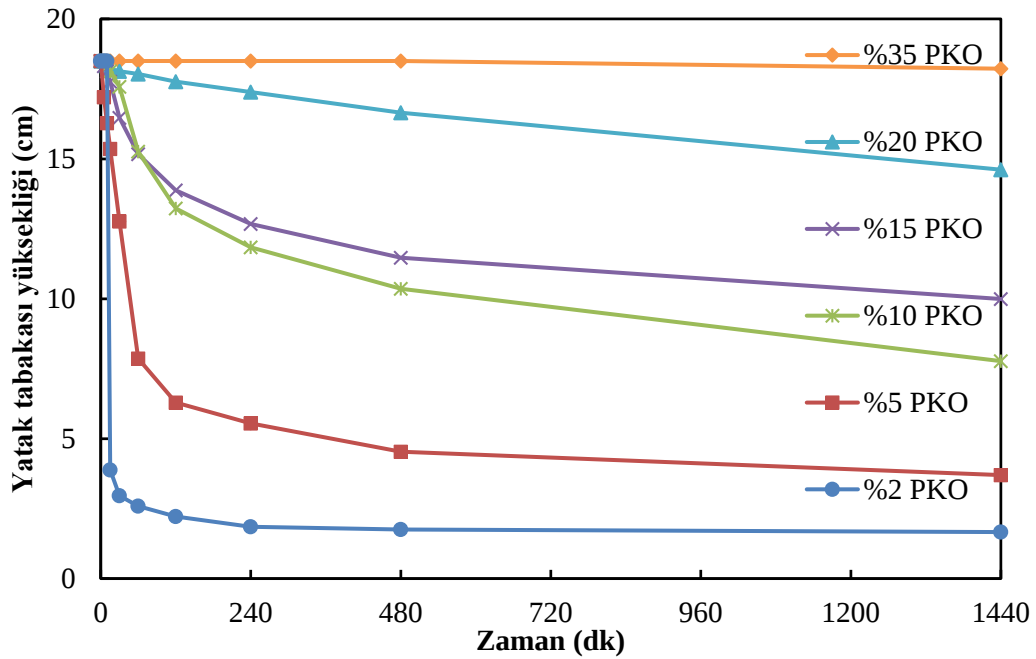
Pülpte katı oranının (PKO) su içerisinde katıların sedimentasyon davranışlarına olan etkisinin görülmesi amacıyla, -38 μm boyutundaki halloysit, kaolinit ve kuvars numunelerinin herbiri ile ayrı ayrı saf suyla farklı (%2, 5, 10, 15, 20 ve 35) PKO'larda süspansiyonlar hazırlanmıştır. Sonrasında hazırlanan süspansiyonlar manyetik karıştırıcıda 500 dev/dk hızında 4 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 100 ml'lik mezurlara aktarılmış ve ardından mezür içerisindeki süspansiyon 10 defa ters düz edilmek suretiyle homojenizasyon sağlandıktan sonra, zamana bağlı olarak mezür içerisinde tanelerin sedimentasyonu sonucu oluşan katı-sıvı belirgin arayüzeyindeki değişim gözlenerek kayıt edilmiştir. Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da halloysit, kaolinit ve kuvars ile hazırlanan süspansiyonların herbiri için farklı PKO'larda (%2, 5, 10, 15, 20 ve 35) zamana bağlı olarak sedimentasyon davranışlarındaki değişimler görülmektedir.

Doğal pH'da halloysit mineralinin PKO ve zamana bağlı değişimlerinde floküle sedimentasyon gözlenmiştir. Halloysit mineralinin kaolinit ve kuvars minerallerine göre daha hızlı bir şekilde çökmesi doğal pH(3.8)'da zeta potansiyelinin tanelerin aglomerasyon için uygun olan SYN'a yaklaşması nedeniyledir. Ayrıca PKO arttıkça engelli çökme şartları oluşarak tanelerin sıvı içerisinde çökme durumunun geciktiği görülmektedir (Şekil 4.14).



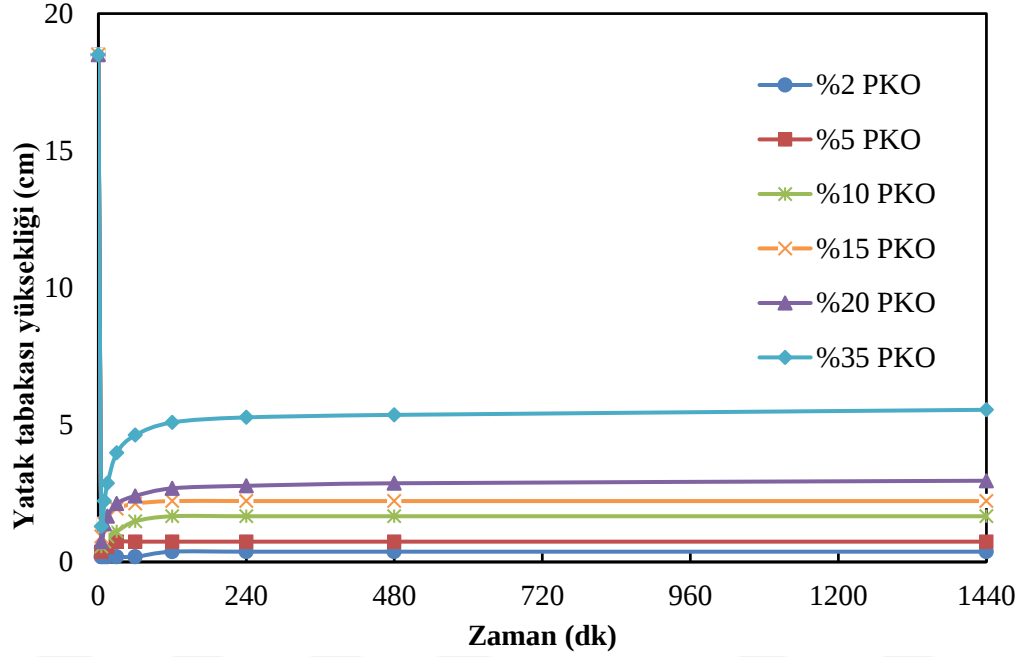
Şekil 4.14: PKO'daki değişime bağlı olarak halloysit sedimantasyon davranışındaki değişim.

PKO arttıkça kaolinit minerali için çökmenin yavaşladığı hatta %35 PKO'da tamamen durduğu gözlemlenmiştir. Bu durum kaolinit tanelerinin doğal pH'da kenar-yüzey şeklinde ağ yapılar oluşturarak ortam viskozitesinin artması ve böylece askıda kalarak çökmeyi engellemesiyle açıklanmaktadır (Şekil 4.15).



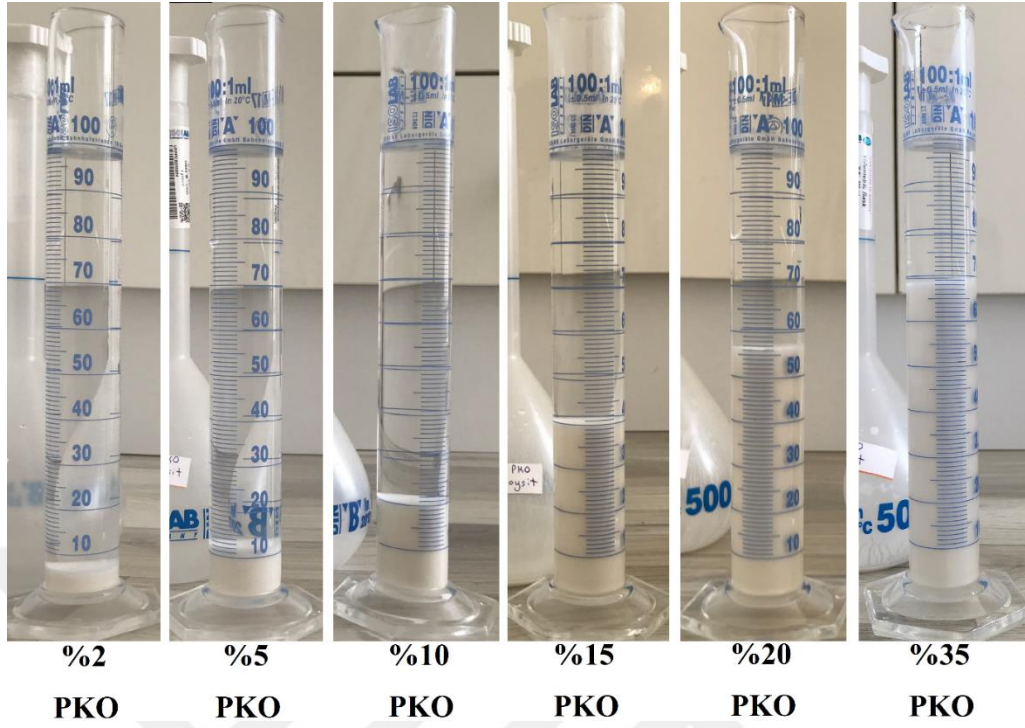
Şekil 4.15: PKO'daki değişime bağlı olarak kaolen sedimantasyon davranışındaki değişim.

Kuvars mineralinin doğal pH’da gerçekleştirilen sedimentasyon testlerinde yatak tabakasıyla üstündeki tabaka arasında belirgin bir arayüzeyin olmadığı dispers sedimentasyon davranışı sergilediği görülmüştür. Bu sedimentasyon tipi davranışına göre yatak tabakası kalınlığı mezür dibinden yukarıya doğru oluşmuştur (Şekil 4.16).

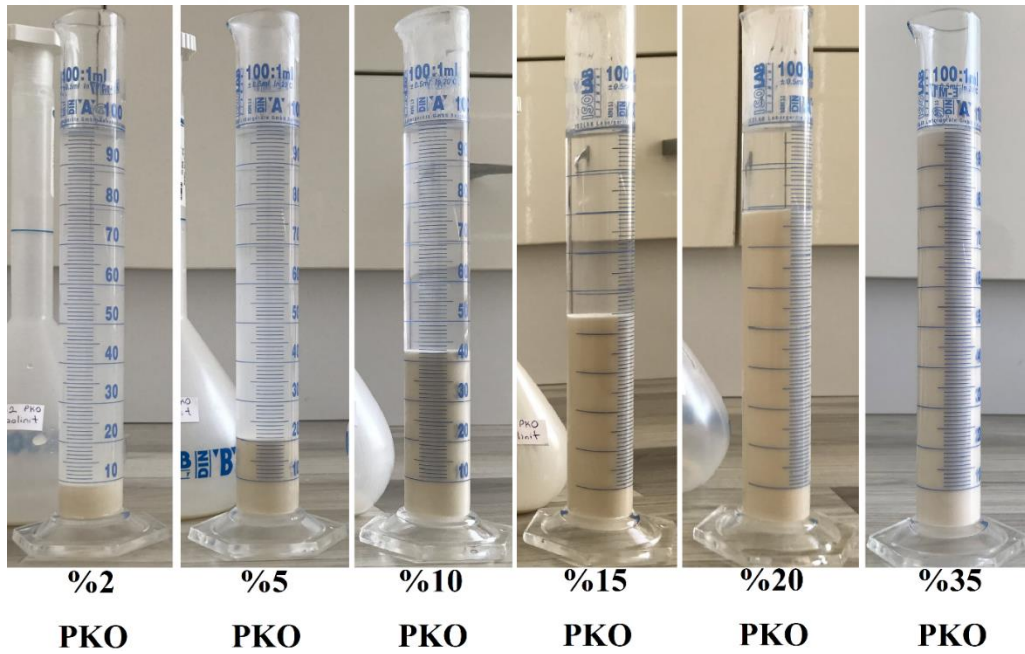


Şekil 4.16: PKO'daki değişime bağlı olarak kuvars sedimentasyon davranışındaki değişim.

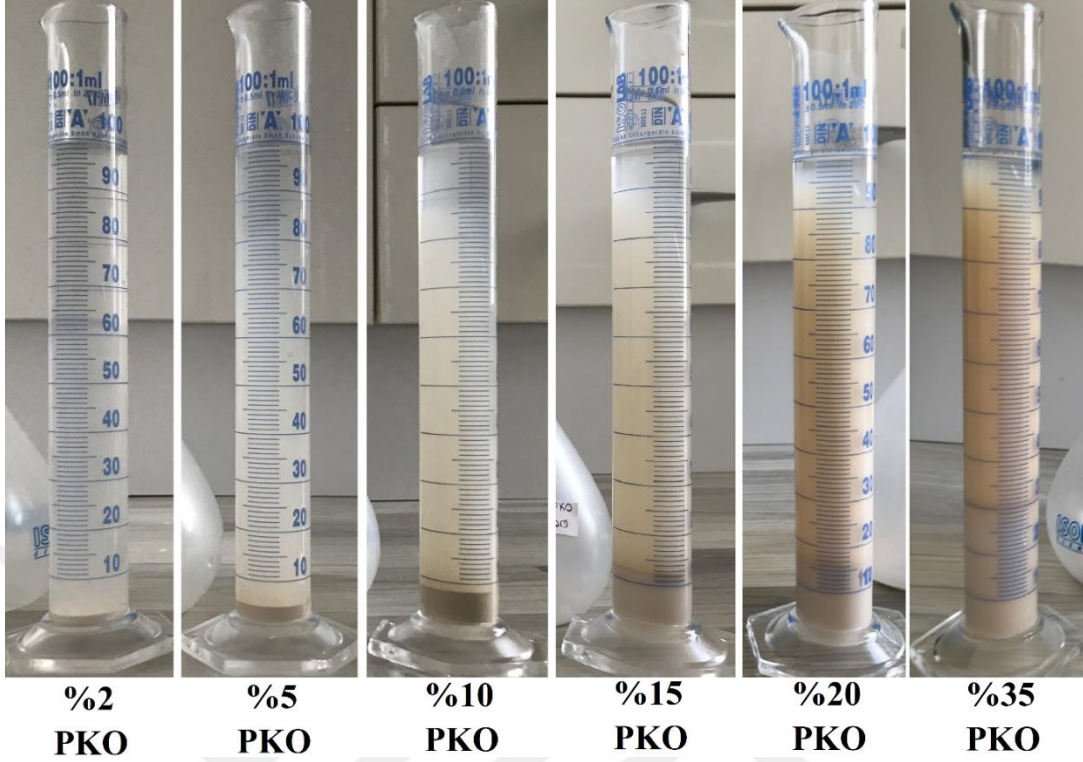
Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19’da sırasıyla halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin PKO’ya bağlı olarak 1440 dk sonundaki sedimentasyon durumlarını gösteren fotoğraflar görülmektedir.



Şekil 4.17: Halloysitin PKO'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.



Şekil 4.18: Kaolinitin PKO'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.



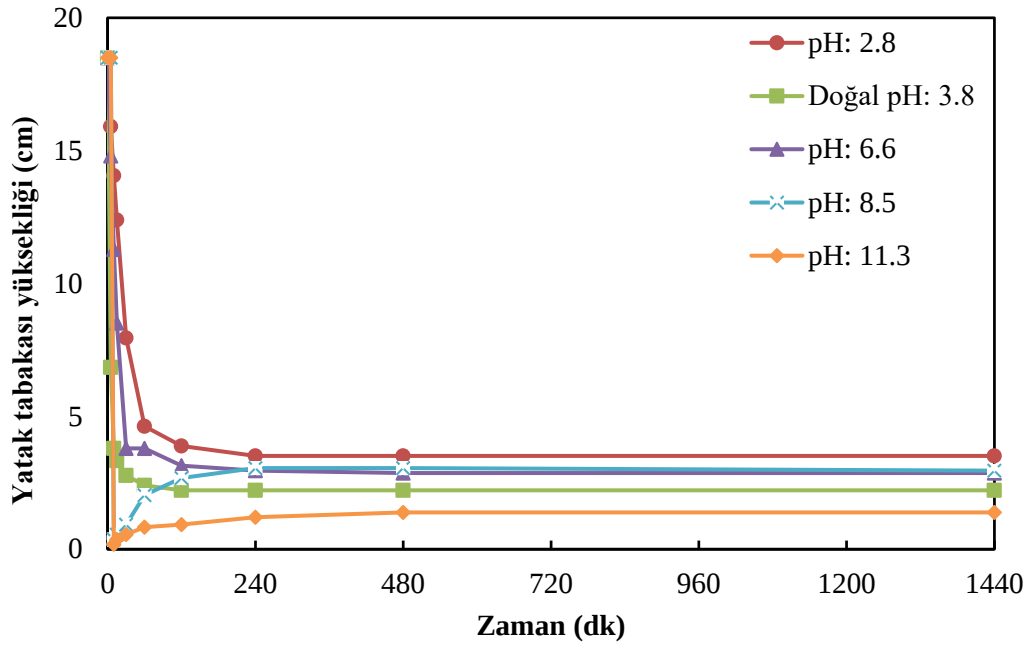
Şekil 4.19: Kuvarsın PKO'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.

PKO'ya göre yapılan sedimentasyon deneylerinde PKO arttıkça ortamdaki tane yoğunluğunun artmasından dolayı engelli çökme gerçekleştiği için tanelerin süspansiyon içerisinde hareketinin yavaşlaması sonucu çökme hızının azaldığı görülmüştür. Engelli çöküşün en fazla kaolinit mineralinin çökmesinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Her bir mineral için katı konsantrasyonuna bağlı olarak çökme davranışında gözlemlenen belirgin farklılık nedeniyle, bundan sonraki deneysel çalışmalarda katıların çökme davranışındaki farklılıkları tam olarak ortaya koyabilmek için sonraki araştırılacak parametrelerde PKO'nun %5 olarak sabit alınmasına karar verilmiştir.

4.2.2.2. pH'nın Sedimentasyon ve Türbidite Üzerindeki Etkileri

-38 μm boyutuna elenmiş halloysit, kaolinit ve kuvars numuneleri PKO %5 olacak şekilde ayrı ayrı oksalik asit di hidrat ve KOH çözeltileri ilave edilerek farklı pH'larda süspansiyonlar hazırlanmış, manyetik karıştırıcıda 500 dev/dk hızında 4 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 100 ml'lik mezurlara aktarılmış ve ardından mezür içerisindeki pülp 10 defa ters düz edilmek suretiyle homojenizasyon sağlandıktan sonra, zamana bağlı olarak mezür içerisinde tanelerin sedimentasyonu sonucu oluşan katı-sıvı belirgin arayüzeyindeki değişim gözlenerek kayıt edilmiştir.

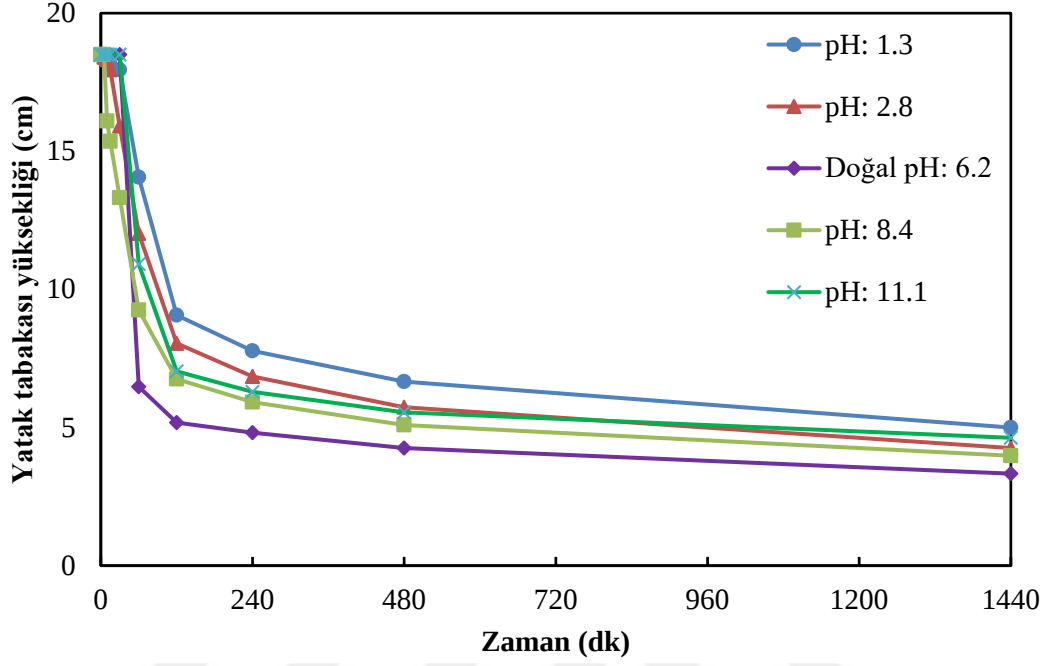
Halloysitin pH'ya bağılı olarak sedimantasyon davranışındaki değişim incelendiğinde en hızlı doğal pH (3.8)'da çöktüğü gözlemlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni halloysitin doğal pH'da ölçülen zeta potansiyelinin (-26,6 mV) katıların aglomerasyonu için gerekli olan zeta potansiyel değerleri (< -40 mV) arasında olmasından kaynaklanmaktadır (Joo ve diğ., 2013). Özellikle bazik pH'larda (8.5 ve 11.3) disperse olduğu ve çökme hızının yavaşlayarak yatak tabakası ve üzerindeki bulanık tabaka arasında belirgin bir arayüzeyin olmadığı dispers sedimentasyon davranışı görülmüştür (Şekil 4.20). Yani pH 8.5 ve 11.3 değerlerinde çökmenin henüz tamamlanmadığı görülmüştür. Bu durum türbidite ölçümleriyle desteklenmiştir. Bazik ortama gidildikçe artan OH⁻ iyon konsantrasyonu nedeniyle, yüzeylerin negatif olarak artan zeta potansiyel değerinin katıların elektriksel olarak birbirini itmesine ve disperse bir ortam oluşması sonucunda da tanelerin çökmesinin yavaşlaması bu durumu net bir şekilde açıklamaktadır.



Şekil 4.20: Farklı ortam pH'sında halloysit mineralinin zamana bağlı yatak tabakası seviyesinin değişimi.

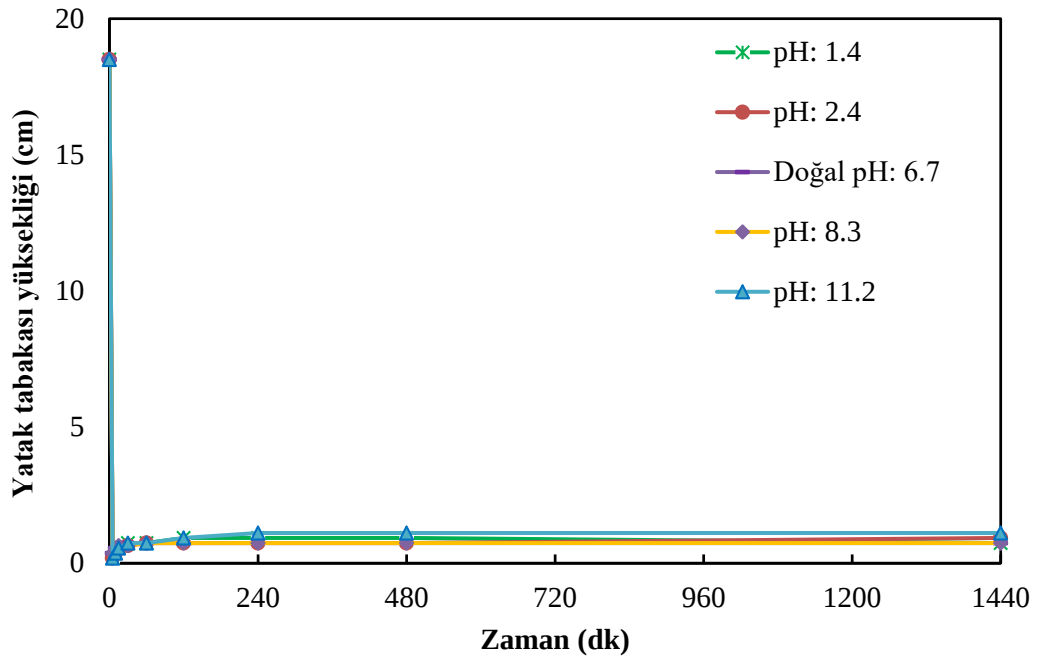
Kaolinitin pH değişimine göre sedimantasyon davranışı incelendiğinde en hızlı pH 2.8'de çöktüğü tespit edilmiştir. Burada da halloysitte olduğu gibi zeta potansiyelin doğal pH'dan asidik ortama doğru gidildikçe SYN'a yaklaşması sonucu tanelerin elektriksel çift tabakasının bastırılması ile birbirine yaklaşan taneler aglomere olup, belirgin bir ayırım fazı oluşturarak hızlı bir şekilde çökme meydana gelmektedir. Doğal pH 6.2, bazik ortam olarak pH 8.4 ve pH 11.1'de ise asidik ortamda olduğu gibi belirgin bir ayırım fazı olmadan, yatak tabakasının

üzerindeki tabakada çökmeyen tanelerin olduğu ve çökmenin tamamlanmadığı dispers sedimentasyon davranışının olduğu görülmüştür (Şekil 4.21).



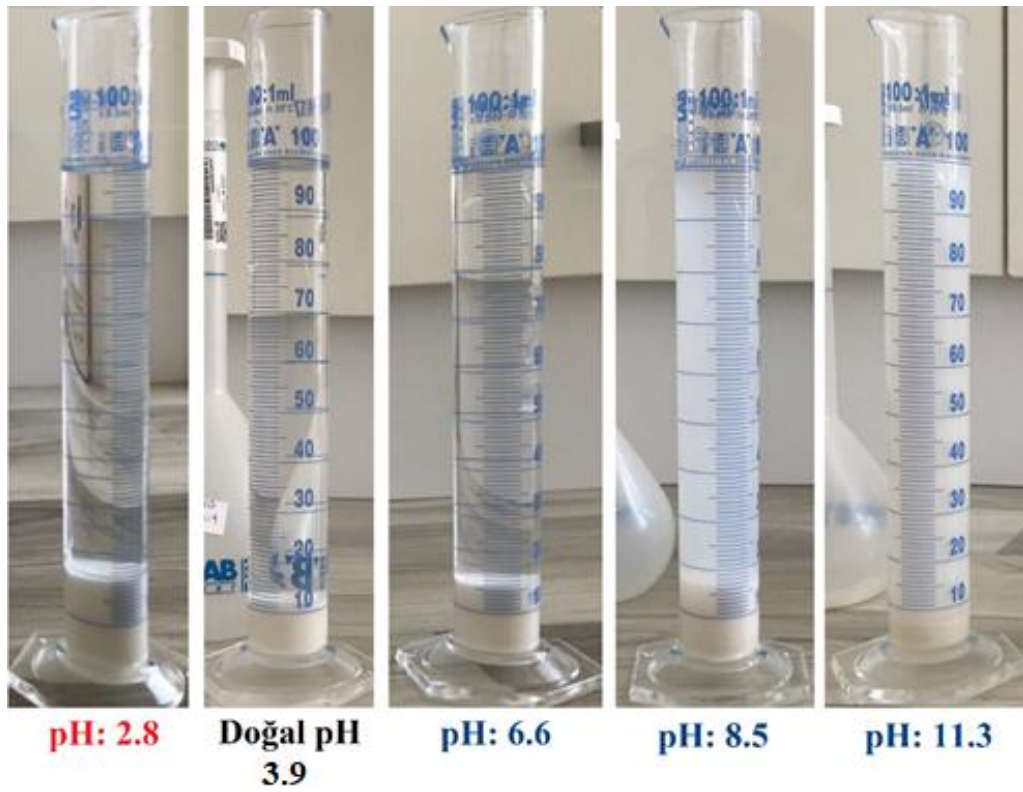
Şekil 4.21: Farklı ortam pH'sında kaolinitin zamana bağlı yatak tabakası seviyesinin değişimi.

Kuvarsta belirgin arayüzey gözlenemediği için gözle arayüzey takip edilemediğinden mezurun dibinde zamanla artan çökelti tabaka yüksekliği takip edilerek gözlem yapılmıştır. Farklı pH'larda gerçekleştirilen sedimentasyon testlerinde yatak tabakalarında önemli farklılık olmadığı, bazik pH'larda yatak tabakasının diğer pH'lara göre biraz daha yüksekte olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.22). Kuvars için belirgin bir arayüzey oluşmadığından sedimentasyonun takip edilmesi için türbidite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

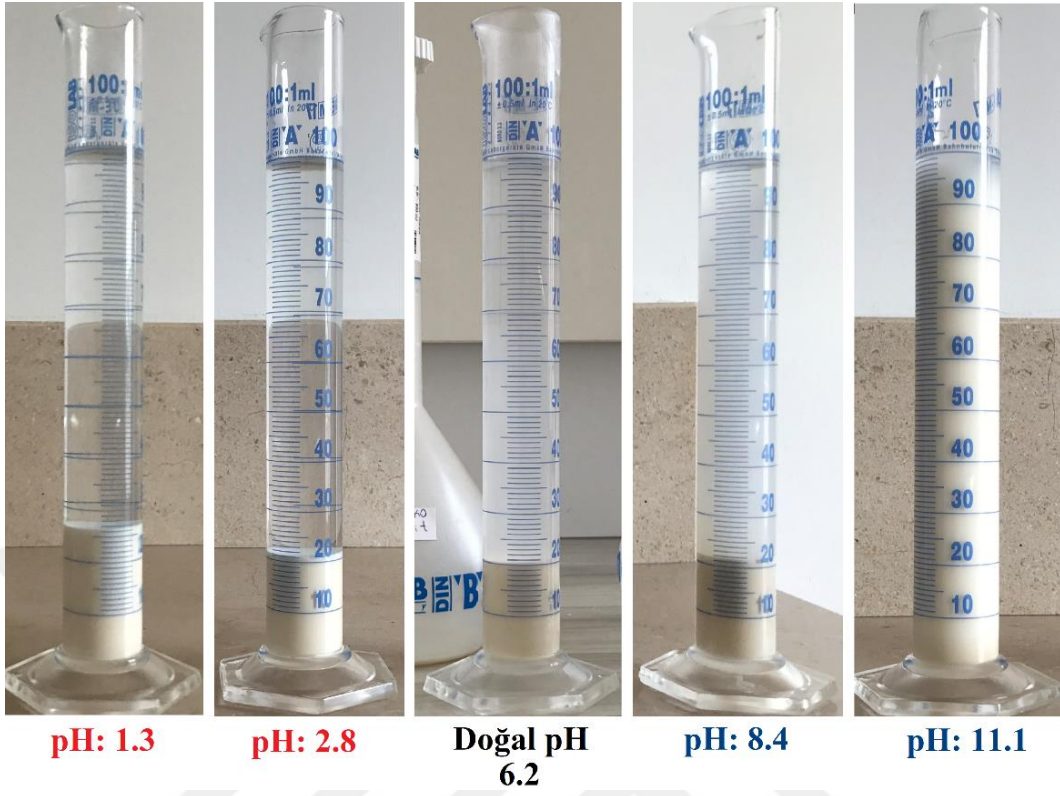


Şekil 4.22: Farklı ortam pH'sında kuvars mineralinin zamana bağlı yatak tabakası seviyesi değişimi.

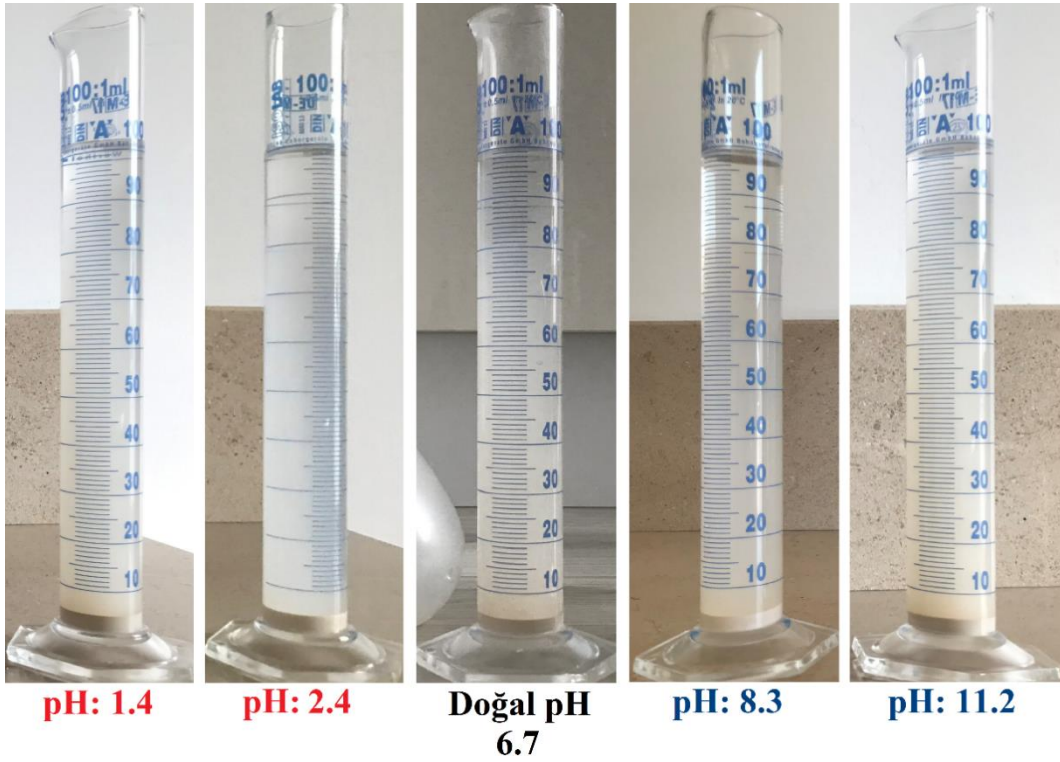
Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25'te sırasıyla halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin pH'ya bağlı olarak 1440 dk sonundaki sedimentasyon durumlarını gösteren fotoğraflar görülmektedir.



Şekil 4.23: Halloysitin pH'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.

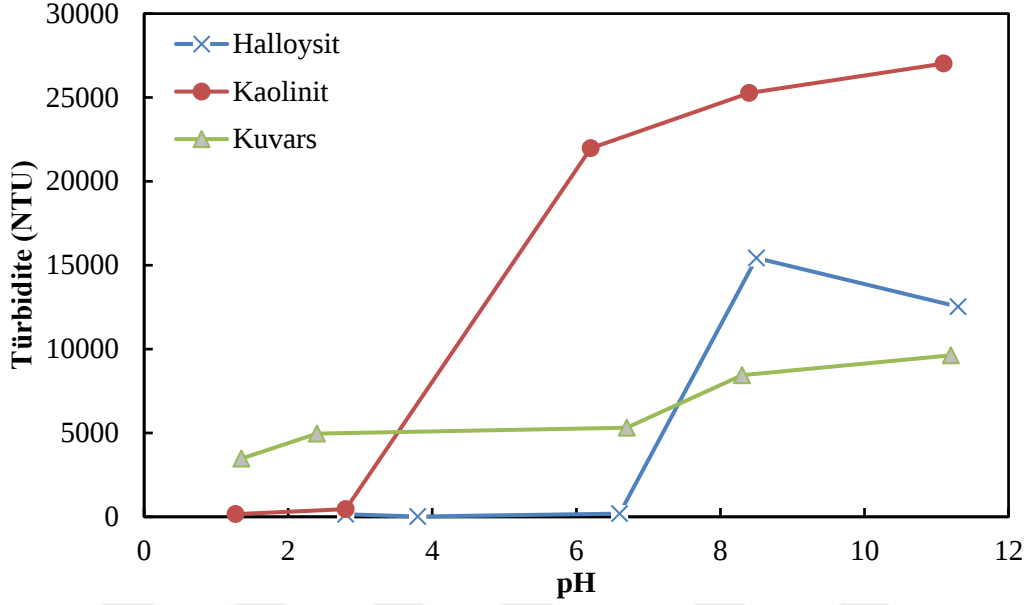


Şekil 4.24: Kaolinitin pH'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.



Şekil 4.25: Kuvarsın pH'ya bağlı 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüsü.

Sedimentasyon testleri neticesinde 120 dk sonunda halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin yatak tabakaları arasında belirgin farklılığın olduğu görülmüş ve bu süre sonunda numune alınarak türbidite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26'da halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin pH'ya bağlı türbidite ölçümleri verilmiştir.



Şekil 4.26: Farklı pH'larda halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin 120 dk'lık sedimentasyon süresi sonrası ölçülen türbidite değerlerindeki değişim.

Kaolinit'in türbidite değerlerinin pH 2.8'e kadar düşük (450 NTU) olduğu, pH 2.8'den pH 11.1'e doğru ortam pH'sı arttıkça önemli derecede (27020 NTU) arttığı görülmüştür. Halloysitin türbidite değerleri doğal pH'da 18 NTU iken pH 2.8 (150 NTU) ve pH 6.6 (188 NTU) aralığında düşük olarak devam etmiş, pH 8.5 (15430 NTU) ve 11.3'te (12520 NTU) oldukça arttığı görülmüştür. Kuvarsta ise pH 1.4'te 3472 NTU olan türbidite değeri artarak pH 11.2'de 9628 NTU'ya ulaşmıştır. Şekil 4.26'dan $pH > 8$ üzerinde ortamdaki bulanıklık değerlerinde her üç mineral için de deneyler $-38 \mu m$ altında yapılmasına rağmen bulanıklık değerleri birbirinden oldukça farklıdır. Bu fark muhtemelen mineraller arasındaki farklı disperse durumların oluşmasından ya da minerallerin arasındaki boyut dağılım farklılığından kaynaklanmaktadır. Tablo 4.2'den mineraller arasındaki D_{50} ve D_{90} boyutlarında belirgin farklılık olduğu ve boyut dağılımı en iri kuvarsin, ardından halloysitin olmasına rağmen bulanıklık değerlerinin kaolinite göre düşük olması Şekil 4.7'den de görüldüğü üzere muhtemelen $pH > 8$ 'in üzerinde zeta potansiyeldeki (yüzey negatiflik değerlerindeki) en fazla değişimin kaolinit mineralinde olması nedeniyledir. Bu durumda kaolinit daha iyi disperse

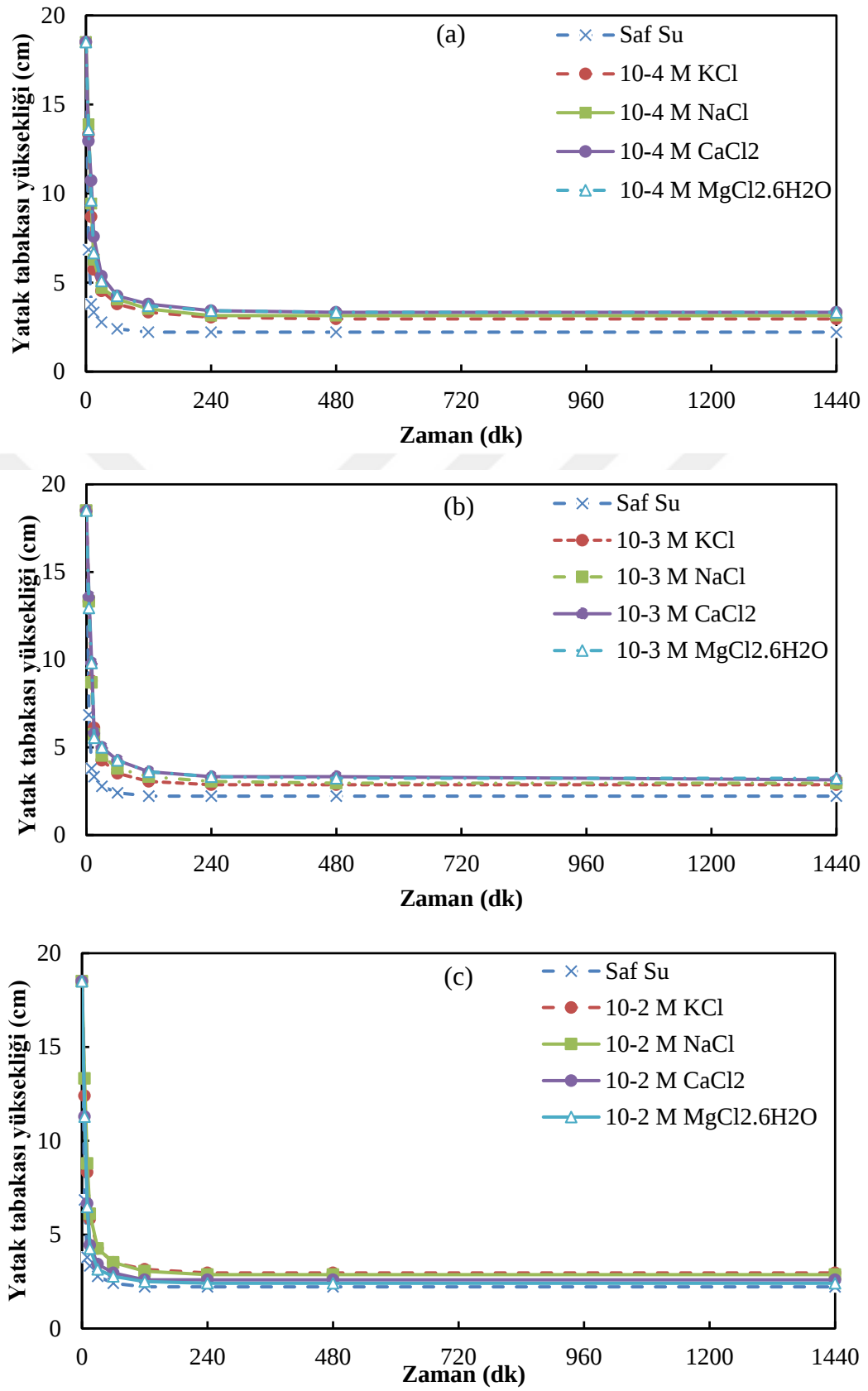
olmakta ve tanelerin askıda kalmasına neden olmaktadır. Aynı şartlar altında kuvars için en düşük bulanıklık değerinin elde edilmesi, kuvarsın iri tanelerin çökerek askıda kalan tane dağılımının değişmesinin sonucu olabilir. Doğal pH ve altındaki değerlerde mineraller arasındaki bulanıklık sonuçlarında görülen farklılık daha önce de açıklandığı üzere tanelerin aglomerasyonu için gerekli olan zeta potansiyel değerlerinin halloysitte diğerlerine göre daha yüksek pH'larda ulaşılması sebebiyledir. Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25'ten pH'ya bağlı minerallerin 1440 dk sonrası mezurlardaki sedimentasyon görüntülerinden halloysit ve kaolinit minerallerinin bazik pH'larda bulanıklık durumlarını korudukları, kuvarsın ise bütün pH değerlerinde bulanıklık durumlarının stabil olduğu görülmektedir.

4.2.2.3. Tuzların Sedimentasyon ve Türbidite Üzerindeki Etkileri

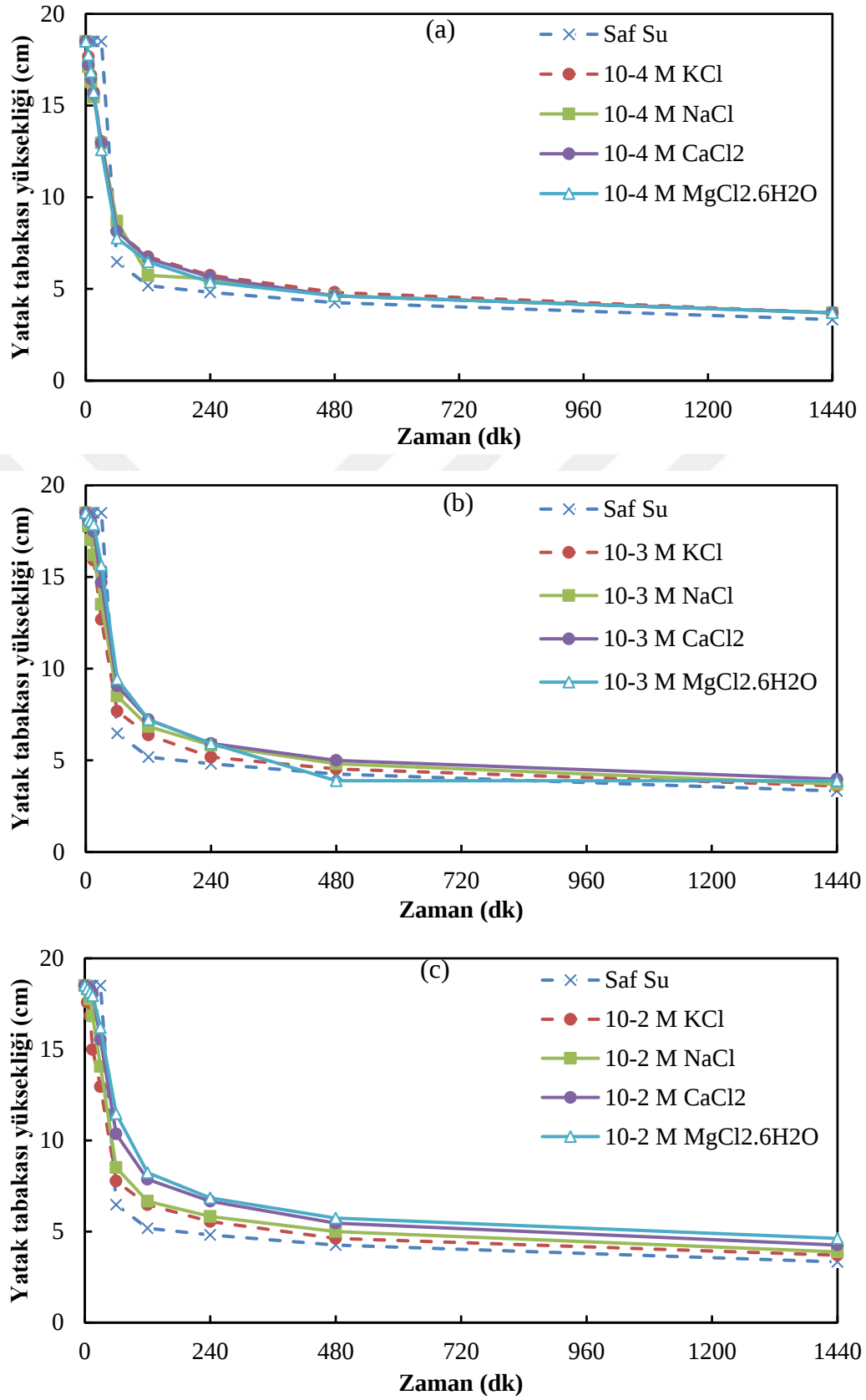
-38 µm boyutuna elenmiş halloysit, kaolinit ve kuvars numuneleri PKO %5 olacak şekilde ayrı ayrı 1.10^{-4} , 1.10^{-3} ve 1.10^{-2} M konsantrasyonlarında KCl, NaCl, CaCl_2 ve $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri ilave edilerek süspansiyonlar hazırlanmış, manyetik karıştırıcıda 500 dev/dk hızında 4 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 100 ml'lik çalkalama mezuruna alınmıştır. Mezur 10 defa ters düz edilerek çalkalandıktan sonra sabitlenerek zamana göre sedimentasyon seviyesi yatak tabakası ölçülerek kayıt edilmiştir. Halloysitin tek değerlikli ve çift değerlikli tuzlar varlığındaki çökeltme şartları doğal pH'daki çökeltme şartlarıyla karşılaştırıldığında tuzların çökeltme davranışı üzerine negatif etkisinin olduğu Şekil 4.27'deki zamana bağlı çökeltme şekilleri ve Şekil 4.21'de elde edilen bulanıklık değerleriyle açık bir şekilde görülmektedir. Hatta Şekil 4.11'deki tuzlar varlığında elde edilen zeta potansiyel değerleri de bu durum için delil olarak gösterilebilir. Tek değerlikli tuzlar ortam zeta potansiyelini artan konsantrasyonla daha negatif yapmakta, bu da tanelerin çökeltmesini saf suya ve çift değerlikli tuzlara göre geciktirmektedir (Şekil 4.27). Kaolinit cevherinin iki değerlikli CaCl_2 ve $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ tuzlar varlığında tek değerlikli KCl ve NaCl tuzlarına göre daha hızlı çöktüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.28). Şekil 4.12'den de açıkça görüldüğü üzere çift değerlikli tuzlar kaolinitin zeta potansiyelini daha fazla pozitif yaparak elektriksel çift tabakanın bastırılması sonucu çökeltme hızının artmasına neden olmuştur. Şekil 4.34'te artan tuz konsantrasyonu sonucu elde edilen bulanıklık değerleri de bu sonuçları doğrulamaktadır. Fakat tek değerlikli tuzlar varlığında artan negatif zeta potansiyel değerleri bulanıklık değerleri ile örtüşmemektedir. Bunun sebebi anlaşılamamıştır. Kuvarsın tuzlarla yapılan sedimentasyon deneylerinde Şekil 4.13'te elde edilen zeta potansiyel değerleri ile bulanıklık değerleri arasında paralellik sonuçların örtüşüğünü göstermektedir. Tek değerlikli tuzlar kuvarsın zeta potansiyelini daha fazla negatif

yaparak, tanelerin çökmesini geciktirmekte ve tuz konsantrasyonuna bağlı olarak bulanık değerlerinin artmasına neden olmaktadır. İki değerlikli tuzlar ise Şekil 4.13 incelendiğinde zeta potansiyelin daha fazla pozitif olmasına neden olarak tanelerin çökmesini hızlandırmış, bu da Şekil 4.35'ten de görüldüğü üzere bulanıklık değerlerinin azalmasına neden olmuştur. Ayrıca çift değerlikli tuzlarla sedimantasyon testleri sonucu ilk defa açık bir arayüzey elde edilerek çökme izlenebilmiştir (Şekil 4.32).

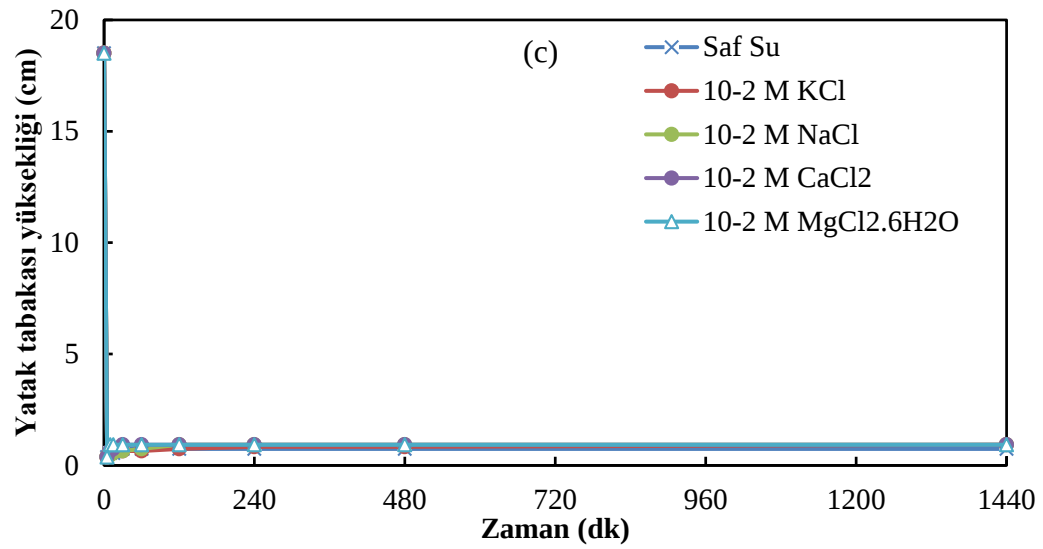
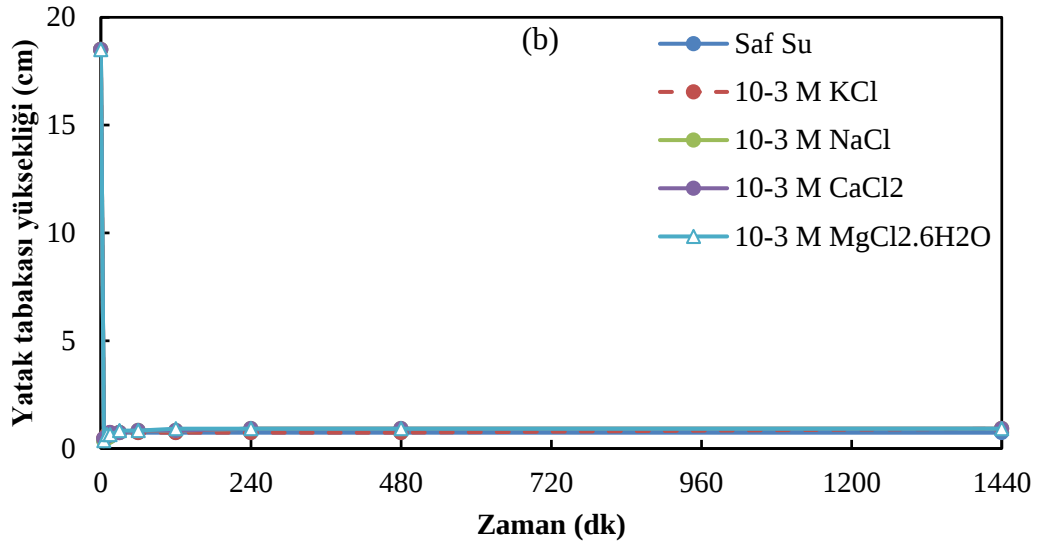
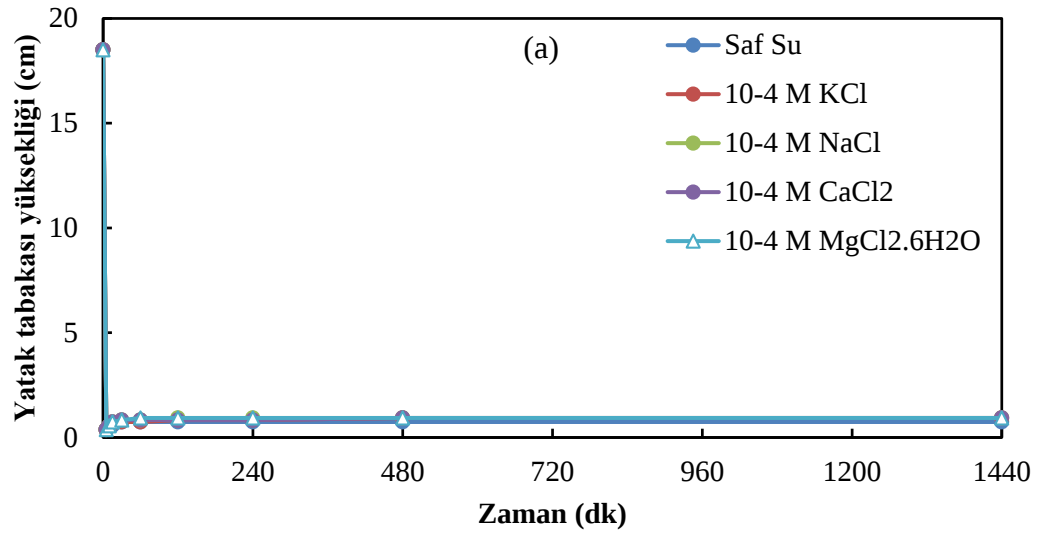




Şekil 4.27: (a) 1.10^{-4} M, (b) 1.10^{-3} M, (c) 1.10^{-2} M konsantrasyonlarında tuzlar varlığında halloysit sedimantasyon davranışı.

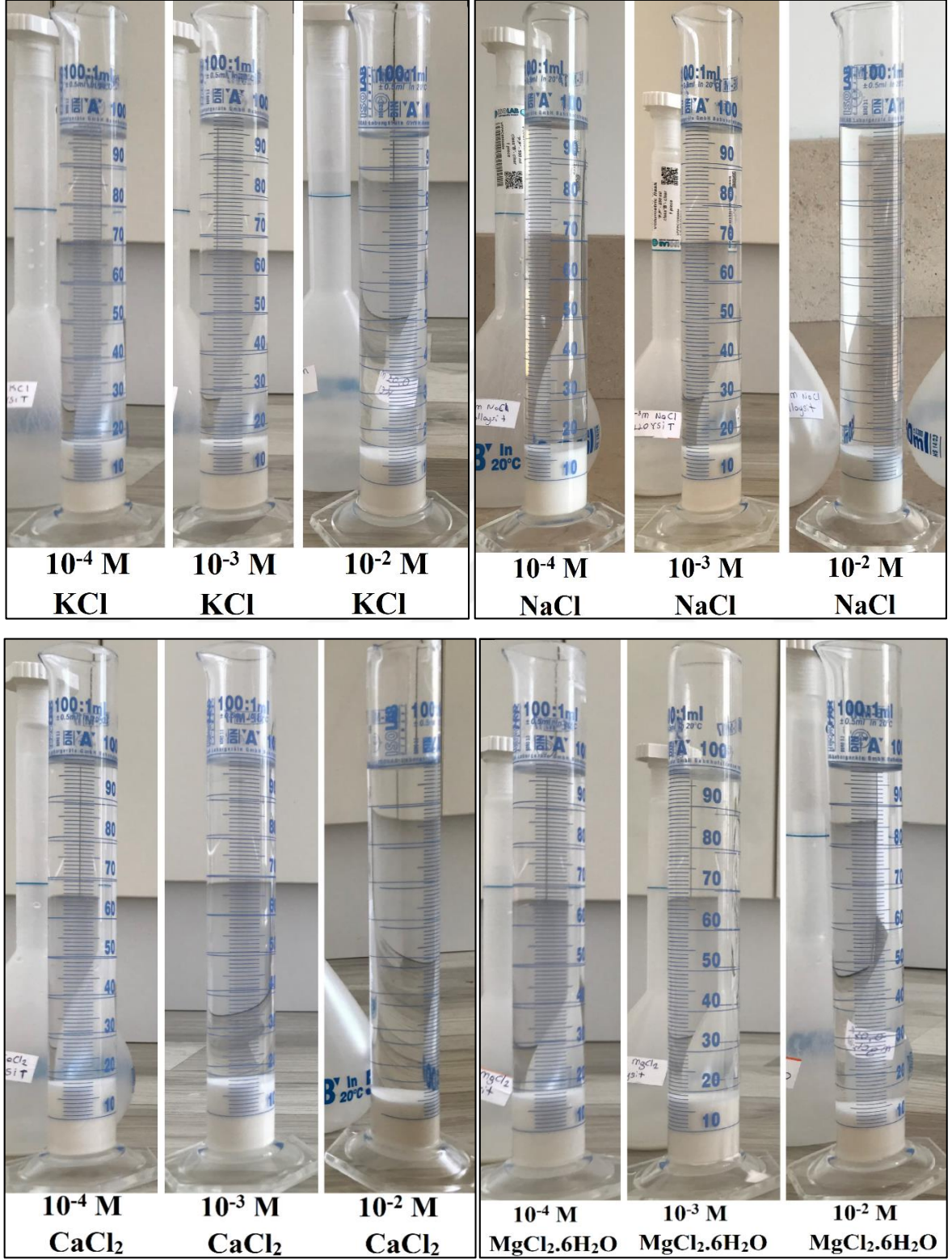


Şekil 4.28: (a) 1.10^{-4} M, (b) 1.10^{-3} M, (c) 1.10^{-2} M konsantrasyonlarında tuzlar varlığında kaolinit sedimentasyon davranışı.

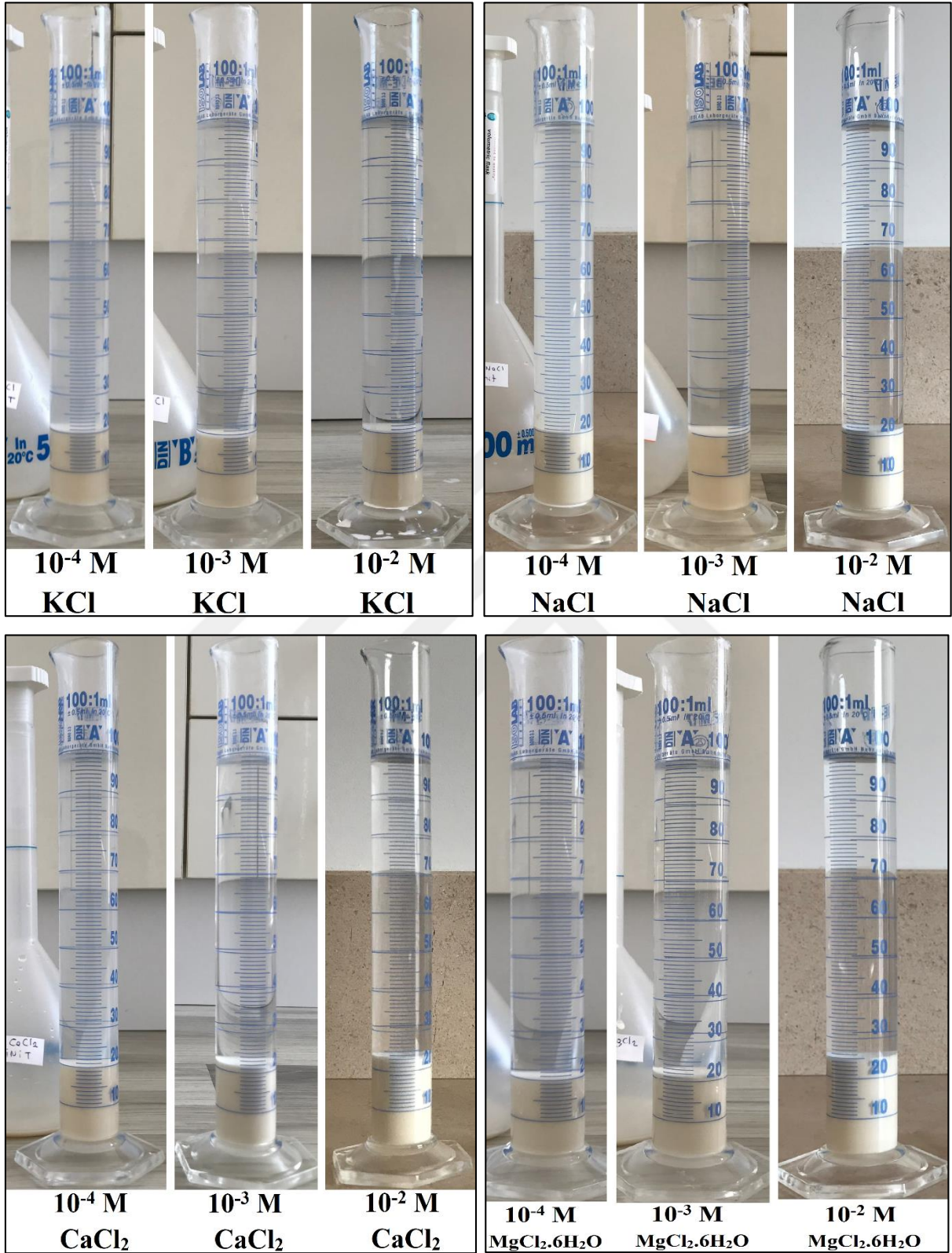


Şekil 4.29: (a) 1.10^{-4} M, (b) 1.10^{-3} M, (c) 1.10^{-2} M konsantrasyonlarında tuzlar varlığında kuvars sedimentasyon davranışı.

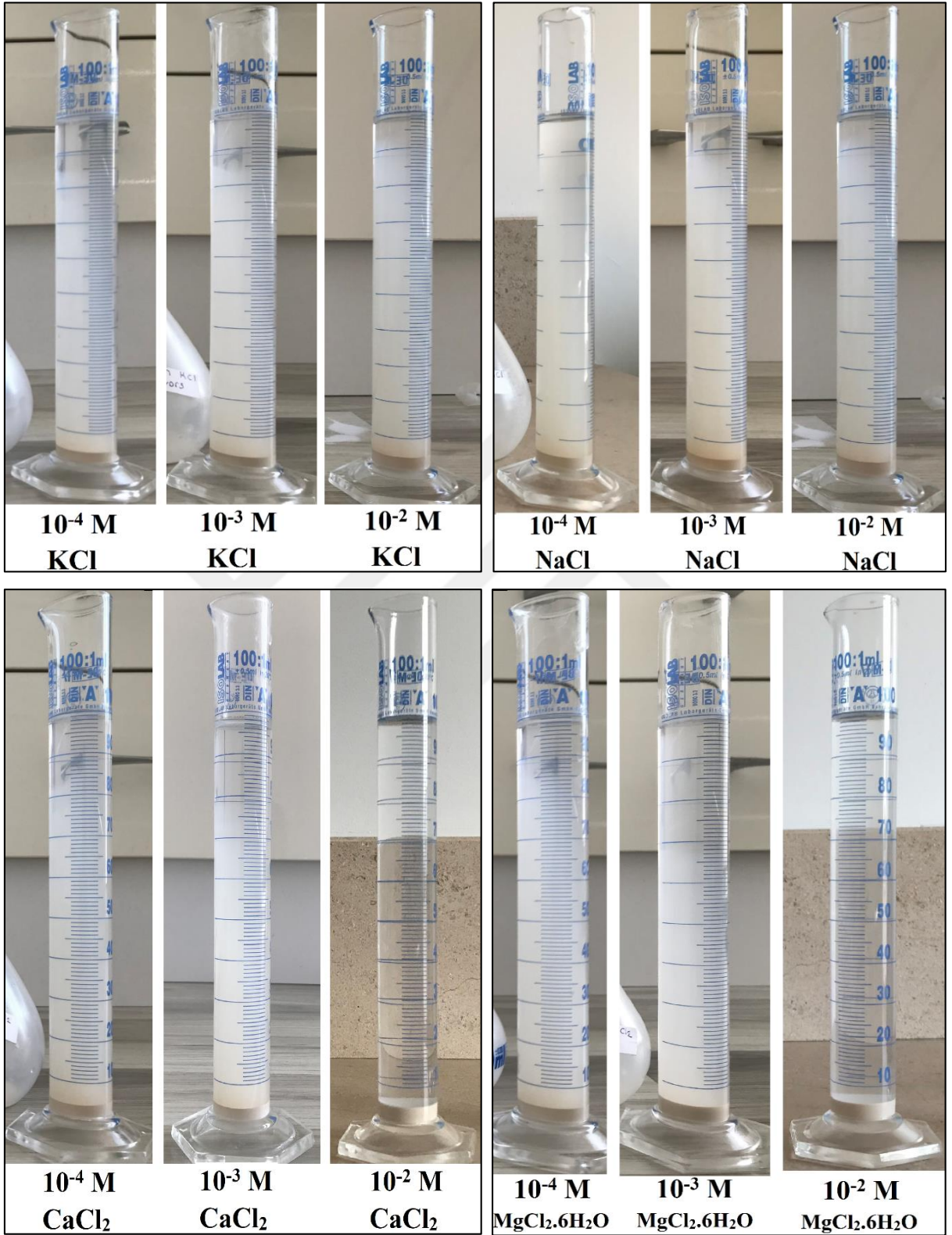
Farklı tuzlar varlığında halloysit, kaolinit ve kuvarsın 1440 dk sonundaki sedimantasyon mezüründeki görüntüleri ise Şekil 4.30, 4.31 ve 4.32’de görülmektedir.



Şekil 4.30: Tuzlar varlığında halloysitin 1440 dk sonundaki sedimantasyon görüntüleri.



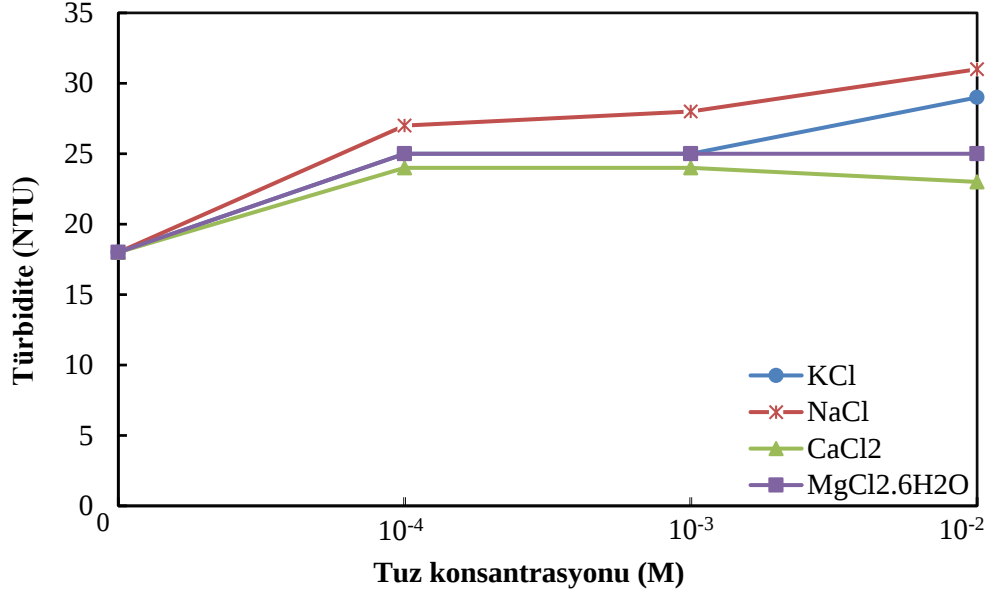
Şekil 4.31: Tuzlar varlığında kaolinitin 1440 dk sonundaki sedimantasyon görüntüleri.



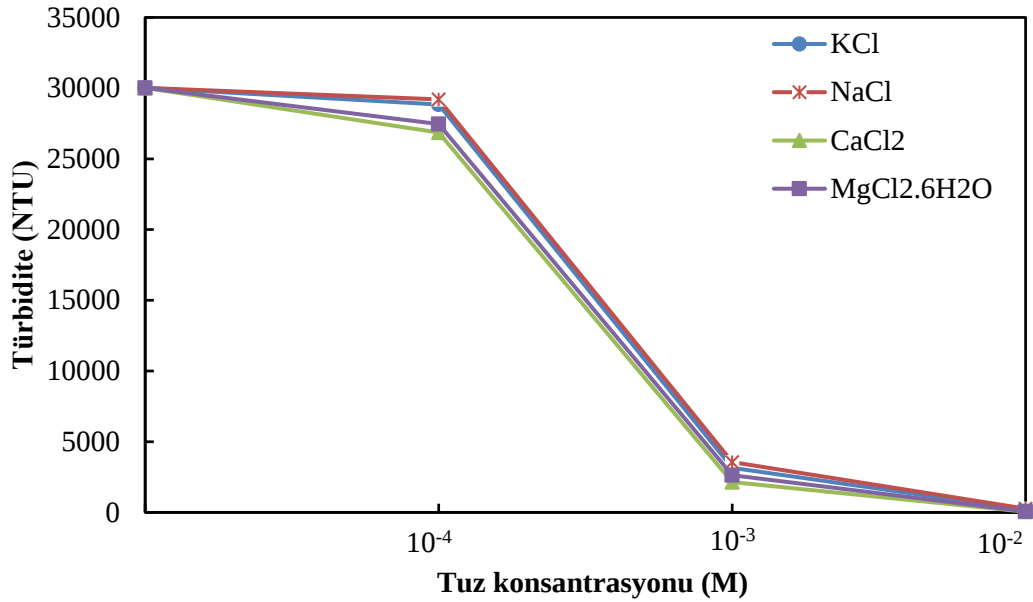
Şekil 4.32: Tuzlar varlığında kuvarsin 1440 dk sonundaki sedimantasyon görüntüleri.

Doğal pH'larda yapılan sedimantasyon deneyleri sırasında halloysit, kaolinit ve kuvars için yatak tabakaları üzerinde 120 dk'da belirgin bir farklılık gözlemlenmiş ve bundan dolayı da

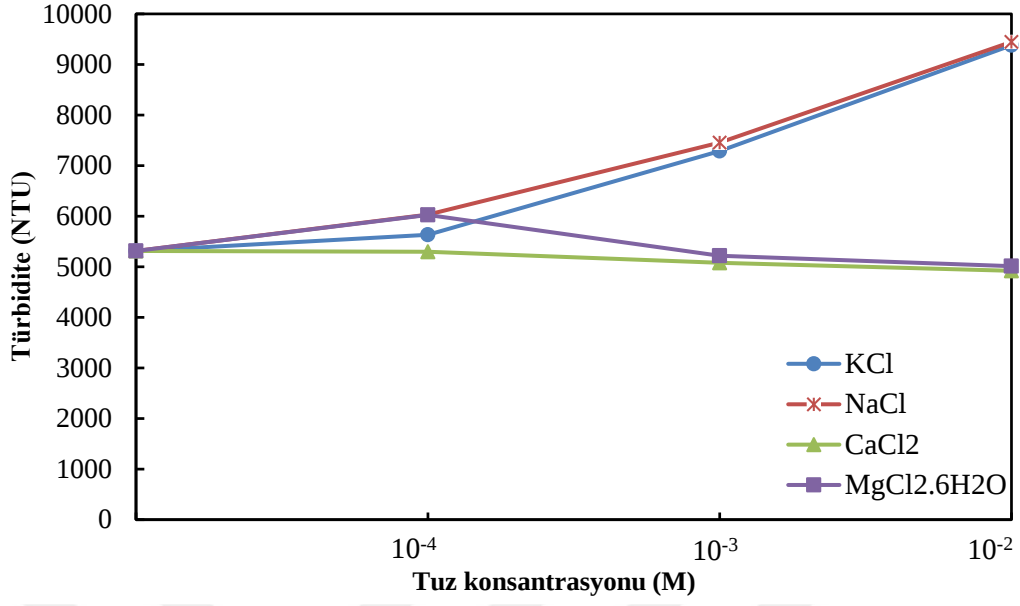
120 dk sedimentasyon zamanı tüm mineraller için tuz konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan deneylerde sabit türbitide ölçüm zamanı olarak alınmış ve bu zaman sonrası numune alınmak suretiyle türbidite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.33: Farklı tuzların artan konsantrasyona bağlı olarak halloysit süspansiyonlarının sedimentasyonu üzerine olan etkisinin türbidite ölçümleri ile belirlenmesi.



Şekil 4.34: Farklı tuzların artan konsantrasyona bağlı olarak kaolinit süspansiyonlarının sedimentasyonu üzerine olan etkisinin türbidite ölçümleri ile belirlenmesi.

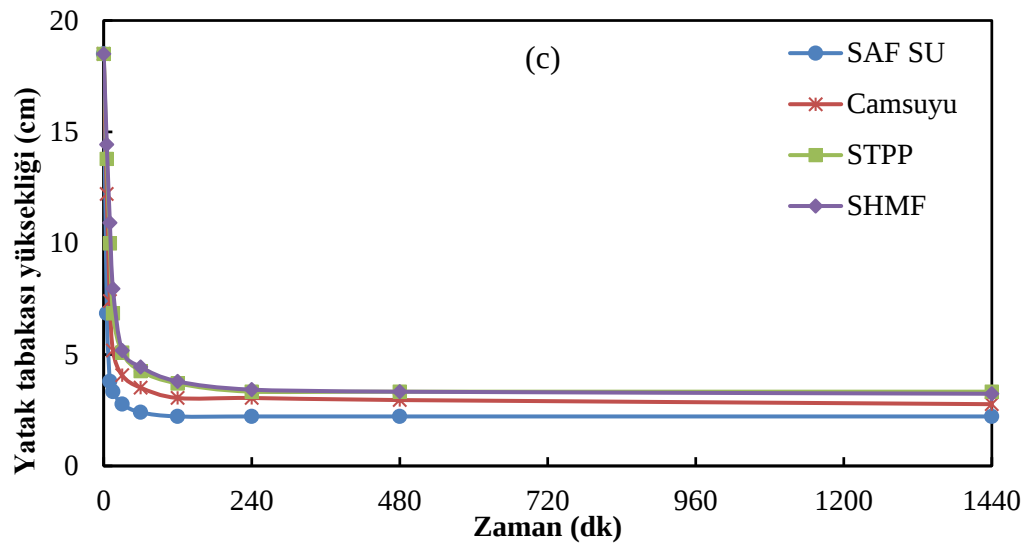
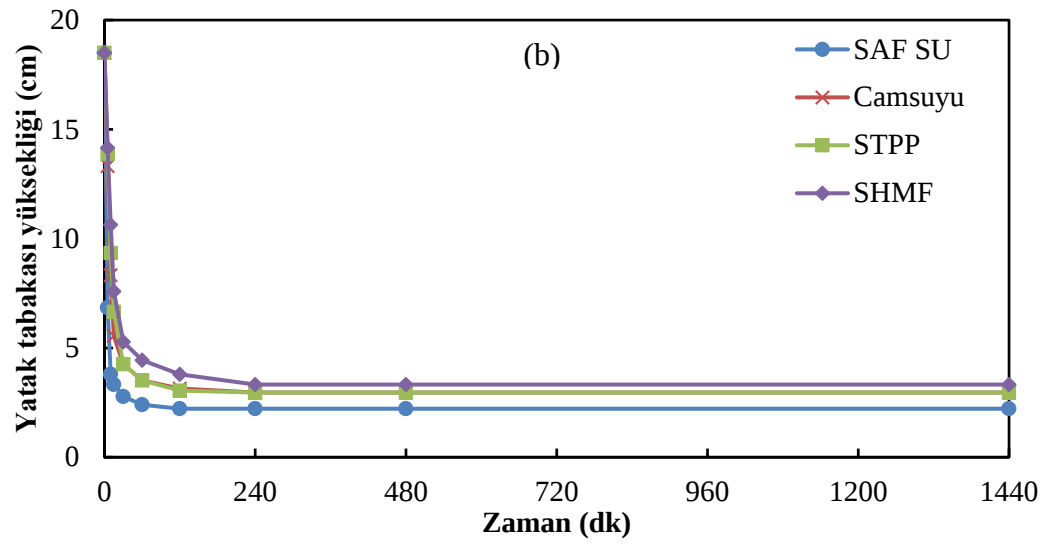
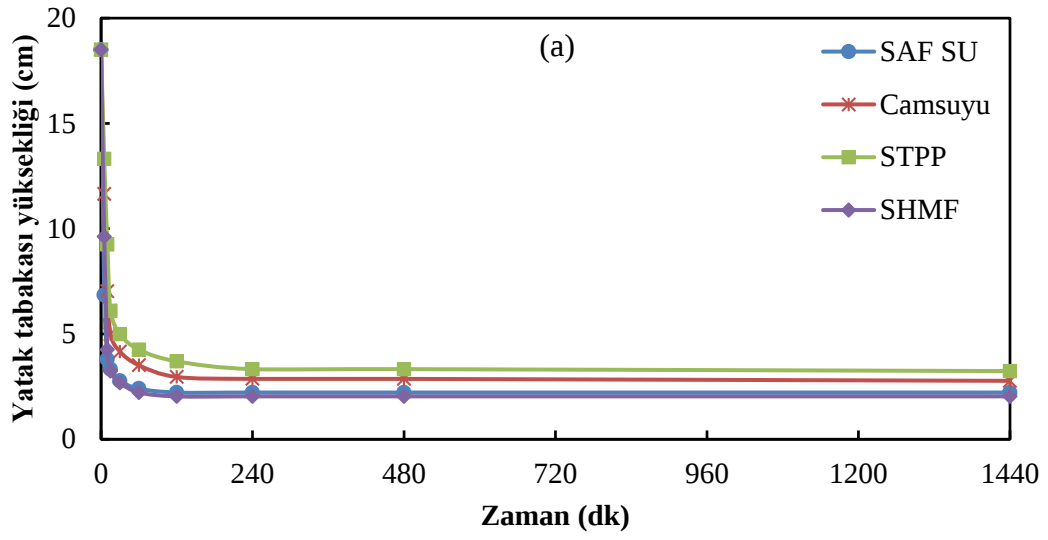


Şekil 4.35: Farklı tuzların artan konsantrasyona bağlı olarak kuvars süspansiyonlarının sedimantasyonu üzerine olan etkisinin türbidite ölçümleri ile belirlenmesi.

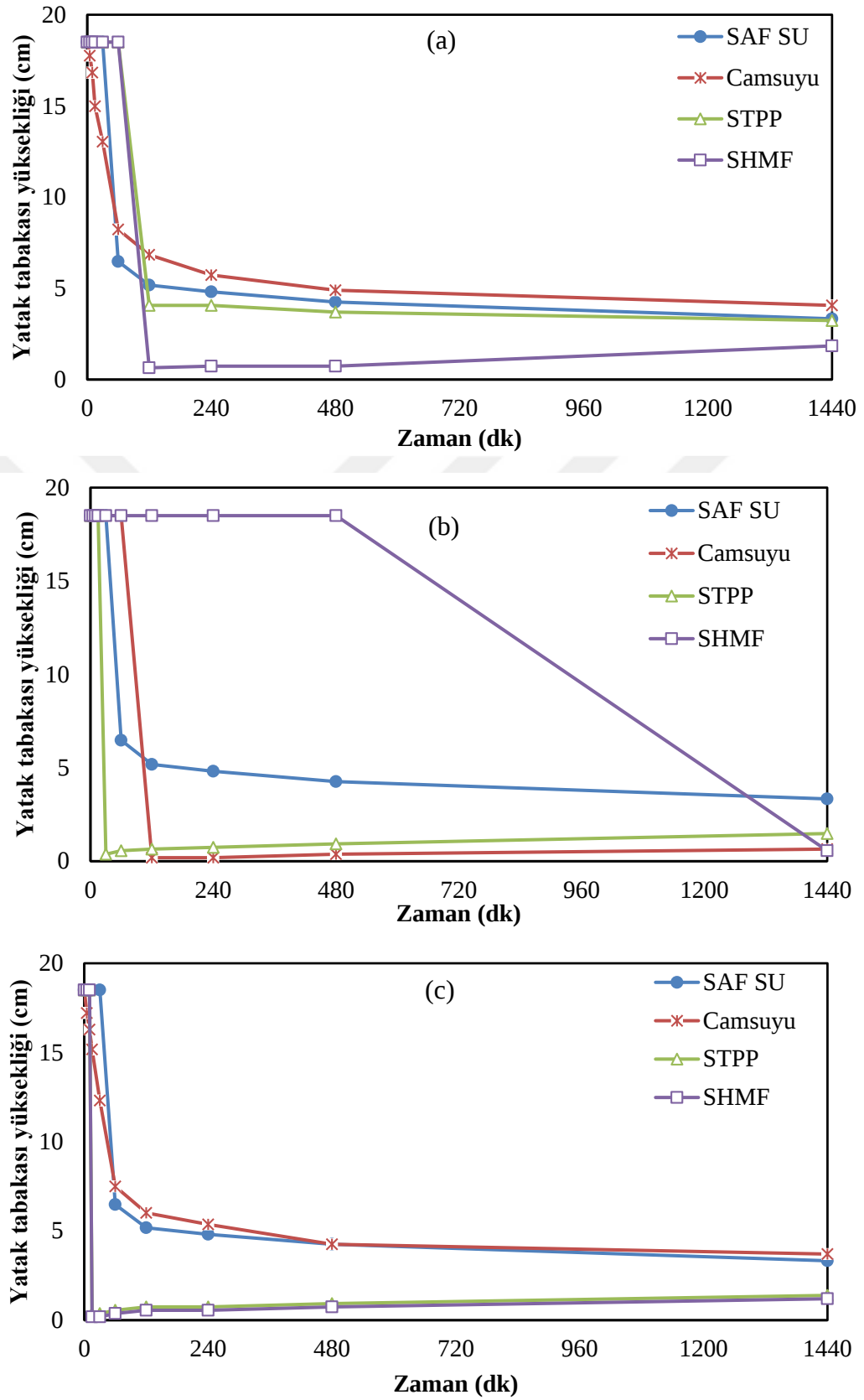
4.2.2.4. Dispersantların Sedimantasyon ve Türbidite Üzerindeki Etkileri

-38 μm boyutuna elenmiş halloysit, kaolinit ve kuvars numuneleri ile PKO %5 olacak şekilde hazırlanan katı süspansiyonlarına dispersant türü ve konsantrasyonunun sedimantasyon üzerine olan etkisini görmek için farklı dispersantlarla (Camsuyu, STPP ve SHMP) farklı konsantrasyonlarda (2,5; 5 ve 10 kg/ton) süspansiyonlar hazırlanmıştır. Ardından, hazırlanan süspansiyonlar manyetik karıştırıcıda 500 dev/dk hızında 4 saat boyunca karıştırılmış ve sonrasında 100 ml'lik mezur içine boşaltılmıştır. Son olarak, mezur 10 defa ters düz edilerek çalkalama işlemi yapıldıktan sonra tanelerin süspansiyon içindeki çökmesini izlemek suretiyle zamana göre sedimantasyon seviyesi yatak tabakası ölçülerek kayıt edilmiştir.

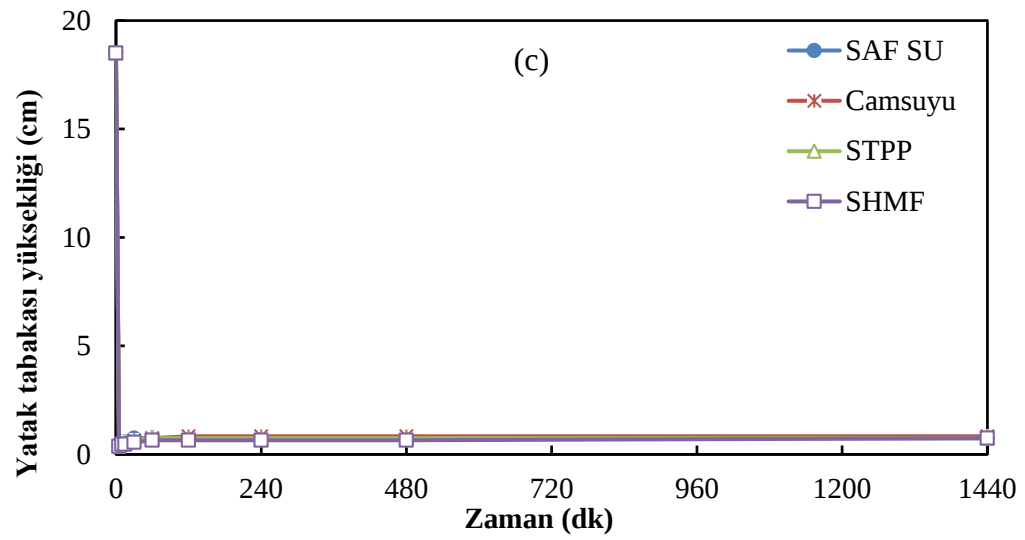
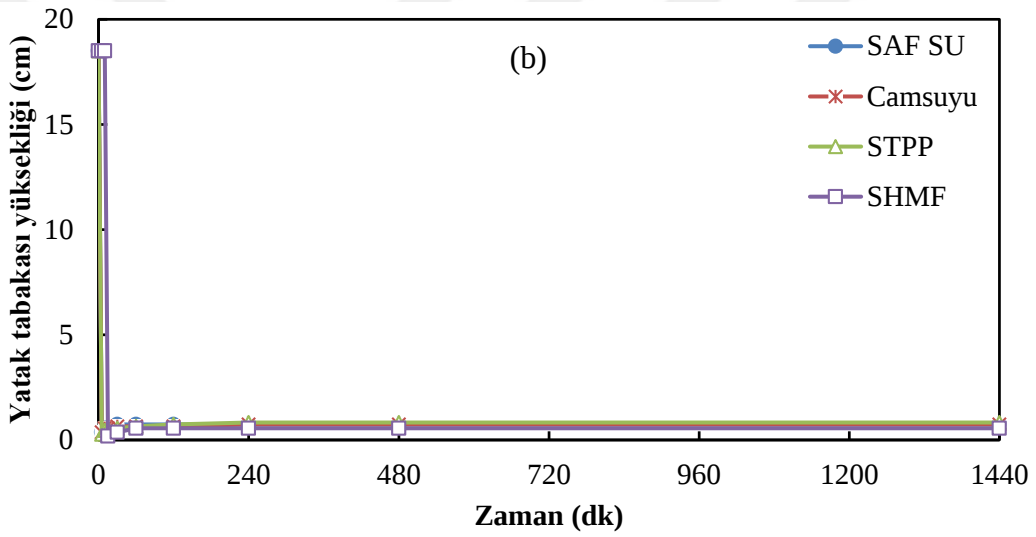
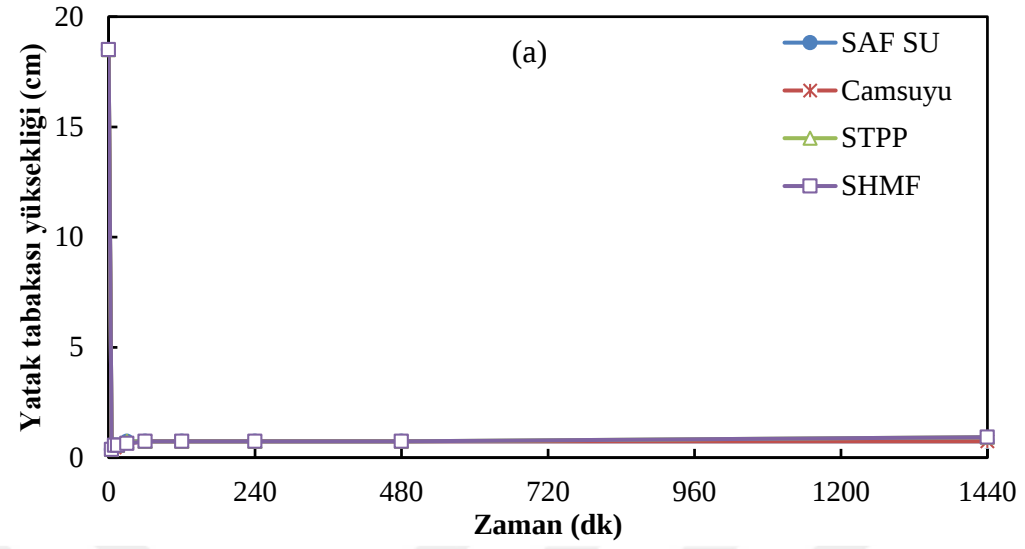
Halloysitin dispersantlar varlığında yapılan çökme deneylerinde çökme hızı, sırasıyla hızlıdan yavaşça Camsuyu – STPP – SHMP olacak şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 4.36). Kaolinit mineraliyle her bir dispersant türüyle yapılan sedimantasyon deneylerinde 24 saat sonunda bile belirgin bir yatak tabakası oluşmamıştır, kaolinit mineralleri askıda kalmıştır (Şekil 4.37). Dispersant türlerine göre kuvars cevheriyle yapılan sedimantasyon deneylerinde SHMP varlığında kuvarsın yatak tabakasının daha geç oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.38).



Şekil 4.36: (a) 2,5 kg/ton, (b) 5 kg/ton, (c) 10 kg/ton konsantrasyonlarında dispersantlar varlığında halloysit sedimentasyon davranışı.



Şekil 4.37: (a) 2,5 kg/ton, (b) 5 kg/ton, (c) 10 kg/ton konsantrasyonlarında dispersantlar varlığında kaolinit sedimentasyon davranışı.

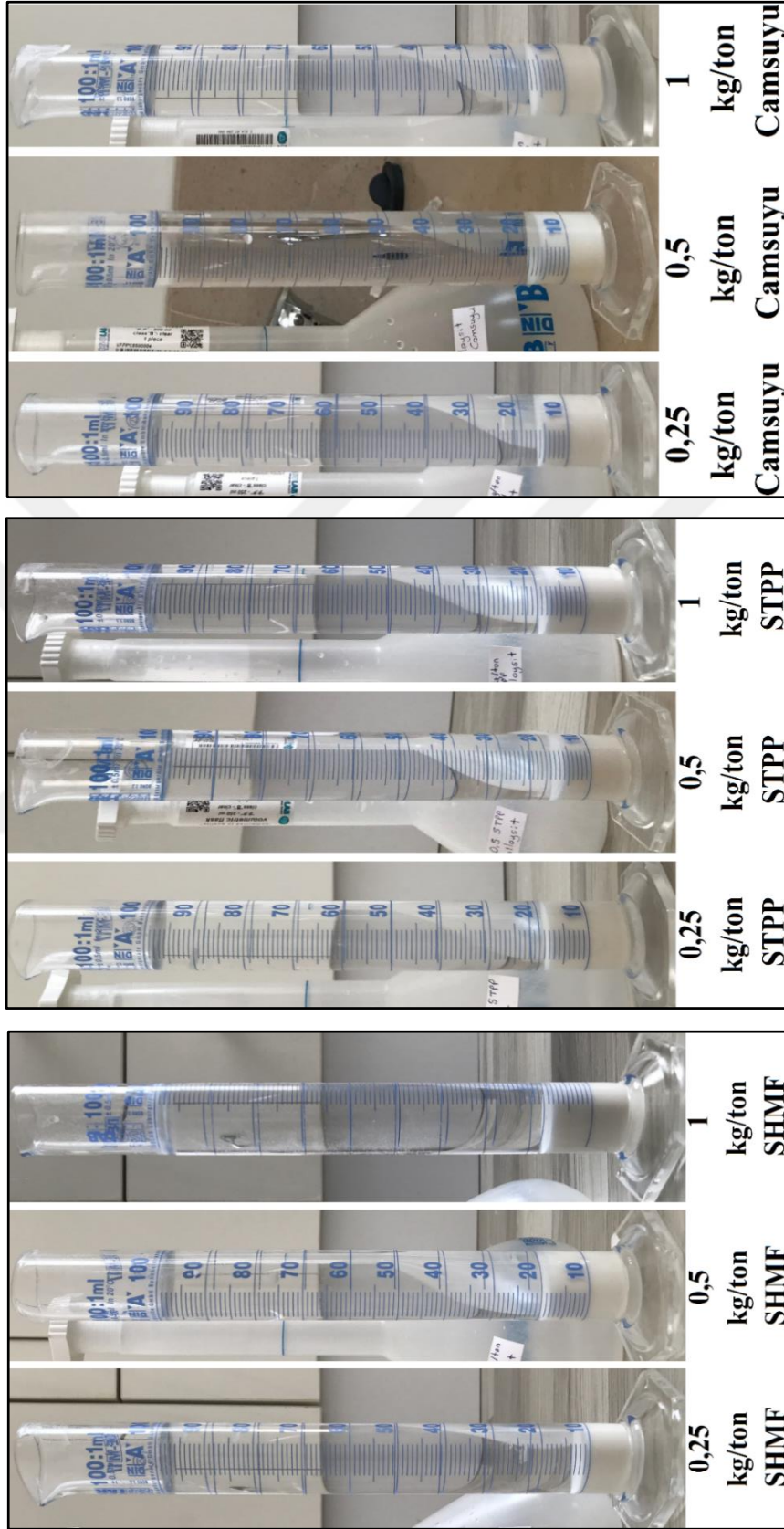


Şekil 4.38: (a) 2,5 kg/ton, (b) 5 kg/ton, (c) 10 kg/ton konsantrasyonlarında dispersantlar varlığında kuvars sedimentasyon davranışı.

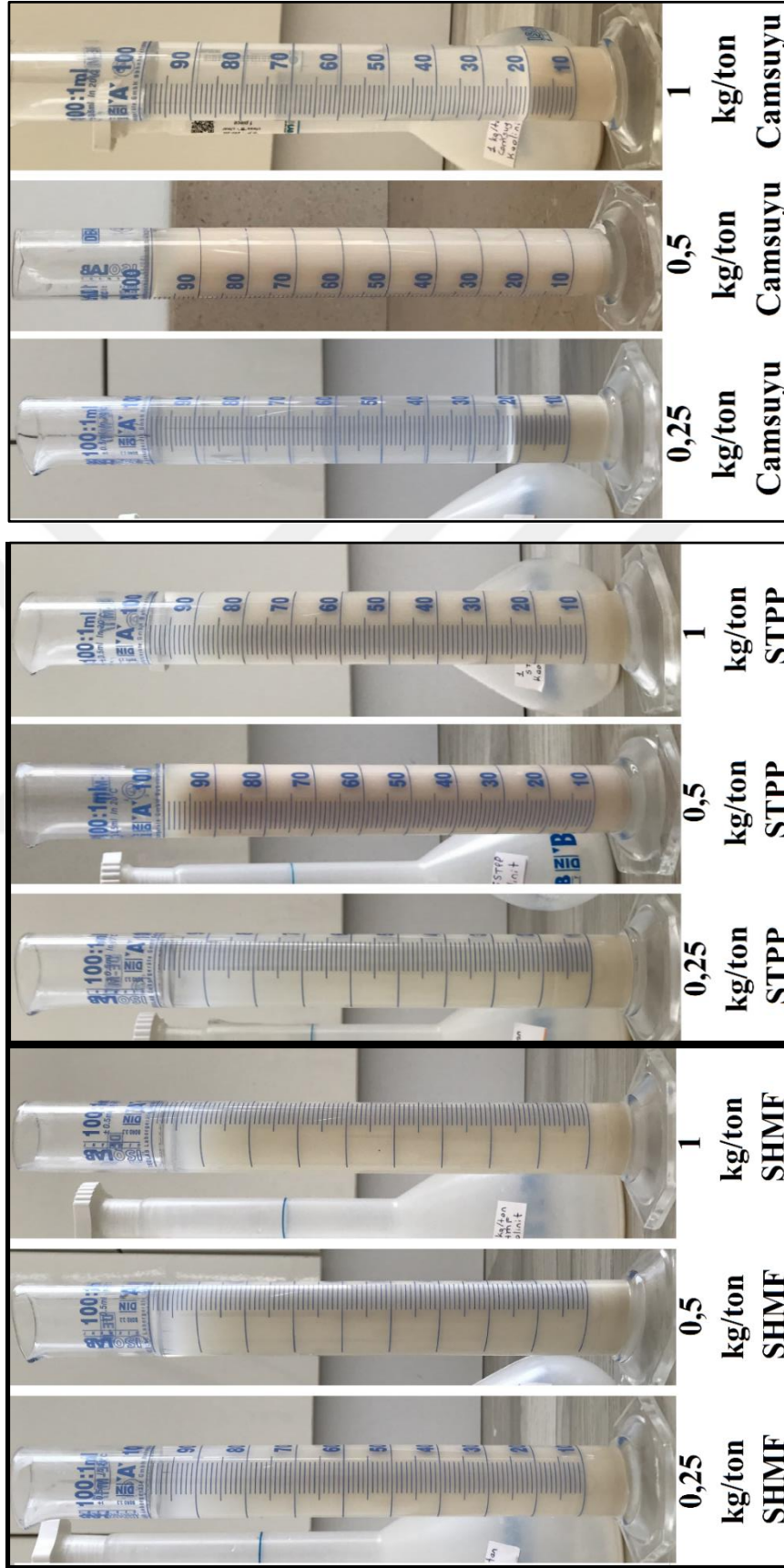
Sedimentasyon deneyleri sırasında halloysit, kaolinit ve kuvars için yatak tabakası üzerinde 120. dk'da belirgin bir farklılık gözlemlenmiş ve 120 dk sonrası numune alınarak türbidite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleriyle Camsuyu, STPP ve SHMP ile ayrı ayrı gerçekleştirilen sedimentasyon deneyleri sonucunda dispersant konsantrasyonu arttıkça bulanıklık değerinin arttığı görülmüştür. Dispersant olmadan halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri için doğal pH'da ölçülen türbidite değerleri sırasıyla 18, 30020 ve 5312 NTU olarak ölçülmüştür. Maksimum 10 kg/ton kullanılan dispersant konsantrasyonlarında sırasıyla halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin türbidite değerleri Camsuyu için 22, 73220 ve 8228 NTU; STPP için 39, 80060 ve 8324 NTU ve SHMP için 45, 82870 ve 8440 NTU olarak analiz edilmiştir (Şekil 4.42).

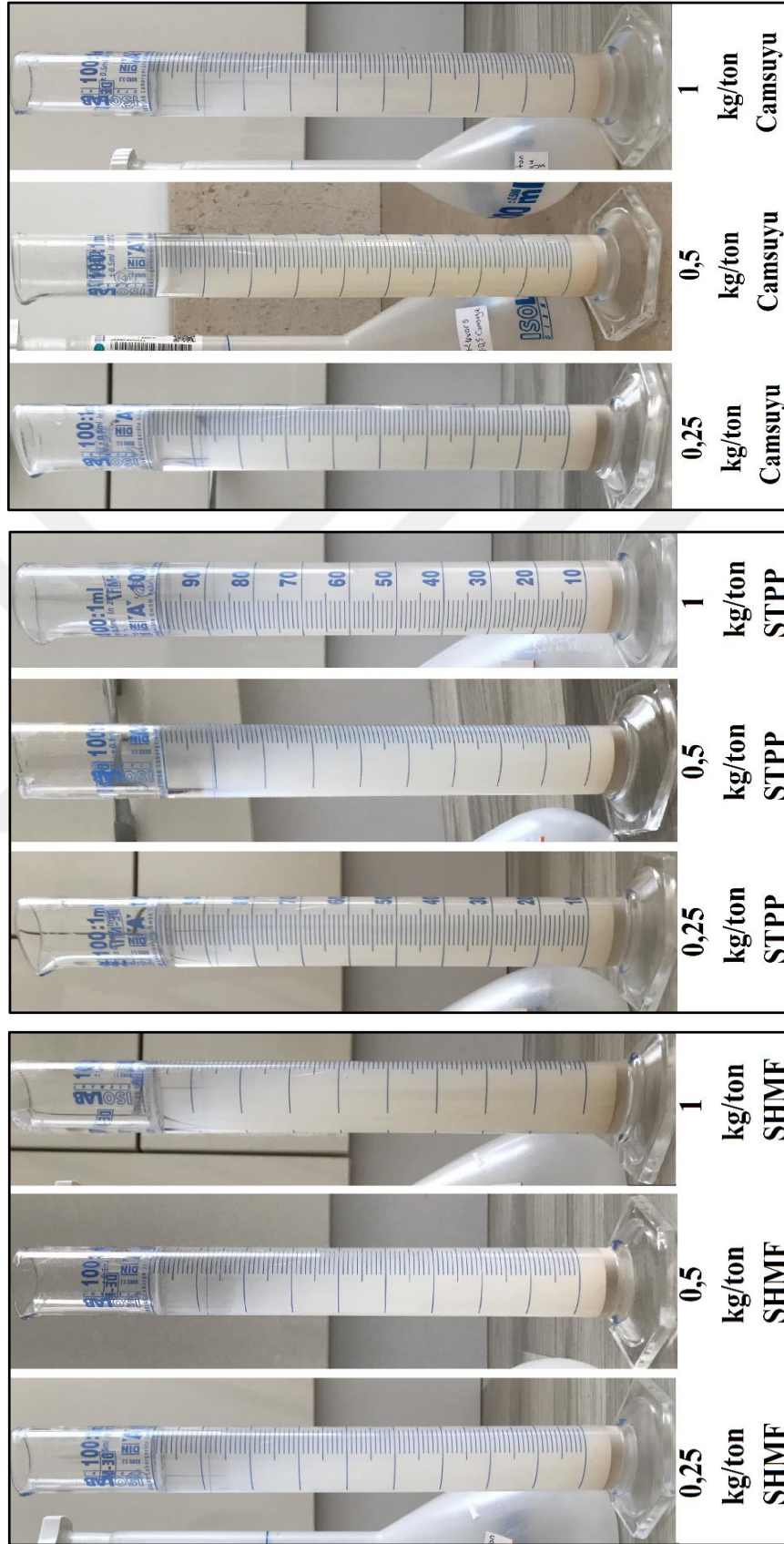
Halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin farklı dispersantlar varlığında 1440 dk sonundaki sedimentasyon mezüründeki görüntüleri Şekil 4.39, 4.40 ve 4.41'de bulunmaktadır. Dispersantlar varlığında halloysitin yatak tabakası üzerinde berrak bir görüntü varken kaolinit mineralinde özellikle STPP ve SHMP varlığında yatak tabakası üzerinde bulanıklığın devam ettiği görülmüştür. Kuvars ile yapılan sedimentasyon testlerinde bütün dispersantlar için yatak tabakasının üzerinde 24 saat sonunda bile tane olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.39: Doğal pH'da dispersantlar varlığında halloysitin 1440 dk sonundaki sedimantasyon görüntüleri.

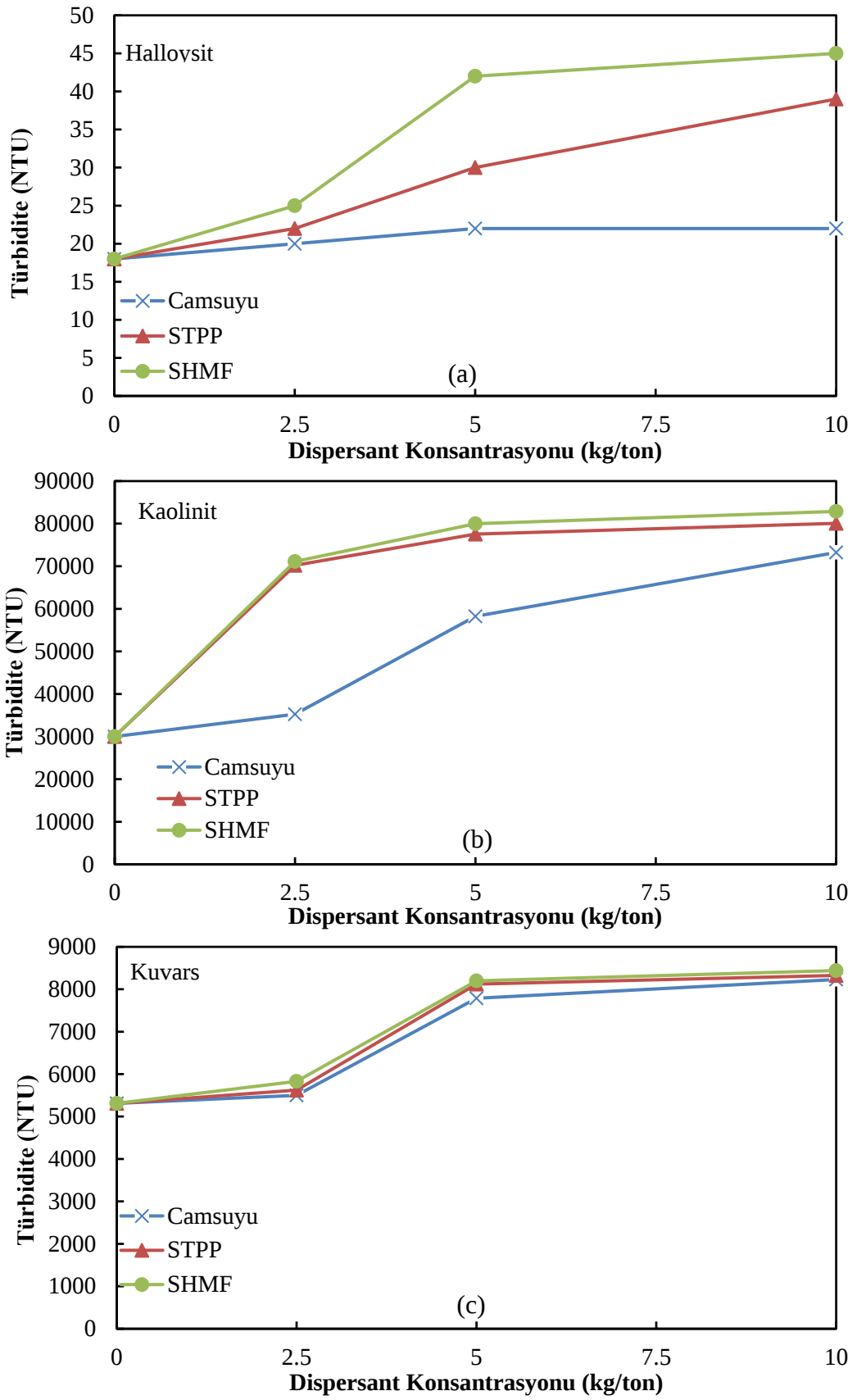


Şekil 4.40: Dispersantlar varlığında kaolinitin 1440 dk sonundaki sedimantasyon görüntüleri.



Şekil 4.41: Dispersantlar varlığında kuvarsın 1440 dk sonundaki sedimentasyon görüntüleri.

Dispersantlar katıların süspansiyon içerisinde daha uzun süre askıda kalmasını ve birbirleriyle etkileşimini engellemek için yani taneler arası çekim kuvvetlerini azaltıp disperse kuvvetleri artırmak için kullanılmaktadır. Bu üç mineral için de tanelerin süspansiyon içerisinde askıda kalması üzerine kullanılan üç dispersant türünün de halloysit için dispersantsız ortamlarla karşılaştırıldığında fazla bir etkisinin olmadığı Şekil 4.42a'da elde edilen bulanıklık değerlerinden görülmektedir. Kaolinit için kullanılan her üç dispersant türünün de tanelerin askıda kalması üzerine etkisinin fazla olduğu ve etki derecesine göre SHMP>STPP>Camsuyu şeklinde sıralandığı görülmektedir (Şekil 4.42b). Kuvars üzerinde de her üç dispersantın etkili olduğu ve sıralamanın da kaolinitinkine benzer olduğu görülmüştür (Şekil 4.42c). Sonuç olarak bu üç mineralin bir arada olduğu bir cevher içerisinde halloysitin dispersant kullanılarak diğer iki mineralden, tanelerin çökelme karakteristiğinden yararlanarak birbirinden ayrılabilceği teorik olarak mümkündür.



Şekil 4.42: Dispersant türlerine göre (a) halloysit, (b) kaolinit ve (c) kuvars minerallerinin türbidite ölçümleri.

Halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleriyle ayrı ayrı dispersantlar varlığında gerçekleştirilen sedimentasyon deneylerinde 120 dk sonrası türbidite ölçümleri incelendiğinde bulanıklığa en fazla etkiyi SHMP, sonrasında STPP ve en az etkiyi ise Camsuyu'nun gösterdiği belirlenmiştir.

4.2. HALLOYSİT CEVHERİYLE GERÇEKLEŞTİRİLEN KARAKTERİZASYON, CEVHER HAZIRLAMA/ZENGİNLEŞTİRME VE SERAMİK BÜNYE ÇALIŞMALARI

Çalışmanın bu bölümü tüvenan halloysit cevheriyle gerçekleştirilen karakterizasyon, mekanik dağıtma, kuru manyetik ayırma, yaş manyetik ayırma, hidrosiklon, liç ve seramik çalışmalarını içermektedir. Öncelikle kimyasal ve mineralojik yöntemlerle karakterize edildikten sonra cevher içerisindeki iri boyutlu manyetik minerallerin uzaklaştırılması amacıyla kuru manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamda gerçekleştirilen cevher hazırlama çalışmaları kapsamında ilk olarak optimum mekanik dağıtma şartları belirlenmiş, sonrasında optimum mekanik dağıtma şartlarından elde edilen ince tane boyut grubuna yaş manyetik ayırma, hidrosiklon, liç ve bu işlemlerin kombinasyonları uygulanarak elde edilen ürünlerin kimyasal içeriklerindeki, mineralojik yapılarındaki vb. malzeme değişimleri incelenmiştir. Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinden elde edilen farklı ürünlerin seramik özellikleri belirlendikten sonra duvar karosu ve granit karo bünyelerinde kullanım olanakları araştırılmıştır.

4.2.1. Karakterizasyon Çalışmaları

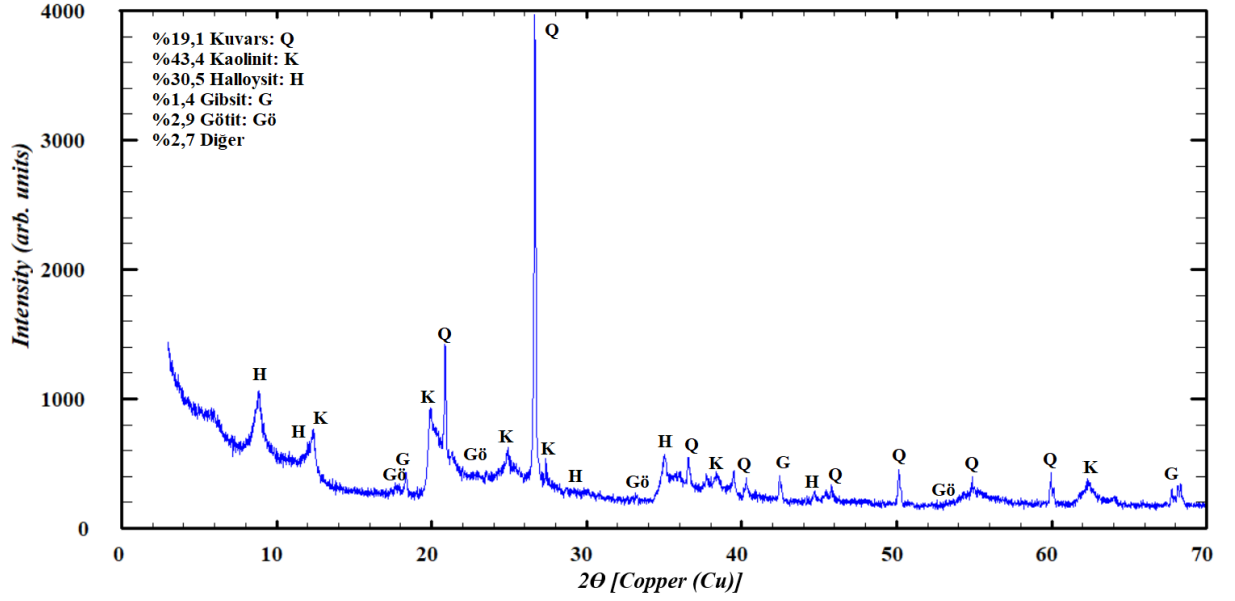
Bu tez çalışması kapsamında, Çanakkale ili Yenice ilçesi Kızıldam köyündeki halloysit kaynağından alınan numune öncelikle çeneli kırıcıdan geçirilerek -10 mm tane boyutuna getirilmiştir. Sonrasında numune konileme-dörtleme yöntemiyle azaltılarak kimyasal analize verilmiştir. Tablo 4.3'te tüvenan halloysit numunesini temsil eden kimyasal analiz sonucu görülmektedir.

Tablo 4.3: Tüvenan halloysit cevher numunesinin kimyasal analizi.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K.*
50,9	29,7	0,7	3,9	0,2	0,4	0,2	1,1	12,0

*K.K: Kızdırma kaybı

Tablo 4.3'den görüldüğü üzere, numunede kimyasal anlamda halloysitin kimyasal yapısında bulunan SiO_2 ve Al_2O_3 dışında TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O ve K_2O tespit edilmiştir. Ayrıca numunenin kantitatif mineralojik analizinde (XRD) ise %30,5 halloysit, %43,4 kaolinit, %19,1 kuvars, %2,9 götit ve %1,4 gipsit minerallerinden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.43). Son olarak numune 105°C 'deki etüvde 4 saat boyunca kurutularak rutubet içeriği %9,4 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.43: Tüvenan halloysit cevher numunesinin mineralojik analizi.

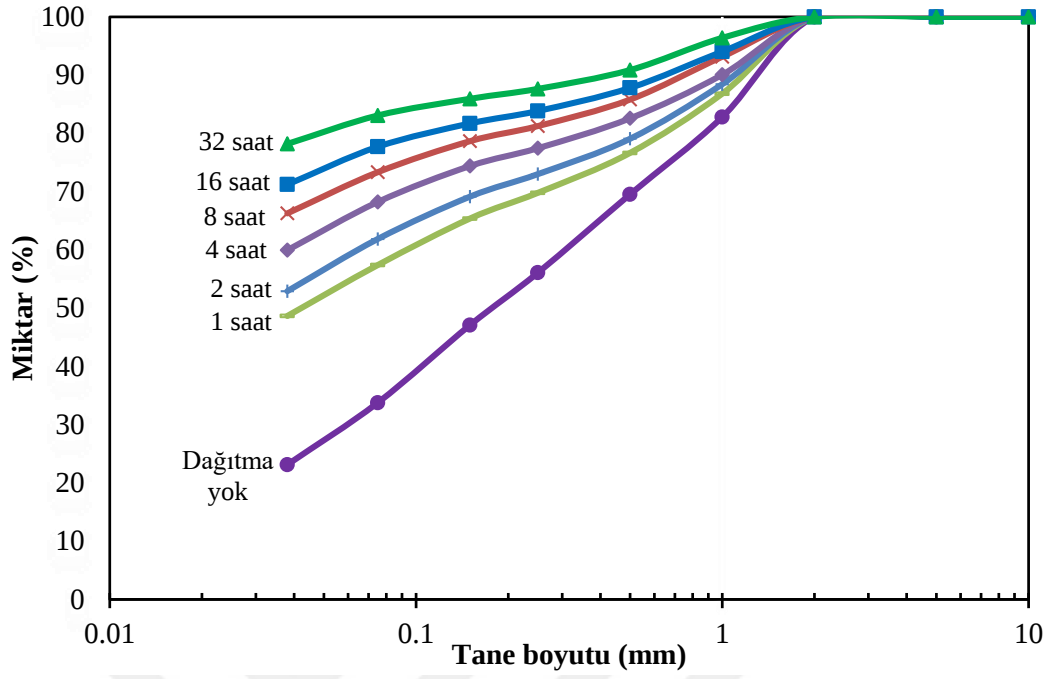
4.2.2. Mekanik Dağıtma Çalışmaları

Van der Waals kuvvetleri (Greenwood ve diğ., 2002) ve elektrostatik kuvvetler (Bernhardt ve diğ., 1999) gibi taneler arası etkenler pülp içerisinde minerallerin aglomerasyon davranışlarını belirlemektedirler. Bu kuvvetler fiziksel etkiler ve/veya kimyasal malzemeler vasıtasıyla yenilerek taneler doğal boyutlarına dağıtılmaya çalışılmaktadır. Mekanik karıştırma ile halloysit dağıtma çalışmaları kapsamında cevher besleme tane boyutu, karıştırma hızı, karıştırma süresi, yaşlandırma, PKO ve çamur sıcaklığı parametrelerinin kil dağıtmaya olan etkileri tane boyut dağılımı ve kimyasal analizlerdeki değişim açısından incelenmiştir. Deneylerde suyla hazırlanan halloysit süspansiyonu karıştırma işlemi sonrası 5; 2; 1; 0,5; 0,250; 0,150; 0,075 ve 0,038 mm elek açıklığına sahip eleklerden elendikten sonra elek üstü numuneler 60°C 'de kurutularak tartılmış ve tane boyut dağılımındaki miktarlar buna göre belirlenmiştir. Kil minerallerinin karıştırma sonrası ince boyuta geçeceği düşünüldüğünden $-38\ \mu\text{m}$

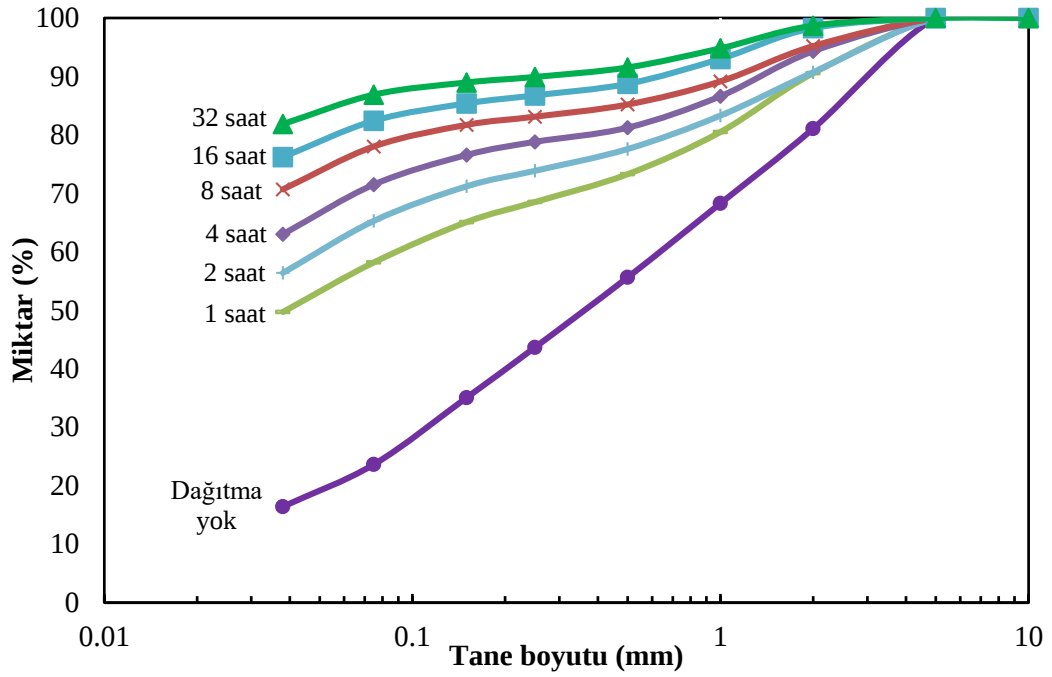
boyutundaki malzemedeki kil oranı yoğunlaşması kimyasal analizlerden elde edilen Al_2O_3 ve SiO_2 oranlarındaki değişim baz alınarak değerlendirilmiştir.

4.2.2.1. Besleme Tane Boyutu ve Karıştırma Süresinin Etkisi

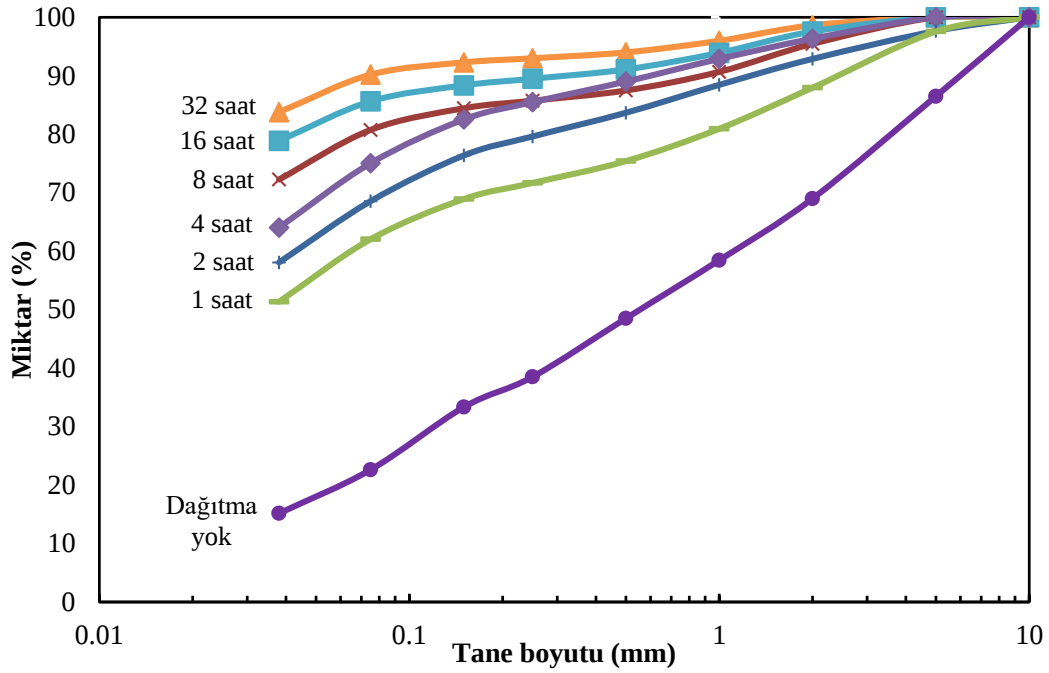
Mekanik dağıtma kapsamındaki deneysel çalışmalara halloysit cevherinin mekanik karıştırıcıyla sulu ortamda açılarak ardından belirli boyutlardaki eleklerden geçirilerek elenmesi şeklinde başlanmıştır. Çalışmalar kapsamında halloysit cevheri laboratuvar tipi çeneli kırıcıda boğaz açıklığı ayarlanarak %100'ü çalışılmak istenilen (-10, -5, -2 mm) boyut grubunun altında olacak şekilde kırılmıştır. Farklı boyut gruplarına getirilen halloysit cevheri çeşme suyu ile %35 PKO olacak şekilde katı süspansiyonları hazırlanmış ve mekanik karıştırıcı (blunger) vasıtasıyla farklı sürelerde karıştırılarak ortama verilen mekanik enerji sonucu disperse edilmiş süspansiyonlar oluşturulmuştur. Her bir mekanik dispersiyon işlemi sonrası elde edilen disperse edilmiş süspansiyonlar, boyut dağılımlarındaki değişimin belirlenmesi için belirlenen elek boyutlarından (5; 2; 1; 0,5; 0,250; 0,150; 0,075 ve 0,038 mm) elenmek suretiyle boyutlandırılmıştır. Mekanik dağıtma işlemlerinde öncelikle karıştırıcı pervane hızı sabit 1000 dev/dk olarak alınmıştır. Elenen numuneler etüvde 60°C'de kurutulduktan sonra hassas terazide tartılarak tane boyut dağılımı belirlenmiştir. Diğer yandan -38 µm boyutundaki malzemeler içeriğindeki kil yoğunluğunun belirlenmesi açısından kimyasal analize verilmiştir. Bu deneylerle, halloysit cevherinin mekanik dağıtma işleminde farklı besleme boyut gruplarının, dağıtma sürelerine göre tane boyut dağılımı ve kimyasal içeriklerindeki değişimin incelenmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da sırasıyla -2, -5 ve -10 mm besleme boyutlarındaki tüvenan malzemenin mekanik karıştırma işlemiyle, karıştırma sürelerine göre tane boyut dağılımları görülmektedir.



Şekil 4.44: -2 mm boyutundaki besleme malzemesinin mekanik karıştırma işlemi sonrası karıştırma süresine bağlı olarak tane boyut dağılımındaki değişim.

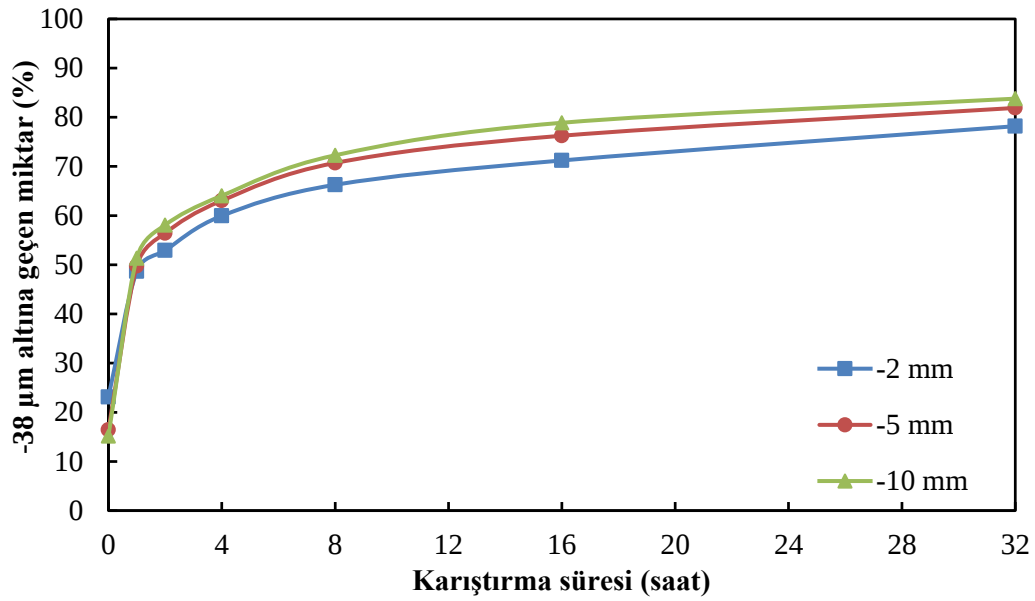


Şekil 4.45: -5 mm boyutundaki besleme malzemesinin mekanik karıştırma işlemi sonrası karıştırma süresine bağlı olarak tane boyut dağılımındaki değişim.



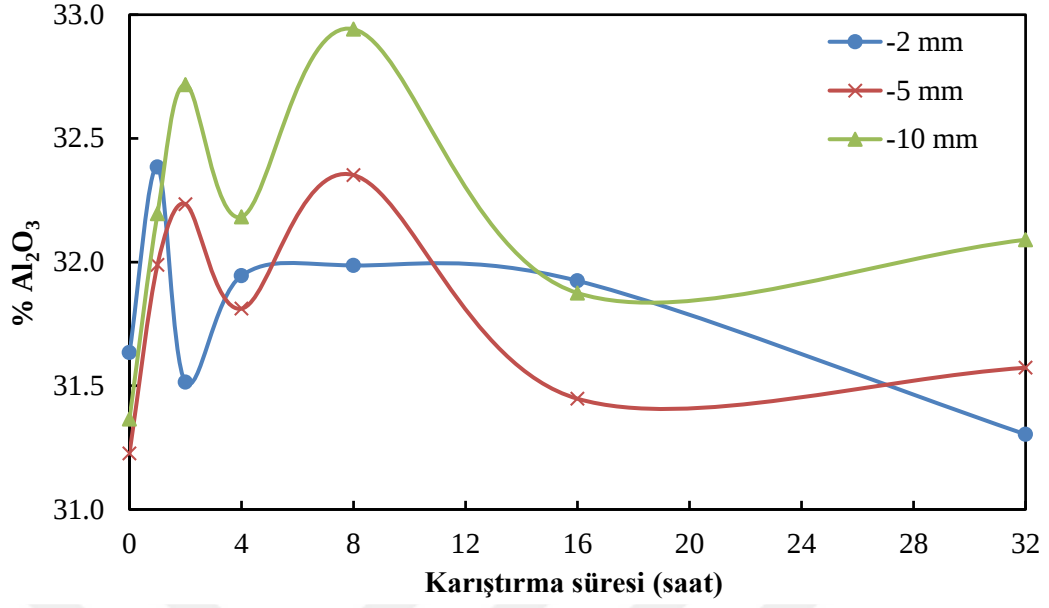
Şekil 4.46: -10 mm boyutundaki besleme malzemesinin mekanik karıştırma işlemi sonrası karıştırma süresine bağlı olarak tane boyut dağılımındaki değişim.

Şekil 4.47’de besleme boyutlarına ve karıştırma sürelerine göre 38 μ m altına geçen malzeme miktarları verilmiştir. -10, -5 ve -2 mm besleme boyutlarında gerçekleştirilen mekanik dağıtma deneylerinde besleme boyutu ve karıştırma süresi arttıkça ince boyuta geçen malzeme miktarlarının arttığı görülmüştür. Zaman bağlı değişimi gösteren grafikler incelendiğinde 8 saat sonunda -38 μ m boyuta geçen malzeme değişimini gösteren eğimin azaldığı tespit edilmiştir. -10, -5 ve -2 mm besleme boyutları için 8 saat mekanik karıştırma sonucunda -38 μ m boyutuna sırasıyla %72,3; %70,7 ve %66,3 miktarında malzemenin geçtiği görülmüştür.



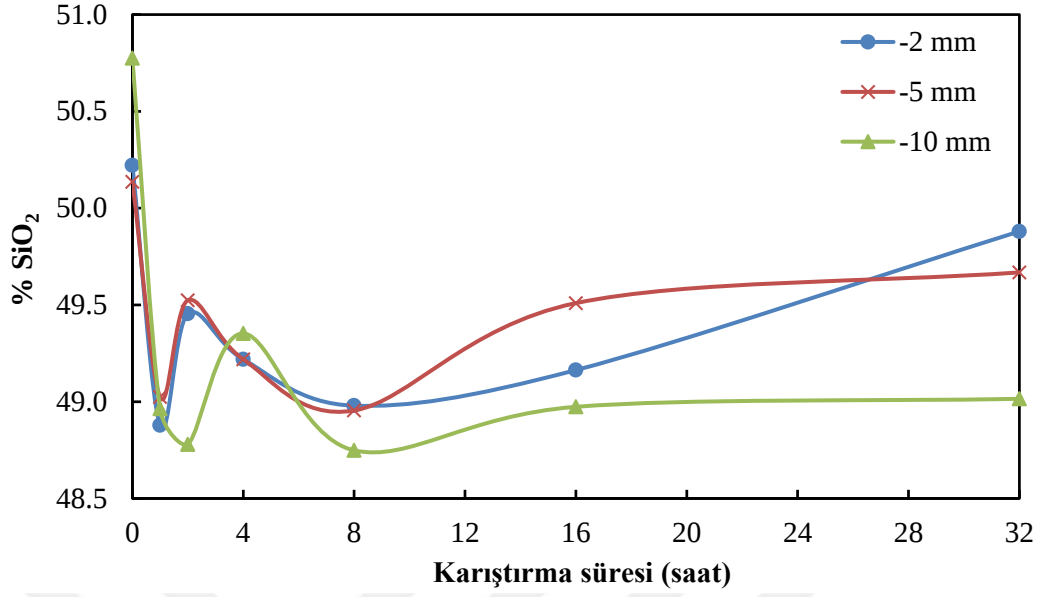
Şekil 4.47: Mekanik dağıtmaya tabi tutulan farklı besleme boyutlarındaki halloysit cevherinin karıştırma süresindeki artışa bağlı olarak 38 µm altına geçen malzeme miktarındaki değişim.

Şekil 4.48’de farklı besleme boyut gruplarının zamana göre mekanik karıştırma işlemi sonucu -38 µm boyutuna geçen malzemelerin kimyasal analizlerinden elde edilen Al_2O_3 değişimi görülmektedir. Karıştırma sonrası -38 µm boyutundaki malzemenin Al_2O_3 değişiminin incelenmesinin amacı yapıdaki kil minerallerinin en fazla yoğunlaştığı koşulları tayin etmeye çalışmaktır. Daha önce bu bölgede yapılan çalışmalarda cevher içerisinde Al_2O_3 kaynağı olarak halloysit mineralinin yanında kaolinit ve alunit minerallerinin bulunduğu belirlenmiştir (Ece ve Schroeder, 2007; Saklar ve diğ., 2012). Al_2O_3 içeriklerine bakıldığında teorik olarak halloysit, kaolinit ve alunit için sırasıyla %39,5; %39,5 ve %36,9 olduğu bilinmektedir. Mekanik dağıtma işlemi sonrası halloysit cevheri içerisindeki kil olan mineraller uygulanan mekanik enerji sonucu kil boyutuna daha hızlı bir şekilde geçerken, diğer mineraller ona göre iri boyutta kalacaktır. -38 µm altına geçen malzemenin dağıtma işlemi sonrası daha çok kil minerallerinden (kaolinit ve halloysit) oluşacağı düşüncesiyle, -38 µm malzemedeki kil oranındaki artışın onun Al_2O_3 içeriğindeki değişimle paralel aratacağı farz edilerek, kil içeriğindeki değişimin bu şekilde takip edilebileceği kanaatine varılmıştır. Şekil 4.48’e bakıldığında en yüksek Al_2O_3 içeriği, -10 mm besleme boyutu ve 8 saat karıştırma süresi koşullarında beslemeye (%29,7) göre artarak %32,9’a çıktığı görülmektedir.



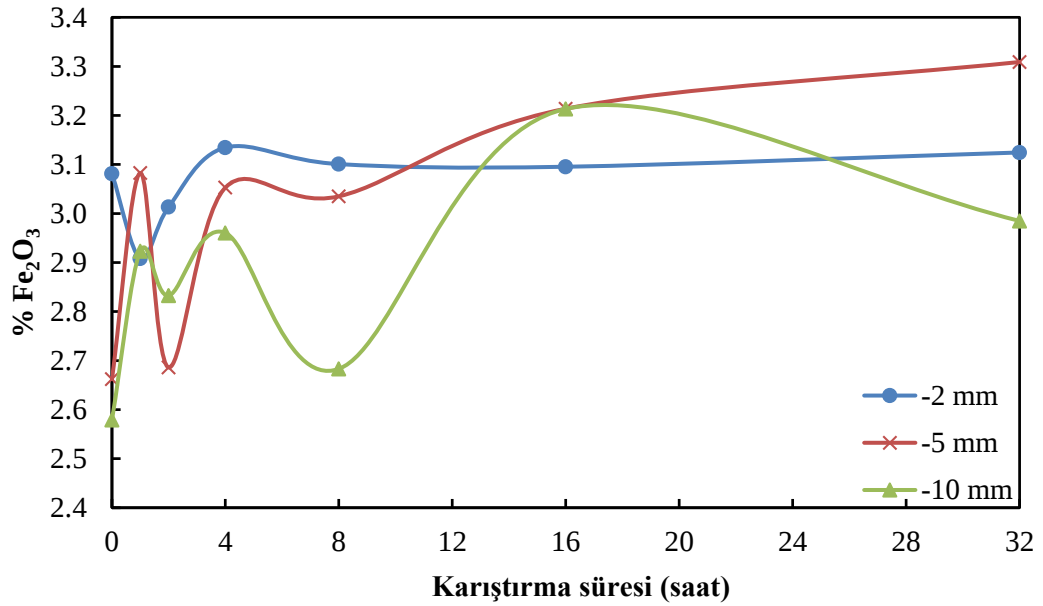
Şekil 4.48: Beslenen boyut ve karıştırma sürelerine göre -38 µm boyut grubundaki Al₂O₃ değişimi.

Murray (1987) kaolen cevherinin sulu ortamda mekanik olarak dağıtılması sonrasında yapılan eleme işlemi sonrasında elde edilen +44 µm boyutunu iri boyut grubu olarak tanımlamış, bu boyut grubunun daha çok kuvars kumu, mika ve ağır minerallerden oluştuğunu belirtmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada Murray'ın kaolenle yaptığı çalışma da dikkate alınarak kil minerallerinin daha fazla yoğunlaşacağı düşünülen -38 µm ince boyut olarak seçilmiştir. Şekil 4.49'da karıştırma sonrası -38 µm boyut grubu için SiO₂ içeriğindeki değişim verilmiştir. Burada sulu olarak hazırlanan pülp dağıtma işlemi yapılmadan elendiğinde (0 saat) SiO₂ içeriğinin yüksek olması tüvenan cevherde -38 µm altında bulunan kuvars minerali kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Karıştırma zamanı arttıkça numunelerdeki SiO₂ içeriği 8 saate kadar dalgalı olarak azalmış, sonrasında ise yavaş bir şekilde artmaya başlamıştır. Bu artmanın nedeni, 8 saat sonrasında cevher içerisindeki sert minerallerin birbirine sürtünmesi nedeniyle oluşan aşındırma etkisiyle kuvarsın öğünmesidir.



Şekil 4.49: Beslenen boyut ve karıştırma süresine göre -38 µm boyut grubundaki SiO₂ değişimi.

Şekil 4.50’de karıştırma deneyleri sonrası -38 µm boyutlarındaki Fe₂O₃ içeriğinin değişimi görülmektedir. Demirli minerallerin iri boyutlarda yoğunlaştığı bilinmektedir (-2+1 mm, -1+0,5 mm, -0,5+0,212 mm, -0,212 mm boyut grupları için sırasıyla Fe₂O₃ oranları %5,6; %4,0; %3,5; %3,3). Karıştırma yapmadan yaş eleme (0 saat) ve 32 saat karıştırma süresince -10 ve -5 mm boyut grubu için sırasıyla Fe₂O₃ içerikleri %2,6’dan %3,0’a ve %2,7’den %3,3’e çıkmıştır. Fakat -2 mm için Fe₂O₃ değerinde belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir.



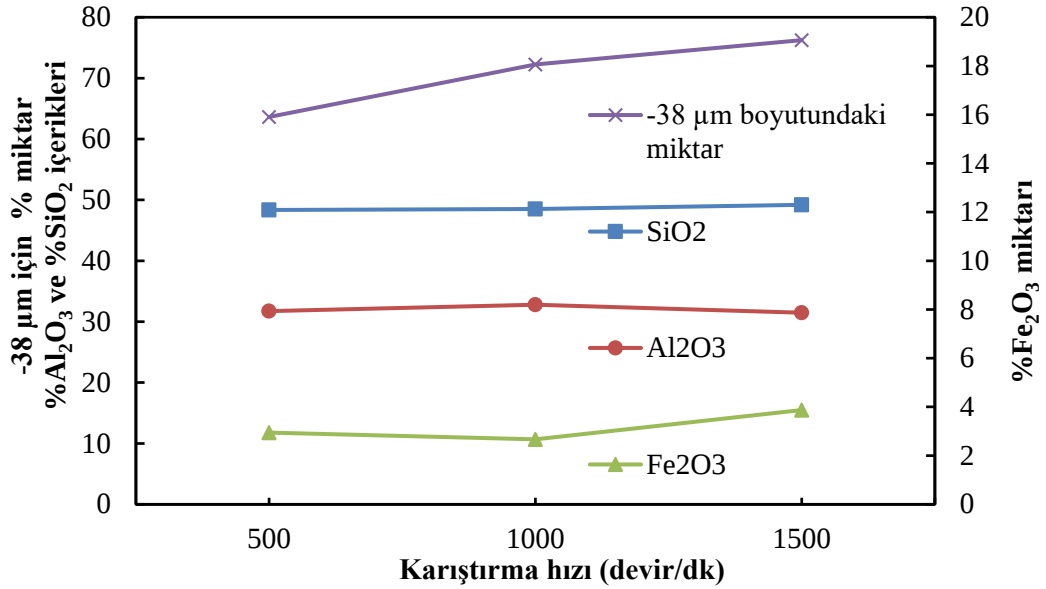
Şekil 4.50: Beslenen boyut ve karıştırma süresine göre -38 µm boyut grubundaki Fe₂O₃ değişimi.

-10 mm ve -5 mm boyutlarında yapılan karıştırma işleminde demir mineralleri öğünerek az miktarda ince boyuta geçmiştir. -2 mm boyutunda ise kırma işlemiyle birlikte iri boyutlu demir mineralleri ince boyuta geçmiştir, bu yüzden başlangıçta Fe_2O_3 içeriği (%3,1) diğer boyut gruplarına göre daha yüksek çıkmıştır. Diğer yandan -2 mm kırma işleminde mineraller dar bir boyut grubunda bulunduğundan dolayı öğütme diğer boyut gruplarına göre daha az etkili olmuştur. Bu yüzden karıştırma ile birlikte Fe_2O_3 oranında değişim gözlemlenmemiştir.

-10 mm besleme boyutu ve 8 saat karıştırma süresi sonucunda maksimum %32,9 Al_2O_3 , minimum %48,7 SiO_2 ve %2,7 Fe_2O_3 içerikli -38 μm boyutlu miktarca %72,3 oranında malzeme üretilmiştir.

4.2.2.2. Karıştırıcı Bıçak Hızının Etkisi

Karıştırıcı hızının dağılmaya etkisinin görülmesi amacıyla -10 mm besleme boyutu, 8 saat karıştırma süresi, %35 PKO koşulları sabit tutularak karıştırıcı hızı (500 dev/dk, 1000 dev/dk ve 1500 dev/dk) değiştirilerek hızın dağılmaya olan etkisi tane boyut açısından incelenmiştir (Şekil 4.51).



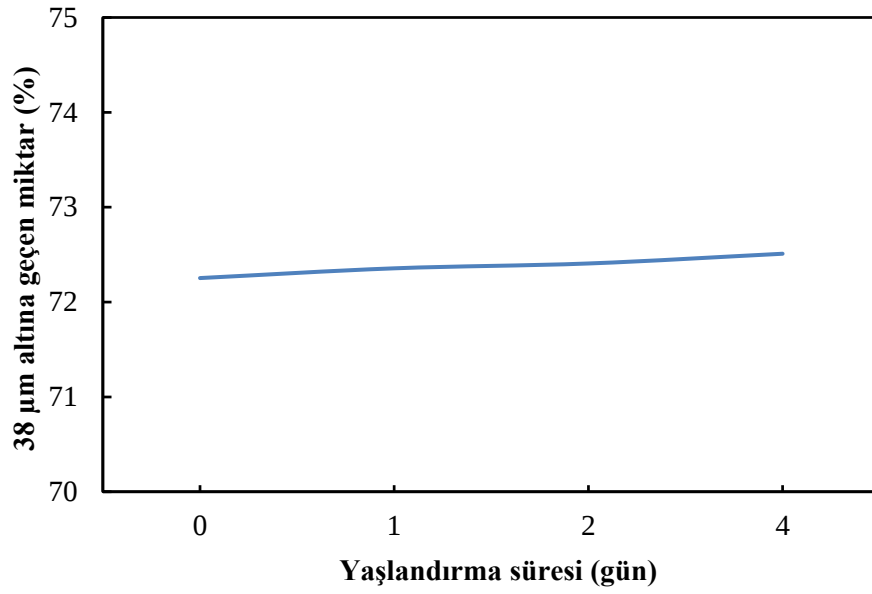
Şekil 4.51: Karıştırıcı hızının kil dağıtmaya olan etkisi.

Şekil 4.51’de görüldüğü üzere 1500 dev/dk’da %76,2 ve 500 dev/dk’da %63,6 miktarında malzeme -38 μm boyutuna geçmiştir. -10 mm besleme boyutu, %35 PKO ve 1000 dev/dk karıştırma hızıyla karıştırma süresi değiştirilerek yapılan deneyler göz önüne alındığında 8 saat 1500 dev/dk’da ulaşılan elek bakiyesi 1000 dev/dk için 12 saatte ulaşılacağı ön

görülmüştür. Sonuç olarak, en iyi sonuçlar kil içerikleri baz alındığında 1000 dev/dk'da elde edilmiştir.

4.2.2.3. Kil Yaşlandırma Süresinin Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde yaşlandırma prosesi killerin dağılma özelliklerine etki eden bir parametre olarak düşünülerek halloysit cevheri 1, 2 ve 4 gün %35 PKO'da sulu ortamda yaşlandırılmış ve sonrasında 1000 dev/dk bıçak hızında 8 saat karıştırılarak tane boyut değişimi incelenmiştir.

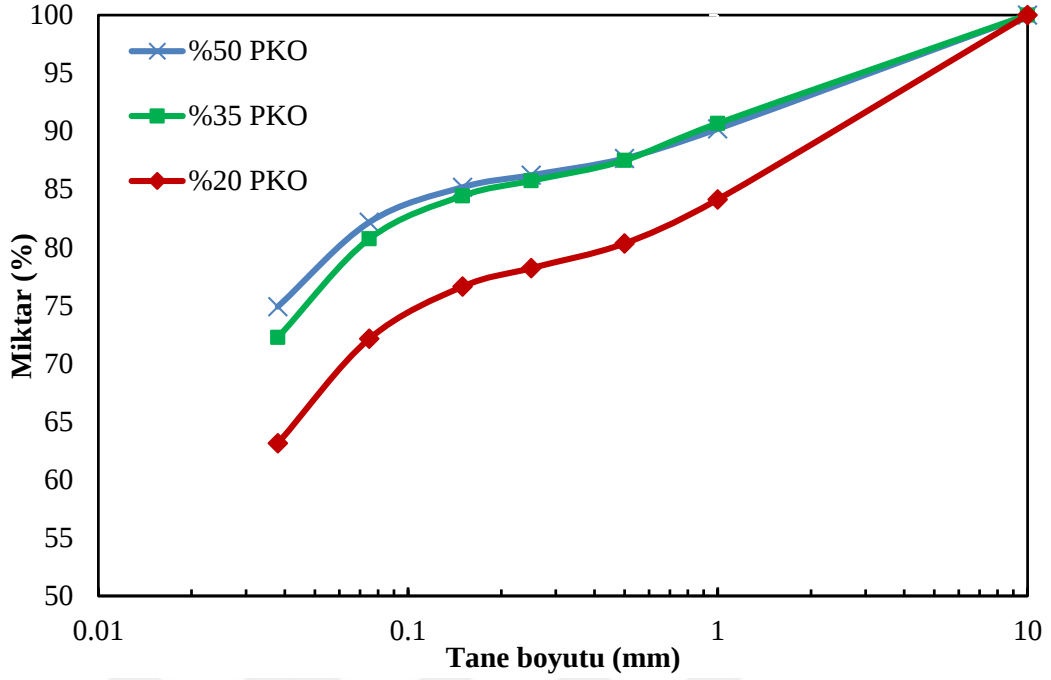


Şekil 4.52: Yaşlandırma süresinin kil dağıtmaya olan etkisi.

Şekil 4.52'den görüldüğü üzere yaşlandırma prosesinin tane boyut üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Nalbant ve diğ. (2012) düşük ve yüksek plastikliğe sahip kil karışımlarıyla yaptıkları çalışmada süspansiyonların yaşlandırma davranışlarının dispersant türü ve kaolen/bağlama kili oranıyla değiştiğini göstermişlerdir.

4.2.2.4. Pülpte Katı Oranının (PKO) Etkisi

PKO'nın dağılmaya etkisinin görülmesi amacıyla oda sıcaklığında besleme boyutu (-10 mm), karıştırma süresi (8 saat), karıştırıcı hızı (1000 dev/dk) koşulları sabit tutulmuş PKO değerleri (%20, 35 ve 50) değiştirilerek dağılmaya olan etki tane boyut açısından incelenmiştir (Şekil 4.53).

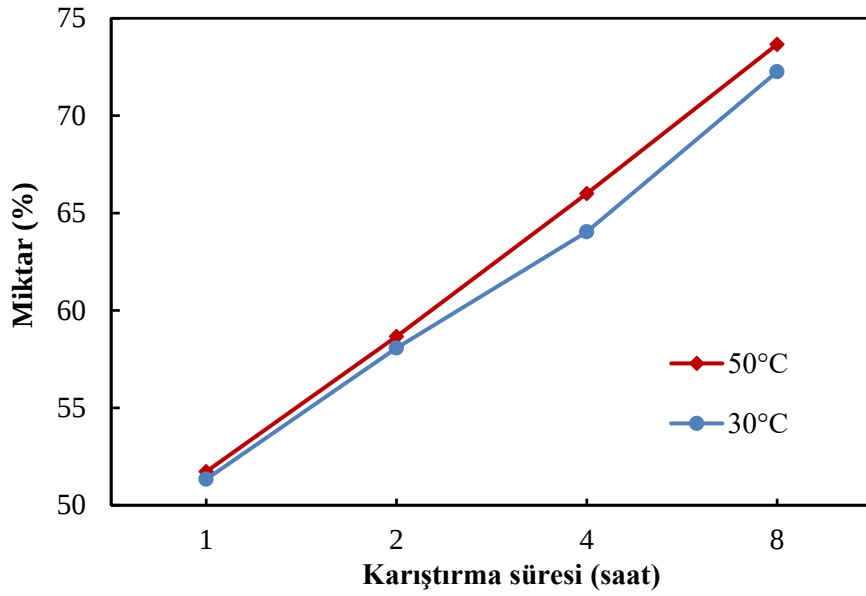


Şekil 4.53: PKO'nun dağılmaya olan etkisi.

PKO ile ilgili yapılan çalışmalarda %20, %35 ve %50 PKO'da 38 μ m altına geçen malzeme oranları %63,1; %72,3 ve %74,9 olarak hesaplanmıştır. Buradan %35 ve %50 PKO'da elek altına geçen malzeme miktarı arasındaki farkın çok az olduğu görülmektedir. Bu yüzden mekanik dağıtma işlemi için, %35 PKO'nun uygun bir katı oranı olduğu düşünülerek diğer çalışmalarda sabit olarak alınmıştır.

4.2.2.5. Pülp Sıcaklığının Etkisi

Pülp sıcaklığının tane boyut ve kimyasal kompozisyona etkisinin görülmesi amacıyla pülp sıcaklığı denemeleri yapılmıştır. Normal ortam şartlarında (-10 mm besleme boyutu, karıştırıcı devir hızı 1000 dev/dk, %35 PKO, 8 saat karıştırma süresi) oda sıcaklığında hazırlanan pülp sıcaklığı deney sonrasında 30°C olarak ölçülmüştür. Bu bölümde pülp sıcaklığı 50°C'ye çıkarılmış -10 mm besleme boyutu, karıştırıcı devir hızı 1000 dev/dk, %35 PKO koşullarında karıştırma süreleri değiştirilerek tane boyut dağılımındaki değişim incelenmiştir (Şekil 4.54). Pülp sıcaklığı ısıtıcı manyetik karıştırıcıda ön deneme yapıldıktan sonra sıcaklığın sabit tutulduğu şartlarda uygulanmıştır. Pülp sıcaklığı 30°C'den 50°C'ye çıktığında karıştırma süresi arttıkça -38 μ m boyutuna geçen malzeme farkının az bir miktar arttığı görülmüştür. Sıcaklığın dağıtma üzerine fazla bir etkisinin olmaması ve endüstriyel anlamda ek bir maliyet getireceği düşünülerek deneylerin oda sıcaklığında yapılmasının daha uygun olacağı kanaatine varılmıştır.



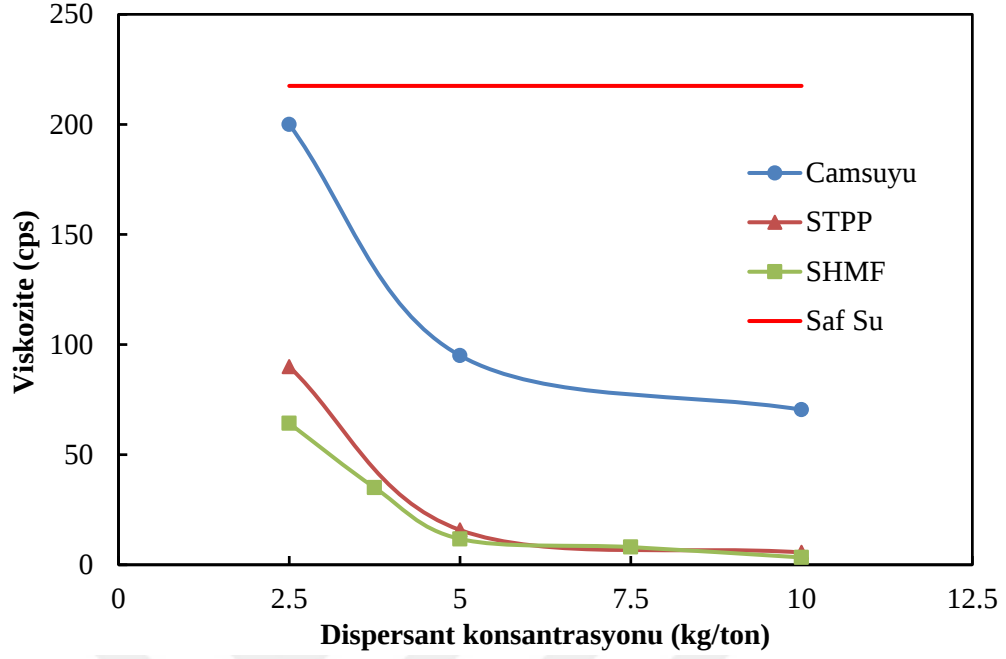
Şekil 4.54: Sıcaklık değişimine göre -38 µm boyutuna geçen malzeme miktarı.

4.2.2.6. Dispersant Türlerinin Etkisi

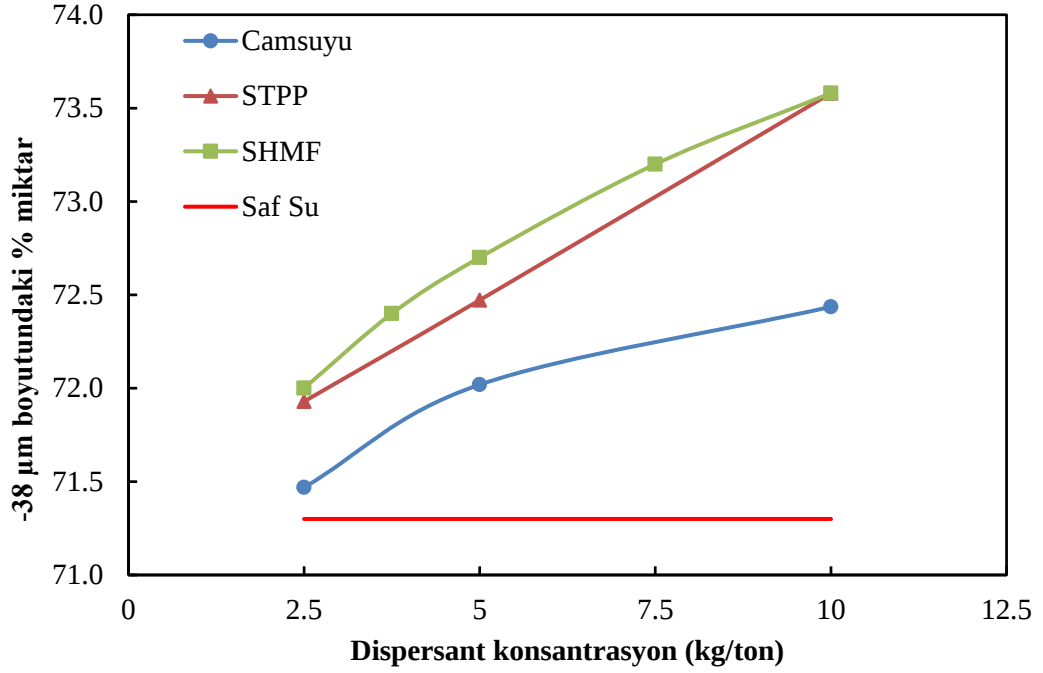
Optimum mekanik dağıtma parametreleri (-10 mm besleme boyutu, karıştırıcı devir hızı 1000 dev/dk, %35 PKO, 8 saat karıştırma süresi, oda sıcaklığı) belirlendikten sonra dağıtma işleminin iyileştirilmesi için dispersant türlerinin kil cevherinin sulu ortamda dağıtılması üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla -10 mm boyutundaki halloysit cevheri 1000 dev/dk karıştırma hızında, PKO %35 olacak şekilde saf su ortamında ve oda sıcaklığında 2,5–10 kg/ton arasındaki konsantrasyonlarda Camsuyu, STPP ve SHMP tipi dispersantlarla mekanik dağıtma işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler sonrasında elde edilen pülpün viskozitesindeki değişim, -38 µm boyutuna geçen malzeme miktarları ve elde edilen malzemelerin kimyasal içeriklerindeki değişimler incelenmiştir.

Optimum mekanik dağıtma şartlarında saf suyla hazırlanan pülpün viskozitesi 217,5 cps olarak ölçülürken maksimum olarak kullanılan 10 kg/ton dispersant oranlarında Camsuyu, STPP ve SHMP için minimum viskozite değerleri sırasıyla 70,4 cps, 5,6 cps ve 3,3 cps olarak ölçülmüştür (Şekil 4.55).

Şekil 4.56’da optimum mekanik dağıtma şartlarında saf su ve dispersantlar varlığıyla ayrı ayrı gerçekleştirilen dağıtma sonucunda -38 µm boyutuna geçen malzeme miktarları görülmektedir. Yalnızca saf su varlığında %71,3 oranında malzeme -38 µm boyutuna geçerken saf su ortamında maksimum 10 kg/ton Camsuyu, STPP ve SHMP kullanılarak sırasıyla %72,4, %73,6 ve %73,6 oranlarında malzeme -38 µm boyutuna geçmiştir.



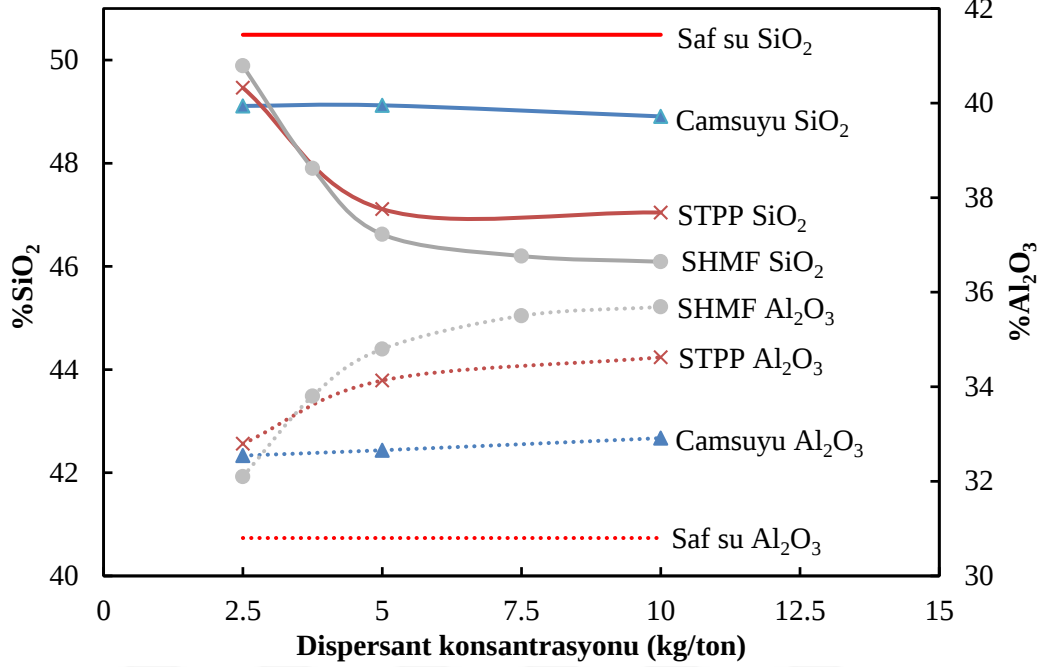
Şekil 4.55: Dispersant türlerine göre pülpün viskozite değişimi.



Şekil 4.56: Dispersant türlerine göre -38 µm boyutuna geçen malzeme oranındaki değişimi.

Şekil 4.57’de dispersant ortamında yapılan mekanik dağıtma sonucunda Camsuyu, STPP ve SHMP oranlarına göre -38 µm boyutuna geçen malzemelerdeki Al_2O_3 ve SiO_2 değişimleri verilmiştir. STPP ve SHMP oranları arttıkça -38 µm boyutundaki SiO_2 içeriklerinin azaldığı Al_2O_3 içeriklerinin arttığı görülmüştür. Camsuyu kullanımında SiO_2 ve Al_2O_3 içeriklerinde

diğer dispersantlarla ve dispersantsız ortamla karşılaştırıldığında önemli bir değişim görülmemiştir.

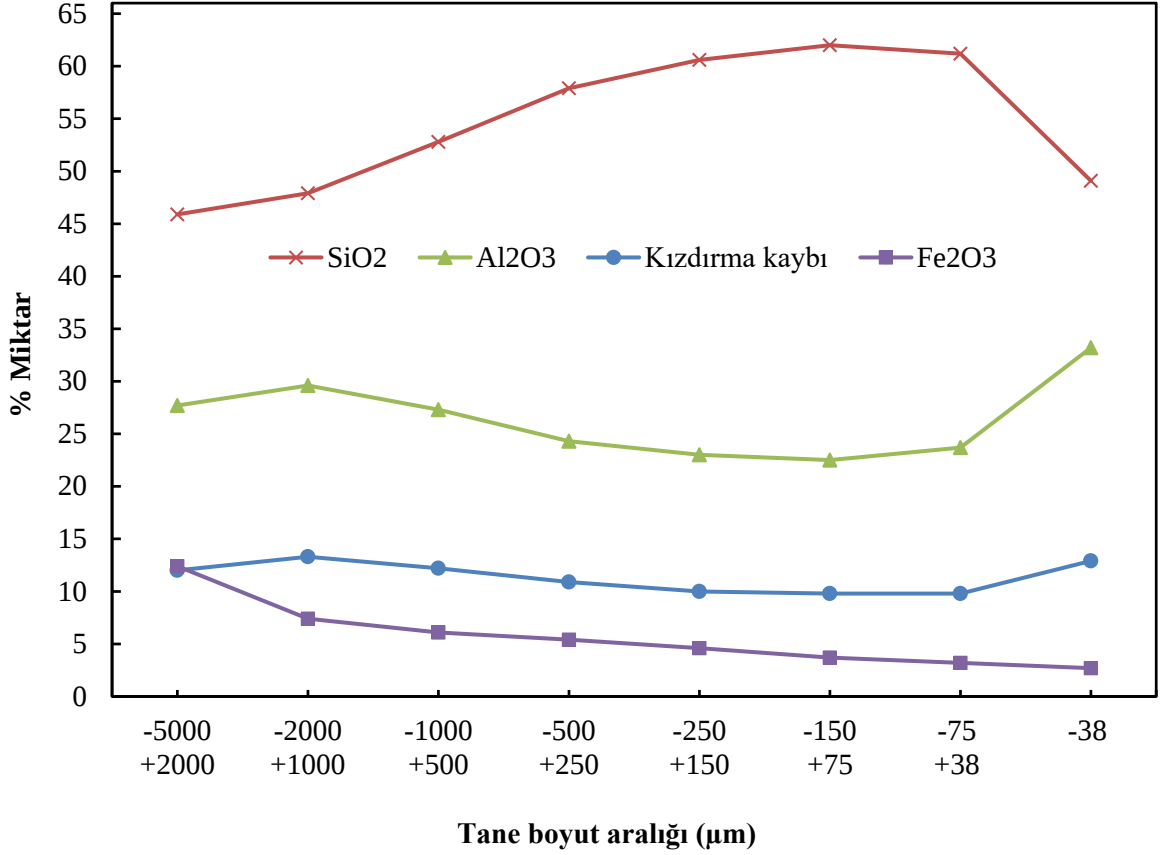


Şekil 4.57: Dispersant türlerine göre -38 µm boyutuna geçen malzemelerdeki SiO₂ ve Al₂O₃ değişimi.

Optimum mekanik dağıtma koşullarında Camsuyu, STPP ve SHMP dispersantlarıyla yapılan dağıtma deneyleri sonucunda dispersant oranı arttıkça viskozitenin azaldığı, -38 µm boyutuna geçen malzeme miktarının ise bir miktar arttığı görülmüştür. -38 µm boyutuna geçen malzemelerin kimyasal analizlerine bakıldığında dispersant oranı arttıkça Al₂O₃ içeriklerinin arttığı ve SiO₂ içeriklerinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre en etkili dağıtma işini yapan dispersant SHMP olarak tespit edilmiştir. 7,5 kg/ton SHMP ile yapılan mekanik dağıtma deneylerinde %35,5 Al₂O₃ ve %46,1 SiO₂ içerikli %73,2 miktarında malzemenin -38 µm boyutuna geçtiği görülmüş ve bu oran optimum dispersant oranı olarak belirlenmiştir.

4.2.2.7. Optimum Şartlarda Elde Edilen Ürünlerin Kimyasal ve Kantitatif XRD Analizleri

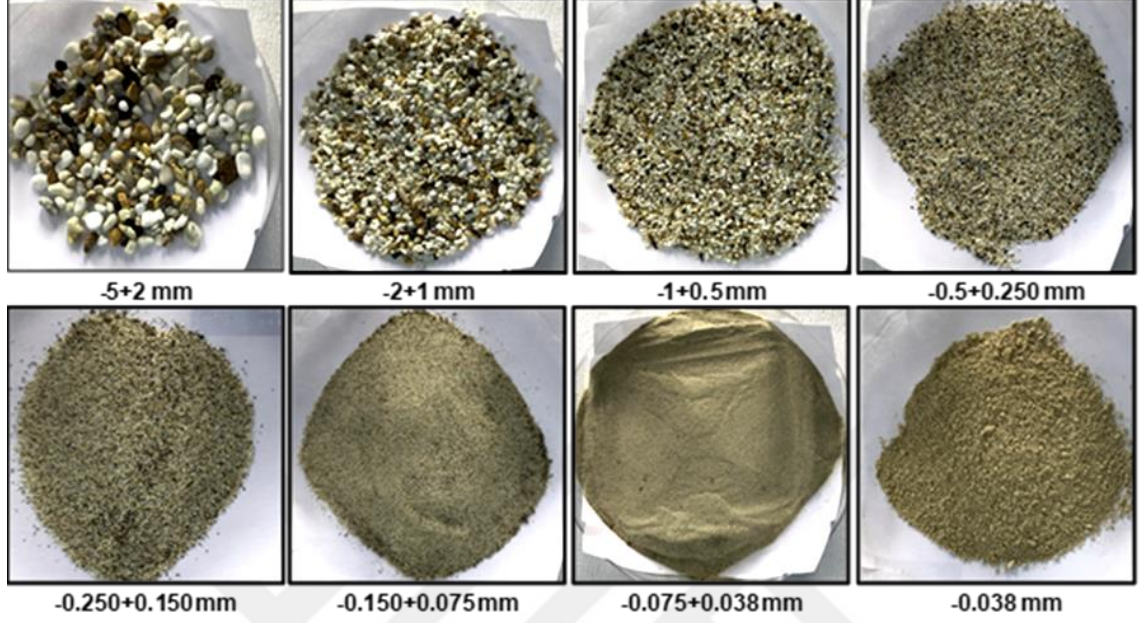
Halloysit cevherinin disperse edilmesi için yapılan mekanik dağıtma deneylerinde kil oranını ifade eden Al₂O₃ içeriğinin -38 µm boyutunda en fazla olduğu koşullar 8 saat, 1000 dev/dk, -10 mm besleme boyutu, %35 PKO olarak belirlenmişti. Bu deneyler sonucunda diğer boyut grubunda kimyasal değişimi incelemek amacıyla deneylerden elde edilen üst boyut gruplarına da kimyasal analiz yapılmıştır (Şekil 4.58).



Şekil 4.58: Optimum mekanik dağıtma şartlarına göre kimyasal analiz değişimi.

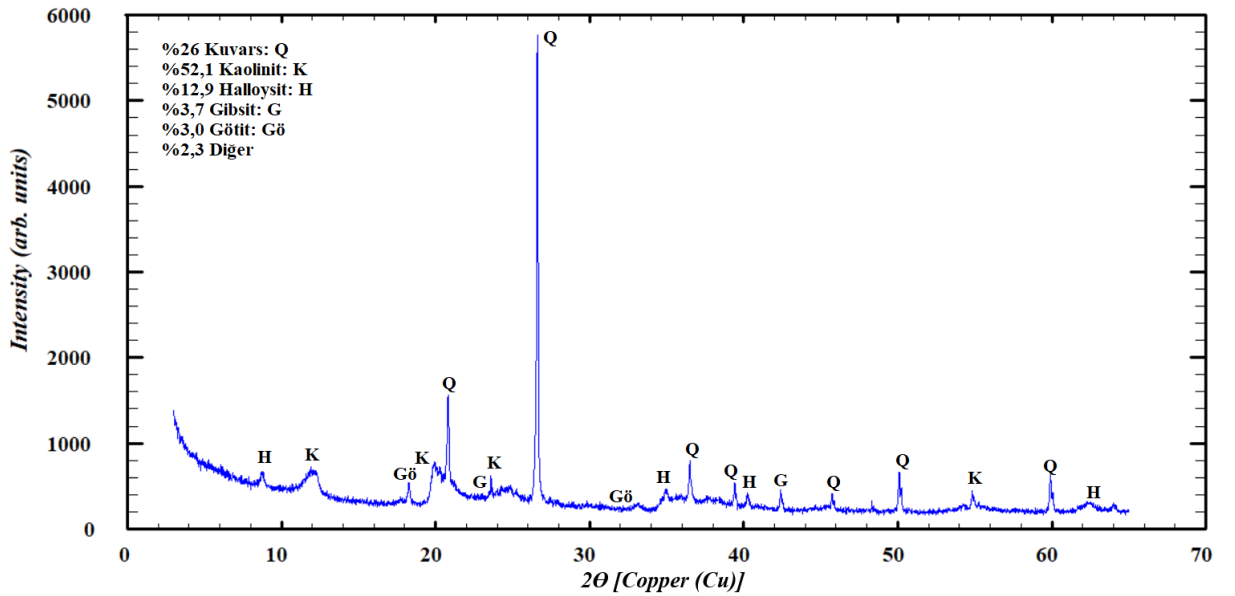
Şekil 4.58’de optimum mekanik dağıtma şartlarında elde edilen ürünlerin tane boyut gruplarına göre kimyasal içeriklerindeki değişim görülmektedir. -38 µm boyutunda Al_2O_3 artışı kil minerallerinin bu boyut grubunda yoğunlaştığını göstermektedir. -500+38 µm boyut grubundaki SiO_2 artışı kuvars minerallerinin bu grupta daha fazla olduğuna işaret etmektedir. Diğer yandan demirli minerallerin iri boyutlarda yoğunlaştığı -38 µm’den 5000 µm’a doğru çıktıkça arttığı Şekil 4.58’den açık bir şekilde görülmektedir. Bu durumu iri boyutlarda gerçekleştirilen kuru manyetik ayırma deneyleri sonucu manyetik üründe hematit ve götit minerallerinin yoğunlaşması doğrulamaktadır. 75 µm boyutundan 2 mm’ye doğru çıkıldıkça kızdırma kaybı ve demir içeriği birbiriyle paralel olarak artmıştır. Bu artış, bu aralıktaki demir minerallerinin daha çok götit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) türü demir minerali şeklinde olması kaynaklıdır. -5+2 mm boyutunda ise demir içeriği artarken kızdırma kaybı azalmıştır. Bu durum -5+2 mm boyut grubunda hematit (Fe_2O_3) artışını ifade etmektedir. Şekil 4.59’da optimum mekanik dağıtma şartlarında elde edilen boyut gruplarının görüntü analizi sonucu elde edilen fotoğrafları görülmektedir. -5+0,5 mm boyut grubunda koyu ve açık renkli tanelerin birbirinden ayrı olarak

bulunduğu gözlemlenmektedir. -0,5 mm boyut grubunda fotoğraflar üzerinde taneler arasındaki farklılık gözlenememiş dolayısıyla bu boyut grubu optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir.

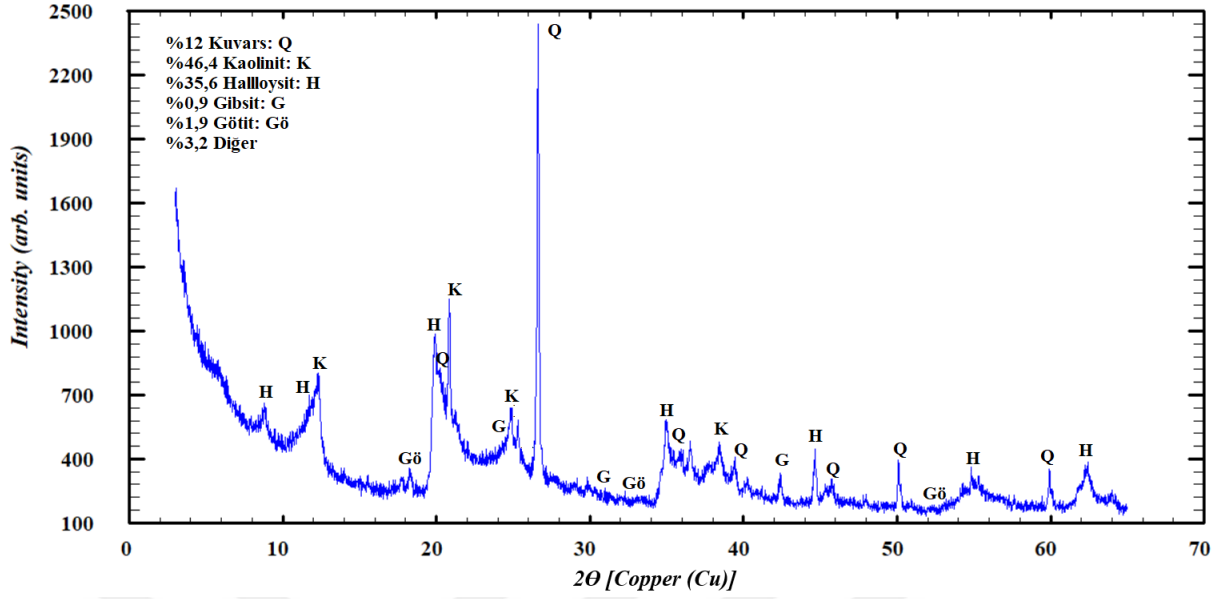


Şekil 4.59: Optimum şartlarda mekanik dağıtma uygulanmış halloysit cevherinin tane boyut gruplarına göre resimleri.

Optimum kil dağıtma şartlarında yapılan deneyler sonucunda pülpün yaş ortamda elenmesiyle elde edilen -38 ve +38 μm boyut fraksiyonlarının kantitatif XRD analizleri sonuçları Şekil 4.60 ve Şekil 4.61’de verilmiştir.



Şekil 4.60: Optimum dağıtma deneyi +38 μm boyut grubu kantitatif XRD analizi.



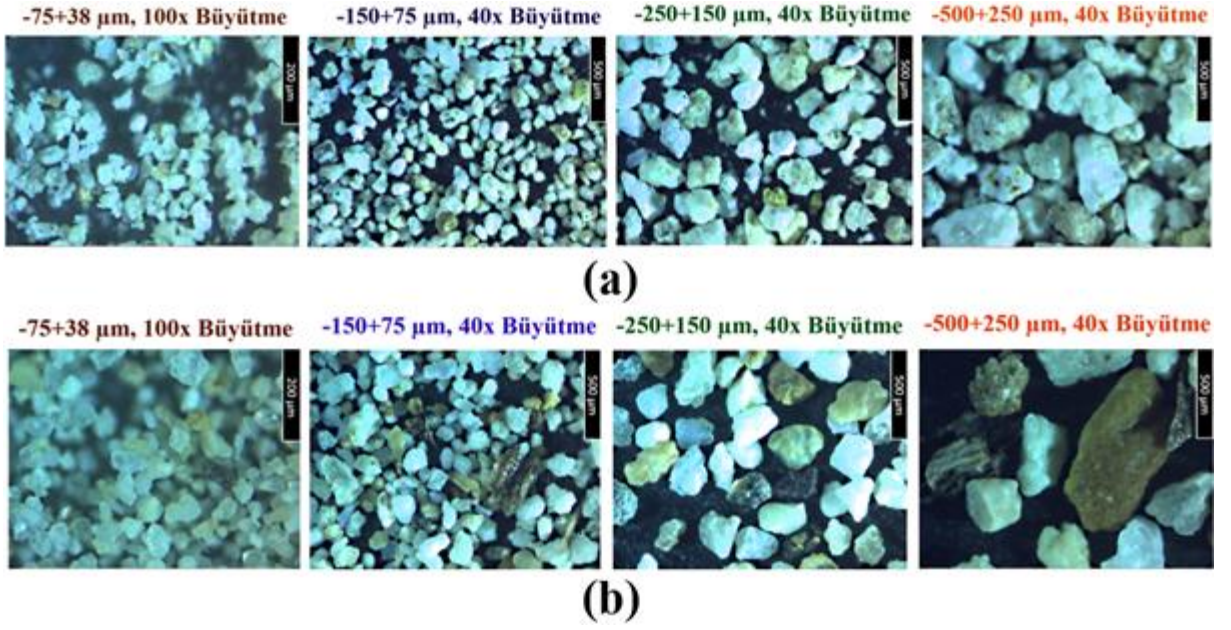
Şekil 4.61: Optimum dağıtma deneyi -38 µm boyut grubu kantitatif XRD analizi.

Optimum şartlarda yapılan dağıtma deneyleri sonucunda beklenildiği üzere Mohs sertlik skalasında 7 değerine sahip olan kuvars mineralinin -5+0,038 mm boyut aralığında büyük bir kısmının (%26,0) 38 µm'luk elek üzerinde kaldığı, %12,0 oranında kuvarsın ise 38 µm elek altına geçtiği tespit edilmiştir. Buradan cevher içerisindeki bir miktar iri boyutlu kuvars minerallerinin karıştırma kuvveti ve minerallerin sürtünme kuvvetinin birlikte etkisiyle ince boyuta geçtiği görülmüştür. Diğer yandan, +38 µm boyutundaki malzeme içerisindeki halloysit ve kaolinit minerallerinin mekanik dağıtma sonrası dağılmaması ise sert yapıya sahip killer olmasından kaynaklı olduğunu düşündürmektedir. Çünkü dağıtma deneyleri sonucunda +38 µm boyutlu malzemede kalan halloysit ve kaolinit oranı toplam malzemenin %65,0'ni oluşturmaktadır. Diğer yandan cevherin yapısındaki gıbsit mineralinin de dağıtmayla birlikte büyük bir çoğunluğunun (%3,7) 38 µm elek üzerinde kaldığı tespit edilmiştir. Götit mineralinin oranı ise -38 µm boyut grubunda %1,9 iken +38 µm boyutunda ise %3,0 olarak belirlenmiştir. Buradan da götit mineralinin çoğunluğunun mekanik dağıtmadan etkilenmeyip iri boyutta kaldığı görülmektedir.

4.2.2.8. Optik Mikroskop Çalışmaları

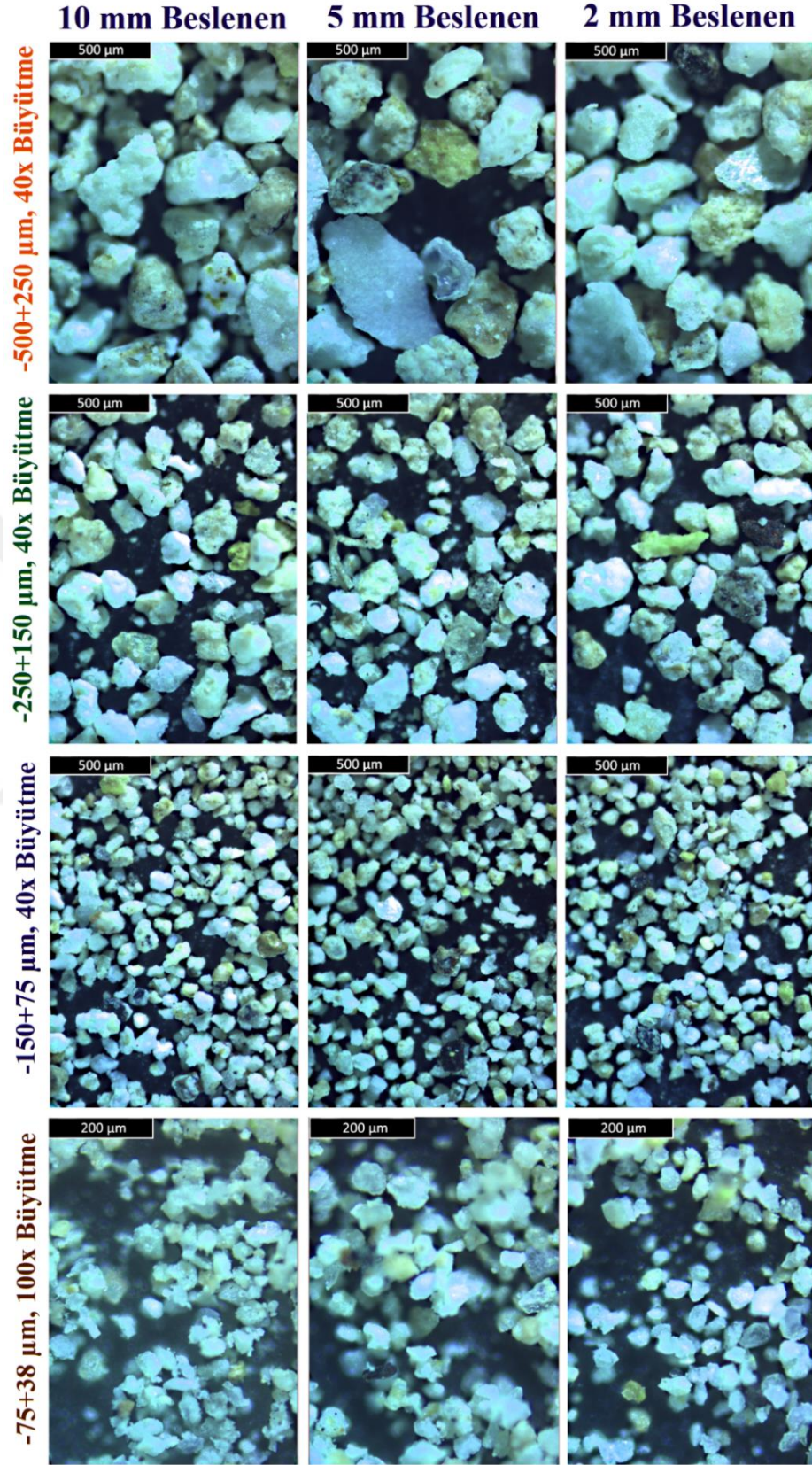
Şekil 4.62'de -10 mm besleme boyutunun dağıtma işlemi uygulamadan (a) ve optimum şartlarda dağıtıldıktan sonra (b) sulu ortamda elenerek ayrılan boyut gruplarının optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır. -38 µm boyut grubunun görüntülerinde netlik sağlanamadığından dolayı taneler arasındaki farklar belirlenememiş, 500 µm üzerindeki boyut

gruplarındaki taneler de mikroskop görüntüsü için büyük olduğundan dolayı bu boyut gruplarından görüntü alınamamıştır. Dolayısıyla cihazın yapısal özellikleri nedeniyle -500+250 μm , -250+150 μm , -150+75 μm ve -75+38 μm boyut gruplarının görüntüleri alınabilmektedir. -500+250 μm , -250+150 μm ve -150+75 μm tane boyut gruplarında 40 $\times$ büyütme oranında, -75+38 μm boyut grubunda ise 100 $\times$ büyütme oranında netlik sağlandığından dolayı bu koşullarda çekim yapılmıştır.

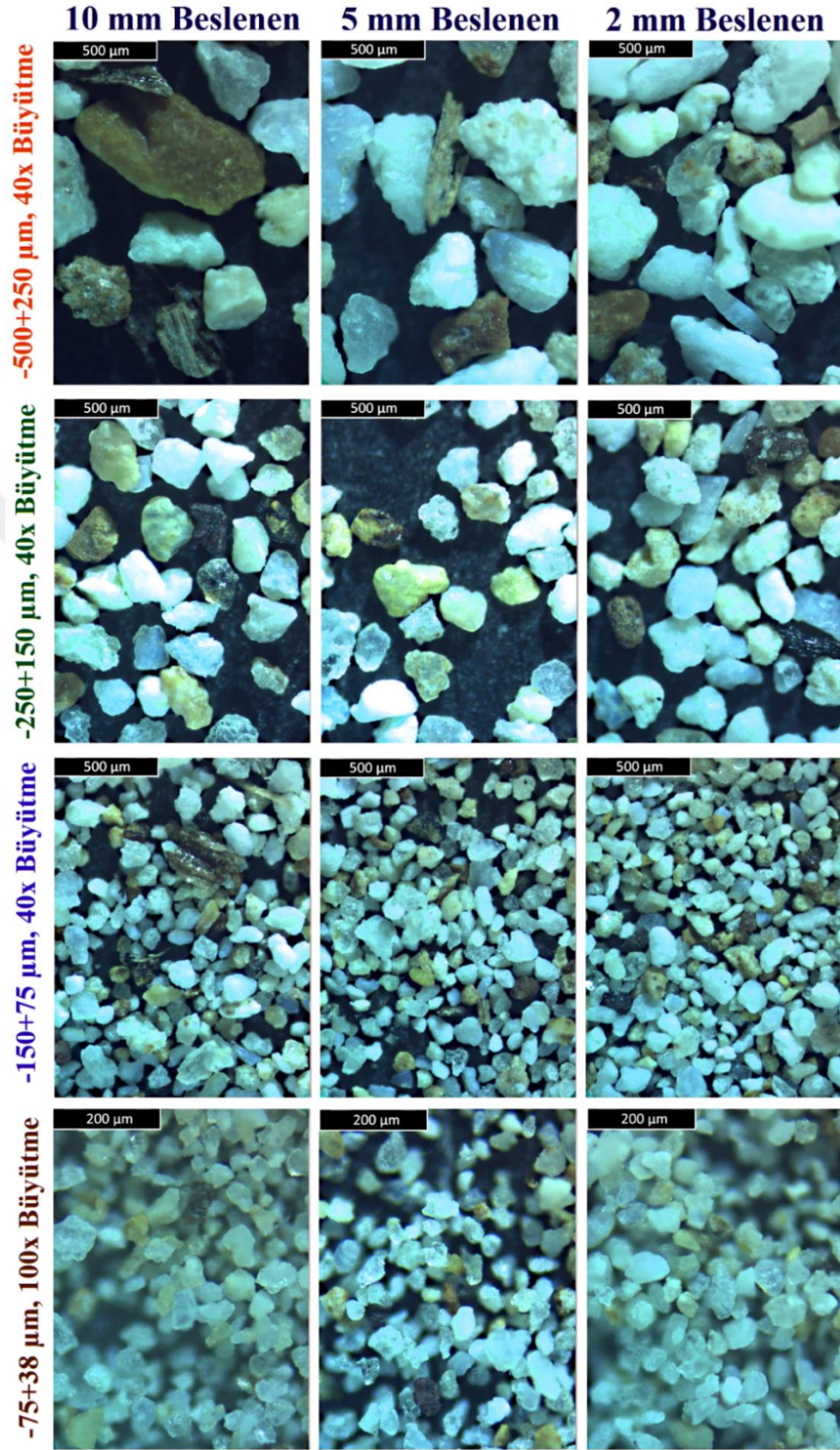


Şekil 4.62: (a) Dağıtma işlemi uygulanmamış, (b) mekanik dağıtma uygulanmış cevherlerin tane boyut gruplarına göre optik mikroskop görüntüleri.

Tane boyut aralıklarının mikroskop görüntülerinden elde edildiği üzere numuneyi oluşturan minerallerin belirli bir boyut fraksiyonunda yoğunlaşmadığı ve homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Dağıtma işlemine maruz bırakılmadan elenen numuneler incelendiğinde tanelerin şekilsiz ve sivri kenarlara sahip olduğu görülmektedir. Dağıtma işlemi uygulanan malzemede ise şekilsiz köşeli tanelerin sivri kenarlarının koparak yuvarlandığı ve kopan tanelerin bir alt boyuta geçtiği anlaşılmaktadır. Dağıtma deneylerinde özellikle 8 saat dağıtma süresinde -38 μm boyut grubunda maksimum Al_2O_3 içeriğine ulaşılmış, bu da cevher içerisindeki halloysit+kaolinit içeriğinin artışına bir kanıt olarak düşünülmüştür. Dağıtma öncesi ve sonrası çekilen optik mikroskop görüntüleri de bu düzensiz köşeli tanelerin göreceli olarak daha yumuşak kil türü minerallerin olduğunu ve dağıtmayla birlikte ince boyuta geçtiğini göstermiştir (Şekil 4.63, Şekil 4.64).

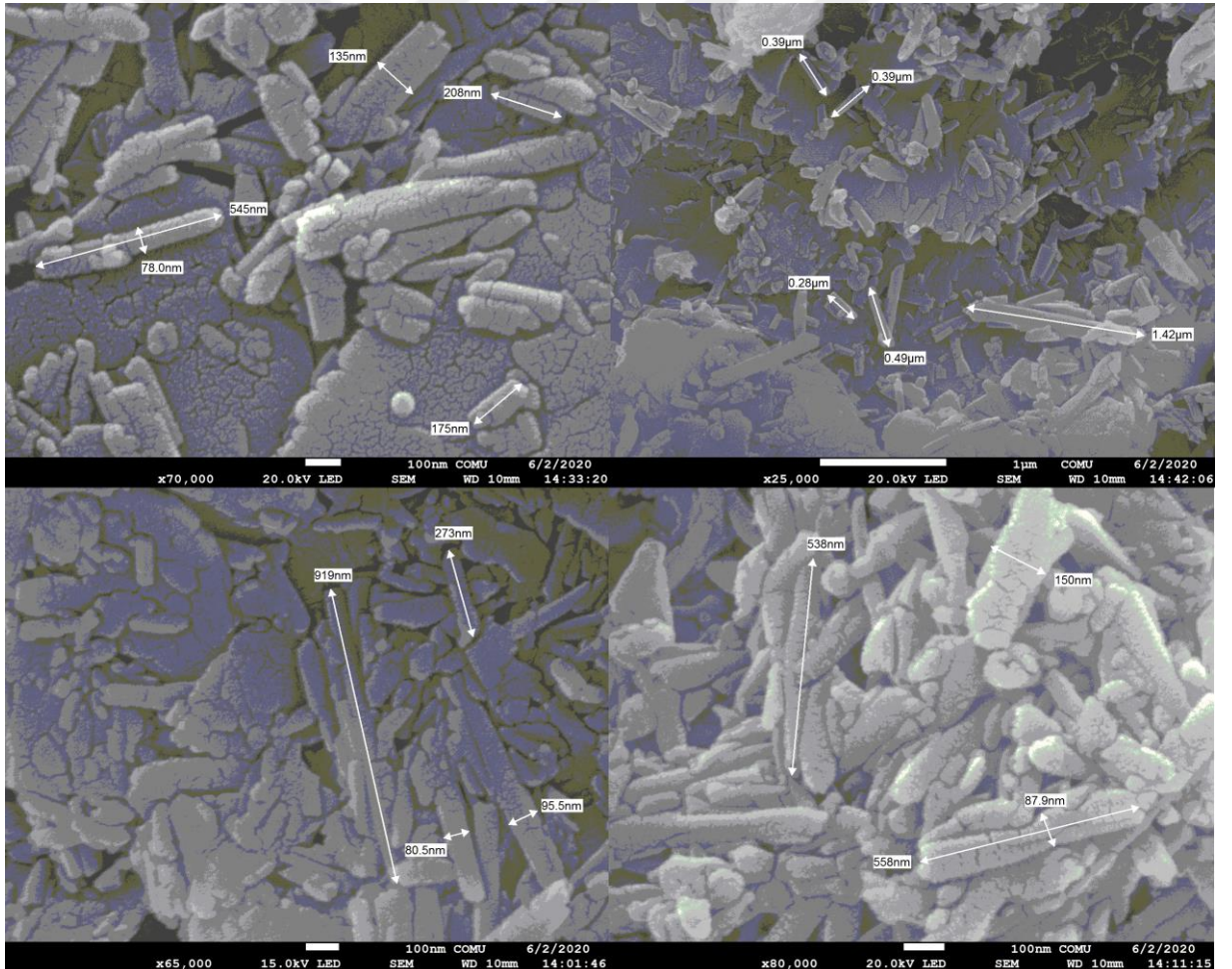


Şekil 4.63: Dağıtma işlemi uygulanmamış tane boyut gruplarının mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.64: Optimum (8 saat) dağıtma şartlarında tane boyut aralıklarına göre mikroskop görüntüleri.

Ayrıca -10 mm besleme boyutu, 8 saat dağıtma süresi, 1000 dev/dk karıştırma hızı, %35 PKO ve oda sıcaklığında yapılan dağıtma işlemi sonucu elde edilen -38 μm boyut fraksiyonunun mineralojik analizinde halloysit+kaolinit miktarının %82,0'ye ulaştığı görülmüştür (Şekil 4.43). Mikroskop görüntülerinde koyu renkli tanelerin demir içerdiği düşünülmektedir. Kuru manyetik ayırma deneylerinden alınan manyetik ürünün mineralojik analizinde demirli mineral olarak götit ve hematit tespit edilmiştir. Bu minerallerin varlığı mikroskop görüntüleri ile de doğrulanmıştır. Ayrıca koyu renkli kuvars mineralleri de görülmektedir. Koyu renkli kuvarsın, kuvars içerisinde ve yüzeyinde sıvanmış halde bulunan demirden kaynaklı olduğunu mikroskop görüntüleri desteklemektedir. Mekanik dağıtma sonrası -38 μm boyut grubunda yoğunlaşan kil minerallerinin türünü belirlemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiş ve görüntülerdeki HNT'lerin uzunluk, çap ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.65).

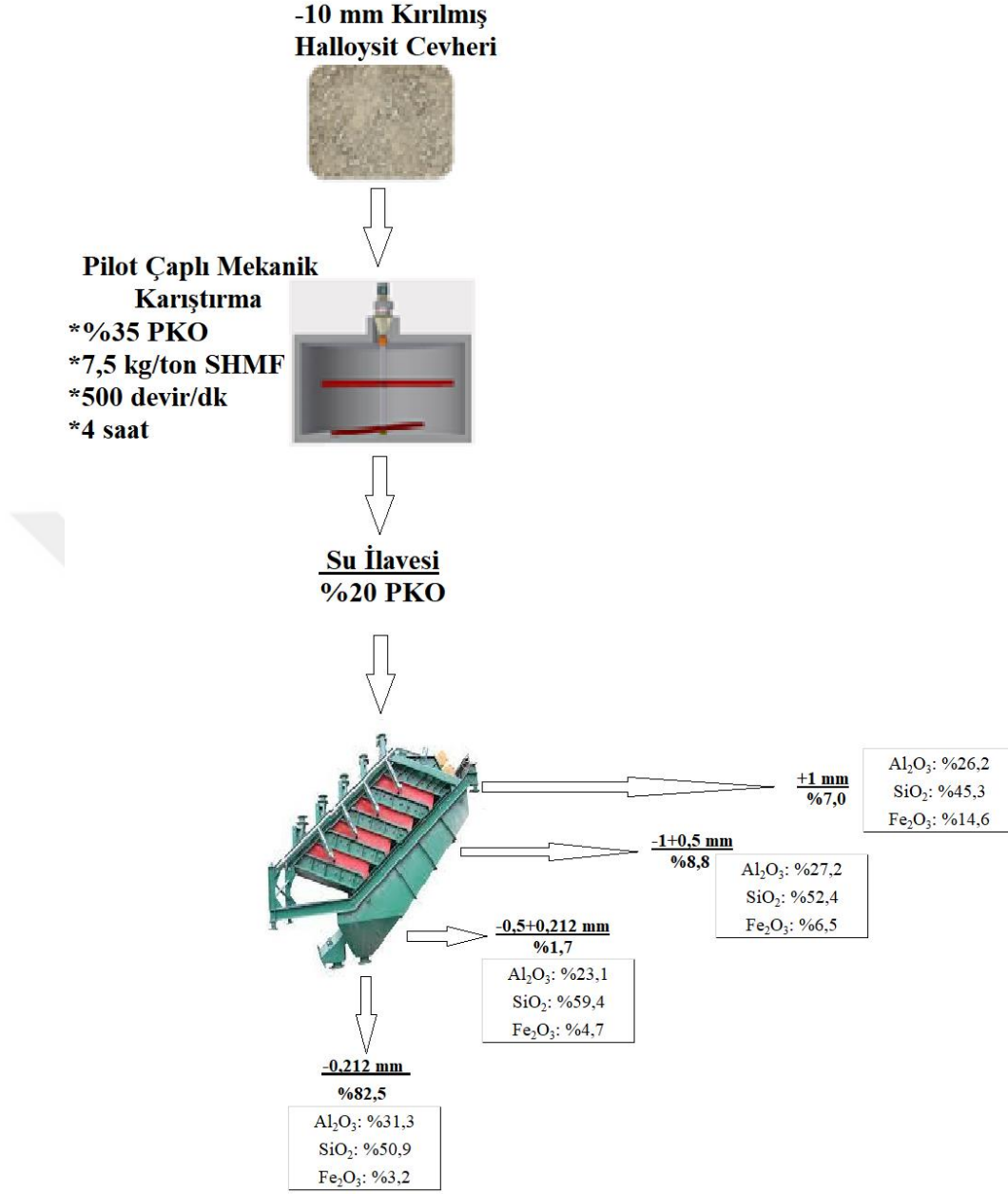


Şekil 4.65: -38 μm boyut grubu SEM görüntüleri ve halloysit nano tüplerinin boyut ölçümleri.

SEM görüntülerinde cevher içerisindeki silindirik halloysit ve tabakalı kaolinit minerallerinin olduğu görülmektedir. Halloysit nano tüplerin genişliklerinin 150-78 nm ve uzunluklarının ise 919-280 nm arasında değiştikleri ölçülmüştür.

4.2.2.9. Pilot Ölçekli Mekanik Dağıtma

Hidrosiklon deneyleri öncesi malzemenin dağıtılması için Şekil 4.66'daki akım şemasına uygun olarak halloysit cevheri pilot ölçekli mekanik dağıtma işlemine tabi tutulmuştur. Dağıtma işlemi, -10 mm boyutundaki 8 kg cevherle 30 lt çeşme suyu kullanılarak bir bidon varil içerisinde PKO %35 olacak şekilde hazırlanıp, pülpün içerisine ağırlıkça 7,5 kg/ton SHMP dispersantı ilave edilerek doğal pH'da 4 saat boyunca 500 dev/dk hızında karıştırılarak yapılmıştır. Karıştırma sonrası PKO çeşme suyu ilave edilerek %20'ye düşürülmüş sonrasında sırasıyla -1 mm, -0,5 mm ve -0,212 mm açıklığa sahip eleklerden yaş olarak elenmiştir.



Şekil 4.66: Karıştırma ve yaş eleme sonrası elde edilen boyut gruplarının kimyasal analiz sonuçları.

Şekil 4.66’da görüldüğü üzere yaş eleme sonrası tane boyutu arttıkça Fe₂O₃ içeriğinin arttığı görülmektedir. Bu durum 0,212 mm boyutu üzerinde cevherin yapısındaki demir minerallerinin sert yapılı olduğu ve karıştırma işlemiyle yeterli öğünme gerçekleşmediği için çoğunlukla iri boyutta kaldığını göstermektedir. Diğer yandan SiO₂ içeriğinin en fazla olduğu boyut grubu -0,5+0,212 mm olması kuvars minerallerinin demirli minerallere göre bu fraksiyonda yoğunlaştığını göstermektedir. Al₂O₃ içeriğinin ise her boyut grubunda bulunması cevherde bulunan kil minerallerinin belirli bir oranının sert yapıda olduğunu göstermektedir. Al₂O₃ içeriğinin en fazla olduğu fraksiyon, kil minerallerinin yoğunlaştığı -0,212 mm olarak

belirlenmiştir. Sonuç olarak pilot çaplı karıştırma işlemi sonucunda boyut gruplarına göre elde edilen ürünlerin kimyasal yapılarının laboratuvar çaplı optimum mekanik dispersiyon deneyleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

4.2.3. Cevher Zenginleştirme Çalışmaları

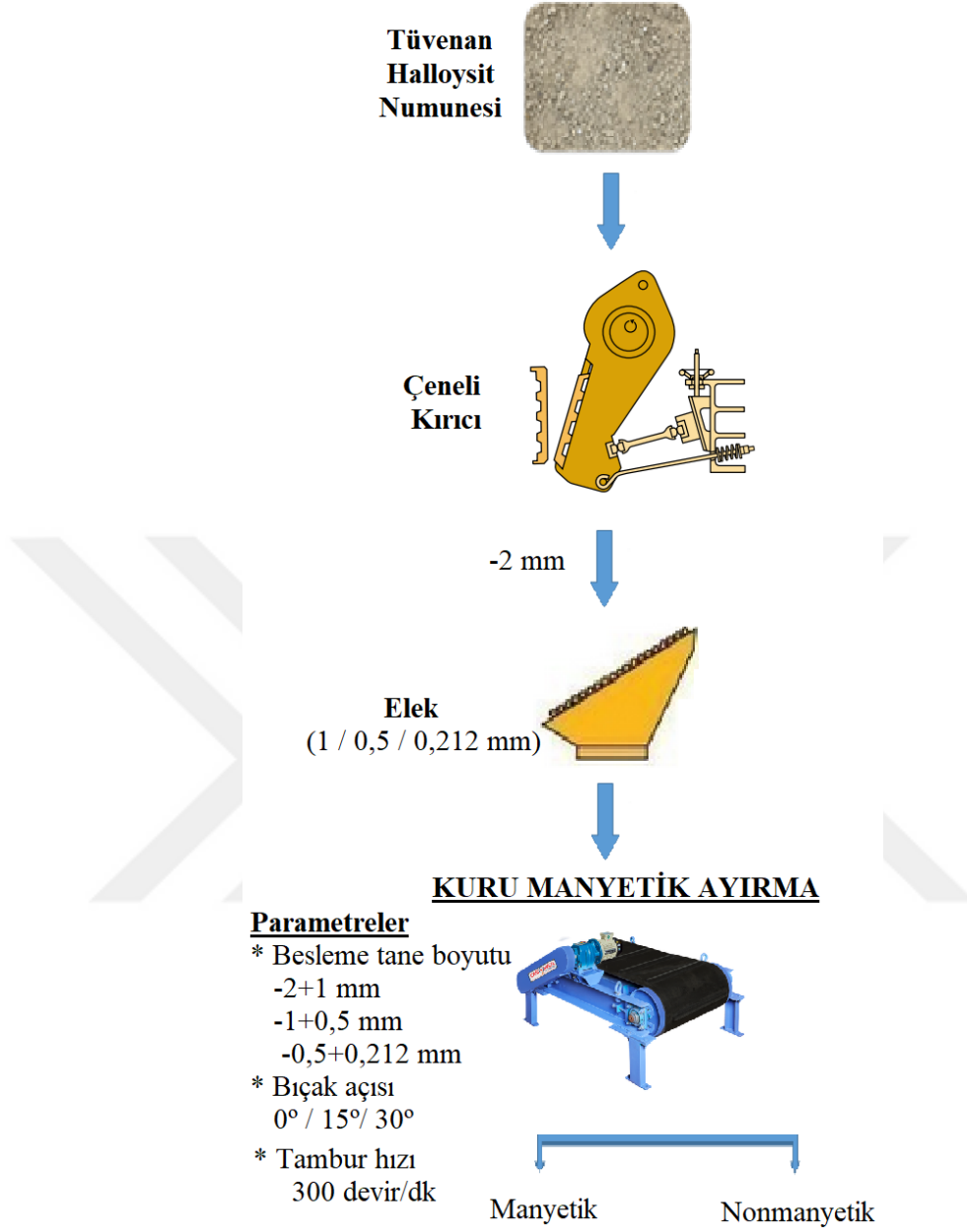
Tez kapsamındaki cevher zenginleştirme çalışmaları halloysit cevherinin iri boyutta gerçekleştirilen kuru manyetik ayırma deneyleri ve ince boyut grubuyla sulu ortamda gerçekleştirilen yaş manyetik ayırma, hidrosiklon, liç ve bu yöntemlerin kombinasyonlarını kapsamaktadır.

4.2.3.1. Kuru Manyetik Ayırma Deneyleri

Kuru manyetik ayırma deneyleri tüvenan halloysit cevherinin çeneli kırıcıda -2 mm boyutuna kırılıp 0,212 mm boyutundan elenmesi sonucu elde edilen -2+0,212 mm boyut grubuna uygulanmıştır. Ayrıca, pilot ölçekli mekanik dağıtma işlemi sonrası elde edilen ve yaş olarak zenginleştirilemeyen -2+0,212 mm boyut grubunun kurutulması sonucu elde edilen ürüne de kuru manyetik ayırma uygulanmıştır.

- Kırılmış Cevhere Uygulanan Kuru Manyetik Ayırma

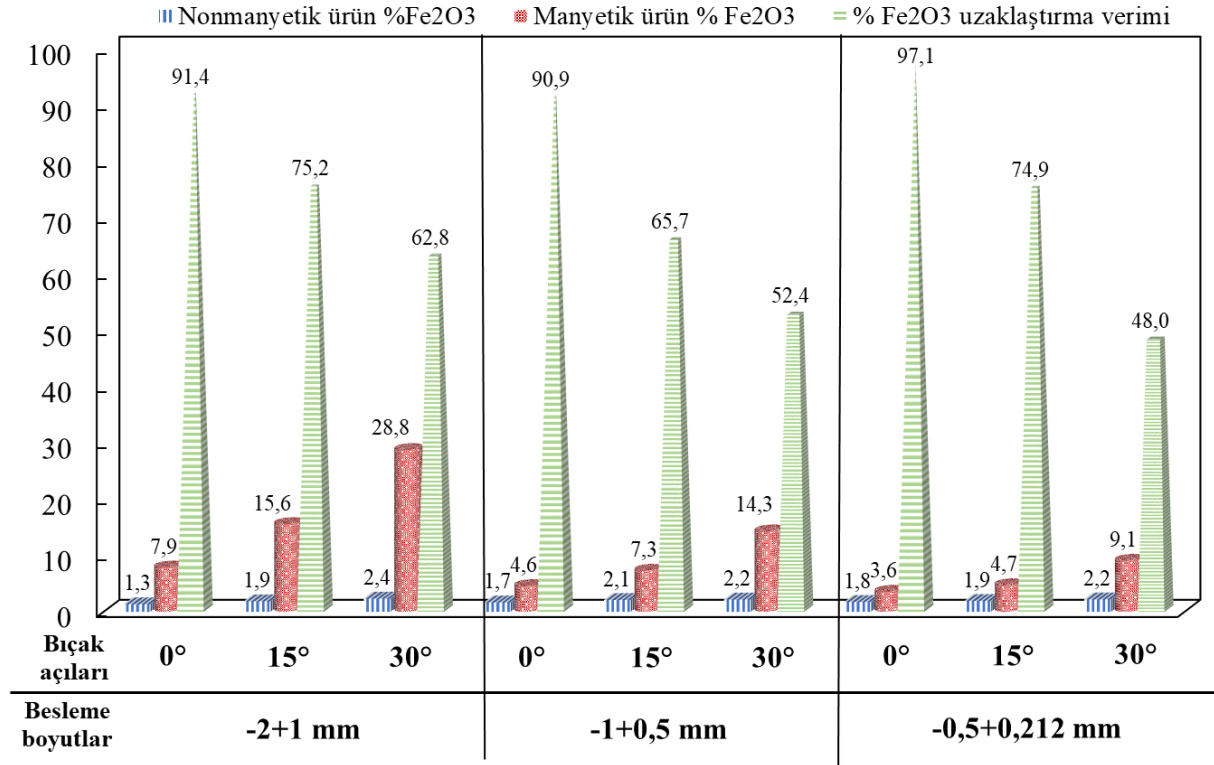
Halloysit cevherinin içerisindeki manyetik özelliğe sahip minerallerin kuru olarak uzaklaştırılması amacıyla Permroll tipi yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcıyla kuru manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ocaktan alınan cevher öncelikle çeneli kırıcıda -2 mm boyutuna kırılmış, sonrasında ise 1; 0,5 ve 0,212 mm açıklığa sahip eleklerden elenerek boyuta göre sınıflandırılmıştır. -2+1, -1+0,5 ve -0,5+0,212 mm boyut gruplarına sınıflandırılan halloysit cevheri yüksek alan şiddetli Permroll tipi zenginleştirme cihazına beslenerek 0, 15, 30° bıçak açılarında ayrı ayrı manyetik ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Kuru manyetik ayırma deneyleri bant hızı sabit 300 dev/dk ve besleme miktarı 800 gr olacak şekilde çalışılmıştır, bu bant hızında -2+1, -1+0,5 ve -0,5+0,212 mm boyut fraksiyonları için besleme hızları sırasıyla 53,3; 44,4 ve 33,3 gr/sn olarak ölçülmüştür. Kuru manyetik ayırma işlemi sonrası manyetik ve nonmanyetik ürün olmak üzere iki farklı ürün alınmıştır. -2 mm boyutuna kırılmış halloysit cevherine uygulanan kuru manyetik ayırma işlemi Şekil 4.67’de görülen akım şemasına göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.67: Kırılmış halloysit cevherine uygulanan kuru manyetik ayırma akım şeması.

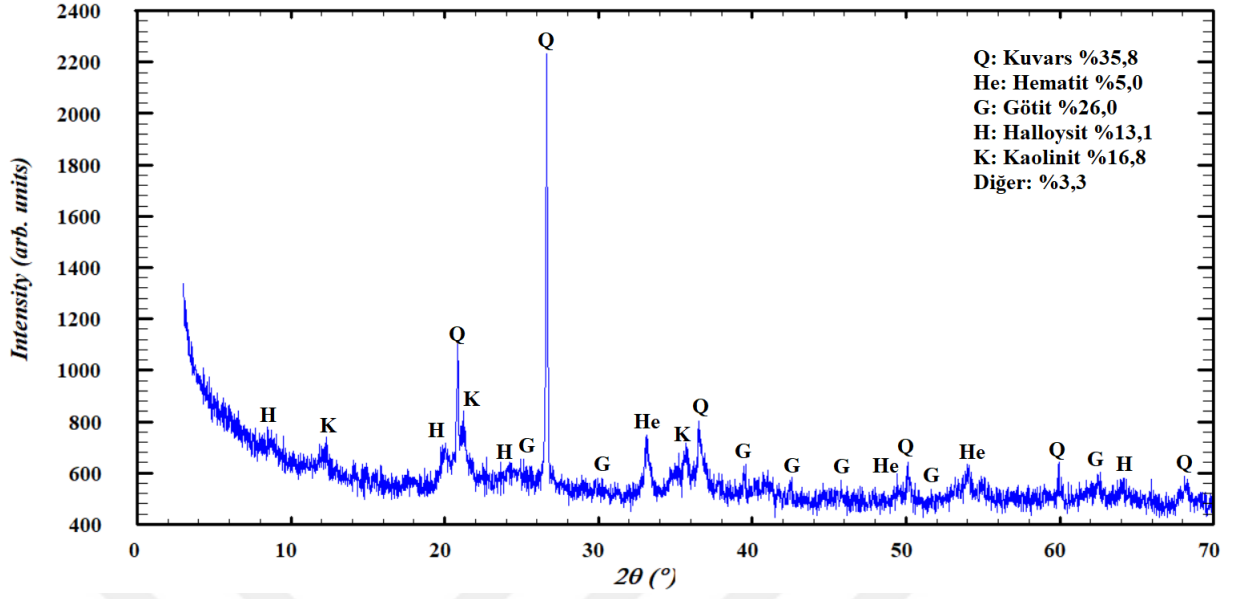
Manyetik zenginleştirme öncesi ve sonrası cevherin içerdiği minerallerin Fe_2O_3 içeriklerindeki değişimin incelenmesi amacıyla alınan manyetik ve nonmanyetik ürünlere kimyasal analiz uygulanarak Fe_2O_3 uzaklaştırma verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4.68’de kuru manyetik ayırma deneyleri sonucunda elde edilen nonmanyetik ve manyetik ürünlerdeki $\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ içeriklerinin yanında nonmanyetik ürün için $\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ uzaklaştırma verimleri görülmektedir. Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi -0,5+0,212 mm boyut grubunda ve 0° bıçak açısında maksimum ($\%97,1$) olarak elde edilirken, -0,5+0,212 mm boyut grubunda ve 30° bıçak açısında ise minimum ($\%48,0$) değere ulaşılmıştır. En düşük Fe_2O_3 içeriğine ($\%1,3$) sahip nonmanyetik ürün -2+1 mm

boyut grubunda ve 0° bıçak açısında gerçekleştirilen deneyde elde edilirken, en yüksek Fe₂O₃ içeriğine (%28,8) sahip manyetik ürüne ise -2+1 mm boyut grubunda ve 30° bıçak açısında gerçekleştirilen kuru manyetik ayırma deneyinde ulaşılmıştır.



Şekil 4.68: Kırılmış halloysit cevherine uygulanan kuru manyetik ayırma sonuçları.

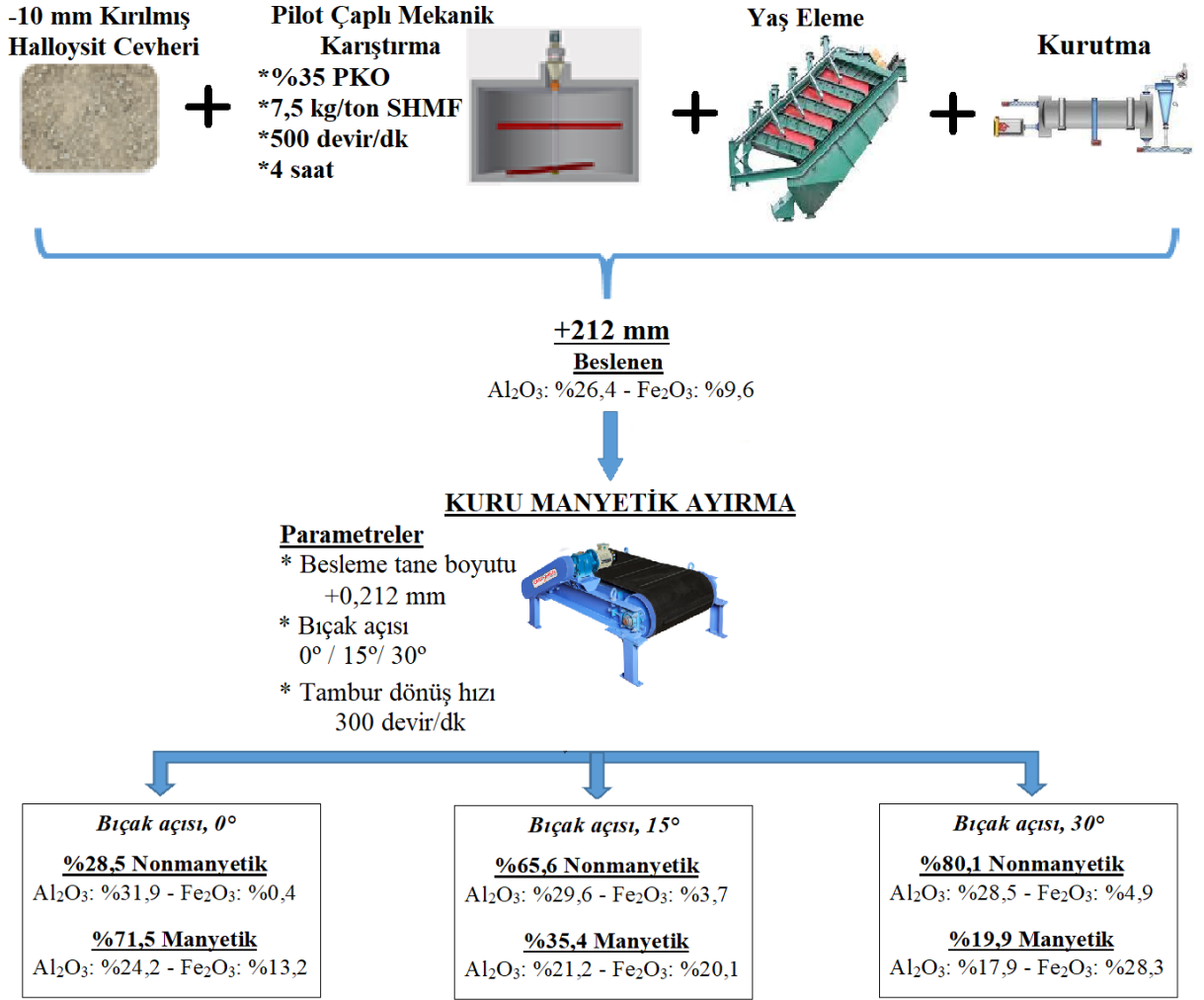
Yapılan kuru manyetik ayırma deneylerinde halloysit cevheri içerisindeki -2+1 mm boyutlu malzemeye 30° bıçak açısında yapılan kuru manyetik ayırma deneylerinde manyetik ürün içerisindeki mineral türlerinin belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.69’da görüldüğü üzere manyetik ürünün mineralojik analizinde %26,0 götit (FeO(OH)), %5,0 hematit (Fe₂O₃), %35,8 kuvars, %16,8 kaolinit, %13,1 halloysit ve %3,3 diğer minerallerden oluştuğu görülmektedir. Numunenin kimyasal analiziyle birlikte değerlendirildiğinde %28,8 Fe₂O₃ içeriğinin götit ve hematit minerallerinden geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.69: -2+1 mm tane boyutuyla 30° bıçak açısında yapılan kuru manyetik ayırma deneylerinden elde edilen manyetik ürün kantitatif XRD analizi.

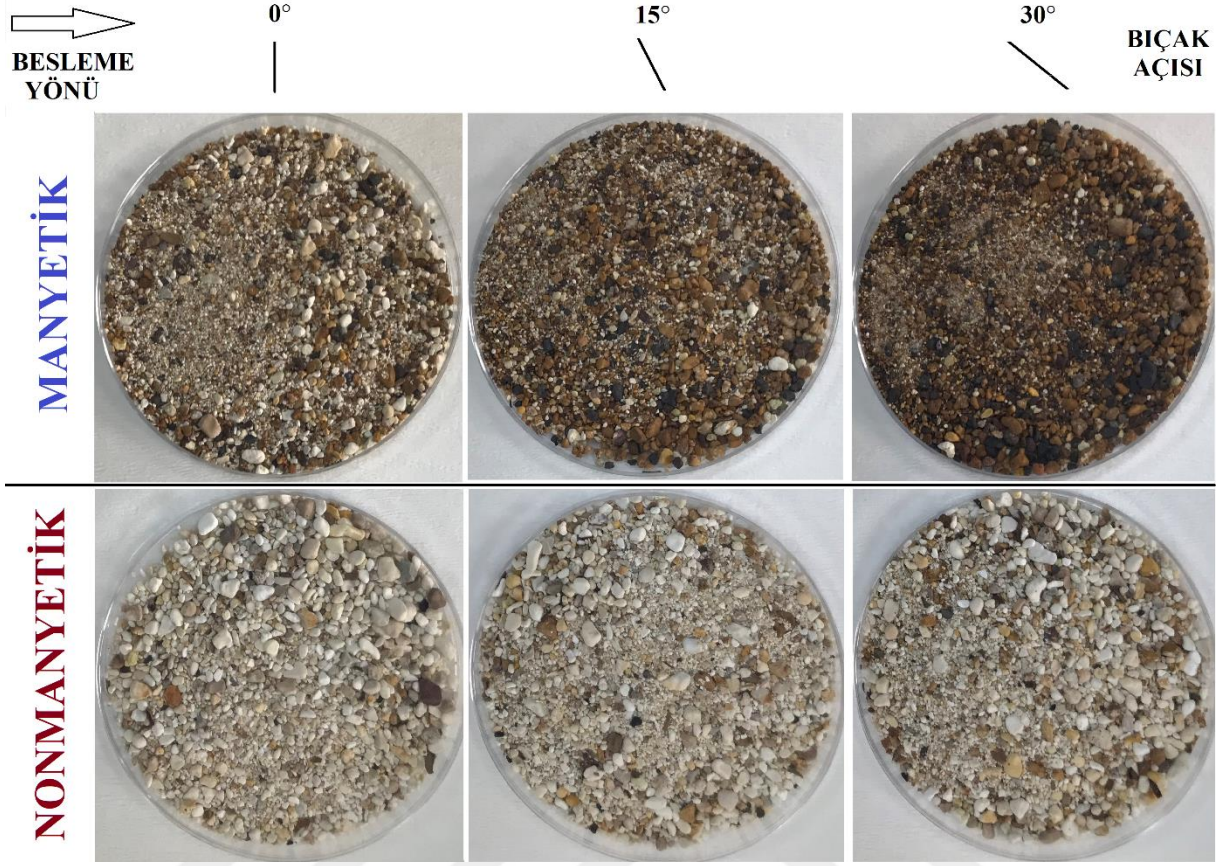
- Mekanik Dağıtma Sonrası +0,212 mm Boyut Grubuna Uygulanan Kuru Manyetik Ayırma

Optimum şartlar neticesinde halloysit cevherine uygulanan mekanik dağıtma sonrası yaş eleme neticesinde %17,5 miktarında malzeme +0,212 mm boyut grubunda iken %82,5 miktarında malzemenin ise -0,212 mm boyut grubuna geçtiği hesaplanmıştır. Mekanik dağıtma sonrası -0,212 mm boyut grubu yaş manyetik ayırma, hidrosiklon, liç ve bu işlemlerin kombinasyonu şeklinde deneysel çalışmalara tabi tutulurken +0,212 mm boyut grubu ise oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 300 dev/dk tambur hızında ve 0, 15, 30° bıçak açılarında ayrı ayrı kuru manyetik ayırma işlemine tabi tutularak nonmanyetik ve manyetik ürünler alınmıştır (Şekil 4.70).



Şekil 4.70: Mekanik dağıtma sonrası +0,212 mm boyut grubuna uygulanan kuru manyetik ayırma akım şeması ve sonuçlar.

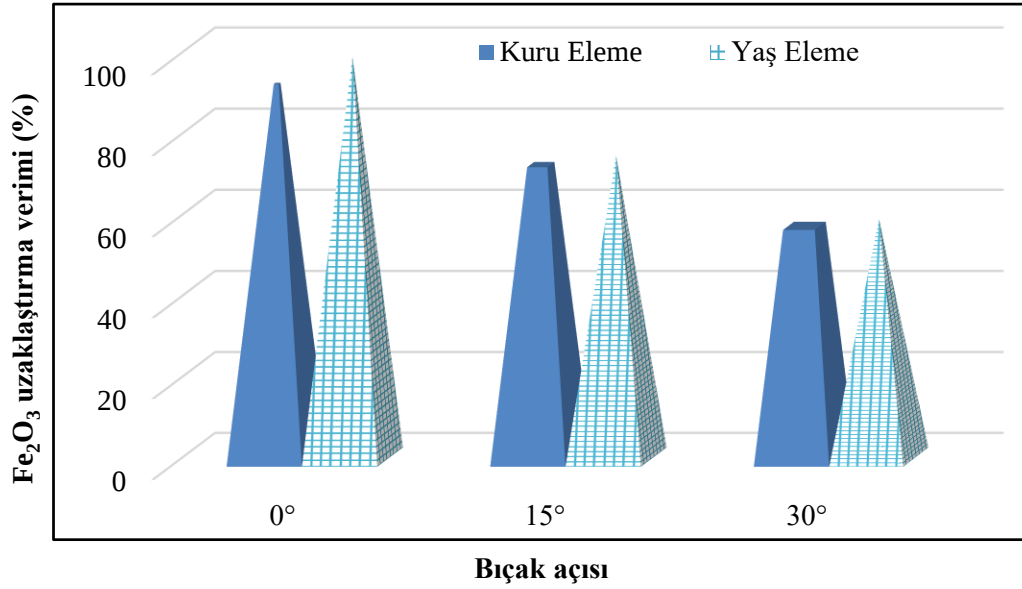
0, 15, 30° bıçak açılarında gerçekleştirilen kuru manyetik ayırma deneylerinde bıçak açısı azaldıkça nonmanyetik ürün içerisindeki Fe_2O_3 içeriğinin azaldığı ve kaolen grubu kil minerallerince daha zengin bir ürün elde edildiği görülmüştür. Bıçak açısının artmasıyla ise Al_2O_3 içeriği düşük ve Fe_2O_3 içeriği yüksek manyetik ürün alınmıştır. Kuru manyetik ayırma deneylerinde en düşük Fe_2O_3 içeriğine 0° bıçak açısında alınan nonmanyetik üründe %0,4 olacak şekilde ulaşılmıştır. Ayrıca beslenen ürüne göre Al_2O_3 içeriğinin ise %26,4'ten %31,9'a çıktığı görülmüştür. En yüksek Fe_2O_3 içeriğine ise 30° bıçak açısında alınan %28,3 olacak şekilde manyetik üründe ulaşılmıştır. Bıçak açısı azaldıkça Fe_2O_3 açısından daha temiz bir nonmanyetik ürün alınacağı görülmüştür (Şekil 4.71).



Şekil 4.71: Mekanik dağıtma sonrası +0,212 mm boyut grubuna uygulanan kuru manyetik ayırma sonrası elde edilen ürünlerin görüntüleri.

- Kuru Eleme ve Sulu Mekanik Dağıtmayla Elde Edilen +0,212 mm Boyutlu Malzemelere Uygulanan Kuru Manyetik Ayırma Sonrası Fe_2O_3 Uzaklaştırma Verimlerinin Kıyaslanması

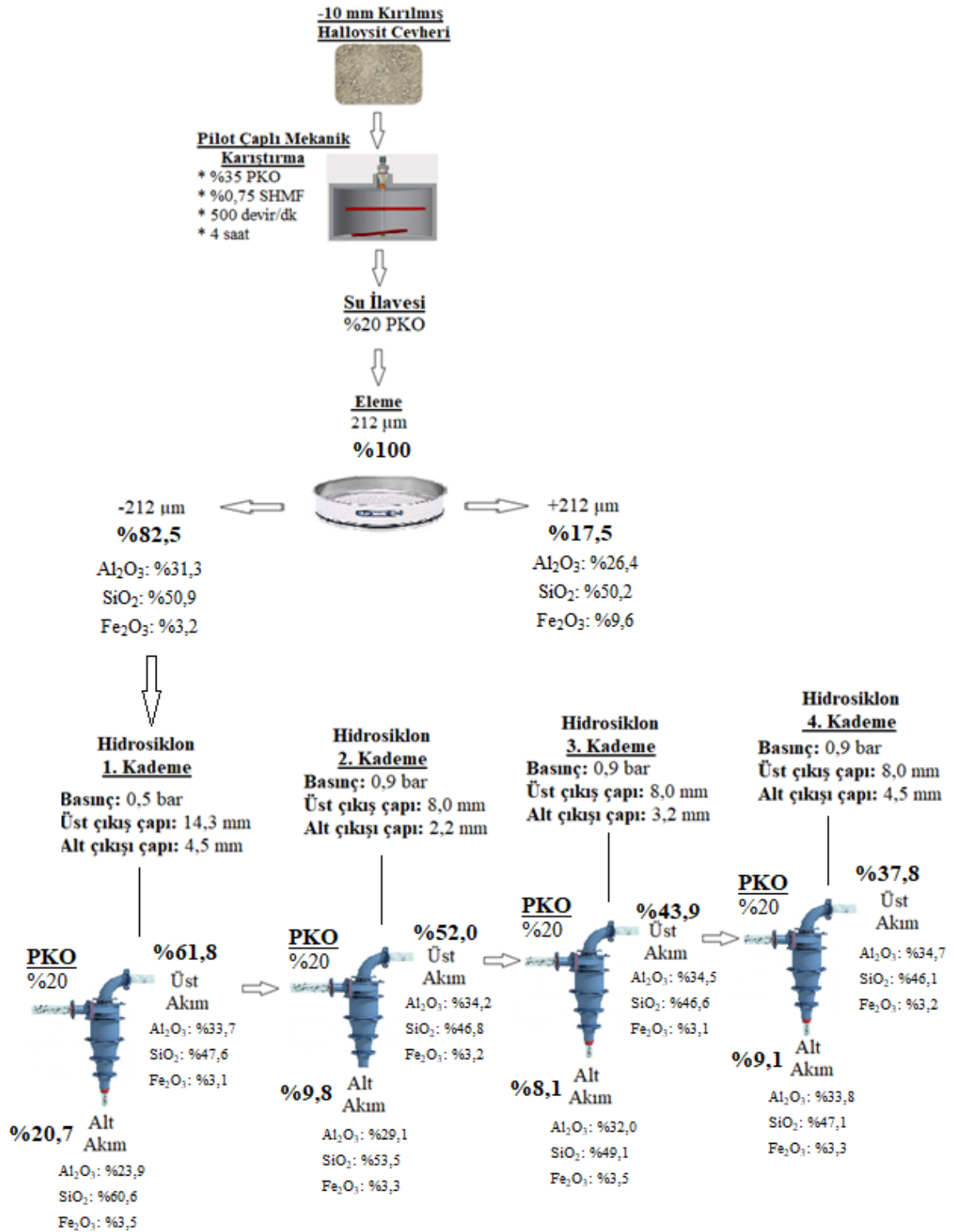
Halloysit cevherinin kuru elenmesiyle elde edilen -2+0,212 mm boyut fraksiyonu ve optimum şartlarda dağıtma sonrası yaş elemeye -2+0,212 mm boyutuna getirildikten sonra kurutulmuş malzeme yıkama işleminin Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerindeki değişimin görülmesi amacıyla kuru manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur. Deneyler 300 dev/dk tambur hızında ve 0, 15, 30° bıçak açılarında gerçekleştirilmiştir. Fe_2O_3 uzaklaştırma verimleri sırasıyla 0, 15 ve 30° bıçak açılarında kuru eleme için %92,2; %72,2 ve %57,1 olarak, sulu mekanik dağıtma için ise %98,8; %74,4 ve %58,8 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.72). Buradan Fe_2O_3 içerikli minerallerin üzerini kaplayan kil minerallerinin sulu ortamda dağıtılıp yıkanmasıyla kuru manyetik ayırma işleminde nonmanyetik ürünlerdeki Fe_2O_3 uzaklaştırma veriminin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.72: Kuru ve yaş elemeyle -2+0,212 mm boyutuna getirilen malzemelere kuru manyetik ayırma uygulanması sonucu nonmanyetik ürünlerdeki Fe_2O_3 uzaklaştırma verimleri.

4.2.3.2. Hidrosiklon Deneyleri

Karıştırma işlemi sonrası yaş elemeyle -1, 0,5 ve -0,212 mm boyutlarına ayrılan süspansiyonlar öncelikle ayrı ayrı olacak şekilde hidrosiklona beslenmiştir. -1 ve -0,5 mm boyutlarında hidrosiklon alt akım çıkışında tıkanma olduğu için hidrosiklon besleme boyutu olarak -0,212 mm belirlenmiştir. Hidrosiklon deneylerinde basınç değeri pülpün alt akımdan 35° açıyla çıktığı değer olarak birinci kademe ayırma 0,5 bar; ikinci, üçüncü ve dördüncü kademe ayırma 0,9 bar olacak şekilde çalışılmıştır. Deneyler besleme hızı 0,33 kg/dk olacak şekilde 4 kademe halinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.73).

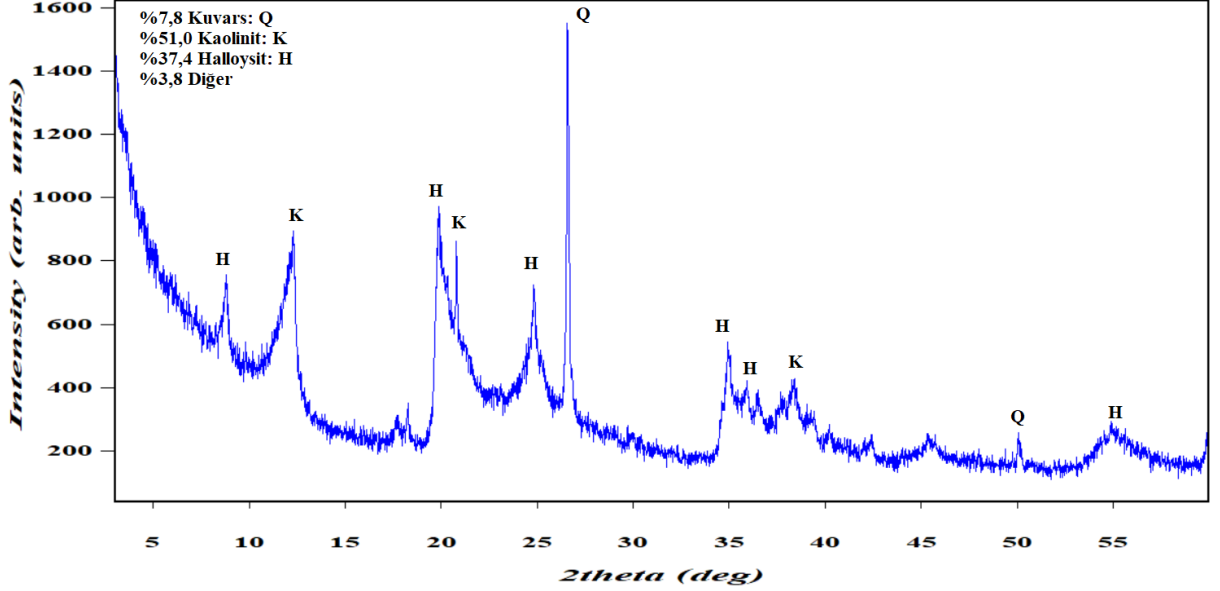


Şekil 4.73: Hidrosiklon deneyleri akım şeması ve elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri.

1. kademe üst çıkış çapı 14,3 mm ve alt çıkış çapı 4,5 mm olacak şekilde 0,5 bar basınçta uygulanmıştır. İlk kademe kaba temizleme yapılması amaçlandığı için üst ve alt çıkış çapı

büyük seçilmiştir. Yapılan besleme sonucunda %23,9 Al_2O_3 , %60,6 SiO_2 ve %3,5 Fe_2O_3 içerikli alt akım %25,1 miktarında ayrılmıştır. Diğer yandan %74,9 miktarında %33,7 Al_2O_3 , %47,6 SiO_2 ve %3,1 Fe_2O_3 içerikli üst akım elde edilmiştir.

İnce boyut kil zenginleştirilmesi amacıyla birinci kademe sonrası üst çıkış çapı 8,0 mm'ye düşürülmüş ve ilk kademeden alınan üst akımdan aşamalı olarak alt çıkış çapı değiştirilerek safsızlıklar uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Burada alt çıkış çapının küçükten büyüğe doğru artırılmasıyla ilk kademede alınan alt akımın kademeli olarak daha ince boyutlara kesilmesi, dolayısıyla kil minerallerince daha zengin fraksiyonların kazanılması amaçlanmıştır. Basınç değeri ise pülpün 35° açıyla çıktığı 0,9 bar olarak ayarlanmıştır. İkinci, üçüncü, dördüncü kademelerden beslenene göre sırasıyla %34,2; %34,5 ve %34,7 Al_2O_3 içeriklerine sahip %63,9; %53,2 ve %39,3 miktarlarında üst akımlar elde edilirken SiO_2 içerikleri ise %46,8; %46,6 ve %46,1 olarak analiz edilmiştir. Hidrosiklon deneylerinde Fe_2O_3 içeriğinin değişmediği görülmüştür. Bu durum, demir minerallerinin ya çok ince boyutta olması ya da halloysit ve kaolinit minerallerindeki oktahedral tabakada bulunan Al elementinin Fe elementiyle yer değiştirmiş olmasıyla açıklanabilir.

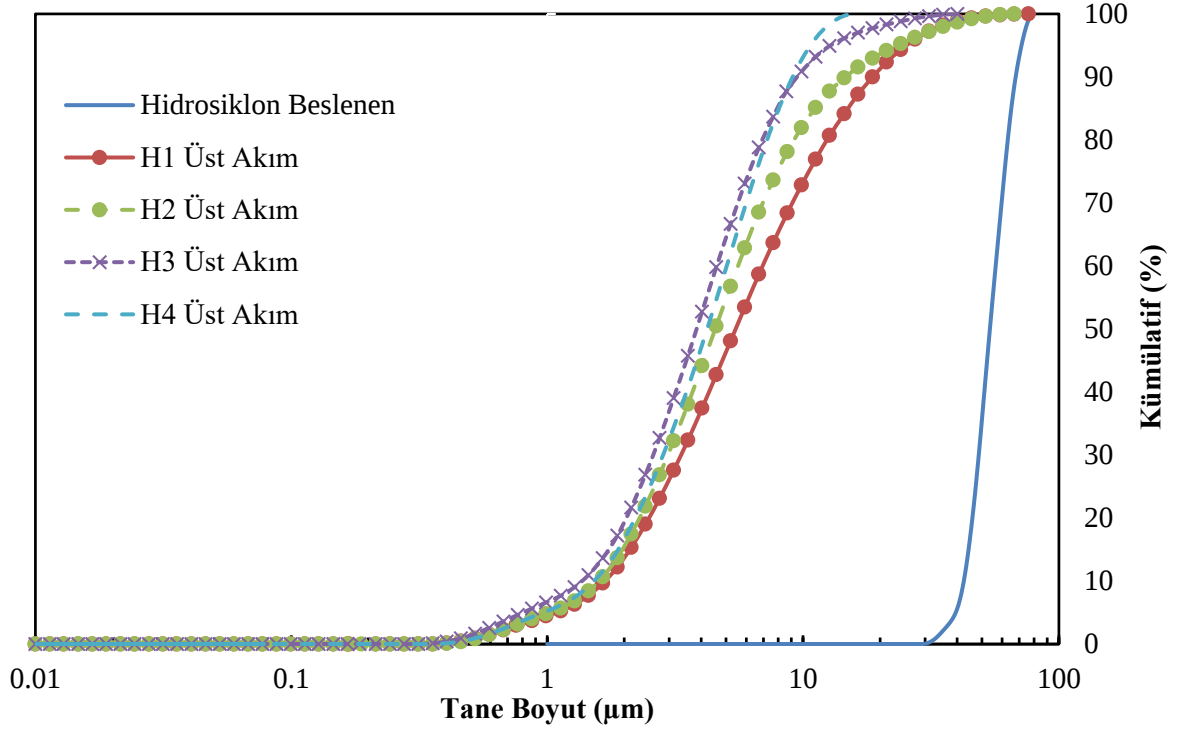


Şekil 4.74: Hidrosiklon deneyi 4. kademeden alınan üst akımın kantitatif XRD analizi.

Hidrosiklon deneyleri sonucu yapılan kantitatif XRD analizi sonucunda 4. kademeden alınan üst akımın, %37,4 halloysit, %51,0 kaolinit, %7,8 kuvars ve %3,8 diğer minerallerden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.74). Diğer yandan hidrosiklon deneyleri sonucunda %3,6 miktarında,

%34,7 Al_2O_3 , %46,0 SiO_2 ve %2,9 Fe_2O_3 içerikli ürün pompayla basılamayıp tekne kalanı olarak alınmıştır.

Hidrosiklon besleneni ve hidrosiklon deneyleri kademelerinden alınan üst akımların tane boyut dağılımı sonuçları Şekil 4.75'te verilmiştir.



Şekil 4.75: Hidrosiklon beslenen ve üst akımların tane boyut dağılım sonuçları.

Hidrosiklon beslenenin D_{90} değeri 50,4 μm iken hidrosiklon birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü kademelerde 18,7 μm , 14,6 μm , 9,5 μm ve 9,4 μm olarak elde edilmiştir (Tablo 4.4).

Tablo 4.4: Hidrosiklon beslenen ve üst akımların D_{10} , D_{50} ve D_{90} değerleri.

Ürünler	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Hidrosiklon Beslenen	2,0	8,4	50,4
H1 Üst Akım	1,7	5,5	18,7
H2 Üst Akım	1,5	4,5	14,6
H3 Üst Akım	1,4	3,8	9,5
H4 Üst Akım	1,5	4,2	9,4

Hidrosiklon deneylerinde üst akımlardan alınan örneklerin tane boyut ölçümlerinden 1. kademeden 4. kademeye doğru tane boyutunun incelendiği görülmektedir. Pülpün mekanik olarak

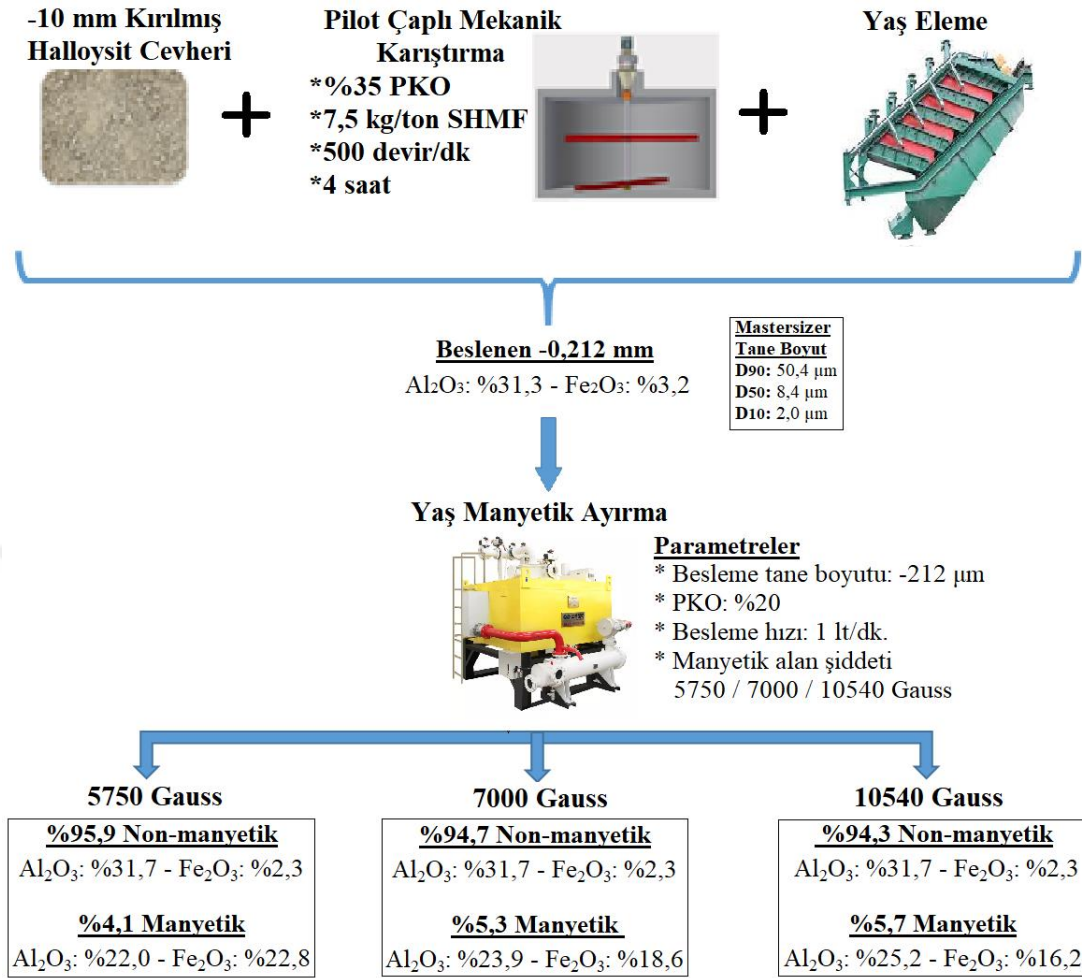
karıştırılmasının yanında hidrosiklon basıncının da kil kazanımı üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır.

4.2.3.3. Yaş Manyetik Ayırma Deneyleri

Halloysit cevheri içerisindeki ince boyutlu manyetik minerallerin uzaklaştırılması amacıyla Carpco ayırıcısıyla yaş manyetik ayırma deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler optimum şartlarda mekanik dağıtma uygulanması sonrası elde edilen -0,212 mm boyut fraksiyonu, halloysit cevherinin kuru manyetik ayırmaya girmeyen -0,212 mm boyut fraksiyonu ve hidrosiklon deneylerinden alınan nihai üst akıma uygulanan yaş manyetik ayırma deneylerini kapsamaktadır.

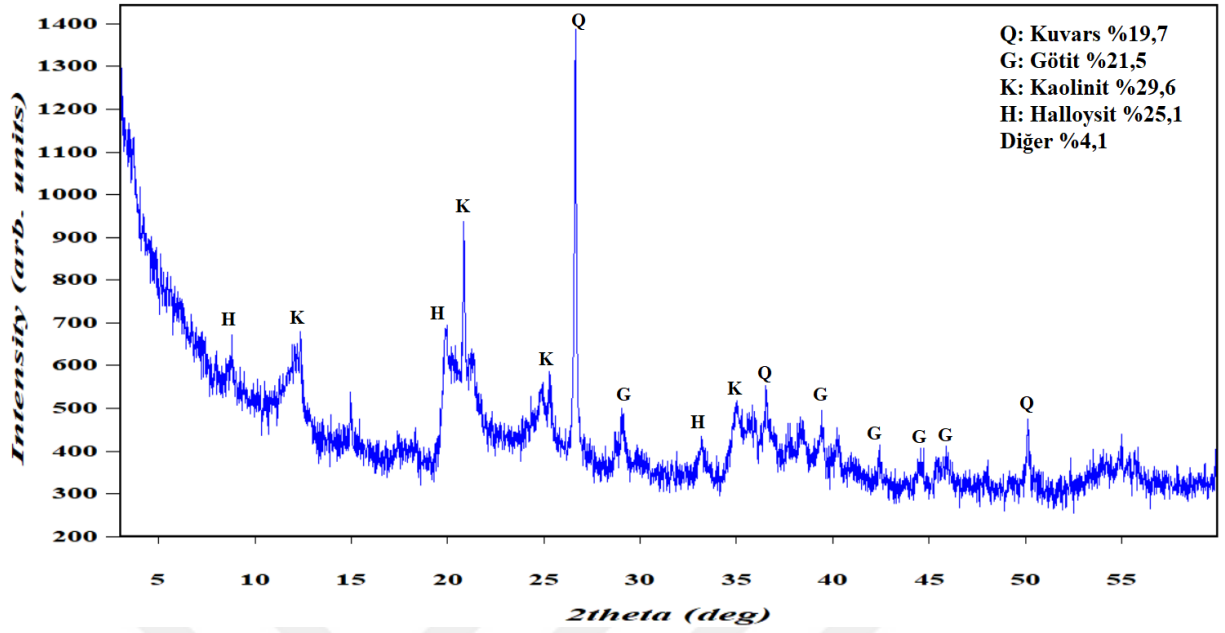
- Mekanik Dağıtma Sonrası Elde Edilen -212 μ m Boyutuna Uygulanan Yaş Manyetik Ayırma

Yaş manyetik ayırma deneyleri öncesi çeneli kırıcıda kırılarak -10 mm tane boyutuna kuru olarak elenen halloysit cevheri PKO %35 olacak şekilde çeşme suyu ve 7,5 kg/ton SHMP ilave edilerek, 500 dev/dk hızında 4 saat boyunca pilot çaplı karıştırıcıda dağıtma işlemi uygulanmıştır. Dağılmayan iri boyuttaki sert minerallerin uzaklaştırılması için 212 μ m'luk elekten elenerek +0,212 mm boyut grubu ayrılmıştır. %20 PKO'daki -212 μ m boyutlu malzeme 500 dev/dk hızında 5 dk süresince karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Homojen hale getirilmiş pülp 1 lt/dk besleme hızında ayrı ayrı olacak şekilde manyetik alan şiddeti 5750, 7000 ve 10540 Gauss değerlerine ayarlandıktan sonra Carpco ayırıcısından geçirilerek manyetik ve nonmanyetik ürün alınmış ve ürünlere kimyasal analiz yapılmıştır. Yaş manyetik ayırma işleminde uygulanan akım şeması ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.76'da görülmektedir.



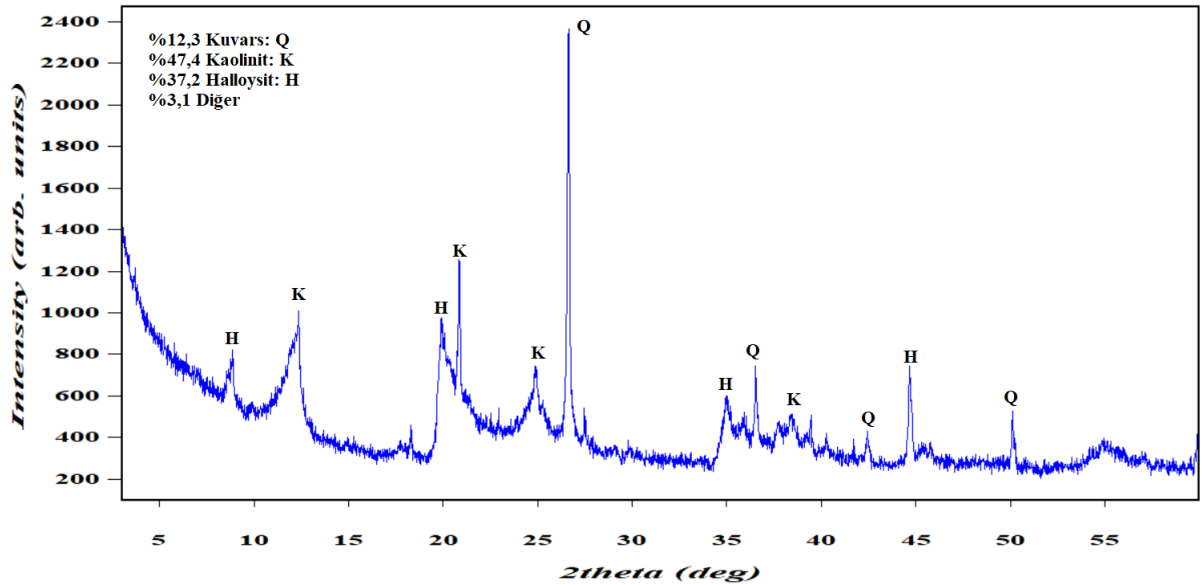
Şekil 4.76: Optimum şartlarda mekanik karıştırma sonrası -212 µm boyut grubuna uygulanan yaş manyetik ayırma akım şeması ve sonuçlar.

5750, 7000 ve 10540 Gauss alan şiddeti uygulanarak gerçekleştirilen yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda nonmanyetik ürünlerdeki Al₂O₃ (%31,7) ve Fe₂O₃ (%2,3) içeriklerinin sabit kaldıkları görülmüştür. 5750, 7000 ve 10540 Gauss alan şiddetinde elde edilen manyetik ürünlerin Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içerikleri sırasıyla %22,0 ve 22,8; 23,9 ve %18,6; 25,2 ve 16,2 olarak analiz edilmiştir. Yapılan yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda manyetik alan şiddetinin nonmanyetik ürün bazında Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içeriklerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Manyetik alan şiddeti azaldıkça manyetik ürünlerdeki Al₂O₃ içeriğindeki düşüş manyetik ürüne giden halloysit ve kaolinit minerallerinin azaldığının göstergesidir. Diğer yandan manyetik alan şiddetinin azalmasıyla manyetik ürünlerdeki Fe₂O₃ içeriğinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.77: 5750 Gauss şiddetinde gerçekleştirilen yaş manyetik ayırma sonucu elde edilen manyetik ürünün kantitatif XRD analizi.

5750 Gauss manyetik alan şiddetinde gerçekleştirilen yaş manyetik ayırma sonucunda elde edilen manyetik ürün içerisindeki mineral türü ve dağılımını belirlemek amacıyla kantitatif XRD analizi yapılmıştır. Yapılan mineralojik analiz sonucunda manyetik ürünün %25,1 halloysit, %29,6 kaolinit, %19,7 kuvars, %21,5 götüt ve %4,1 diğer minerallerden oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.77).



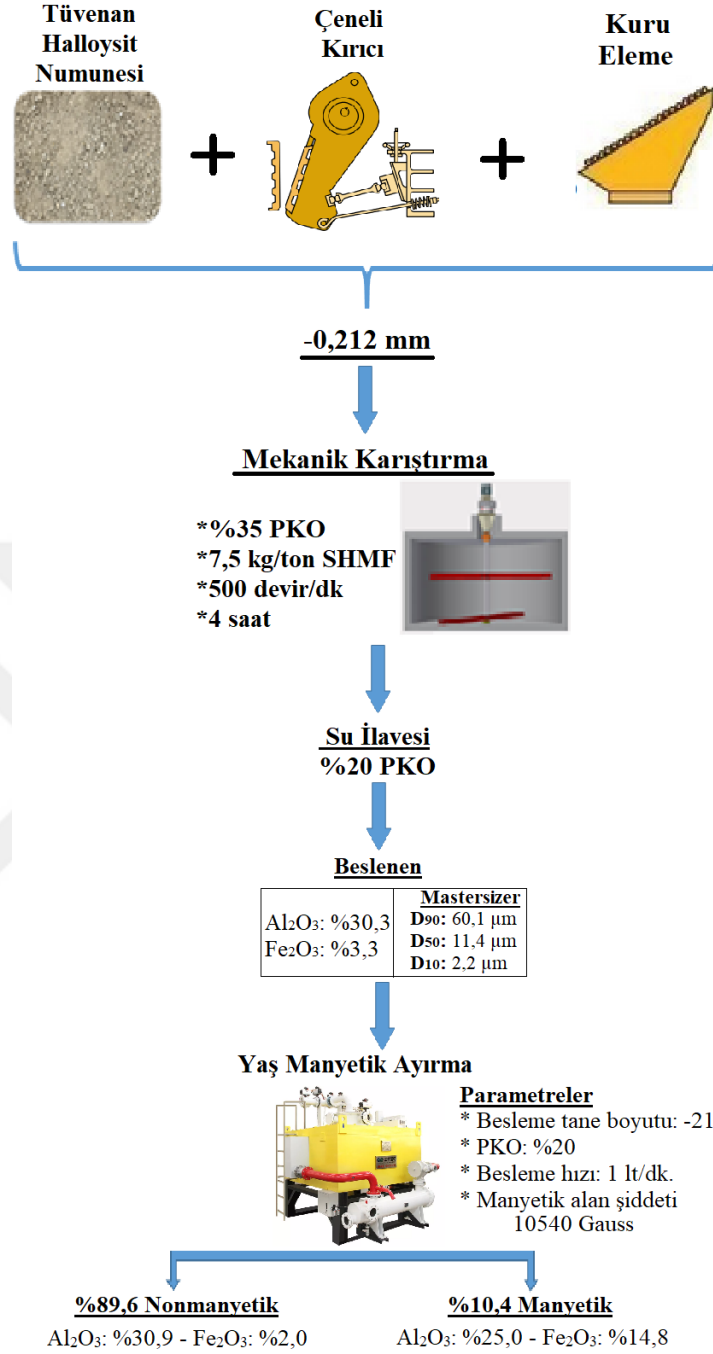
Şekil 4.78: 5750 Gauss şiddetinde gerçekleştirilen yaş manyetik ayırma sonucu elde edilen nonmanyetik ürünün kantitatif XRD analizi.

5750 Gauss şiddetinde gerçekleştirilen manyetik ayırma sonucunda nonmanyetik ürünün %37,2 halloysit, %47,4 kaolinit, %12,3 kuvars ve %3,1 diğer minerallerden oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.78).

- Kuru Eleme Sonrası Elde Edilen -212 μ m Boyutuna Uygulanan Yaş Manyetik Ayırma

Kuru manyetik ayırma işleminde ince tane boyut fraksiyonu, taneler arası etkileşimler ve salkımlaşma sebebiyle ayırma verimine olumsuz şekilde etki etmektedir. Bu nedenle halloysit cevheri çeneli kırıcıda kırılıp -2 mm boyutuna elendikten sonra -2+0,212 mm boyut grubu kuru manyetik ayırma deneylerine tabi tutulmuştur. Kuru manyetik ayırmaya girmeyen -0,212 mm boyut grubu ise içerisindeki manyetik özelliğe sahip safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla yaş manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur. Yaş manyetik ayırma deneyi kapsamında -0,212 mm boyut grubuna PKO %35 olacak şekilde çeşme suyu ve 7,5 kg/ton SHMP girilerek 500 dev/dk hızında 4 saat boyunca dağıtma işlemi uygulanmıştır. Dağıtma işlemi uygulanan pülpe, yaş manyetik ayırma işleminde tanelerin daha iyi dağılıp, ayırma veriminin artırılması amacıyla su ilave edilerek PKO %20'ye düşürülmüş ve homojen bir pülp elde etmek için 500 dev/dk hızında 5 dk süresince karıştırılmıştır. Homojen hale gelmiş pülp 10540 Gauss şiddetinde Carpcö ayırıcısına 1 lt/dk hızında beslenerek manyetik ve nonmanyetik olmak üzere 2 çeşit ürün alınmıştır. Şekil 4.79'da çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra -0,212 mm boyutuna kuru elenmiş halloysit cevherine uygulanan yaş manyetik ayırma akım şeması ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Kuru eleme sonrası dağıtma işlemi uygulanmış halloysit cevherinin tane boyut sonuçları D_{90} : 60,1 μ m, D_{50} : 11,4 μ m, D_{10} : 2,2 μ m olarak bulunmuştur. %30,3 Al_2O_3 ve %3,3 Fe_2O_3 içeriğine sahip malzeme %20 PKO'da 1 lt/dk hızında yaş manyetik ayırmaya beslendiğinde %89,6 miktarında %30,9 Al_2O_3 ve %2,0 Fe_2O_3 içeriğine sahip nonmanyetik ürün ve %10,4 miktarında %25,0 Al_2O_3 ve %14,8 Fe_2O_3 içeriğine sahip manyetik ürün elde edilmiştir.

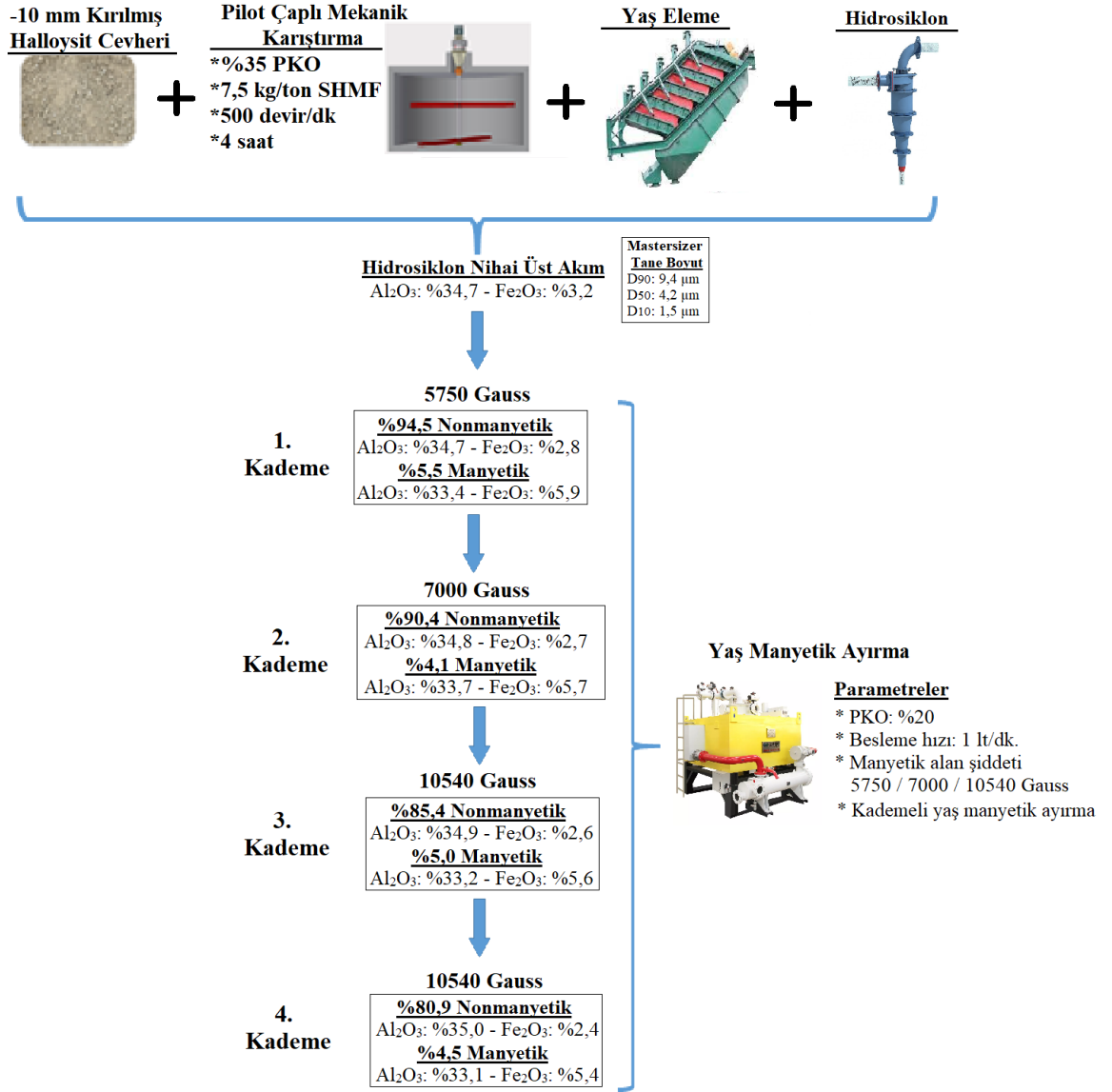


Şekil 4.79: Kuru elenmiş -0,212 mm boyut grubuna uygulanan yaş manyetik ayırma akım şeması ve sonuçlar.

- Nihai (4. Kademe) Hidrosiklon Üst Akımına Uygulanan Yaş Manyetik Ayırma

Halloysit cevheri optimum koşullarda pilot çaplı mekanik dağıtıcıda karıştırıldıktan sonra kil minerallerinin zenginleştirilmesi amacıyla hidrosiklon deneyleri uygulanmıştır. Hidrosiklon deneylerinden elde edilen nihai (4. kademe) üst akım içerisindeki manyetik minerallerin uzaklaştırılması amacıyla Carpco ayırıcısıyla kademeli olarak yaş manyetik ayırma yapılmıştır.

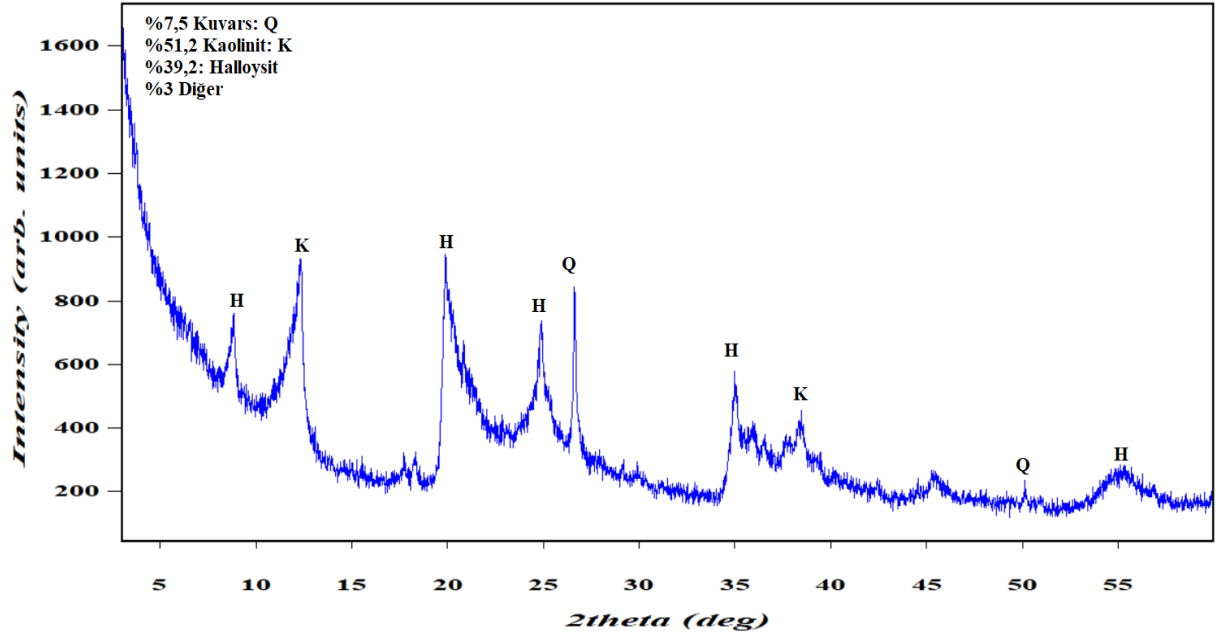
Kademeli yaş manyetik ayırma deneylerinde nihai hidrosiklon üst akımı öncelikle 5750 Gauss alan şiddeti uygulanan matriksten geçirilerek manyetik ve nonmanyetik ürünler alınmıştır. Buradan elde edilen nonmanyetik ürün sonrasında 7000 Gauss şiddeti uygulanan matriksten geçirilerek manyetik ve nonmanyetik ürünler alınmıştır. Buradan elde edilen nonmanyetik ürün 10540 Gauss alan şiddetine sahip matriksten geçirilerek manyetik ve nonmanyetik ürünler alınmış, son olarak elde edilen nonmanyetik ürün için 10540 Gauss şiddetinde yaş manyetik ayırma tekrarlanarak nonmanyetik ve manyetik ürünler alınmıştır. Hidrosiklon nihai üst akımına uygulanan yaş manyetik ayırma deneylerinin akım şeması ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.80’de görülmektedir.



Şekil 4.80: Hidrosiklon nihai üst akıma uygulanan kademeli yaş manyetik ayırma akım şeması ve sonuçlar.

Yaş manyetik ayırma deneylerine beslenen nihai hidrosiklon üst akımının %34,7 Al_2O_3 ve %3,2 Fe_2O_3 kimyasal içerikli ve tane boyut analizinde D_{90} , D_{50} , D_{10} değerleri sırasıyla 9,4 μm , 4,2 μm , 1,5 μm olarak tespit edilmiştir. Hidrosiklon nihai üst akımının 5750, 7000, 10540 ve 10540 manyetik alan şiddetlerinde kademeli olarak gerçekleştirilen yaş manyetik ayırma deneylerinden elde edilen nonmanyetik ürünlerin sırasıyla Fe_2O_3 içerikleri %2,8; %2,7; %2,6 ve %2,4 olarak Al_2O_3 içerikleri ise %34,7; %34,8; %34,9 ve %35,0 olarak analiz edilmiştir.

Hidrosiklon deneylerinde 4. kademedan alınan üst akımın 4. kademe yaş manyetik ayırmadan geçirilmesiyle elde edilen nonmanyetik ürün kantitatif XRD analizine tabi tutulmuş %39,2 halloysit, %51,2 kaolinit, %7,5 kuvars ve %3 diğer minerallerden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.81).

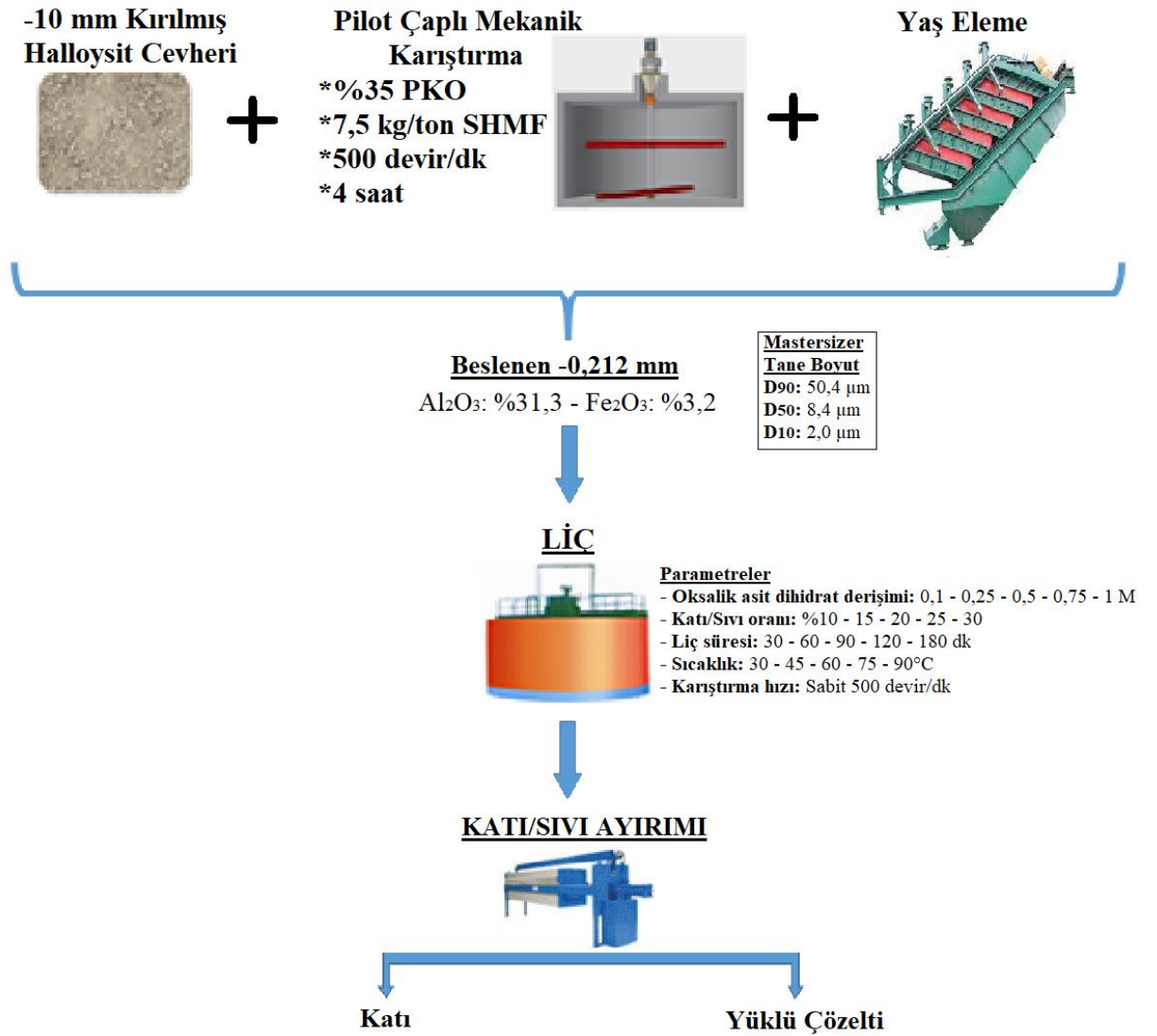


Şekil 4.81: Hidrosiklon nihai üst akıma uygulanan kademeli yaş manyetik ayırma sonucu elde edilen nonmanyetik ürünün kantitatif XRD analizi.

4.2.3.4. Liç Deneyleri

Bu çalışmanın temel amacı, fiziksel yöntemlerle %2,5-3 demir içeriğine kadar düşürülebilen halloysit cevherinden daha düşük demir içerikli bir ürün elde edilmesi için, oksalik asit dihidrat liçinin demir giderimi üzerine etkisini araştırmaktır. Bu bağlamda oksalik asit dihidrat konsantrasyonu, katı oranı, liç süresi ve sıcaklığı gibi parametrelerin demir uzaklaştırma verimi üzerine etkisi incelenerek daha verimli ve çevresel olarak kabul edilebilir bir sürecin geliştirilmesine katkı sağlanması amaçlanmıştır. Deneylerde öncelikle, çalışma parametreleri

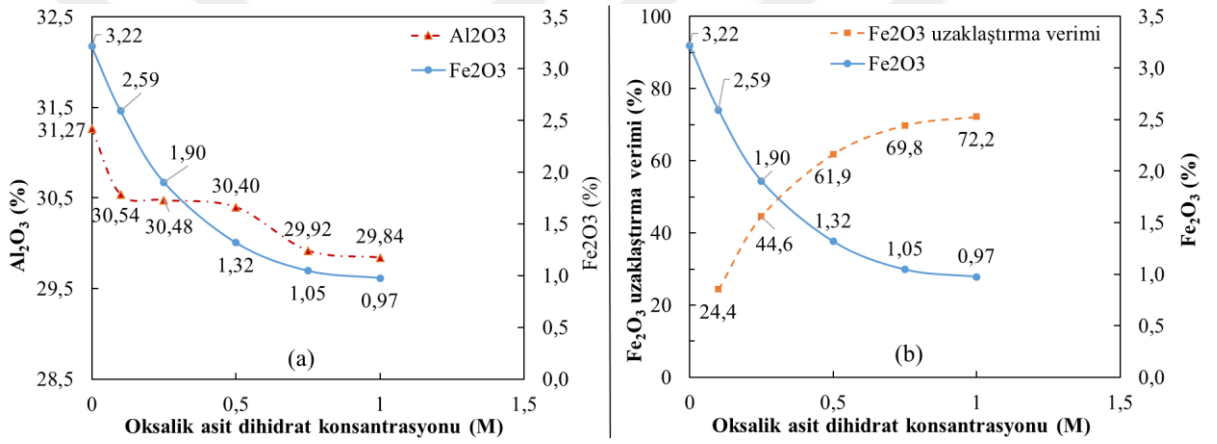
olan pülpün katı oranı, oksalik asit dihidrat konsantrasyonu, sıcaklığı ve liç süresi gibi parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır. Liç optimizasyon çalışmalarında kullanılacak malzemenin hazırlanması amacıyla, -10 mm boyutuna kırılmış halloysit cevheri PKO %35 olacak şekilde katıya göre 7,5 kg/ton oranında SHMP ilave edilerek pilot tipi bıçaklı karıştırıcıda 4 saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası hazırlanan pülp 212 µm altına elenerek 60°C'lik etüvde kurutulmuş ve sonrasında çeneli kırıcıda kademeli olarak 1 mm altına indirilmiştir. Hazırlanan numune optimum asit derişimi, katı oranı, liç süresi ve sıcaklık parametrelerini belirlemek amacıyla liç işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 4.82).



Şekil 4.82: Optimum liç parametrelerini belirlemek için uygulanan akım şeması.

- Oksalik asit dihidrat konsantrasyonunun Fe_2O_3 uzaklaştırılması üzerindeki etkisi

Oksalik asit dihidrat konsantrasyonunun Fe_2O_3 uzaklaştırılması üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla karıştırma sonrası -212 μm boyutuna elenmiş malzemeyle katı oranı (%20), liç süresi (120 dk), sıcaklık (60°C), karıştırma hızı (500 dev/dk) sabit olacak şekilde 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 M konsantrasyonlardaki oksalik asit dihidrat çözeltileri kullanılarak optimum asit konsantrasyon değeri tespit edilmeye çalışılmıştır. Oksalik asit dihidrat konsantrasyonuna bağlı liç işlemi sonrasında filtrasyon işlemiyle katı sıvı ayırımı yapılmış ve ardından filtre üzerinde kalan keke kimyasal analiz yapılarak $\%Al_2O_3$, $\%Fe_2O_3$ içerikleri ve $\%Fe_2O_3$ uzaklaştırma verimleri belirlenmiştir.

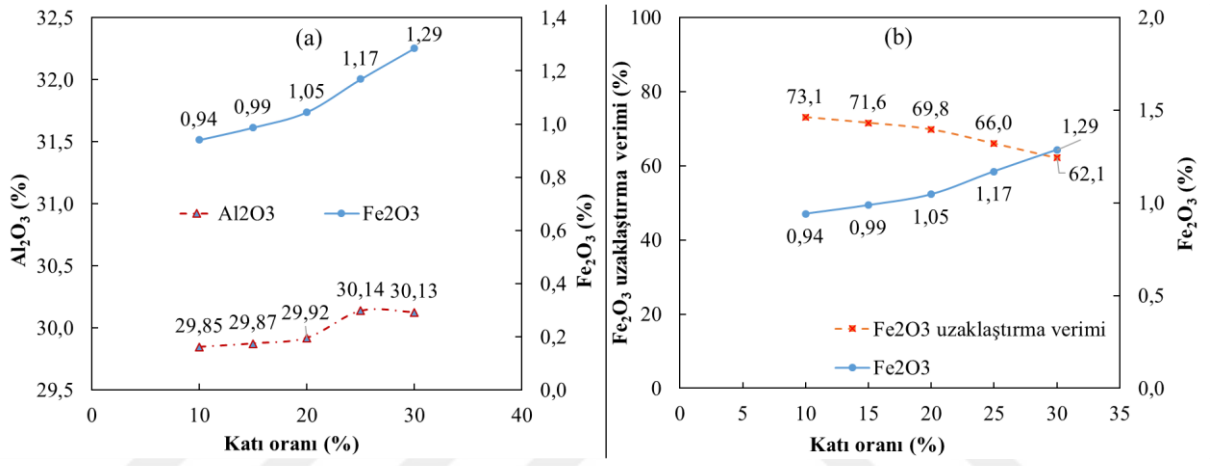


Şekil 4.83: (a) Oksalik asit dihidrat konsantrasyonuna bağlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değişimi, (b) Oksalik asit dihidrat konsantrasyonuna bağlı $\%Fe_2O_3$ ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimi.

Liç deneylerinde oksalik asit dihidrat konsantrasyonu arttıkça Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin azaldığı, Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerinin arttığı görülmüştür. Gerçekleştirilen deneylerde beslenenin Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içerikleri sırasıyla %31,27 ve %3,22 iken, maksimum 1 M oksalik asit dihidrat konsantrasyonuyla gerçekleştirilen liç deneyinde Al_2O_3 %29,84 ve Fe_2O_3 %0,97 değerlerine düşerken ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi %72,2 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.83'ten görüldüğü üzere bu deneyler sonucunda optimum oksalik asit dihidrat konsantrasyonu Fe_2O_3 içeriğinin ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimlerinin azaldığı nokta olarak 0,75 M belirlenmiştir. 0,75 M oksalik asit dihidrat konsantrasyonunda yapılan liç deneylerinde %29,92 Al_2O_3 ve %1,05 Fe_2O_3 içerikli konsantrenin %69,8 Fe_2O_3 uzaklaştırma verimiyle elde edileceği görülmüştür.

- Katı oranının liç işleminde Fe_2O_3 uzaklaştırılması üzerindeki etkisi

Katı oranının Fe_2O_3 uzaklaştırılması üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla karıştırma sonrası -212 μm boyutuna elenmiş malzemeye oksalik asit dihidrat konsantrasyonu (0,75 M), liç süresi (120 dk), sıcaklık (60°C), karıştırma hızı (500 dev/dk) sabit olacak şekilde %10, %15, %20, %25 ve %30 katı oranlarında hazırlanmış süspansiyonlar hazırlanarak optimum katı oranı tespit edilmeye çalışılmıştır. Katı oranına bağlı katılardaki Al_2O_3 , Fe_2O_3 içerikleri ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerinin değişimi Şekil 4.84'te verilmiştir.



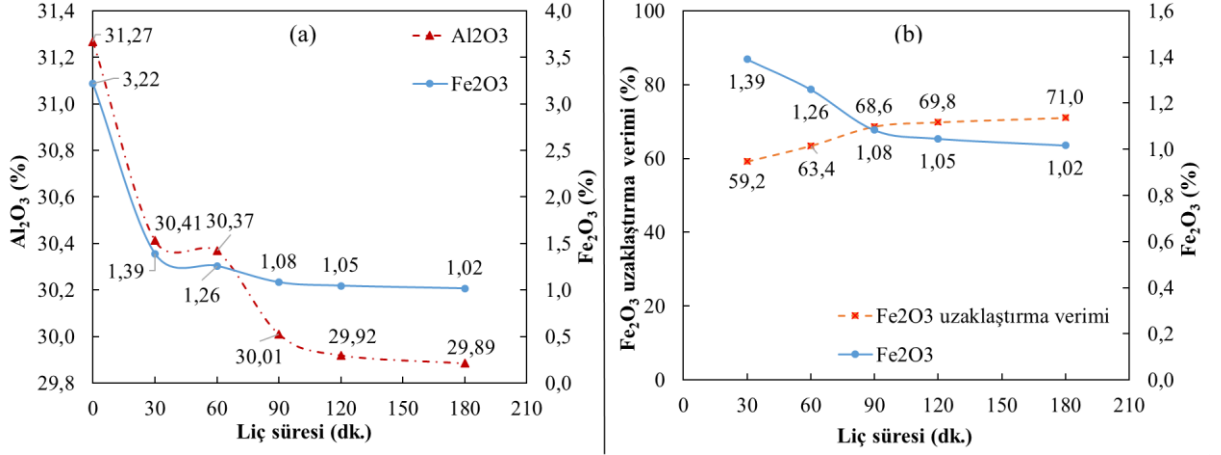
Şekil 4.84: (a) Katı oranına bağlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değişimi, (b) Katı oranına bağlı % Fe_2O_3 ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimi.

Liç deneylerinde katı oranı azaldıkça Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin azaldığı, Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerinin arttığı görülmüştür. Minimum %10 katı oranında gerçekleştirilen liç deneyinde Al_2O_3 %29,85 ve Fe_2O_3 %0,99 değerlerine düşerken ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi %73,1 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.84'ten görüldüğü üzere bu deneyler sonucunda optimum katı oranı Fe_2O_3 içeriği ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimlerinin azaldığı nokta olarak %20 belirlenmiştir. %20 katı oranında yapılan liç deneylerinde %29,92 Al_2O_3 ve %1,05 Fe_2O_3 içerikli konsantrenin %69,8 Fe_2O_3 uzaklaştırma verimiyle elde edileceği saptanmıştır.

- Liç süresinin Fe_2O_3 uzaklaştırılması üzerindeki etkisi

Liç süresinin Fe_2O_3 uzaklaştırılması üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla karıştırma sonrası -212 μm boyutuna elenmiş malzemeye oksalik asit dihidrat konsantrasyonu (0,75 M), katı oranı (%20), sıcaklık (60°C), karıştırma hızı (500 dev/dk) sabit olacak şekilde 30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk ve 80 dk sürelerince liç işlemine tabi tutularak optimum liç süresi tespit

edilmeye çalışılmıştır. Liç süresine bağlı katılardaki Al_2O_3 , Fe_2O_3 içerikleri ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimi Şekil 4.85'te verilmiştir.

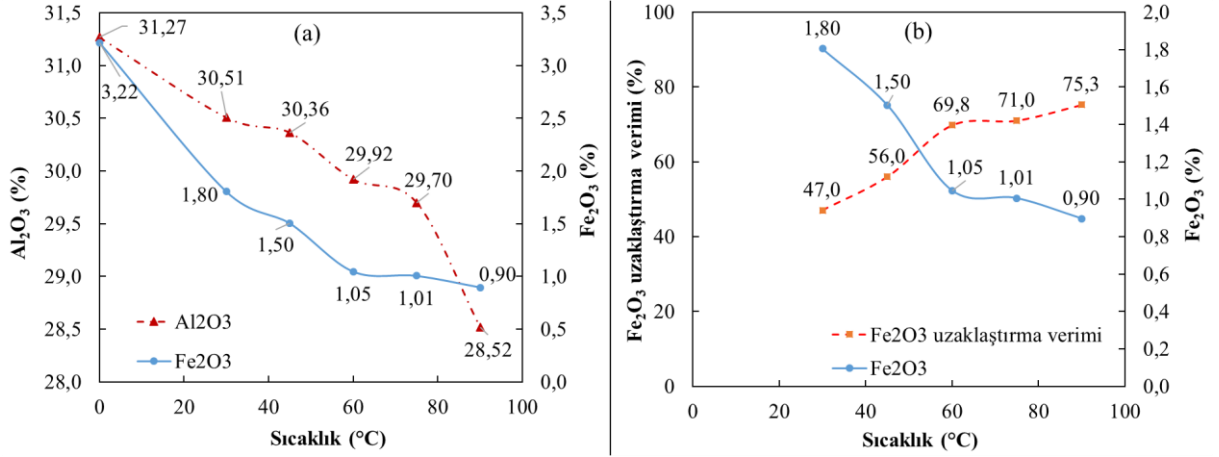


Şekil 4.85: (a) Liç süresine bağlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değişimi, (b) Liç süresine bağlı Fe_2O_3 ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimi.

Liç deneylerinde süre arttıkça Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin azaldığı, Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerinin arttığı görülmüştür. Maksimum 180 dk liç süresinde gerçekleştirilen deney sonucunda Al_2O_3 %29,89 ve Fe_2O_3 %1,02 değerlerine düşerken ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi %71,0 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.85'ten görüldüğü üzere bu deneyler sonucunda optimum liç süresi Fe_2O_3 içeriği ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimlerinin azaldığı nokta olarak 120 dk olarak belirlenmiştir. 120 dk süresince yapılan liç deneylerinde %29,92 Al_2O_3 ve %1,05 Fe_2O_3 içerikli konsantrenin %69,8 Fe_2O_3 uzaklaştırma verimiyle elde edileceği belirlenmiştir.

- Sıcaklığın Fe_2O_3 uzaklaştırılması üzerindeki etkisi

Sıcaklığın Fe_2O_3 uzaklaştırılması üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla karıştırma sonrası -212 μm boyutuna elenmiş malzemeye oksalik asit dihidrat konsantrasyonu (0,75 M), katı oranı (%20), liç süresi (120 dk), karıştırma hızı (500 dev/dk) sabit olacak şekilde 30°C, 45°C, 60°C, 75°C ve 90°C sıcaklıklarda liç işlemine tabi tutularak optimum liç sıcaklığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Liç sıcaklığına bağlı katılardaki Al_2O_3 , Fe_2O_3 içerikleri ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerinin değişimi Şekil 4.86'da verilmiştir.



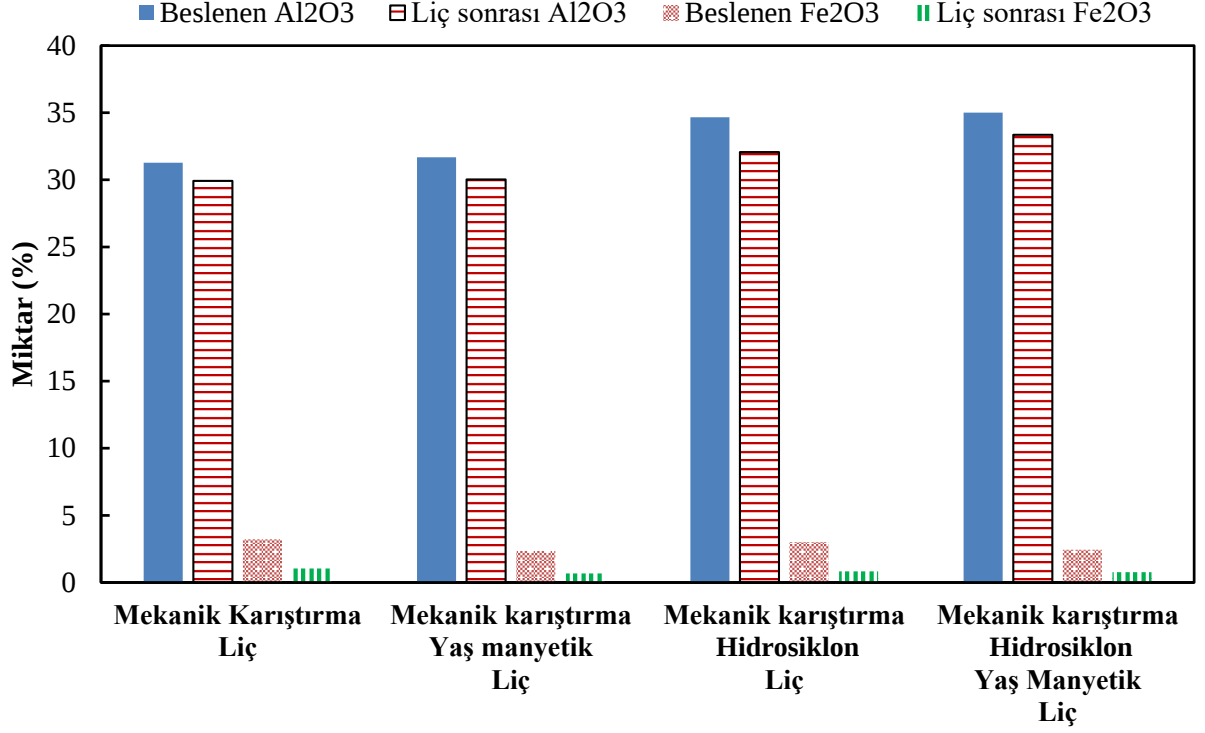
Şekil 4.86: (a) Sıcaklığa bağlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değişimi, (b) Sıcaklığa bağlı % Fe_2O_3 ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimi.

Liç deneylerinde sıcaklık artışıyla Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriklerinin azaldığı, Fe_2O_3 uzaklaştırma verimlerinin arttığı görülmüştür. Maksimum 90°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonucunda Al_2O_3 %28,52 ve Fe_2O_3 %0,90 değerlerine düşerken ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi %75,3 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.86'dan görüldüğü üzere bu deneyler sonucunda optimum liç sıcaklığı Fe_2O_3 içeriği ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi değişimlerinin azaldığı nokta olarak 60°C belirlenmiştir. 60°C sıcaklıkta yapılan liç deneylerinde %29,92 Al_2O_3 ve %1,05 Fe_2O_3 içerikli konsantrenin %69,8 Fe_2O_3 uzaklaştırma verimiyle elde edileceği tespit edilmiştir.

- Optimum liç parametrelerinin cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinden elde edilen ürünlere uygulanması

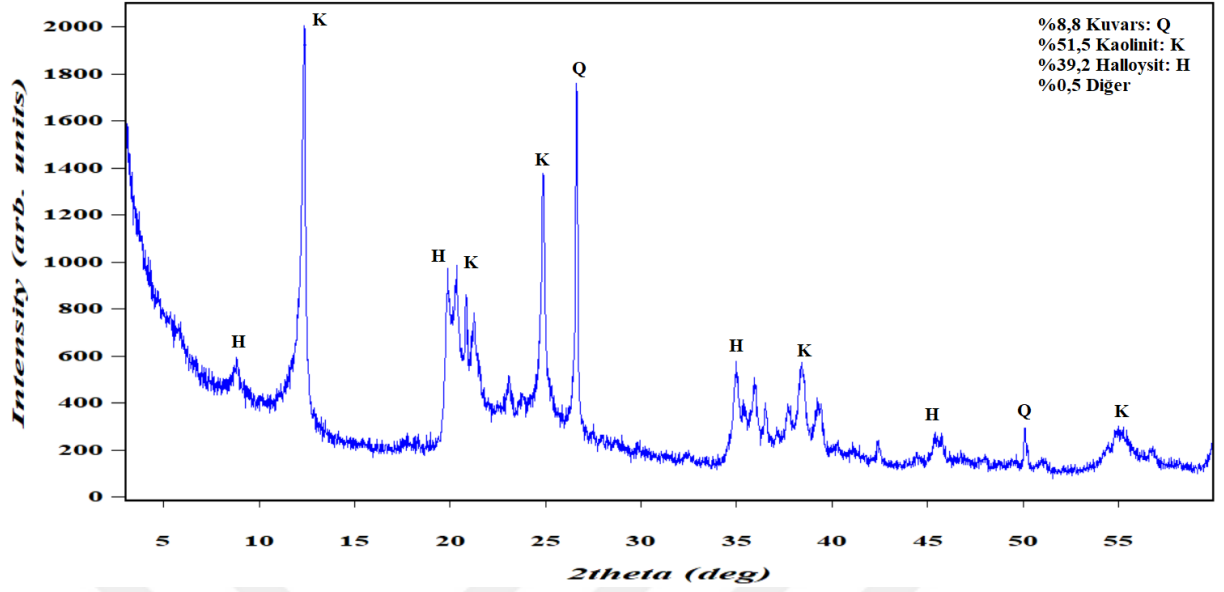
Liç deneyleri sonucu 0,75 M oksalik asit di hidrat konsantrasyonu, %20 katı oranı, 120 dk liç süresi ve 60°C sıcaklık optimum parametreler olarak belirlenmiştir. Liç deneylerinden elde edilen parametreler tez kapsamında gerçekleştirilen cevher hazırlama ve zenginleştirme deneylerinden elde edilen konsantrelere uygulanarak malzemelerdeki Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değişimleri incelenmiştir. Optimum liç parametreleri mekanik karıştırma ile elde edilen ürünle tespit edilmiştir. Mekanik karıştırma ile elde edilen ürünün Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değerleri liç işlemiyle sırasıyla %31,3 ve %3,22'den, %29,9 ve %1,05'e düşmüştür. Hidrosiklon nihai üst akımının Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değerleri liç işlemiyle sırasıyla %34,7 ve %3,01'den %32,1 ve %0,83'e düşmüştür. Mekanik karıştırma sonrası -212 μm boyut grubunun 10540 Gauss şiddetinde yaş manyetik ayırma sonucu elde edilen nonmanyetik ürünün Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değerleri liç işlemiyle sırasıyla %31,7 ve %2,34'ten %30,0 ve %0,68'e düşmüştür. Hidrosiklon

nihai üst akımına 10540 Gauss şiddetinde yaş manyetik ayırma uygulanarak elde edilen nonmanyetik ürünün Al_2O_3 ve Fe_2O_3 değerleri liç işlemiyle sırasıyla %35,0 ve %2,44'ten %33,4 ve %0,78'e düşmüştür (Şekil 4.87).



Şekil 4.87: Optimum liç parametrelerinin farklı cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinden elde edilen konsantrelere uygulanması sonucu kimyasal değişim.

Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerine tez kapsamında belirlenen optimum liç parametreleri uygulanarak “mekanik karıştırma + yaş manyetik + liç” işlemleriyle minimum %0,68 Fe_2O_3 içerikli malzeme üretilebileceği ancak Al_2O_3 içeriğinin %30,0 olacağı tespit edilmiştir. “Mekanik karıştırma + hidrosiklon + yaş manyetik ayırma + liç” işlemleriyle Fe_2O_3 içeriği %0,78’e düşürülmüş ve %33,4 Al_2O_3 içerikli ürün elde edilmiştir. “Mekanik karıştırma + hidrosiklon + yaş manyetik ayırma + liç” işlemleriyle elde edilen katının yapılan kantitatif XRD analizinde %39,2 halloysit, %51,5 kaolinit, %8,8 kuvars ve %0,5 diğer minerallerden oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.88).



Şekil 4.88: Mekanik karıştırma + hidrosiklon + yaş manyetik ayırma + liç işlemleri sonucu filtre üzerinde kalan katının kantitatif XRD analizi.

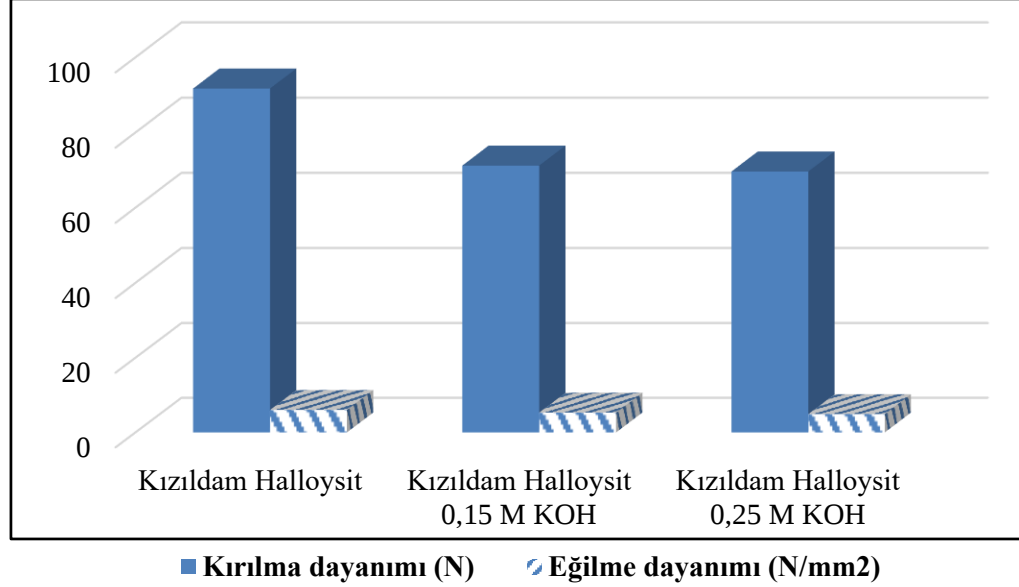
4.2.4. Seramik Hammadde ve Bünye Reçete Çalışmaları

Bu bölümde öncelikle halloysit cevherinin sinterleme öncesi kuru mukavemet özellikleri araştırılmıştır. Sonrasında cevher hazırlama ve zenginleştirme aşamalarından elde edilen ürünlerin duvar karosu ve granit karo pişirim şartlarında ayrı ayrı sinterleme özellikleri incelenmiştir. Hammadde kuru mukavemet ve sinterleme testlerinden elde edilen veriler ışığında duvar karosu ve granit karo bünye reçete geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.2.4.1. Kuru Mukavemet Çalışmaları

Halloysit mineralinin saf su ortamında doğal pH'da zeta potansiyel ölçümlerinde SYN'a yaklaştığı ve sedimentasyon çalışmalarında hızlı bir şekilde çöktüğü görülmüştür. Bazik pH'da ise zeta potansiyel anlamında yüzey yükünün daha da negatif değerlere doğru gittiği belirlenmiştir. Ayrıca KOH ile muamele sonrası kurutulan numunelerin elde kolayca dağıldığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle aynı şekilde saf su ortamında doğal pH'sı asidik özellik gösteren halloysit cevherinin bazik ortamdaki değişimin incelenmesi amacıyla 0,15 ve 0,25 M KOH çözeltilerinde %35 PKO'da ayrı ayrı 4 saat boyunca 400 dev/dk hızda manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra filtre edilerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Elde edilen sıvı ise oda şartlarında kurutulmuş, katı ise %20 PKO'da saf suyla 14 kez yıkanarak filtre edildikten sonra kurutulmuştur. Bazik ortamda değişimin incelenmesi amacıyla halloysit cevheri ve halloysit

cevherinin 0,15 ve 0,25 M KOH ile ayrı ayrı muamele edildikten sonra 14 kez saf suyla yıkanmış halleriyle kuru mukavemet ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.89: Halloysit cevherinin KOH ile muamelesi sonucu kuru mukavemet değişimi.

Şekil 4.89’da optimum mekanik dağıtma şartlarında -38 µm boyutuna getirilmiş halloysit cevheri ve bu şartlardaki halloysit cevherinin 0,15 M ve 0,25 M KOH ile muamelesi sonucu elde edilen numunelerin kuru mukavemet değerleri görülmektedir. Halloysit cevher numunesinin kırılma ve eğilme dayanım değerleri 97,0 N ve 6,0 N/mm² iken 0,15 ve 0,25 M KOH ile muamelesi sonucu sırasıyla 71,2 N ve 5,3 N/mm² ve 69,6 N ve 4,9 N/mm² değerlerine düştüğü görülmüştür.

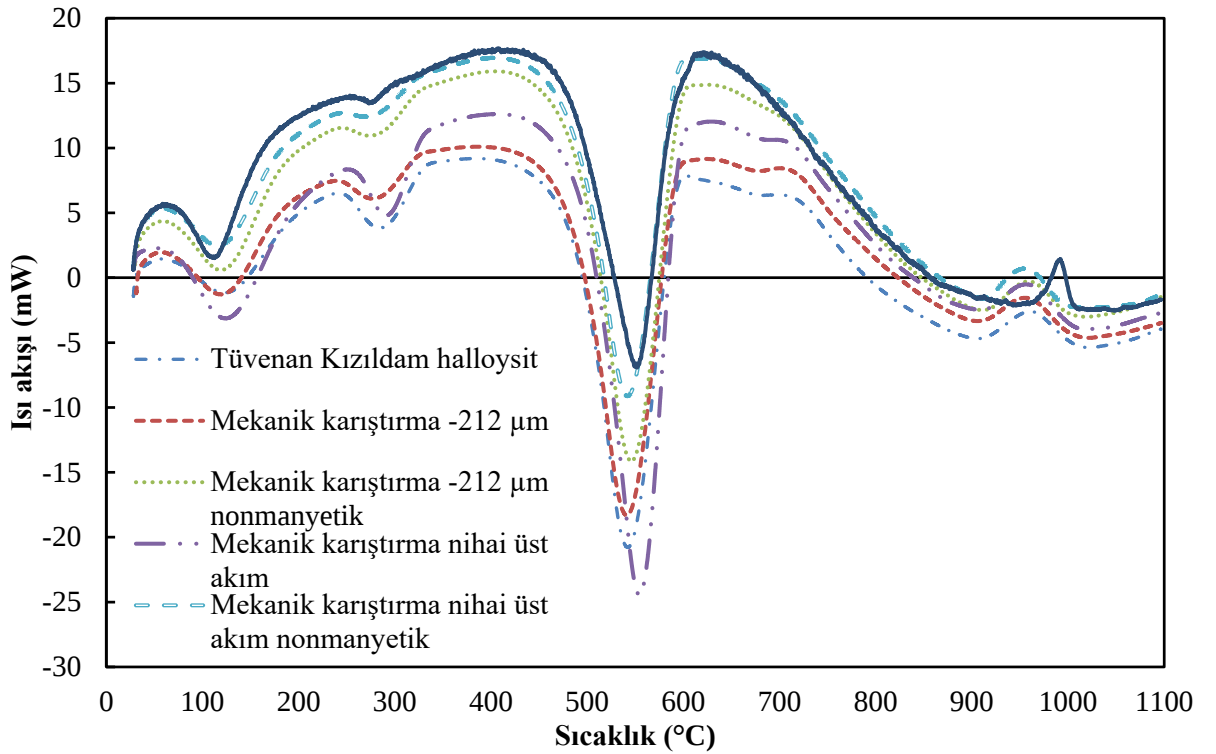
4.2.4.2. Hammadde Termal Analizleri ve Sinterleme Özellikleri

Hammadde sinterleme çalışmalarında tüvenan halloysit (*Tüvenan*) cevheri çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra -10 mm boyutuna getirilmiş ve laboratuvar tipi jet değirmende elek bakiyeleri duvar karosu ve granit karo bünyeleri için sırasıyla 63 µm ve 45 µm üzeri elek bakiyesi %2 olacak şekilde öğütülerek hazırlanmıştır. Mekanik karıştırma sonrası yaş elemeye -212 µm boyutuna getirilmiş malzeme (Mekanik Karıştırma Sonrası -212 µm) ve bu malzemenin 10540 Gauss alan şiddetinde yaş manyetik ayırmadan geçirilmesiyle elde edilen nonmanyetik ürün (Mekanik Karıştırma Sonrası -212 µm Nonmanyetik), hidrosiklon dördüncü kademe sonrası elde edilen üst akım (Hidrosikon Nihai Üst Akım), hidrosiklon dördüncü kademe sonrası elde edilen üst akımın 10540 Gauss alan şiddetinde yaş manyetik ayırmadan geçirilmesiyle elde edilen nonmanyetik ürün (Hidrosiklon Nihai Üst Akım Nonmanyetik) ve Hidrosiklon Nihai Üst

Akım Nonmanyetik ürününün optimum parametrelerle liç uygulanmasıyla filtrelendikten sonra kalan katı (Liç Konsantresi) mekanik dağıtma yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan numuneler DTA/TG analizleriyle ısı karşısındaki davranışları analiz edilmiş, sonrasında ise duvar karosu ve granit şartlarında ısı işleme tabi tutularak sinterleme özellikleri belirlenmiştir.

- DTA/TG analiz sonuçları

Halloysit cevherinin yapısında halloysitin yanında temel anlamda kaolinit, kuvars ve götit mineralleri bulunmaktadır. Tüvenan cevhere uygulanan hazırlama ve zenginleştirme işlemleri sonucu hammadde yapısındaki termal değişimin anlaşılabilmesi amacıyla bu minerallerin ısı karşısındaki davranışları DTA/TG analizleriyle incelenmiştir. Şekil 4.90'da tüvenan halloysit ve cevher hazırlama/zenginleştirme işlemlerinden elde edilmiş ürünlerin sıcaklık değişimine bağlı gerçekleşen endotermik ve ekzotermik reaksiyonları gösteren DTA eğrisi bulunmaktadır.



Şekil 4.90: Tüvenan halloysit cevheri ve cevher hazırlama/zenginleştirme ürünlerinin DTA analizleri.

Kil minerallerinde ortamdaki sıcaklık artışıyla birlikte, dehidratasyon ve kristal yapının bozulmasıyla endotermik reaksiyonlar, yeni fazların oluşumundan dolayı ise ekzotermik reaksiyonlar gözlenir.

Kaolinit minerali öncelikle 530-590°C arasındaki endotermik dehidroksilasyon reaksiyonuyla yapısındaki kristal suyu kaybederek amorf metakaolene dönüşmektedir. Sonrasında 900-1000°C arasındaki ekzotermik kristal faz dönüşümleri nedeniyle metakaolen, primer müllit kristallerine dönüşmektedir.

1. aşama 530–590°C endotermik dehidroksilasyon reaksiyonu:



2. aşama 900–1000°C ekzotermik kristal faz dönüşümleri:

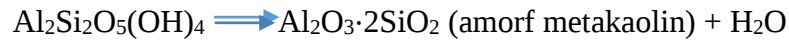


Halloysit 10 Å minerali ilk olarak 40-200°C arasında yapısındaki 2 mol suyu kaybederek endotermik dehidrasyona uğramaktadır. İkinci ve üçüncü aşamalarda ise kaolinit mineralinde olduğu gibi sırasıyla 530-590°C arasında endotermik dehidroksilasyon ve 900-1000°C arasında ekzotermik metakaolen, primer müllit dönüşümleri gerçekleşmektedir.

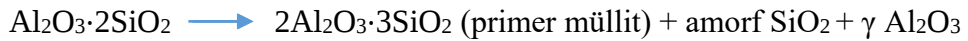
1. aşama 40-200°C dehidrasyon:



2. aşama 530–590°C endotermik dehidroksilasyon reaksiyonu:



3. aşama 900–1000°C ekzotermik kristal faz dönüşümleri:

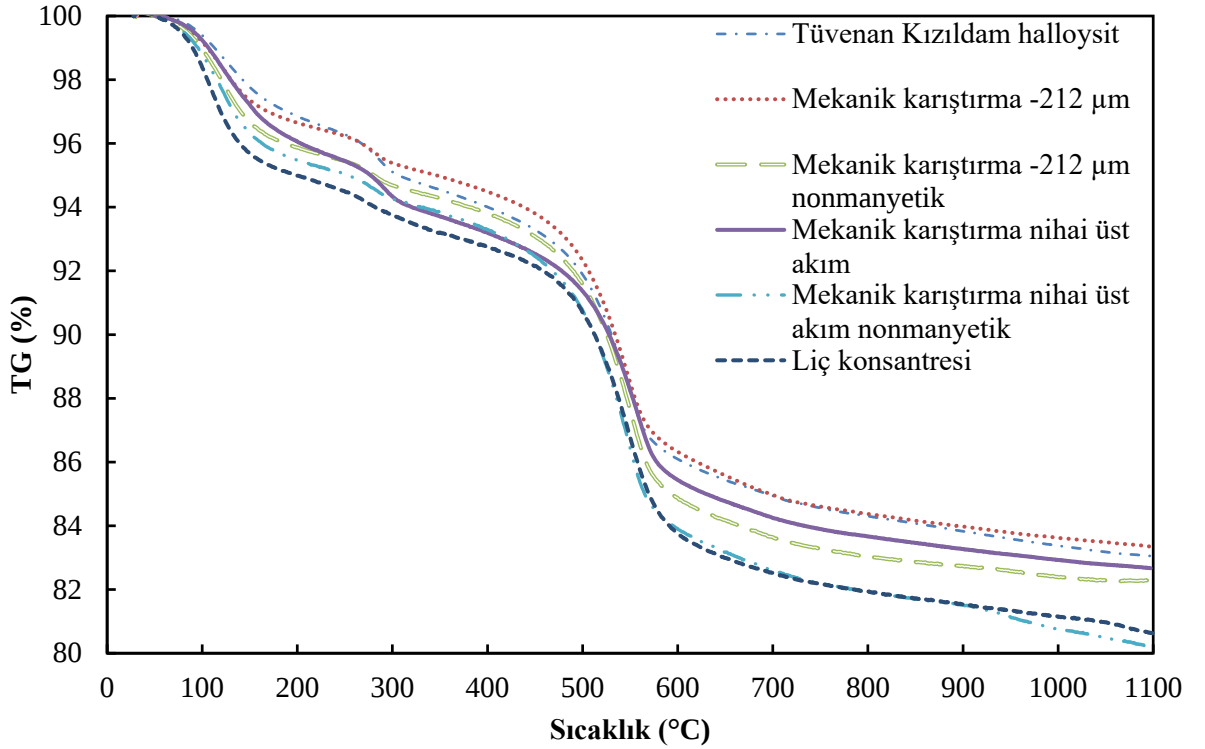


Kuvarsın 573°C'deki endotermik reaksiyonu, α - β kuvars dönüşümüne karşılık gelmektedir. Bu reaksiyon geri dönüşümlü bir işlem olduğundan, ısıtma durumunda aynı sıcaklık aralığında görülen ve kuvars pikiyle örtüşen başka mineraller olsa bile, soğutma aşamasına geçildiğinde kuvars pikini diğer minerallerden ayırt etmek mümkün olmaktadır. Diğer yandan 870°C'de ise β kuvars – tridimit dönüşümü gerçekleşmektedir (Meyer, 1968). Fakat tridimitin alkali ve toprak alkali gibi empüritelerin varlığında oluşabileceği bildirilmiştir (Jusnes ve diğ., 2018).

Götit mineralinin 330-420°C arasında dehidroksilasyon reaksiyonu sonucu hematite dönüşmesi aşamasında kütle kaybına uğramaktadır (Földvari, 2011).



Şekil 4.91’de tüvenan halloysit ve cevher hazırlama/zenginleştirme işlemlerinden elde edilmiş ürünlerin sıcaklık değişimine bağlı kütle kaybını gösteren TG eğrileri bulunmaktadır.



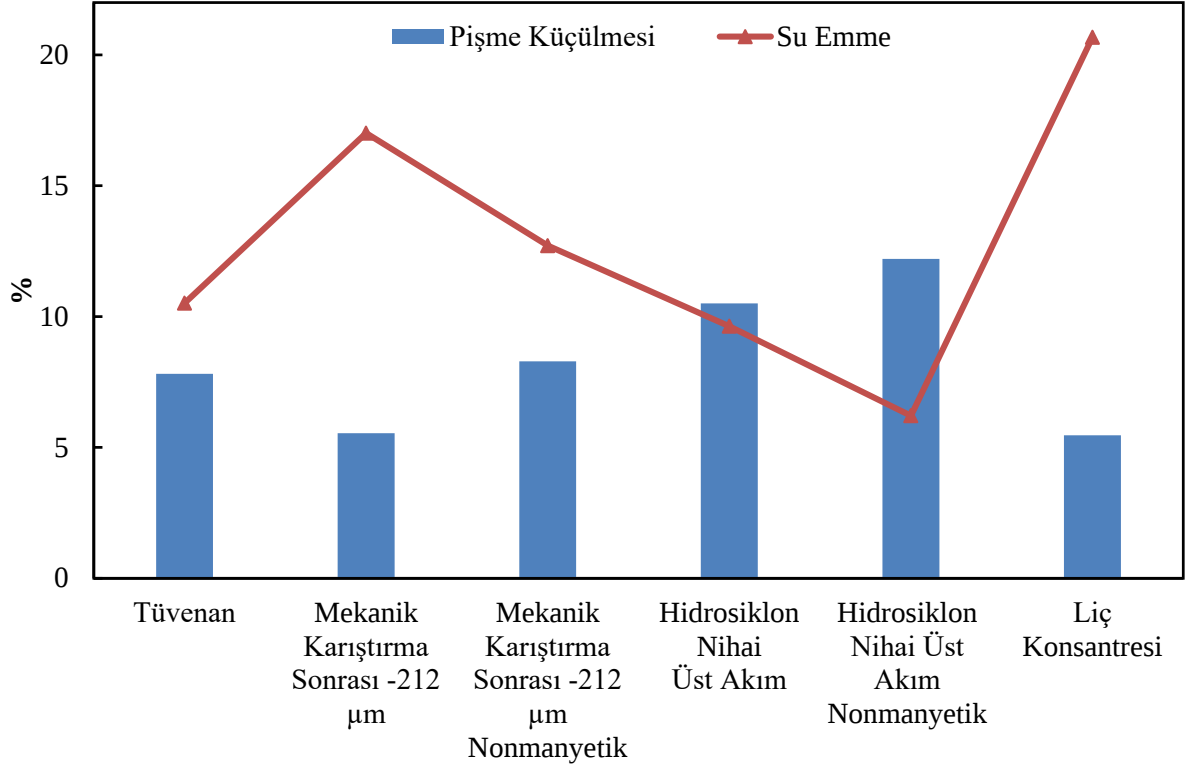
Şekil 4.91: Tüvenan halloysit cevheri ve cevher hazırlama/zenginleştirme ürünlerinin TG analizleri.

TG eğrisinde görüldüğü üzere numuneler içerisinde önemli olarak görülen birinci kütle kaybı 150°C’de halloysit 10 Å mineralinin dehidrasyon reaksiyonu nedeniyledir. Yaklaşık 300°C ise cevher içerisindeki götit mineralinin dehidroksilasyonu nedeniyle kütle kaybı yaşanmaktadır. 500-600°C arasındaki kütle kaybı halloysit ve kaolinit minerallerindeki dehidroksilasyon-metakaolen oluşumunu göstermektedir.

- Duvar Karosu Hammadde Sinterleme Özellikleri

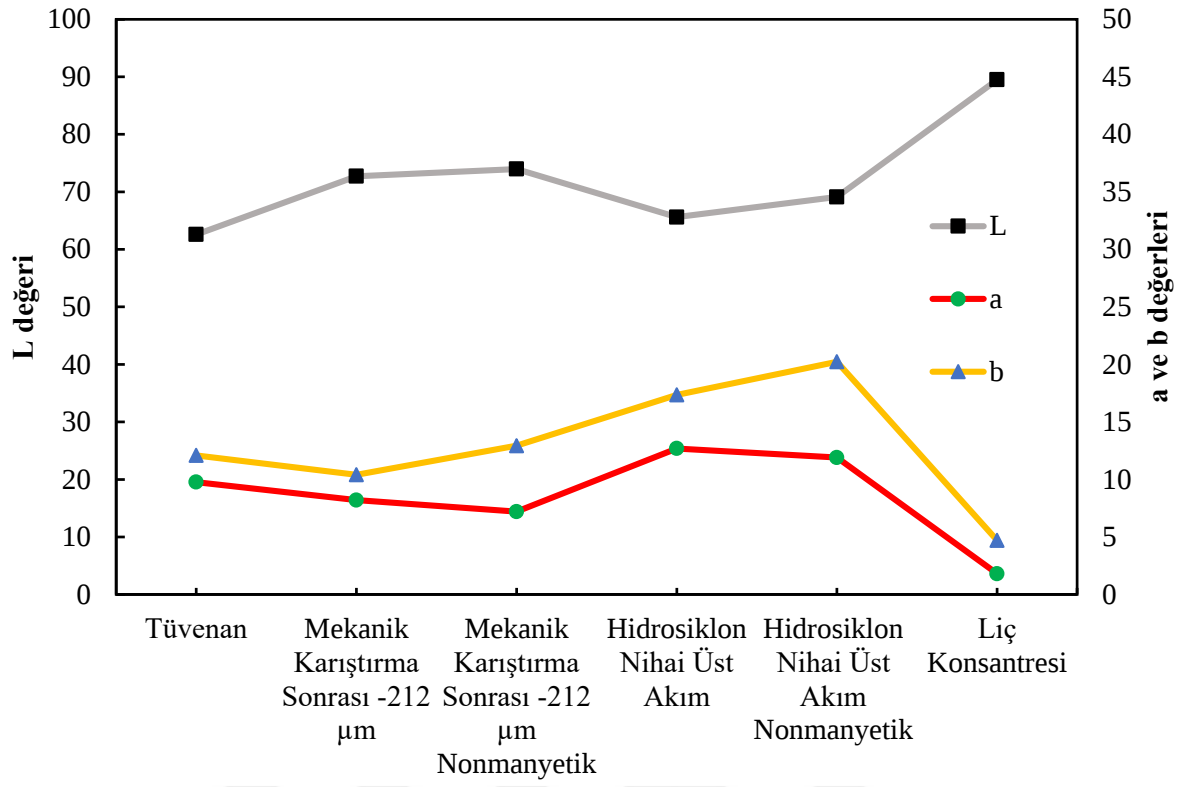
Duvar karosu şartlarında yapılan hammadde sinterleme çalışmalarında öğütülerek hazırlanan Tüvenan halloysit cevherinin küçülme ve su emme değerleri sırasıyla %7,8 ve %10,5 olarak bulunmuştur. Mekanik Karıştırma Sonrası -212 µm; Mekanik Karıştırma Sonrası -212 µm

Nonmanyetik; Hidrosiklon Nihai Üst Akım; Hidrosiklon Nihai Üst Akım Nonmanyetik numuneleri için küçülme değerleri sırasıyla %5,5; %8,3; %10,5; %12,2 olarak belirlenirken su emme değerleri sırasıyla %17,0; %12,7; %9,6; %6,2 olarak elde edilmiştir. Liç Konsantresi için ise küçülme %5,5 olarak bulunurken su emme %20,7 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.71).



Şekil 4.92: Duvar karosu şartlarında sinterlenmiş hammadde % küçülme ve su emme değerleri.

Duvar karosu hammadde sinterleme şartlarında renk değerleri incelendiğinde Tüvenan; Mekanik Karıştırma Sonrası -212 µm; Mekanik Karıştırma Sonrası -212 µm Nonmanyetik; Hidrosiklon Nihai Üst Akım; Hidrosiklon Nihai Üst Akım Nonmanyetik; Liç Konsantresi numuneleri için sırasıyla *L* değerleri 62,6; 72,7; 74,0; 65,6; 69,1; 89,5 olarak, *a* değerleri 9,8; 8,2; 7,2; 12,7; 11,9; 1,8 ve *b* değerleri 12,1; 10,4; 12,9; 17,4; 20,2; 4,7 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.72).



Şekil 4.93: Duvar karosu şartlarında sinterlenmiş hammadde renk (L , a , b) değerleri.

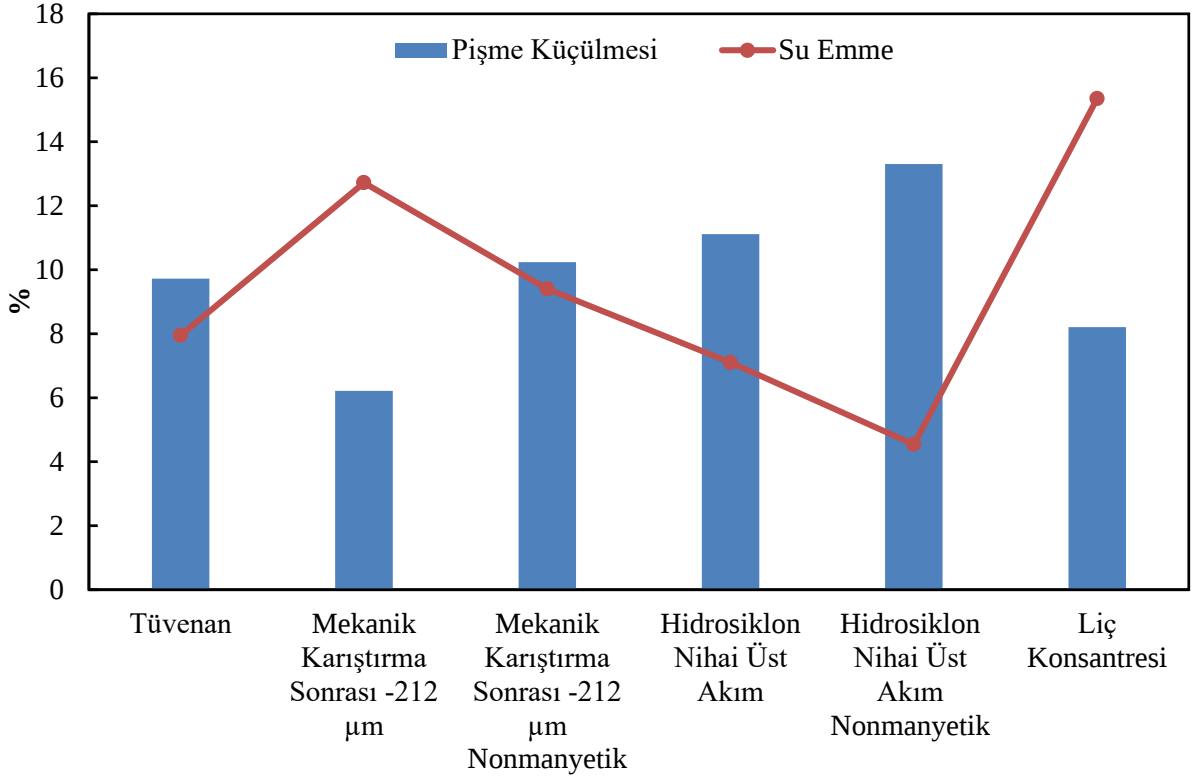
Duvar karosu şartlarında hazırlanarak sinterlenmiş hammadde tabletlerinin fotoğraf görüntüleri Şekil 4.94'te bulunmaktadır.



Şekil 4.94: Tüvenan ve cevher hazırlama/zenginleştirme işlemleri uygulanmış halloysit cevherinin duvar karosu hammadde pişmeleri.

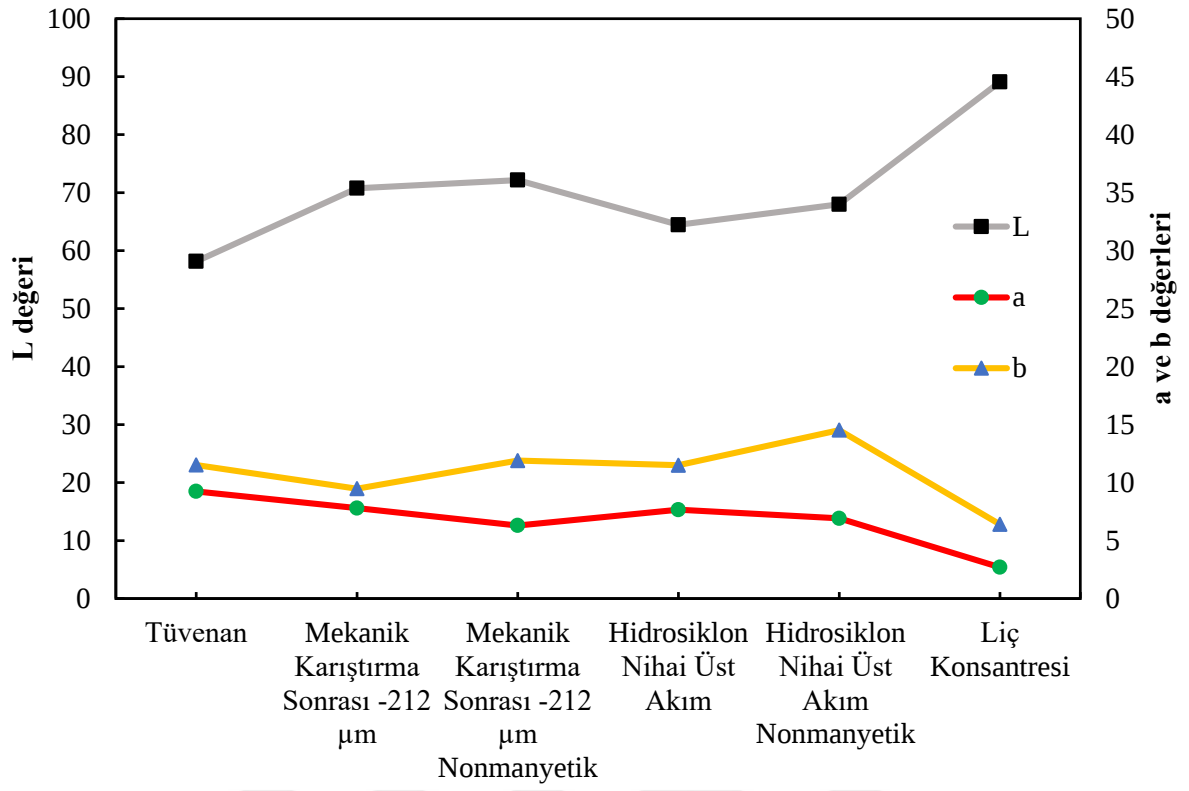
- Granit Hammadde Sinterleme Özellikleri

Granit karo şartlarında yapılan hammadde sinterleme çalışmalarında öğütülerek hazırlanan Tüvenan halloysit cevherinin küçülme ve su emme değerleri sırasıyla %9,7 ve %8,0 olarak bulunmuştur. Mekanik Karıştırma Sonrası -212 μm ; Mekanik Karıştırma Sonrası -212 μm Nonmanyetik; Hidrosiklon Nihai Üst Akım; Hidrosiklon Nihai Üst Akım Nonmanyetik numuneleri için küçülme değerleri sırasıyla %6,2; %10,2; %11,1; %13,3 olarak belirlenirken su emme değerleri sırasıyla %12,7; %9,4; %7,1; %4,5 olarak elde edilmiştir. Liç Konsantresi için ise küçülme %8,2 olarak bulunurken su emme %15,4 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.95).



Şekil 4.95: Granit karo şartlarında sinterlenmiş hammadde % küçülme ve su emme değerleri.

Granit karo sinterleme şartlarında renk değerleri incelendiğinde Tüvenan; Mekanik Karıştırma Sonrası -212 μm ; Mekanik Karıştırma Sonrası -212 μm Nonmanyetik; Hidrosiklon Nihai Üst Akım; Hidrosiklon Nihai Üst Akım Nonmanyetik; Liç Konsantresi numuneleri için sırasıyla L değerleri 58,1; 70,8; 72,2; 64,5; 68,0; 89,1 olarak, a değerleri 9,2; 7,8; 6,3; 7,7; 6,9; 2,7 ve b değerleri 11,5; 9,5; 11,9; 11,5; 14,5; 6,4 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.96).



Şekil 4.96: Granit karo şartlarında sinterlenmiş hammadde renk (L , a , b) değerleri.

Granit şartlarında hazırlanarak sinterlenmiş hammadde tabletlerinin fotoğraf görüntüleri Şekil 4.97’de bulunmaktadır.



Şekil 4.97: Tüvenan ve cevher hazırlama/zenginleştirme işlemleri uygulanmış Kızıldam halloysit granit hammadde pişmeleri.

4.2.4.3. Halloysit Cevherinin Zenginleştirilmesi Sonrası Elde Edilen Ürünleriyle Seramik Reçete Geliştirme Çalışmaları

Seramik reçete geliştirme çalışmaları, tüvenan halloysit ve cevher hazırlama/zenginleştirme aşamalarından alınan malzemelerin duvar karosu bünyesi üzerine etkileri, liç konsantresinin granit karo bünye içerisinde ithal kil ve kaolen yerine ikamesini ve yaş manyetik ayırma çalışmalarından elde edilen Fe_2O_3 içeriği maksimum olan malzemenin granit bünyeye renk verici pigment olarak kullanımı çalışmalarından oluşmaktadır.

- Duvar Karosu Reçete Geliştirme Çalışmaları

Duvar karosu reçete geliştirme çalışmaları kapsamında cevher hazırlama/zenginleştirme çalışmalarından elde edilen numuneler, tüvenan halloysit cevheri yerine reçeteye aynı oranda (%12,1) girilerek sinterleme özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Tablo 4.5'te reçetede kullanılan hammaddelerin oranları görülmektedir.

Tablo 4.5: Tüvenan halloysit ve cevher hazırlama/zenginleştirme çalışmalarından elde edilen ürünlerle gerçekleştirilen duvar karosu reçete geliştirme çalışmaları.

HAMMADDELER	DK1	DK2	DK3	DK4	DK5	DK6
Kaolen A	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
Kaolen B	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
İstanbul kili	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
Altere granit	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0
Kireçtaşı	16,9	16,9	16,9	16,9	16,9	16,9
Tüvenan halloysit cevheri	12,1	-	-	-	-	-
Mekanik karıştırma -212 μm	-	12,1	-	-	-	-
Mekanik karıştırma -212 μm nonmanyetik	-	-	12,1	-	-	-
Mekanik karıştırma nihai üst akım	-	-	-	12,1	-	-
Mekanik karıştırma nihai üst akım nonmanyetik	-	-	-	-	12,1	-
Liç konsantresi	-	-	-	-	-	12,1

Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz, mineralojik analiz ve sinterleme özellikleri Tablo 4.6'da, sinterleme sonrası görüntüleri ise Şekil 4.98'de bulunmaktadır.

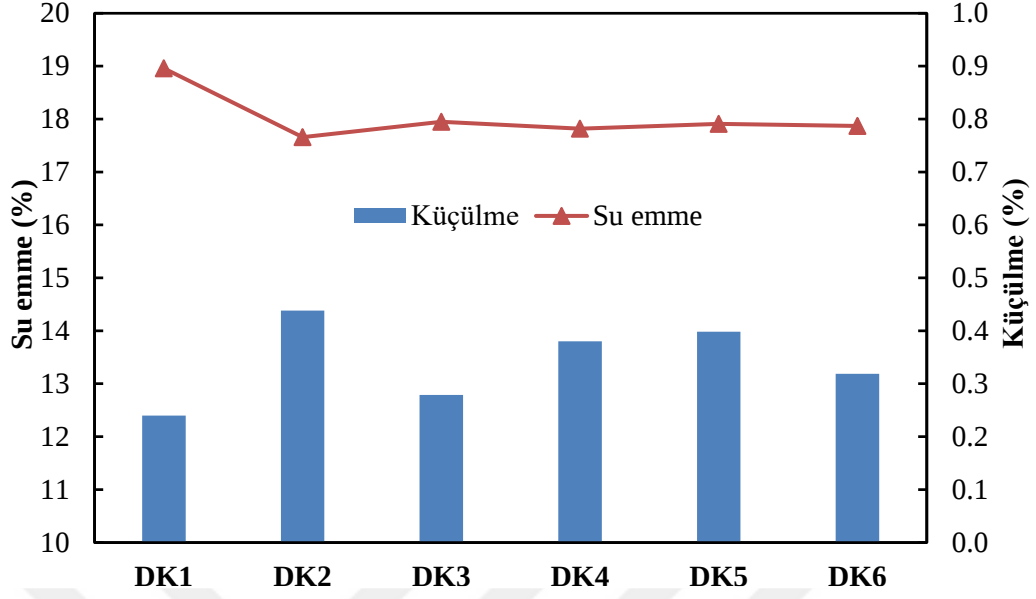
Tablo 4.6: Duvar karosu bünye reçete çalışmalarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri ve duvar karosu şartlarındaki sinterleme özellikleri.

Numune adı - Bilgisi	Birim	Altere granit	Kaolen A	Kaolen B	İstanbul kili	Kireçtaşı	Tüvenan Kızıldam halloysit	Mekanik karıştırma sonrası -212 µm	Mekanik karıştırma sonrası -212 µm Nonmanyetik	Hidrosiklon nihai üst akım	Hidrosiklon nihai üst akım Nonmanyetik	Liç konsantresi
Kimyasal analiz	K.K.	1,2	9,1	4,5	7,4	43,3	12,1	12,2	12,2	13,6	13,4	12,7
	SiO ₂	77,4	64,9	68,2	62,9	0,8	51,4	50,9	51,4	46,1	46,6	51,0
	Al ₂ O ₃	12,8	24,8	16,6	22,4	0,3	30,0	31,3	31,7	34,7	35,0	33,4
	TiO ₂	0,3	0,4	0,5	1,4	0,0	0,7	0,7	0,6	0,5	0,6	0,5
	Fe ₂ O ₃	0,4	0,4	1,9	2,7	0,1	3,9	3,2	2,3	3,2	2,4	0,8
	CaO	0,5	0,2	0,4	0,3	54,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
	MgO	0,1	0,1	0,1	0,6	1,0	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Na ₂ O	2,1	0,0	2,7	0,3	0,0	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,0
	K ₂ O	5,1	0,2	5,0	2,1	0,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,2	1,3
Kalitatif XRD analiz sonuçları		ortoklas	kaolinit	kuvars	illit	kalsit						
		kuvars	kuvars	kaolinit	kaolinit	dolomit						
		albit	alünit	sanidin	montmorillo nit	kuvars						
		muskovit		albit	kuvars							
Granül rutubeti	%							6				
Basınç	kg/cm ²							325				
Maksimum fırın sıcaklığı	°C							1145				
Fırın süresi	dk							49				
Pişme küçülmesi	%	-0,1	0,5	3,5	4,5	Dağıldı	7,8	5,5	8,3	10,5	12,2	5,5
Su emme	%	23,2	21,3	17,5	7,3		10,5	17,0	12,7	9,6	6,2	20,7
Renk	<i>L</i>	85,5	90,7	67,4	70,7	90,3	62,6	72,7	74,0	65,6	69,1	89,5
	<i>a</i>	4,2	2,3	9,3	7,1	-0,1	9,8	8,2	7,2	12,7	11,9	1,8
	<i>b</i>	7,6	3,2	14,1	26,2	6,3	12,1	10,4	12,9	17,4	20,2	4,7



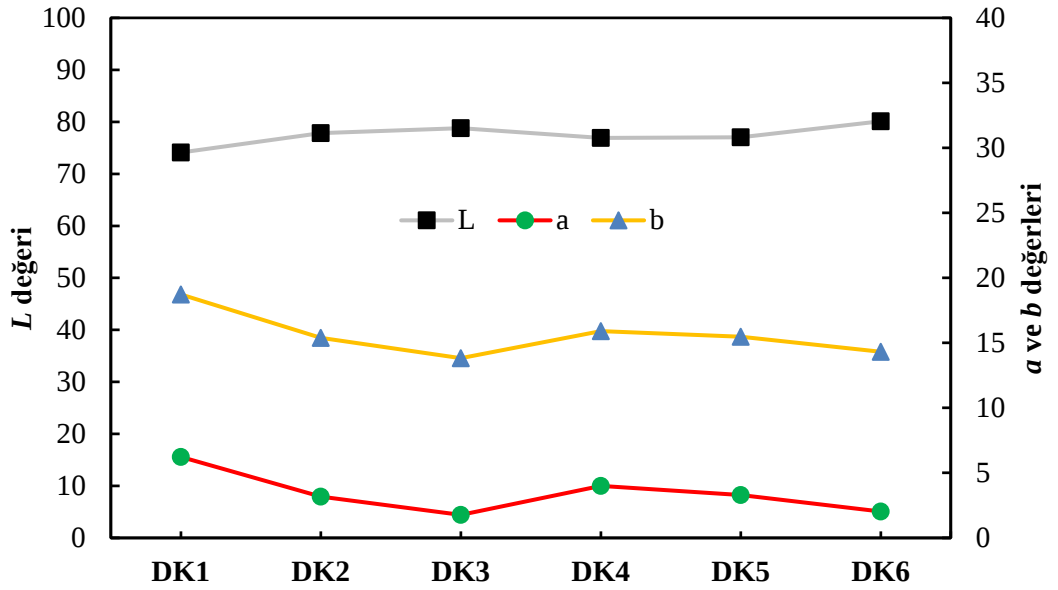
Şekil 4.98: Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin duvar karosu şartlarında sinterlenmiş tablet görüntüleri

Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında halloysit cevherinin değirmene girilerek öğütülmesiyle hazırlanan DK1 reçetesinin küçülme ve su emme değerleri sırasıyla %0,2 ve %19,0 olarak tespit edilmiştir. Mekanik karıştırma, yaş eleme, manyetik ayırma, hidrosiklon ayırması ve liç işlemiyle elde edilen ürünlerle hazırlanan DK2, DK3, DK4, DK5 ve DK6 reçetelerinin küçülme değerleri sırasıyla %0,4; %0,3; %0,5; %0,4 ve %0,3 olarak elde edilirken; su emme değerleri ise %17,7; %18,0; %17,8; %17,9 ve %17,9 olarak analiz edilmiştir (Şekil 4.99).

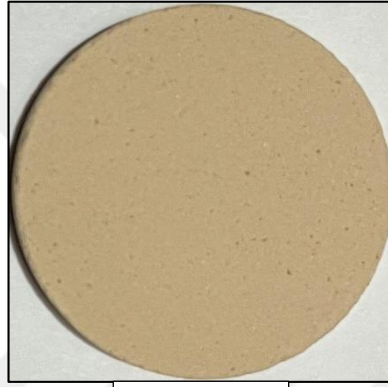
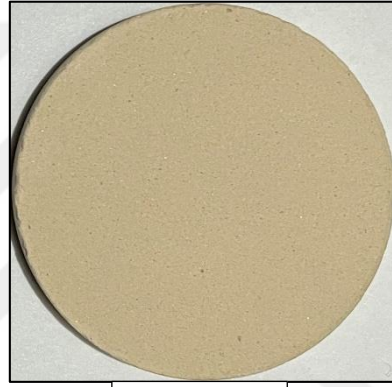
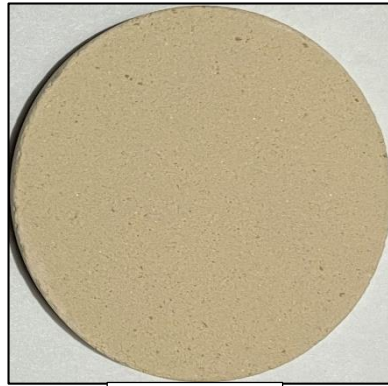
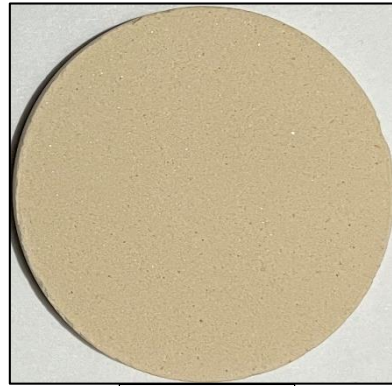


Şekil 4.99: Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında reçeteye ilave edilen halloysit ürünlerinin küçülme ve su emme değerlerine olan etkisi.

Duvar karosu şartlarında sinterlerenen DK1, DK2, DK3, DK4, DK5 ve DK6 reçetelerinin renk değerleri incelendiğinde sırasıyla L değerleri 74,1; 77,9; 78,8; 76,9; 77,0 ve 80,1 olarak, a değerleri 18,7; 15,4; 13,8; 15,9; 15,5 ve 14,3 olarak, b değerleri 6,2; 3,2; 1,8; 4,0; 3,3 ve 2,0 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.100). Duvar karosu şartlarında hazırlanarak sinterlenmiş reçete tabletlerinin fotoğraf görüntüleri Şekil 4.101'de bulunmaktadır.

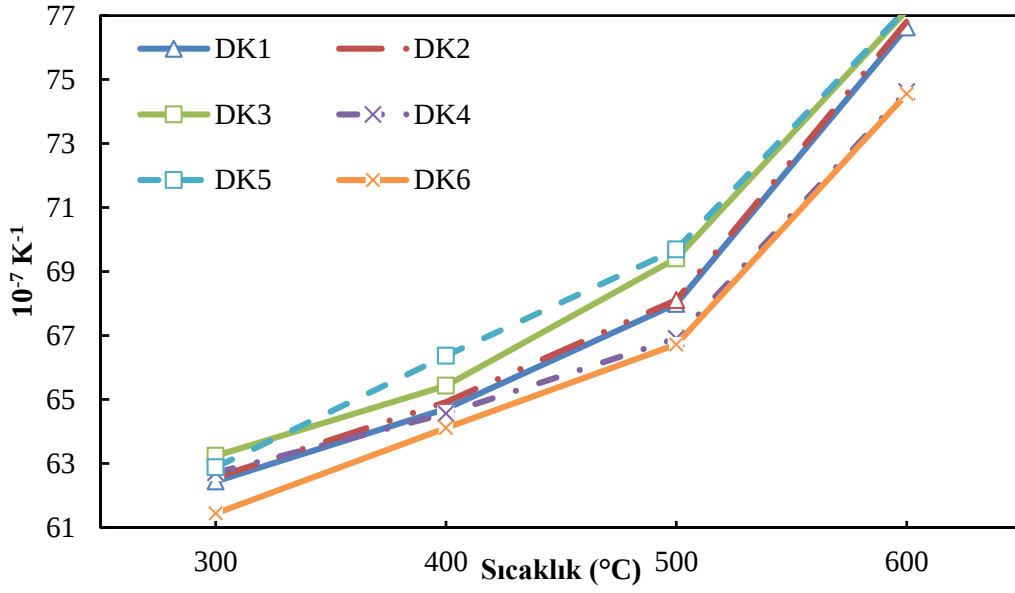


Şekil 4.100: Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında reçeteye ilave edilen halloysit ürünleriyle elde edilen tabletlerin renk (L , a , b) değerleri değişimi.

**DK1****DK2****DK3****DK4****DK5****DK6**

Şekil 4.101: Tüvenan halloysit cevheri ve cevher hazırlama/zenginleştirme işlemleriyle elde edilmiş ürünlerin duvar karo bünye reçetesinde kullanımı sonucu sinterlenmiş tablet görüntüleri.

Seramik karo üretiminde sırlı ürünlerde farklı özelliklerdeki sırlar kullanılmaktadır. Dolayısıyla sırlı ürünlerdeki deformasyon özelliklerinin belirlenmesi açısından bünye-sır termal genleşme katsayılarının birbiriyle uyumlu olması gerekmektedir. Şekil 4.102’de tüvenan halloysit cevheriyle oluşturulan duvar karosu bünyesiyle (DK1) birlikte cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri uygulanmış halloysit cevherleriyle oluşturulan bünyelerin termal genleşme değerlerindeki (DK2, DK3, DK4, DK5, DK6) değişim görülmektedir.



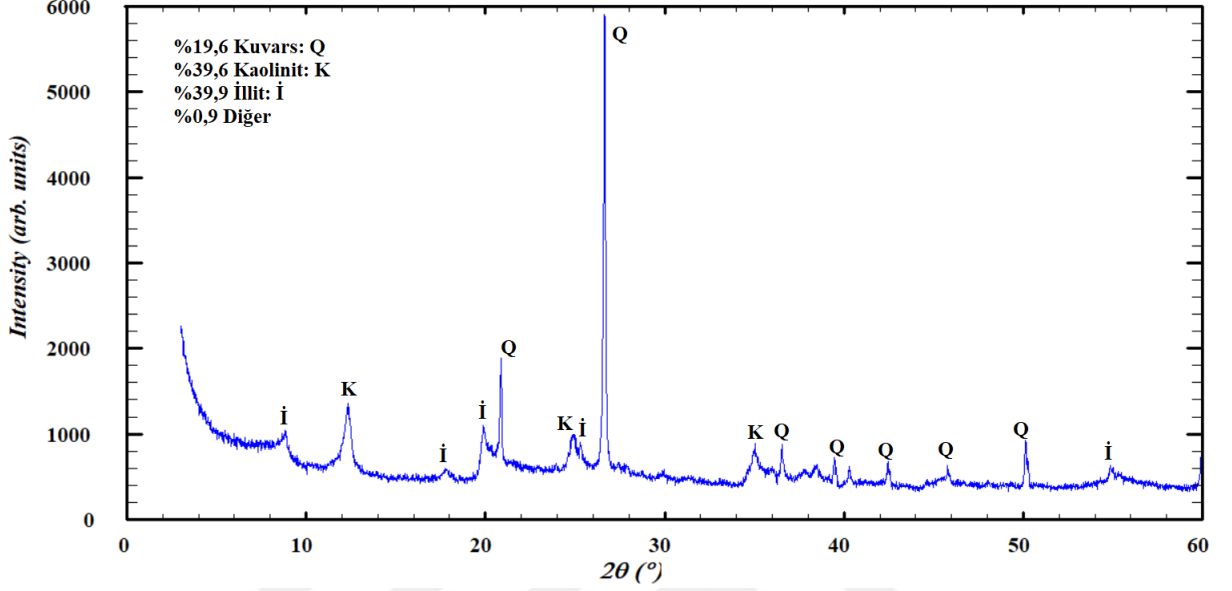
Şekil 4.102: Duvar karosu reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan halloysit ürünleriyle oluşturulan bünyelerin termal genleşme katsayıları.

Genellikle kuvars minerali sinterleme prosesinde ısıtma sırasında 573°C’de α - β kuvars dönüşümü nedeniyle keskin bir hacimsel genleşme davranışı sergilemektedir. Aynı durum soğutma esnasında da belirgin olarak gerçekleşmektedir. Seramik bünye içerisindeki serbest kuvars miktarı özellikle soğutma sırasında ani hacimsel genleşme nedeniyle çatlak gibi sorunlara neden olabilmektedir. DK1; DK2; DK3; DK4; DK5 ve DK6 reçetelerinin 500-600°C’lerdeki termal genleşme katsayıları sırasıyla 68,0-76,6; 68,1-76,8; 69,4-77,2; 66,9;74,6; 69,7-77,2 ve 66,7-74,6 $10^{-7} \cdot K^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

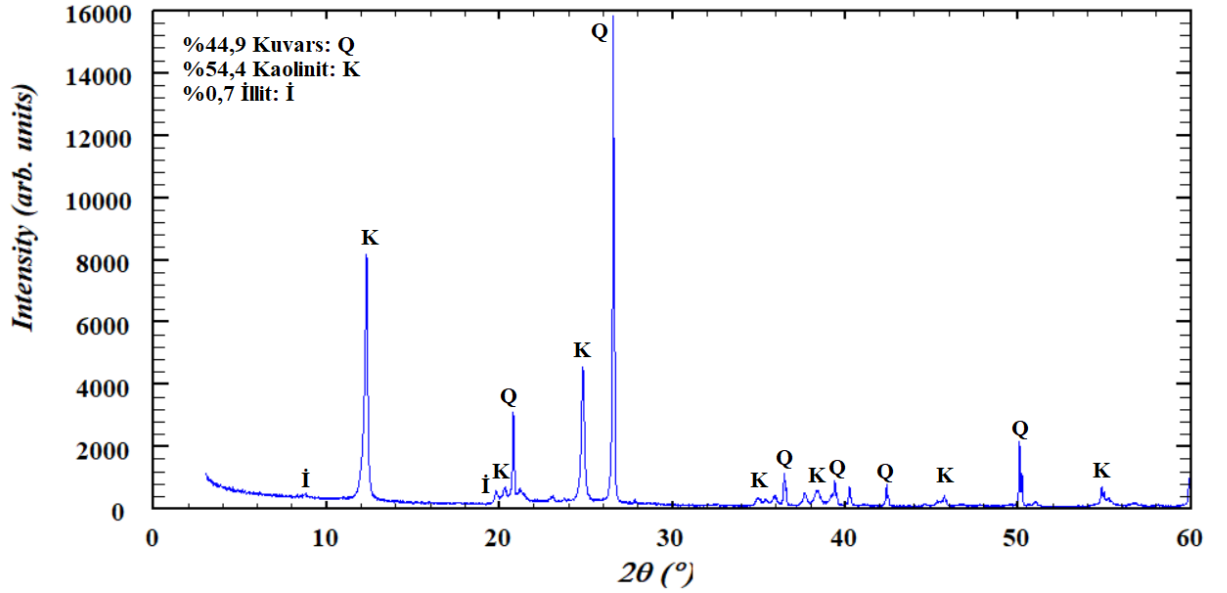
- Granit Karo Reçete Geliştirme Çalışmaları

Çalışmanın bu bölümünde granit karo bünye çalışmaları kapsamında cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri uygulanmış halloysit cevher numunesinin Ukrayna kaoleni (kaolinitik kil) ve Ukrayna (illitik kil) kili yerine girilecek şekilde reçete geliştirme çalışmaları

gerçekleştirilmiştir. Reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan Ukrayna kaoleni ve Ukrayna kilinin kantitatif mineral oranlarının bulunduğu XRD desenleri Şekil 4.103 ve 4.104'te bulunmaktadır.



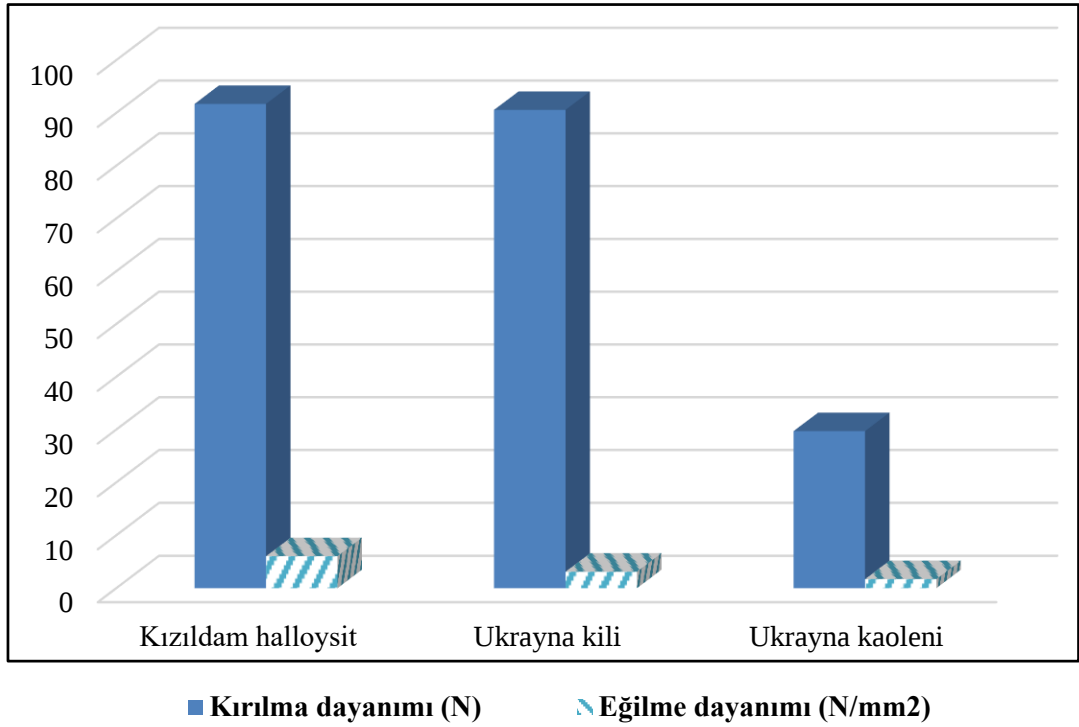
Şekil 4.103: Granit reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan Ukrayna kili kantitatif XRD analizi.



Şekil 4.104: Granit reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan Ukrayna kaoleni kantitatif XRD analizi.

Seramik bünyelerde şekillendirilmiş ham karoların kurutma sonrası mukavemetlerinin fırına kadar bantlar üzerinde ve fırın içerisinde sinterleme işlemine kadar sağlam bir şekilde taşınabilmesi gerekmektedir. Bu nedenle oluşturulan bünyenin kuru mukavemetinin çalışma

şartları uyarınca yeterli olması gerekmektedir. Sinterleme işlemine kadar gerekli olan kuru mukavemet özelliği bünyeye kil grubu mineralleri tarafından sağlanmaktadır. Bu nedenle halloysit cevher numunesinin bünye içerisinde yerine ikame edilecek kil mineralleriyle kuru mukavemet değerlerinin uyumlu olması gerekmektedir. Şekil 4.105'te granit karo bünye çalışmalarında kullanılan halloysit cevher numunesinin ve reçete geliştirme çalışmalarında yerine kullanılan Ukrayna killerin kuru mukavemet değerleri görülmektedir.



Şekil 4.105: Bünye çalışmalarında kullanılan halloysit cevheri, Ukrayna kili ve Ukrayna kaoleninin kuru mukavemet değerleri.

Optimum mekanik dağıtma şartlarından elde edilen halloysit cevher numunesinin kırılma ve eğilme dayanımları sırasıyla 91,7 N - 6,0 N/mm² iken Ukrayna kili ve Ukrayna kaoleni sırasıyla 90,6 N – 3,1 N/mm² ve 29,7 N – 1,7 N/mm² olarak bulunmuştur.

Granit karo reçete çalışmaları kapsamında granit bünyelerde kullanılan beyaz pişme özelliğine sahip Ukrayna'dan ithal edilen kaolinitik (Ukrayna kaoleni) ve illitik (Ukrayna kili) killeri yerine mekanik dağıtma+hidrosiklon+yaş manyetik ayırma+liç işlemlerine tabi tutularak elde edilen Al₂O₃ içeriği yüksek ve Fe₂O₃ içeriği düşük malzeme girilerek granit bünye üzerine olan sinterleme etkileri incelenmiştir (Tablo 4.7).

Tablo 4.7: Ukrayna Kaoleni (kaolinitik kil) ve Ukrayna kili (illitik kil) yerine halloysit cevheri liç konsantresi kullanılarak hazırlanmış granit bünye reçetelerinin hammadde oranları

Hammaddeler	GR STD	Kaolinitik kil yerine			İllitik kil yerine		
		GR1	GR2	GR3	GR4	GR5	GR6
Feldspat (Çine, Albit)	40	40	40	40	40	40	40
Kil	7	7	7	7	7	7	7
Ukrayna kaoleni	15	10	5	-	15	15	15
Halloysit liç konsantresi	-	5	10	15	10	20	30
Ukrayna kili	30	30	30	30	20	10	0
Zirkon	7	7	7	7	7	7	7
Manyezit	1	1	1	1	1	1	1

Granit karo bünye reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz, mineralojik analiz ve sinterleme özellikleri Tablo 4.8’de, bu hammaddelerin sinterleme sonrası görüntüleri ise Şekil 4.105’te bulunmaktadır.

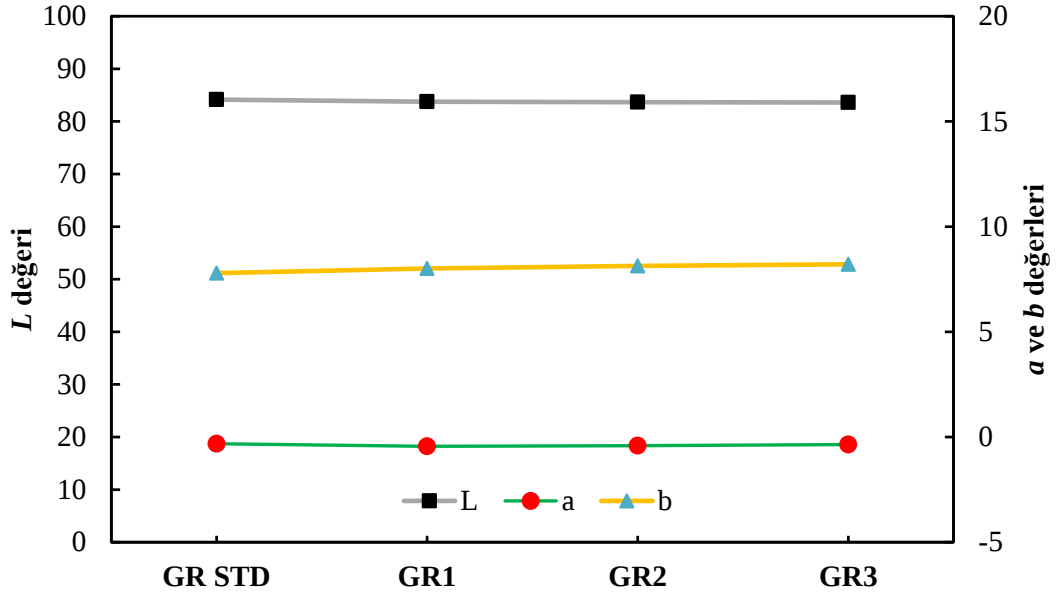
Tablo 4.8: Granit bünye reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri ve granit şartlarındaki sinterleme özellikleri.

Numune adı-Bilgisi		Birim	Feldspat (Çine, Albit)	Kil	Manyezit	Ukrayna kaoleni	Ukrayna kili	Halloysit liç konsantresi
Kimyasal analiz	K.K.		0,2	7,7	46,0	8,1	8,7	12,5
	SiO ₂		69,3	59,1	6,7	67,6	55,2	52,1
	Al ₂ O ₃		19,2	27,6	1,2	22,7	30,5	32,1
	TiO ₂		0,2	1,4	0,2	0,5	1,5	0,8
	Fe ₂ O ₃	%	0,0	0,9	0,5	0,2	0,7	0,8
	CaO		0,7	0,3	1,7	0,3	0,3	0,0
	MgO		0,1	0,5	43,5	0,1	0,6	0,3
	Na ₂ O		10,1	0,4	0,0	0,1	0,4	0,0
	K ₂ O		0,3	2,0	0,1	0,5	2,1	1,4
Kalitatif XRD analiz sonuçları			albit	kuvars	manyezit	kaolinit	illit	
			kuvars	kaolinit	montmorillonit	kuvars	kaolinit	
			muskovit	anatas	kuvars	illit	kuvars	
				kaolinit			anatas	
Granül rutubeti		%	6					
Sıkıştırma basıncı		kg/cm ²	400					
Maksimum fırın sıcaklığı		°C	1205					
Fırın süresi		dk	63					
Pişme küçülmesi		%	11,2	8,3	29,7	1,5	9,3	8,2
Su emme		%	14,6	0,3	6,2	17,5	0,3	15,4
Renk	L		92,3	79,9	89,7	93,6	80,4	89,1
	a		0,1	0,5	0,6	0,5	0,2	2,7
	b		5,3	13,4	15,3	3,2	12,6	6,4

**Feldspat Çine, Albit****Manyezit****Kil****Ukrayna kaoleni****Ukrayna kili****Liç konsantresi**

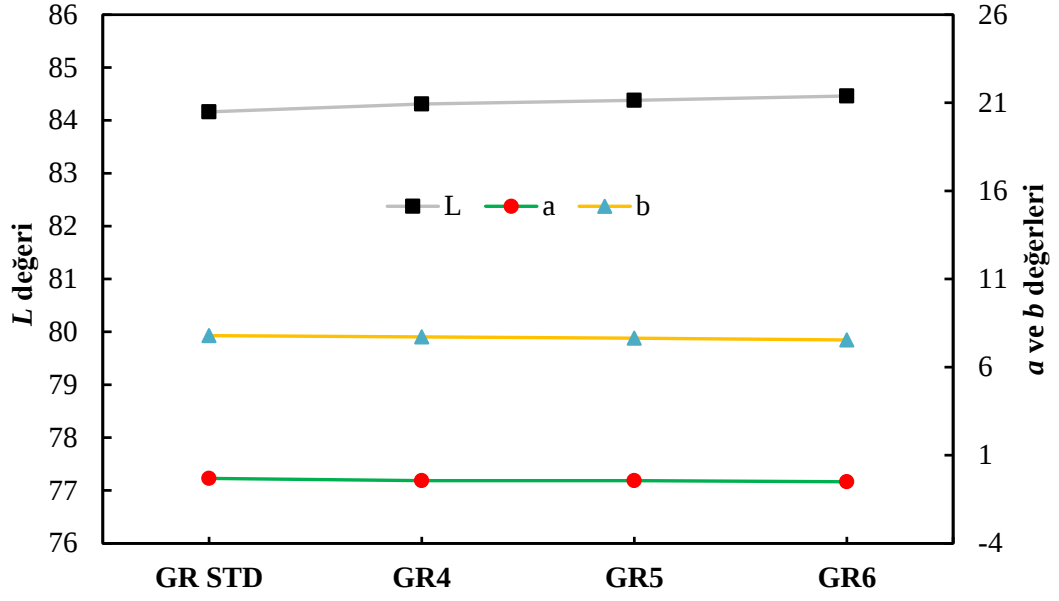
Şekil 4.106: Granit reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin granit şartlarında sinterlenmiş tablet görüntüleri.

Şekil 4.107’de, standart granit bünyede (GR STD) %15 oranında kullanılan Ukrayna kaoleni (kaolinitik kil) yerine %5-10-15 halloysit cevheri liç konsantresinin arttırılarak ve aynı oranda Ukrayna kaolenin azaltılması ile hazırlanmış granit bünyelerdeki renk (L , a , b) değerlerinin değişimi görülmektedir. Granit bünye reçetesinde Ukrayna kaolenini azaltıp yerine halloysit cevheri liç konsantresi girildikçe sinterleme sonrası renk değerlerine bakıldığında L değeri azalırken b değeri artmıştır, a değeri ise çok az miktarda azalmıştır. Sinterleme sonrası küçülme değerleri incelendiğinde GR STD, GR1, GR2 ve GR3 kodlu reçetelerin küçülme değerleri %7,1; %7,2; %7,2 ve %7,2 olarak ölçülmüştür. Bütün reçeteler için su emme değerlerinin %0 olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.107: Granit bünyede Ukrayna kaoleni (kaolinitik kil) yerine halloysit cevheri liç konsantresinin kullanıldığı sinterlenmiş ürünlerdeki L , a , b değerleri.

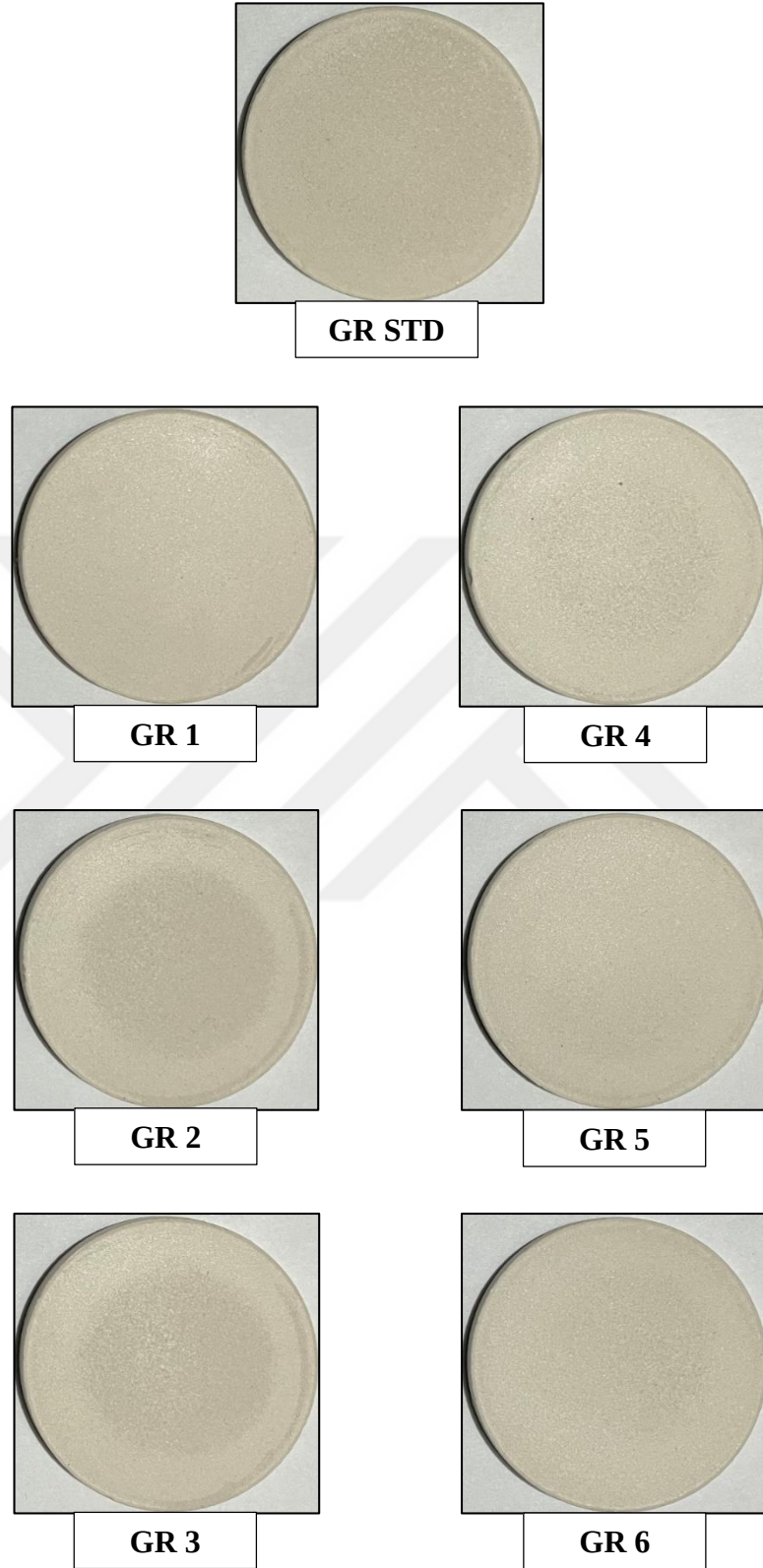
Şekil 4.108’de standart granit bünyede (GR STD) %30 oranında kullanılan Ukrayna kili (illitlik kil) yerine %10-20-30 halloysit cevheri liç konsantresi arttırılarak ve aynı oranda Ukrayna kili azaltılarak hazırlanmış granit bünyelerin renk (L , a , b) değerleri görülmektedir.



Şekil 4.108: Granit bünyede Ukrayna kili (illitik kil) yerine halloysit cevheri liç konsantresinin kullanıldığı sinterlenmiş ürünlerdeki L , a , b değerleri.

Granit bünye reçetesinde Ukrayna kili azaltıp yerine halloysit cevheri liç konsantresi girildikçe sinterleme sonrası renk değerlerine bakıldığında L değeri artarken b değeri azalmıştır, a değeri ise çok az miktarda azalmıştır. Sinterleme sonrası küçülme değerleri incelendiğinde GR STD, GR1, GR2 ve GR3 kodlu reçetelerin küçülme değerleri %7,1; %7,4; %7,6 ve %7,8 olarak ölçülmüştür. Bütün reçeteler için su emme değerlerinin %0 olduğu hesaplanmıştır.

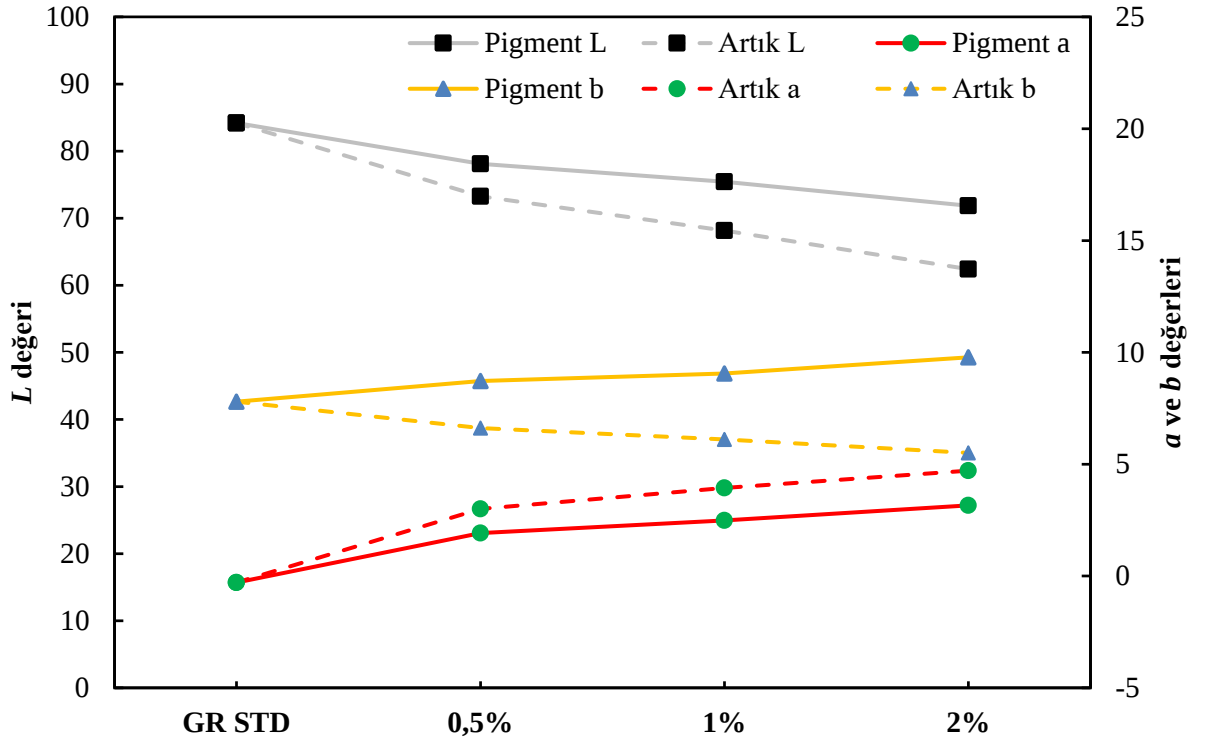
Halloysit cevheri liç konsantresinin sırasıyla Ukrayna kaoleni (kaolinitik kil) ve Ukrayna kili (illitik kil) yerine granit bünyelere girilmesiyle elde edilen bünyelerin sinterlenmiş görüntüleri Şekil 4.109’da bulunmaktadır.



Şekil 4.109: Halloysit cevheri liç konsantresinin Ukrayna kaoleni ve Ukrayna kili (illitik kil) yerine granit bünzelere girilmesiyle elde edilen bünzelerin sinterlenmiş görüntüleri.

- Granit Karo Bünye Renklendirme Çalışmaları

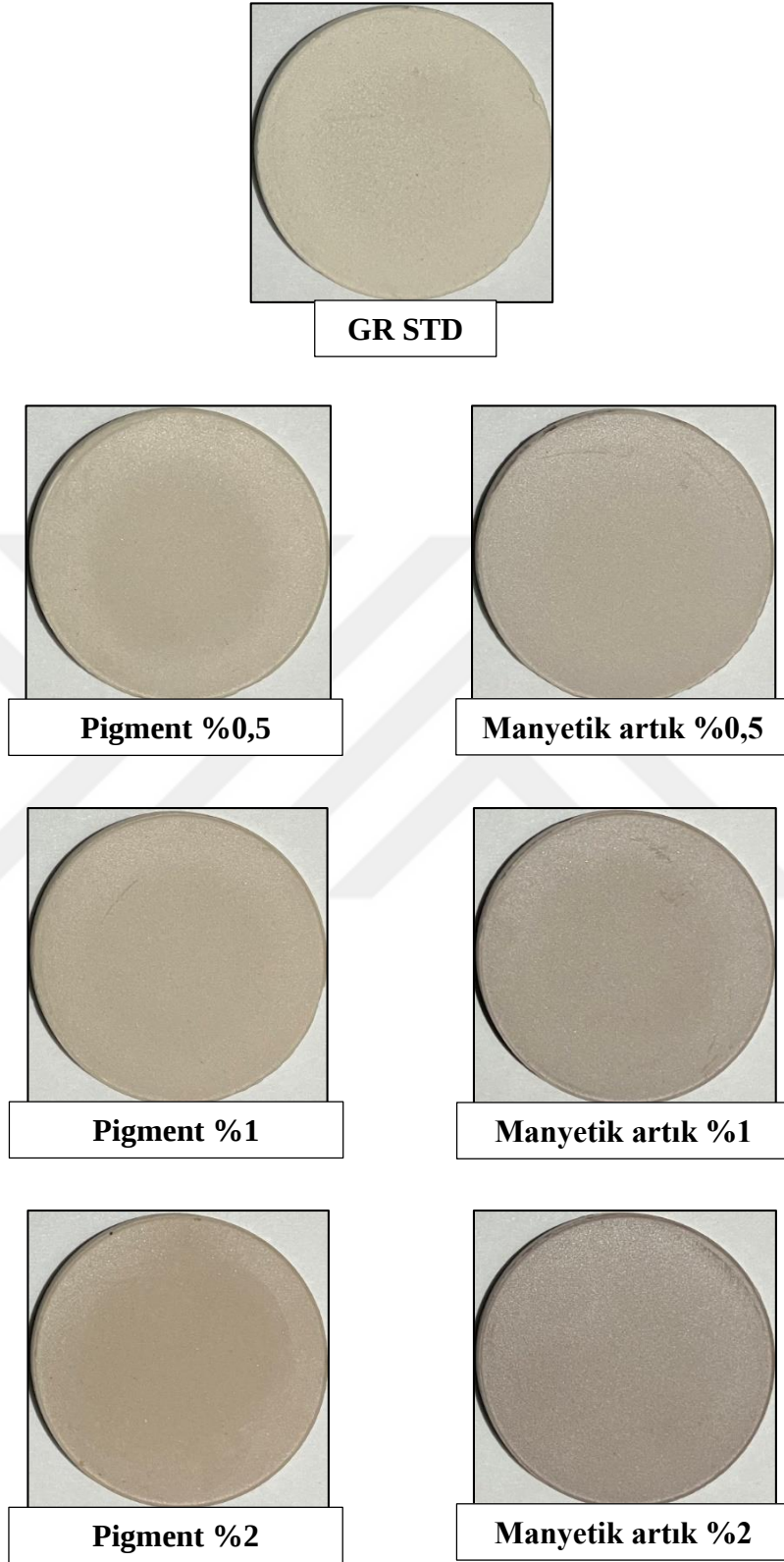
Granit karolar talebe göre renkli olarak üretilmektedir. Granit bünyelere renk vermek için ise metalik pigmentler kullanılmaktadır. Metalik pigmentler doğada bulunan metal içerikli minerallerin yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi vasıtasıyla elde edilmektedir. Bu ticari pigmentler ise sonrasında baz bünye içerisine girilerek dekoratif amaçlı renkli granit seramik ürünler elde edilebilmektedir. Çalışmanın bu bölümünde halloysit cevherinin optimum şartlarda mekanik dağıtma sonrası yaş elemeye -212 µm boyutuna getirilen malzemenin 10540 Gauss alan şiddetinde uygulanan manyetik ayırma sonrası Fe_2O_3 içeriği yüksek olarak elde edilen manyetik ürünün granit bünye içerisinde ticari pigment yerine kullanımı araştırılmıştır. Reçete çalışmalarında Tablo 4.7'deki GR STD kodlu reçete baz alınarak içerisine %0,5, 1 ve 2 oranlarında ayrı ayrı olacak şekilde pigment ve manyetik artık ilave edilerek granit şartlarında sinterlenmiştir. Sinterlenmiş ürünlerin renk, küçülme, su emme ve civa yoğunluk değerleri ölçülmek suretiyle kıyaslanmıştır.



Şekil 4.110: Granit bünye içerisine %0,5, %1, %2 pigment ve manyetik artık ilavelerinin sinterlenmiş ürünlerin renk değerleri (L , a , b) üzerindeki etkileri.

1205°C, 63 dk süresinde granit pişirim şartlarında yapılan sinterleme işlemi sonucunda standart baz granit bünyesi (GR STD) üzerine ayrı ayrı %0,5, %1 ve %2 pigment ve manyetik artık ilave

edilerek elde edilmiş ürünlerin her birinin küçülme (%7,1) ve su emme (%0) değerlerinin aynı olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.110'da görüldüğü üzere standart granit bünyeye pigment ilavesinin L ve b değerlerini azalttığı a değerini ise arttırdığı tespit edilmiştir. Kullanım oranları sabit olmak koşuluyla pigmentle kıyaslandığında manyetik artığın L ve a değerleri üzerinde daha fazla etkisi olduğu görülmüştür. Pigment içerisindeki mineral türlerinden dolayı b değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Granit pişirim şartlarında hazırlanarak sinterlenmiş granit bünye renklendirme tabletlerinin fotoğraf görüntüleri Şekil 4.111'de bulunmaktadır. Baz (GR STD) bünyenin pişme sonrası civa yoğunluğu $2,44 \text{ gr/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Baz granit bünyeye %0,5, 1 ve 2 ayrı ayrı pigment / manyetik artık ilavesiyle civa yoğunluğu değerleri $2,32 / 2,32 \text{ gr/cm}^3$, $2,34 / 2,33 \text{ gr/cm}^3$ ve $2,46 / 2,44 \text{ gr/cm}^3$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.111: Halloysit cevherinden yaş manyetik ayırma sonrası elde edilen manyetik artık ve ticari pigmentin ayrı ayrı granit bünzelere ilavesiyle elde edilen renklendirilmiş bünzelerin sinterlenmiş tablet görüntüleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleriyle fiziko-kimyasal çalışmalar yapılmıştır. Buradan elde edilen bilgilerle tüvenan halloysit cevherine cevher hazırlama/zenginleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve bu aşamalardan elde edilen ürünlerin seramik endüstrisinde kullanım olanakları araştırılmıştır. Deneylerde fiziksel, fiziko-kimyasal, kimyasal, mineralojik ve optik yöntemler kullanılarak numune farklılıkları ortaya konmuştur.

Birinci aşamada halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin sulu ortamda farklı pH, tuzlar ve dispersantlar varlığında fiziko-kimyasal özellikleri zeta potansiyel ölçümleri ve sedimentasyon testleriyle ortaya konmuştur. Sedimentasyon testlerinde zamana bağlı yatak tabakası seviyesi ölçümleri ve mezürlerin üst yüzeyinden alınan numunelere türbidite analizleri yapılarak halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin ince boyutta ($-38\ \mu\text{m}$) sulu ortamlarda farklı kimyasallar varlığında çökme davranışları incelenmiştir.

pH'ya bağlı zeta potansiyel çalışmaları literatürle uyumlu olmakla birlikte ölçüm yapılan pH aralıklarında (3-11) kaolinit ve kuvars minerallerinin yüzey yüklerinin negatif (-) olduğu tespit edilmiştir (Yükselen-Aksoy ve Kaya, 2011; Lun ve diğ., 2014). Halloysit'in ise pH 3,5'te sıfır yük noktasına (SYN) ulaştığı, bunun altındaki pH değerlerinde yüzey yükünün pozitif (+), bunun üzerindeki pH değerlerinde ise yüzey yükünün negatif (-) olduğu belirlenmiştir. Asidik pH değerlerine doğru gidildikçe SYN'ye yaklaşıldığından dolayı bazik pH'ya göre halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleri daha hızlı çökmekte ve yatak tabakası üzerindeki türbidite değerleri ise daha düşük çıkmaktadır. pH'ya bağlı halloysit (pH: 6,6), kaolinit (pH: 6,2), kuvars (pH: 6,7) için türbidite değerleri sırasıyla 188 NTU, 5321 NTU, 21970 NTU olarak ölçülmüştür. pH 6,2-6,7 arasında yapılacak olan sedimentasyon çalışmalarında bu üç mineral için tabakalanmanın en alttan yukarıya doğru halloysit, kuvars, kaolinit şeklinde olacağı ve bu cevherlerin ince boyutta sedimentasyona bağlı bir ayırım gerçekleşeceği öngörülmektedir.

Dispersantlar varlığında halloysit, kaolinit ve kuvars minerallerinin doğal pH'larında gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümlerinde dispersant konsantrasyonu arttıkça yüzey yüklerinin daha da negatif değerlere doğru azaldığı tespit edilmiştir. Her bir mineral için yüzey yükü değişimine etki derecesine göre sıralamanın SHMP > STPP > Camsuyu şeklinde olduğu

görülmüştür. Zeta potansiyel ölçümlerinden elde edilen dispersant türlerinin etki sıralaması sedimantasyon deneyleriyle desteklenmiştir. Diğer yandan dispersant konsantrasyonları arttıkça sedimantasyon deneylerinden alınan numunelerin türbidite değerlerinin önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. 10 kg/ton SHMP kullanımında elde edilen maksimum türbidite değerleri halloysit, kaolinit ve kuvars için sırasıyla 45 NTU, 82870 NTU ve 8440 NTU olarak ölçülmüştür.

Doğal pH'larda tuzlar varlığında gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümlerinde her bir mineral için konsantrasyon arttıkça tek değerlikli tuzların yüzey yüklerini daha da negatif (-) değerlere doğru azalttığı görülürken iki değerlikli tuzların yüzey yüklerine önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Halloysit mineralinin sedimantasyon deneylerinde tek değerlikli tuzlar varlığında iki değerlikli tuzlara göre daha hızlı çöktüğü tespit edilmiştir. Tuz türü ve konsantrasyonlarının ise türbidite değişimine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Doğal pH'da 18 NTU olan bulanıklık değerinin tuzlar içerisinde 1.10^{-2} M NaCl varlığında maksimum 31 NTU'ya ulaştığı belirlenmiştir. Sedimantasyon deneylerinde kaolinitin ise iki değerlikli tuzlar varlığında tek değerlikli tuzlara göre daha hızlı çöktüğü görülmüştür. Ayrıca her bir tuz türü için konsantrasyon arttıkça türbidite değerlerinin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Kaolinitin doğal pH'da 30020 NTU olan bulanıklık değerinin tuzlar içerisinde 1.10^{-2} M $CaCl_2$ varlığında minimum değer olan 46,4 NTU'ya düştüğü belirlenmiştir. Tuzlar varlığında kuvars mineraliyle gerçekleştirilen sedimantasyon deneylerinden alınan numunelerin türbidite ölçümleri zeta potansiyel değerleriyle paralellik göstermektedir. Çift değerlikli tuzlar varlığında değişen konsantrasyonlarda bir farklılık gözlenmezken tek değerlikli tuzların konsantrasyonları arttıkça bulanıklık değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Maksimum türbidite değeri 1.10^{-2} M NaCl varlığında 9448 NTU olarak ölçülmüştür.

İkinci aşamada düşük kaliteli halloysit cevherinin kuru manyetik ayırma yöntemiyle zenginleştirilebilme özellikleri incelenmiş, sulu ortamda mekanik dağıtma, yaş eleme, hidrosiklon, yaş manyetik ayırma ve liç olmak üzere cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasıyla temiz bir konsantre elde edilmeye çalışılmıştır. Cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmalarından elde edilen numunelerin sinterleme öncesi kuru mukavemet çalışmaları, hammadde sinterleme özellikleri belirlendikten sonra seramik duvar ve granit karo bünyesinde kullanımıyla ilgili reçete geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tüvenan halloysit cevherinin kimyasal anlamda %29,7 Al_2O_3 , %50,9 SiO_2 ve %3,9 Fe_2O_3 ve mineralojik anlamda ise %30,5 halloysit, %43,4 kaolinit, %19,1 kuvars, %2,9 götit minerallerini içerdiği analiz edilmiştir. Mekanik dağıtma çalışmalarında sulu ortamda cevher besleme tane boyutu (-10, -5, -2 mm), karıştırma hızı (500, 1000, 1500 dev/dk), karıştırma süresi (0, 1, 2, 4, 8, 16, 32 saat), yaşlandırma (1, 2, 4 gün), PKO (%20, %35, %50) ve ortam sıcaklığı (30-50°C) parametrelerinin halloysit cevheri içerisindeki kil minerallerinin dağılması üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Besleme tane boyutu ve zamana bağlı parametrelerin araştırıldığı mekanik dağıtma deneylerinde aynı süre için besleme boyutu arttıkça 38 μm altına geçen malzeme miktarının arttığı tespit edilmiştir. Bu durum kırma işlemiyle birlikte cevher içerisindeki iri boyutlu sert minerallerin inceliş daha dar bir tane boyut aralığına geldiğini ve kırma işleminden daha az etkilenen sert minerallerin ise daha geniş boyut aralığında bulunduğunu göstermektedir. Böylece farklı boyut gruplarını içeren, kırma işlemine daha az maruz kalan boyut grubu olarak -10 mm besleme boyutunda yapılan mekanik dağıtma işlemiyle plastik olan kil minerallerinin ince boyuta (-38 μm) daha çabuk geçtiği görülmektedir. Sonuç olarak mekanik dağıtmayla daha ince boyutlu halloysit cevheri elde etmek için besleme boyutunun düşürülmesine gerek olmadığı tespit edilmiştir.

Karıştırma hızı kapsamında 500, 1000, 1500 dev/dk'da -38 μm boyutuna geçen malzeme miktarları sırasıyla %63,6; %72,3; %76,2 olarak bulunmuştur. 1000 dev/dk karıştırma hızında -38 μm boyutundaki Al_2O_3 içeriği %32,8 olarak bulunurken 500 dev/dk ve 1000 dev/dk karıştırma hızında yapılan denemelerde -38 μm boyutundaki Al_2O_3 içeriği sırasıyla %31,7 ve %31,5 olarak tespit edilmiştir. Burada 500 dev/dk hızında karıştırma hızı kil minerallerinin dağılması için yeterli olmadığı için yeterince kil minerali ince boyuta geçememiş ve Al_2O_3 değeri 1000 dev/dk'ya göre düşük çıkmıştır. 1500 dev/dk karıştırma hızında ise 1000 dev/dk karıştırma hızına kıyasla SiO_2 ve Fe_2O_3 miktarları sırasıyla %48,5'ten %49,2'ye ve %2,7'den %3,9'a çıkmış, Al_2O_3 miktarı %32,8'den %31,5'e düşmüştür. Bu durum karıştırma hızı arttıkça kil minerallerinden ayrı olarak kuvars ve demirli minerallerin birbirlerine sürtünmesiyle kil harici minerallerin öğünerek -38 μm boyutuna geçtiğini göstermektedir. Halloysit cevherinin yapılan mekanik dağıtma çalışmaları kapsamında karıştırma hızı arttıkça ince boyuta geçen malzeme miktarının arttığı, belirli bir değerden sonra sert kuvars türü ve demirli minerallerin öğünerek ince boyuta geçtiği tespit edilmiştir.

Halloysit cevherinin mekanik dağıtılmasında yaşlandırmanın etkisinin önemsenmeyecek kadar az olduğu tespit edilmiştir. Halloysit ve kaolinit mineralleri 2 tabakalı kil grubuna girmektedir. 3 ve 4 tabakalı kil grupları tabakaları arasına daha fazla su alıp, 2 tabakalı kil gruplarına göre daha fazla şişerek bağlayıcı kil özelliği göstermektedir (Dodd ve diğ., 1954; Nalbant ve diğ., 2012). Bu sayede 3 ve 4 tabakalı killerin dağıtılmasında yaşlandırma işlemi 2 tabakalı killere göre daha etkili olmaktadır. Halloysit cevherinin yapısında bağlama türü kil mineralinin olmaması ve cevherin karakteristik yapısı nedeniyle yaşlandırma işleminin mekanik dağıtmaya etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

%20, 35, 50 PKO'larda yapılan karıştırma deneyleri sonucunda sırasıyla -38 µm boyutuna geçen malzeme miktarları %63,1; 72,3; 74,9 olarak belirlenmiştir. %20, 35, 50 PKO değerleri için sırasıyla karıştırma sonrası pülün viskozite değerleri ise 25; 217,5; 1350 cps olarak ölçülmüştür. %35 ve %50 PKO'larda yapılan karıştırma deneyleri sonucunda elde edilen malzemelerin tane boyut dağılımları birbirine yakın iken %20 PKO'da ise daha düşük kalmıştır. Bu durum %20 PKO'da tanelerin birbirleriyle daha az temas etmesi sonucu sürtünme olayının yeterince gerçekleşmemesi ve kil tanelerinin aglomere halde kalmasıyla açıklanmaktadır. PKO arttığında, kil tanelerinin arasına su moleküllerinin giremeyeceği kadar yaklaşması ve taneler arası Van der Waals bağlarının artması nedeniyle viskozite artmaktadır (Staneva ve diğ., 1994). Böylece viskozitedeki artış, kil tanelerinin bir araya gelerek paketlenmesine yol açar. Halloysit minerali için yüksek PKO ve daha yoğun tane-tane etkileşimi viskoziteyi arttırmaktadır. Ayrıca, kayma gerilmesi yüksek PKO'nın bir sonucu olan taneler arası etkileşim ile paralel olarak artmaktadır (Wang ve Zhao, 2002). %35 ve %50 PKO'da tane boyut dağılımının yakın olması kil minerallerinin dağılması için gerekli su miktarı açısından doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Endüstriyel anlamda bakıldığında ise PKO arttıkça karıştırma prosesinde aynı elek bakiyesine ulaşmak için gerekli enerji miktarının azalacağı düşünülse de pülün borularla daha rahat iletimi ve elek yüzeylerinde eleme veriminin artırılması için viskozitenin düşük olması tercih edilen bir parametredir.

Sıcaklık değerinin 30°C'den 50°C'ye çıkmasıyla oluşan viskozite farkının kil minerallerinin dağılmasına yeterli ölçüde etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Halloysit cevherinin yapılan mekanik dağıtma çalışmaları sonucunda optimum koşullar; 8 saat karıştırma süresi, 1000 dev/dk karıştırma hızı, -10 mm besleme boyutu, %35 PKO olarak belirlenmiştir. Optimum mekanik dağıtma deneylerinde -38 µm tane boyutunda %32,8 Al₂O₃ içerikli ve %72,3

miktarında ürün elde edilmiştir. Kantitatif XRD analizlerinde bu boyut grubunun %35,6 halloysit, %46,4 kaolinit, %12,0 kuvars %1,9 götit, %0,9 gipsit ve %3,2 diğer minerallerden oluştuğu analiz edilmiştir.

Saf halloysit, kaolinit ve kuvars mineralleriyle gerçekleştirilen fiziko-kimyasal çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında halloysit cevherine saf su ortamında 2,5-10 kg/ton aralığında Camsuyu, STPP ve SHMP girilerek optimum mekanik dağıtma şartları uygulanmıştır. Dispersantlar varlığında sabit PKO'da viskozite değerlerinin önemli ölçüde düştüğü ve -38 µm boyutuna geçen malzeme miktarının ise arttığı belirlenmiştir. -38 µm boyutlarına yapılan kimyasal analizler optimum mekanik dağıtma şartlarında saf su varlığında Al_2O_3 %30,8 ve SiO_2 içeriği %50,5 olarak analiz edilmiştir. 10 kg/ton Camsuyu, STPP ve SHMP ilave edildiğinde ise sırasıyla Al_2O_3 içeriklerinin %32,9; %34,6 ve %35,7'ye yükseldiği, SiO_2 içeriklerinin ise %48,9; %47,0 ve %46,1'e düştüğü görülmüştür. Böylece dispersant kullanımının Al_2O_3 içeriğindeki artış ve SiO_2 içeriğindeki azalma -38 µm boyut grubuna geçen kil içeriğindeki artışın ve serbest kuvarsın azaldığının önemli bir göstergesi olmakla beraber mekanik dağıtma koşullarını daha da iyileştirdiğinin önemli bir göstergesidir. Mekanik dağıtma koşullarına en fazla etkiyi gösteren dispersant türü SHMP olarak belirlenmiş, optimum konsantrasyon ise -38 µm boyutuna geçen malzeme oranı, viskozite, Al_2O_3 ve SiO_2 içeriğindeki değişimin azaldığı nokta olarak 7,5 kg/ton seçilmiştir.

Cevher zenginleştirme çalışmaları kapsamında öncelikle halloysit cevherinin kuru olarak elenerek kuru manyetik ayırma yöntemiyle demir içeriğinin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. REMS tipi rulolu kuru manyetik ayırıcılarda özellikle cevheri dar tane boyut aralığına gruplandırmak Fe_2O_3 ayırma verimliliğini arttırmaktadır (İbrahim ve diğ., 2002). Bu kapsamda cevher farklı boyut aralıklarına (-2+1, -1+0,5, -0,5+0,212 mm) sınıflandırıldıktan sonra bıçak açıları (0, 15, 30°) değiştirilerek kuru manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur.

REMS tipi rulolu ayırıcılarda düşük manyetik duyarlılığa sahip taneler manyetik alan şiddetinden daha az etkilenmektedirler. Böylece düşük manyetik duyarlılığa sahip iri boyutlu mineraller ile ince boyutlu nonmanyetik mineraller tambur üzerinden aynı doğrultuda savrularak düşmektedirler (Gehauf, 2004). Kuru manyetik ayırma deneylerinde düşük manyetik duyarlılığa sahip götit minerallerinin bıçak açısı arttıkça nonmanyetik ürün içerisine karıştığı gözlenmiştir. Böylece nonmanyetik ürün içerisindeki Fe_2O_3 içeriği artmış ve Fe_2O_3 uzaklaştırma veriminin ise düştüğü görülmüştür. Kuru manyetik ayırmada bıçak açısı iri

boyutlu düşük manyetik duyarlılığa sahip mineralleri ayırmak için ayarlandığında, manyetik olmayan ince boyutlu minerallerle birlikte hareket edeceklerdir. Bıçak açısı ince boyutlu nonmanyetik mineralleri ayıracak şekilde ayarlanmışsa ürüne iri boyutlu düşük manyetik duyarlılığa sahip mineraller de karışacaktır (Zong ve diğ., 2018). Kuru eleme sonrası yapılan kuru manyetik ayırma deneyleri sonucu minimum Fe_2O_3 içerikli (%1,3) nonmanyetik ürüne -2+1 mm besleme boyutu ve 0° bıçak açısında ulaşılırken, maksimum Fe_2O_3 içerikli (%28,8) manyetik ürüne ise -2+1 mm besleme boyutu ve 30° bıçak açısında ulaşılmıştır. Buradan tane boyutunun etkisi açıkça görülmektedir. Yapılan kuru manyetik ayırma deneyleri sonucunda bıçak açısı arttıkça Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi azalırken manyetik ve nonmanyetik ürünler içerisindeki Fe_2O_3 içeriğinin arttığı görülmüştür.

Optimum mekanik dağıtma şartlarında dağıtılan cevherle yapılan yaş eleme sonrası malzeme tane boyut gruplarına ayrılmıştır. Tane boyut gruplarının kimyasal analizleri incelendiğinde Fe_2O_3 içeriğinin boyut arttıkça arttığı görülmüş ve optik mikroskop görüntülerinden elde edilen +212 μm boyut gruplarında bulunan taneler arasındaki renk farkı, cevher içerisindeki tanelerin serbestleştiğini göstermiştir. Kuru manyetik ayırıcıya beslenecek cevherin dar tane boyut grubuna getirilmesinin ayırma verimini arttırdığı literatürden bilinmektedir. Diğer yandan besleme boyutu elde edilen ürünün kalitesine göre de değişiklik gösterebilmektedir (İbrahim ve diğ., 2017). Halloysit cevherinde yıkama işleminin kuru manyetik ayırma işlemine etkisinin görülmesi amacıyla kuru elenen ve mekanik dağıtma sonrası elde edilen -2+0,212 mm boyut grubuna 0° , 15° , 30° bıçak açılarında kuru manyetik ayırma uygulanmıştır. 0° , 15° , 30° 'lerde gerçekleştirilen kuru manyetik ayırma deneylerinde, Fe_2O_3 uzaklaştırma verimleri sırasıyla yıkama işlemi uygulanmamış besleme sonucu %92,2; %72,2; %58,8 olarak elde edilirken yıkama işlemi uygulandığında %98,8; %74,4; %58,8 değerlerine ulaştığı görülmüştür. Ayrıca yıkama işlemi uygulanmış -2+0,212 mm boyutuyla 0° bıçak açısında gerçekleştirilen kuru manyetik ayırma deneyinde %31,9 Al_2O_3 ve %0,4 Fe_2O_3 içerikli nonmanyetik ürün elde edilebileceği tespit edilmiştir. Mekanik dağıtma sonrası tane yüzeylerine sıvıyan ince boyutlu minerallerin yıkanarak temizlenmesinin ve farklı manyetik özellikteki minerallerin tane serbestleşmesinin kuru manyetik ayırma verimini arttırdığı, oldukça düşük Fe_2O_3 (%0,4) ve yüksek Al_2O_3 (%31,9) içerikli nonmanyetik ürün elde edilebileceği belirlenmiştir (Ruan ve diğ., 2019).

Mekanik dağıtma ile halloysit cevherinin dağıtılması sonrası ince boyutlu kil minerallerinin zenginleştirilmesi amacıyla hidrosiklon deneyleri gerçekleştirilmiştir. -0,212 mm boyutlu malzeme %20 PKO'da 0,33 kg/dk besleme hızıyla hidrosiklona beslenmiştir. Beslenen malzemenin kimyasal anlamda %31,3 Al_2O_3 , %50,9 SiO_2 ve %3,2 Fe_2O_3 içerdiği ve D_{90} , D_{50} , D_{10} boyutlarının da sırasıyla 50,4; 8,4; 2,0 μm olduğu belirlenmiştir. Hidrosiklon deneylerinde 1. kademede 0,5 bar basınçta üst çıkış çapı 14,3 mm, alt çıkış çapı 4,5 mm olacak şekilde kaba ayırma yapılmış ve bu ayırım sonucunda %33,7 Al_2O_3 , %47,1 SiO_2 ve %3,1 Fe_2O_3 içerikli ve tane boyutları D_{90} : 18,7 μm , D_{50} : 5,5 μm ve D_{10} : 1,7 μm olan üst akım elde edilmiştir. 2., 3. ve 4. hidrosiklon kademelerinde ise besleme hızı sabit (0,33 kg/dk) tutulmuş ve basınç 0,9 bar'a yükseltilerek üst akımdan daha ince boyutlu malzeme alımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 2., 3. ve 4. kademelerden elde edilen üst akımların Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 içerikleri sırasıyla %34,2; 46,8; 3,2 ve %34,5; 46,6; 3,1 ve %34,7; 46,1; 3,2 olarak elde edilirken, yapılan boyut ölçümlerinden D_{90} , D_{50} , D_{10} boyutları sırasıyla 14,6; 4,5; 1,5 μm ve 9,5; 3,8; 1,4 μm ve 9,4; 4,2; 1,5 μm olarak saptanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda hidrosiklon kademelerinden alınan üst akımların kil içeriğinin arttığı ve serbest kuvars içeriğinin azaldığı Al_2O_3 ve SiO_2 içeriklerinden anlaşılmaktadır. Diğer yandan hidrosiklon kademelerinden alınan üst akımların Fe_2O_3 içeriklerinin değişmediği görülmüştür. Bu durum demir minerallerin çok ince boyutta olması veya halloysit/kaolinit minerallerinin oktahedral tabakadaki Al-Fe yer değiştirmesi sebebiyle gerçekleşebilmektedir (Çinku, 2008).

Yaş manyetik ayırma deneyleri kapsamında mekanik dağıtma, kuru eleme ve hidrosiklon deneysel çalışmalarından elde edilen ürünlerin Fe_2O_3 içeriğini azaltmaya yönelik manyetik alan şiddeti ve kademeli ayırmanın etkileri incelenmiştir. Optimum şartlarda mekanik dağıtma sonrası elde edilen -0,212 mm boyut grubuna %20 PKO ve besleme hızı 1 lt/dk olacak şekilde ayrı ayrı 5750, 7000, 10540 Gauss alan şiddetlerinde uygulanan yaş manyetik ayırma deneylerinden sırasıyla beslenene göre %95,9; %94,7; 94,3 oranlarında nonmanyetik ürünler alınırken kimyasal analizlerinde (%31,7 Al_2O_3 ve %2,3 Fe_2O_3) bir değişim gözlemlenmemiştir. Alınan manyetik ürünler incelendiğinde ise 5750, 7000 ve 10540 Gauss alan şiddetlerinde Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içerikleri sırasıyla %22,0 ve 22,8; %23,9 ve 18,6; %25,2 ve 16,2 olarak bulunmuştur. Buradan manyetik alan şiddeti değişiminin özellikle maksimum 10540 Gauss'a kadar nonmanyetik ürün kimyasal içeriğinde bir etkisi olmadığı görülmüştür. Manyetik alan şiddeti arttıkça alınan manyetik ürün miktarlarının arttığı ve manyetik ürün içerisine Al_2O_3 karıştığı gözlemlenmiştir. Bu durum manyetik alan şiddeti arttıkça kil minerallerinin, manyetik

minerallerin oluşturduğu matriks içerisinde hapsoldüğünü göstermektedir. Bu nedenle manyetik alan şiddetinin azalmasıyla manyetik ürünlerdeki Fe_2O_3 içeriği artmıştır. Diğer yandan götit mineralinin antiferromanyetik özellik sergilemesi çalışmada uygulanan manyetik alan şiddetlerinde yaş manyetik ayırmada nonmanyetik malzeme içerisindeki Fe_2O_3 içeriğinin belirli değerin altına inilememesinin bir diğer nedeni olarak düşünülmektedir (Maher, 1998).

Kuru eleme sonucu $-2+0,212$ mm boyut grubundaki malzemelerin kuru manyetik ayırmayla zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Buradan kuru manyetik ayırmada ince boyutlu malzemeler salkımlaşma nedeniyle ayırma verimini olumsuz etkilemektedirler (Hacıfazlıoğlu, 2011). Bu nedenle kuru manyetik ayırmada değerlendirilemeyen $-0,212$ mm boyut grubunun (%30,3 Al_2O_3 ve %3,3 Fe_2O_3) değerlendirilmesi amacıyla %20 PKO, 1 lt/dk besleme hızı ve 10540 Gauss şartlarında yaş manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak %89,6 miktarında %30,9 Al_2O_3 ve %2,0 Fe_2O_3 içeriğine sahip nonmanyetik ürün ve %10,4 miktarında %25,0 Al_2O_3 ve %14,8 Fe_2O_3 içeriğine sahip manyetik ürün elde edileceği görülmüştür.

Hidrosiklon deneylerinden alınan nihai üst akımın demirli mineral içeriğini azaltmak ve kil mineral içeriğini arttırmak amacıyla kademeli yaş manyetik ayırma uygulanmıştır. 5750, 7000, 10540 ve 10540 Gauss şiddetlerinde gerçekleştirilen 4 kademeli yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda; hidrosiklon nihai üst akımın %3,2 olan Fe_2O_3 içeriğinin sırasıyla %2,8; 2,7; 2,6 ve 2,4 değerlerine düşürüleceği, %34,7 olan Al_2O_3 içeriğinin ise sırasıyla %34,7; 34,8; 34,9 ve 35,0 olarak elde edilebileceği tespit edilmiştir. Hidrosiklon nihai üst akımına ve sonrasında nonmanyetik ürünlere artan alan şiddetlerinde uygulanan yaş manyetik ayırma sonucu Fe_2O_3 içeriğinin %0,8 oranında azaltılabileceği, Al_2O_3 içeriğinin ise %0,3 oranında artırılabilceği görülmüştür.

Liç deneylerinde halloysit cevherinin ince boyutta Fe_2O_3 içeriğinin azaltılması amaçlanmıştır. İnorganik (HCl , H_2SO_4) ve organik (oksalik asit, sitrik asit) asitler kil cevherlerinden demir uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Shin ve diğ., 1990; Sakiewicz ve Lutynski, 2016). Ancak, liç sonrası SO_4^{2-} ve Cl^- ürünleri açığa çıkarması ve oluşan çevre kirliliği nedeniyle, inorganik asitlerden mümkün olduğunca kaçınılmalıdır (Xiao ve diğ., 2020). Diğer yandan organik asitlerin farklı türde demir minerallerini daha yüksek verimle çözmesi kil minerallerinden demir uzaklaştırılmasında organik asitlerin tercih edilmesini sağlamaktadır (Marabini ve diğ., 1993; Mandal ve Banerjee, 2004; Arslan, 2021). Bu çalışmada inorganik asitlere göre çevresel etkileri ve liç veriminin yüksek olmasından dolayı çözücü olarak organik oksalik asit dihidrat tercih

edilmiştir. 200 dev/dk karıştırma hızı üzerinde Fe_2O_3 uzaklaştırma veriminin sabit değere geldiği bilinmektedir (Lashen ve diğ., 2016). Bu nedenle liç deneylerinde karıştırma hızı sabit 500 dev/dk olacak şekilde çalışılmıştır. Mekanik dağıtma çalışmalarından elde edilen D_{90} , D_{50} ve D_{10} boyutları sırasıyla 50,4; 8,4 ve 2,0 μm olarak ölçülen -0,212 mm boyutlu malzeme beslenen olarak seçilmiştir. Değişkenler olarak çözücü derişimi (0,1-1 M), katı oranı (%10-30), liç süresi (30-180 dk) ve sıcaklık (30-90°C) parametrelerinin halloysit cevherinin liçine etkileri, liç sonrası filtre üzerinde kalan katılardaki Fe_2O_3 , Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi, Al_2O_3 değişimleri incelenmek suretiyle optimum liç parametreleri belirlenmiştir.

Oksalik asit dihidrat konsantrasyonu 0,1 M'dan 1 M'a doğru artttıkça demir uzaklaştırma veriminin %24,4'ten %72,2'ye doğru arttığı görülmüştür. Literatürde kaolen liçinde 1 M asit konsantrasyonu üzerinde çökelti oluştuğu bilinmektedir (Baba ve diğ., 2015). Asit konsantrasyonu artttıkça Fe_2O_3 uzaklaştırma veriminin azalmasının bununla ilgili olduğu düşünülmektedir. Oksalik asit konsantrasyonu için optimum değer olarak Fe_2O_3 uzaklaştırma veriminin %69,8 olduğu 0,75 M en uygun asit konsantrasyonu olarak seçilmiştir.

Liç işleminde belirli bir katı konsantrasyonuna kadar tane-tane etkileşimi artmakta sonrasında ortam viskozitesinin artması nedeniyle pülp içerisindeki taneler liç çözeltisiyle yeterince temas edememektedir (Mandal ve Banerjee, 2004). Bu nedenle Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi azalmaya başlamaktadır. Bu çalışmada verimin azalmaya başladığı %20 katı oranı optimum değer olarak saptanmıştır.

Liç süresi artttıkça çözücü ve taneler arasındaki temas artmakta dolayısıyla çözünme verimi artmaktadır. Ancak belirli bir süreden sonra asit konsantrasyonuna da bağlı olarak çözücünün çözebileceği maksimum seviyeye ulaşmakta ve Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi azalarak sabit değere yaklaşmaktadır (Sultana ve Kurny, 2012). Bu çalışmada optimum 120 dk liç süresinde %69,8 Fe_2O_3 uzaklaştırma verimine ulaşılmıştır.

Liç sıcaklığının artmasıyla demir uzaklaştırma veriminin 60°C'ye kadar hızlı bir şekilde arttığı bundan sonra yavaşladığı görülmüştür. Buradan, demirin oksalik asitle verimli bir şekilde çözünmesi için termal olarak aktive edilmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kil oksidasyon hızının gecikmesi nedeniyle demir çözünme veriminin arttığı düşünülmektedir. Bu nedenle, sıcaklık artışıyla demir içerikli safsızlıkların uzaklaştırılması kolaylaşacaktır ancak

seramikte kullanılacak kil minerallerinin yapısındaki alüminyumun da olabildiğince az miktarda çözünmesi istenmektedir (Hernandez ve diğ., 2013; Saklar ve Yörükoğlu, 2015).

Optimum liç parametrelerinin mekanik dağıtma, yaşı manyetik ayırma, hidrosiklon, liç ve bu yöntemlerin kombinasyonlarından elde edilen konsantrelere uygulanmasıyla Fe_2O_3 içeriği %0,68'e düşürülmüştür. Aynı zamanda liç deneyleri sonucunda demirin yanında cevherden bir miktar alüminyum da çözünmüştür.

Cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleriyle isteğe göre yüksek Al_2O_3 (%35,0) içerikli veya düşük Fe_2O_3 (%0,68) içerikli konsantre üretilbileceği görülmüştür.

Kızıldam halloysit cevheri oluşum şartları nedeniyle asidik özellik sergilemektedir (Uygun, 1999; Laçın ve Yenyol, 2006). Halloysit cevherinin sulu ortamda doğal pH (3,9)'da hazırlanarak ölçülen kırılma - eğilme dayanımları sırasıyla 91,7 N – 6,0 N/mm² iken, bazik ortamda 0,15 M ve 0,25 M KOH ile muamele edildiğinde ise 71,2 N – 5,3 N/mm² ve 69,6 N – 4,9 N/mm²'ye düşmüştür. Buradan halloysit cevherinin baz muamelesiyle eğilme ve kırılma dayanımlarının düştüğü görülmektedir. Halloysit minerali asidik pH değerlerinde aglomere halde, bazik ortamda ise negatif yük fazlalığından dolayı disperse olma eğilimindedir (Joo ve diğ., 2013; Lun ve diğ., 2014). Halloysit tanelerinin asidik ortamda daha iyi paketlenmesi eğilme ve kırılma dayanımlarının yüksek çıkmasını sağlamıştır. Diğer yandan halloysit cevherinin (91,7 N) kırılma dayanımının Ukrayna kili (90,6 N) ve Ukrayna kaoleninden (29,7 N) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Eğilme dayanımlarına bakıldığında ise halloysit cevherinin (6,0 N/mm²) Ukrayna kili (3,1 N/mm²) ve Ukrayna kaolenine (1,7 N/mm²) göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Halloysit tüplerinin uygulanan kuvvet altında esneyebilme özelliği nedeniyle eğilme dayanımı illitik Ukrayna kili ve kaolinitik Ukrayna kaolenine göre yüksek çıkmıştır (Lu ve diğ., 2011).

Duvar karosu ve granit karo sinterleme çalışmaları sonucunda mekanik dağıtma yöntemiyle hazırlanmış ve sonrasında manyetik ayırma, hidrosiklon, liç ve bunların kombinasyonlarıyla zenginleştirilerek hazırlanmış numunelerin *L* değerlerinin tüvenan halloysit cevherinin öğütülerek hazırlanmasıyla elde edilen numunelere göre yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Tüvenan numunesinin öğütme yöntemiyle hazırlanması neticesinde iri boyuttaki Fe_2O_3 içerikli minerallerin de öğünerek bünye içerisine dahil olmasıyla *L* değeri her iki sinterleme koşulunda da mekanik dağıtmayla hazırlanmış ve zenginleştirilmiş numunelere göre düşük çıkmıştır.

Diğer yandan mekanik karıştırma ve hidrosiklon sonrası yaş manyetik ayırmayla elde edilen nonmanyetik ürünlerin manyetik ayırma uygulanmamış ürünlere kıyasla L değerleri yüksek ve a değerleri de düşük çıkmıştır. Buradan da özellikle cevher içerisinde uzaklaştırılan götit mineralinin bu renk değişimine neden olduğu görülmüştür (Ferrari ve Gualtieri, 2006). Cevher zenginleştirmeye b değerinde meydana gelen değişimin cevher içerisindeki diğer renk verici titanyum ve kimyasal analizde tespit edilemeyen diğer safsızlıklar kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Seramik bünyedeki serbest kuvars feldspatik malzemelerle birlikte ötektik oluşturarak camsı faz oluşumu için gerekli sinterleme sıcaklığının azalmasını sağlamaktadır (Pekdemir, 2008). Mekanik karıştırma sonrası manyetik ayırma ve hidrosiklon uygulamaları sonucunda hammadde içerisindeki kuvars uzaklaştırılmış ve tane boyut dağılımı küçüldüğünden dolayı su emme değerleri azalırken küçülme değerleri artmıştır (Sinuhaji, 2020). Liç numunesiyle duvar karosu ve granit karo şartlarında yapılan sinterleme çalışmasında diğer cevher hazırlama işlemlerinden elde edilen numunelere göre su emme değerleri yüksek, küçülme değerleri ise düşük çıkmıştır. Bunun nedeni liç işlemi neticesinde numune içerisindeki halloysit, kaolinit ve kuvars mineral oranlarının artması ve ortamdaki götit gibi ergitici oranlarının azalmasıdır. Diğer yandan özellikle liç işlemiyle duvar karosu ve granit karo koşullarında sinterlenen ürünlerin L değerlerinin önemli derecede artıp, a ve b değerlerinin azalması ürünlerin renginin görsel anlamda beyazladığının göstergesidir.

Cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmalarından elde edilen bünyelerin (DK2, DK3, DK4, DK5, DK6) su emme değerlerinin TS EN 14411 standardı BIII (EK 1) grubu kriterlerini sağladığı görülmektedir (Smith, 2012). Ayrıca tüvenan halloysit numunesinin öğütlemeyle hazırlanan bünyeye göre, cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmalarından elde edilen numunelerle hazırlanan bünyelerin L değerlerinin daha yüksek çıkması seramik karo yüzeyine yapılacak desen uygulamalarında renklerin daha net alınmasını sağlayacaktır. Diğer yandan liç konsantresinin beyaz granit karo bünye reçete geliştirme çalışmalarında Ukrayna kili ve Ukrayna kaoleni yerine kullanımı araştırılmış ve su emme değerlerinin (%0) TS EN 14411 Grup BIa kuru preslenmiş karo kriterini (%0,5<) sağladığı hatta piyasa kriterine (%0,1<) de uygun olduğu saptanmıştır. Ayrıca renk değerlerinde önemli bir farklılık olmadığı ve liç konsantresinin Ukrayna kil/kaoleni yerine kullanılabileceği görülmüştür.

Son olarak, cevher zenginleştirme çalışmalarından elde edilen götit mineralince zengin manyetik artık, granit karo bünye renklendirme amacıyla sinterlenerek ticari pigmentle

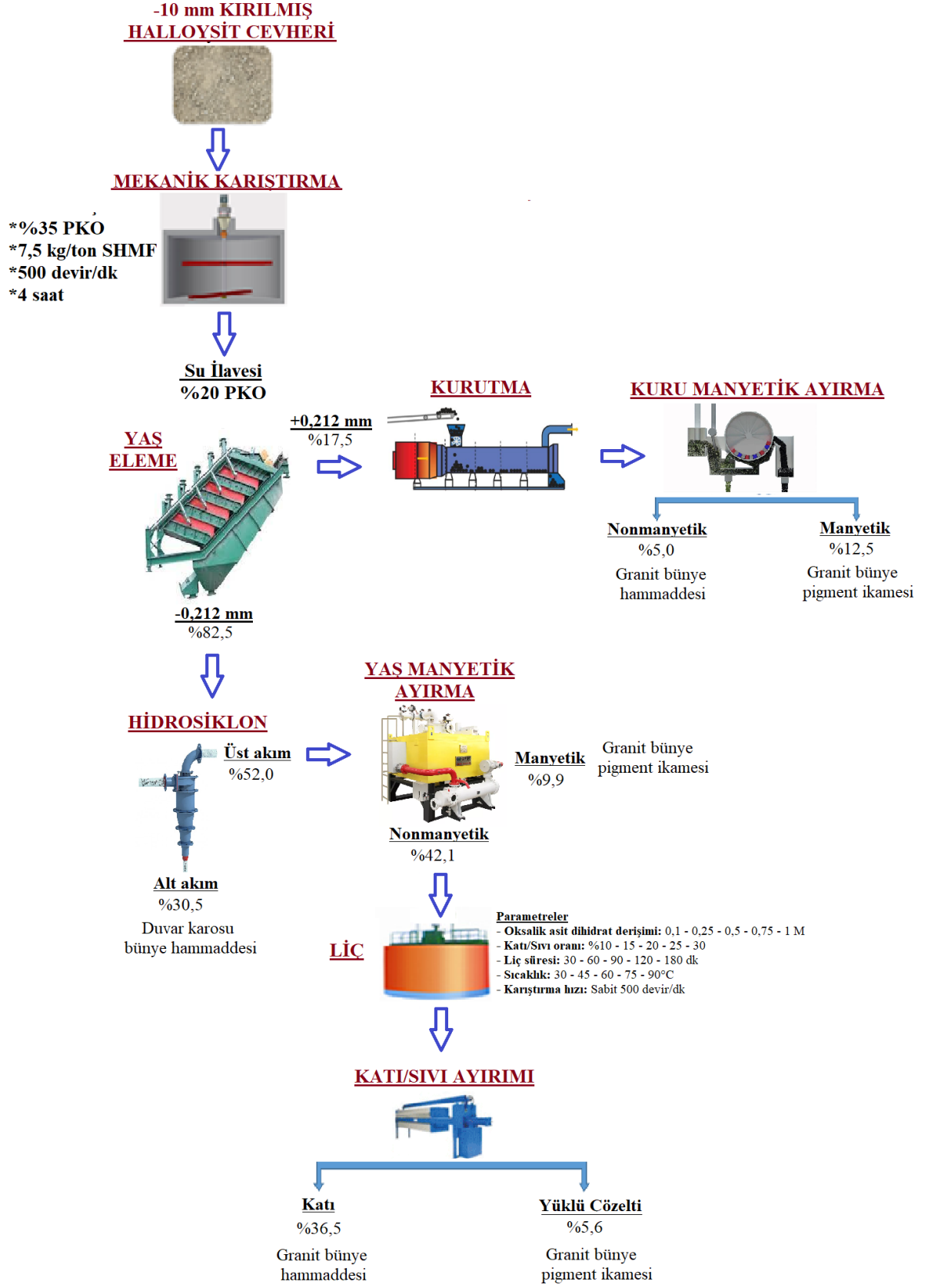
kıyaslanmıştır. L , a , b renk değerleri GRSTD bünye için sırasıyla 84,2; 7,8; -0,3 iken ayrı ayrı maksimum %2 ticari pigment ve manyetik artık kullanımında 71,9; 9,8; 3,2 ve 62,4; 5,5; 4,7 değerleri elde edilmiştir. Görüldüğü üzere manyetik artık özellikle L değerini ticari pigmente göre oldukça azaltmaktadır. a ve b değerlerindeki değişim ise manyetik artığın yapısından gelen, analizlerde tespit edilemeyen diğer oksitlerin etkisinden kaynaklanmaktadır. Granit karolar sinterleme sonrası fırından çıktıktan sonra mat olarak üretilebildiği gibi yüzeyleri taşlanarak parlak olarak ta üretilmektedirler. Bu aşamada bünye içerisindeki kapalı porlar açılıp yüzey lekelenme direncini düşürmektedirler (Alves ve diğ., 2012). Bünye içerisindeki kapalı por hacmi (hacimsel yoğunluk) sinterleme sonrası civa yoğunluğu testleriyle ölçülmekte ve lekelenme direncinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Tok ve diğ., 2020). Manyetik artık kullanımında elde edilen renkli granit karo bünyelerin civa yoğunluk değerlerinin, pigment kullanılan bünyelerinkine hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bünyelerin su emme değerlerinin (%) TS EN 14411 Grup BIa kuru preslenmiş karo standardı (%0,5<) ve piyasa kriterini (%0,1<) karşıladığı görülmektedir (EK 2).

Şekil 5.1’de tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar doğrultusunda, halloysit cevherinin seramik karo üretiminde bünye kompozisyonlarında farklı amaçlarla kullanılacak ürünlerin üretilebileceği cevher hazırlama ve zenginleştirme akım şeması bulunmaktadır. Halloysit cevherine uygulanan hazırlama ve zenginleştirme çalışmaları sonucu hidrosiklon alt akımından elde edilen %30,5 oranındaki malzemenin duvar karosu bünyesinde, kuru manyetik ayırmadan elde edilen nonmanyetik ürün+liç işlemi sonucu elde edilen katı ürünler toplamı %41,5 oranındaki malzemenin granit bünyesinde beyaz pişmeye sahip ithal kil/kaolinlerin yerine ve manyetik ayırma+liç işlemlerinden elde edilen demir içeriği yüksek %28,0 oranındaki malzemelerin granit bünye renklendirme işlemlerinde kullanılabileceği laboratuvar çalışmalarında tespit edilmiştir. Şekil 5.1’deki akım şeması ve EK 3, EK 4, EK 5’teki maliyetler dikkate alındığında cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleriyle halloysit cevherinin 3621,1 TL/ton maliyetle, seramik karo bünyelerinde kullanılabilecek 16647,1 TL/ton değerinde ürünlere dönüştürülebileceği hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, halloysit cevherinin ve yapısında bulunan minerallerin fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal özelliklerinin anlaşılması bu minerallerin ince boyutta ($-38\ \mu\text{m}$) ayrılma mekanizmasının anlaşılmasını sağlamıştır. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda uygulanan cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleriyle düşük kaliteli

halloysit cevheri ve içerisindeki mineraller ayrıştırılarak elde edilen ürünlerin seramik karo endüstrisinde sıfır atık kapsamında ekonomik ve çevreci ürünler olarak kullanılabilecekleri ortaya konmuştur. Diğer yandan seramik endüstrisi için Dünya üzerindeki önemli kil rezervleri Ukrayna'da bulunmaktadır. Fakat günümüzdeki savaş durumu nedeniyle hammadde tedarikinde sıkıntılar yaratmaktadır. Bu nedenle düşük tenörlü kil yataklarının değerlendirilmesi açısından bu çalışmadan elde edilen veriler bu kaynakların da daha verimli olarak kullanılmasına olanak tanıyacaktır.





Şekil 5.1: Halloysit cevherinden seramik sektörüne uygun ürün elde etmek için tez kapsamında geliştirilen cevher hazırlama ve zenginleştirme akım şeması. |

KAYNAKLAR

- Abbasi, S., 2018, *Purification, size separation and ionic functionalization of halloysite nanotubes*, Master's Thesis, Graduate School of Engineering and Natural Sciences.
- Abdel-Khalek, N.A., Selim K.A., Yassin, K.E., Hamdy A., Heikal, M.A., 2017, Upgrading of low grade Egyptian kaolin ore using magnetic separation, *Journal of basic and environmental sciences*, 4 (2017), 247-252.
- Abdullayev, E., Joshi, A., Wei, W., Zhao, Y., Lvov, Y., 2012, Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide, *ACS nano* 6, 7216–7226.
- Abdullayev, E., Price, R., Shchukin, D., Lvov, Y., 2009, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole, *ACS applied materials & interfaces*, 1 (7), 1437-1443.
- Alves, H.J., Melchiades, F.G., Boschi, A.O., 2012, Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles, *Journal of the european ceramic society*, 32 (2012) 2095–2102.
- Ambikadevi, V.R., Lalithambika M., 2000, Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, *Applied clay science*, 16 (3-4), 133-145.
- Arslan, V., 2021, A study on the dissolution kinetics of iron oxide leaching from clays by oxalic acid, *Physicochemical problems of mineral processing*, 57 (3), 97-111
- Asmatulu, R., 2002, Removal of the discoloring contaminants of an East Georgia kaolin clay and its dewatering, *Turkish journal of engineering and environmental sciences*, 26 (5), 447-453.
- Baba, A.A., Mosobalaje, M.A., Ibrahim, A.S., Girigisu, S., Eletta, O.A.A, Aluko, F.I., Adekola, F.A., 2015, Bleaching of a Nigerian kaolin by oxalic acid leaching, *Journal of chemical technology and metallurgy*, 50 (5), 623-630.
- Bailey, S.W., 1990, Halloysite—a critical assessment, *Proceedings of the 9th international clay conference*, 1989 Strasbourg, France, Sciences Geologiques, 89–98.
- Başara, B., Saklar, S., 2015, Halloysite intercalation of Northwest Anatolia, *Bulletin of the mineral research and exploration*, 2015 (150), 121-130.
- Bates, T.F., Hildebrand, F.A., Swineford, A., 1950. Morphology and structure of endellite and halloysite, *American mineralogist*, 35 (7-8), 463–484.
- Baumgartner, E.C., Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Maroto, A.J.G., 1983, Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions, *Inorganic chemistry*, 22 (16), 2224-2226.
- Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., Rizzolio, F., 2020, The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine, *Molecules*, 25 (1), 112.

- Belkassa, K., Bessaha, F., Marouf, K., Batonneau, I., Comparot, J., Khelifa, A., 2013, Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 421, 26-33.
- Bernhardt, C., Reinsch, E., Husemann, K., 1999, The influence of suspension properties on ultra-fine grinding in stirred ball mills, *Powder technology*, 105 (1-3), 357 – 361.
- Berthier, P., 1826, Analyse de l'halloysite, *Annales de chimie et de physique*, 32, 332-335.
- Bidwell, J.I., 1970, *Separation of minerals*, United States Patent, Patent No: 3,539,003.
- Birrell, K.S., Fieldes, M., Williamson, K.I., 1955, Unusual forms of halloysite, *American mineralogist*, 40 (1-2), 122–124.
- Blesa, M.A., Maroto, A.J.G., 1986, Dissolution of metal oxides, *Journal de chimie physique*, 83, 757-764.
- Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C., Maroto, A.J.G., 1987, Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid - ferrous ion solutions, *Inorganic chemistry*, 26 (22), 3713-3717.
- Blesa, M. A., 2018, *Chemical dissolution of metal oxides*, CRC press.
- Brindley G.W., 1961, *Kaolin, serpentine and kindred minerals*. in: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals (G. Brown, editor), Mineralogical Society, London, 51-131.
- Bobos, I., Duplay, J., Rocha, J., Gomes, C., 2001, Kaolinite to halloysite-7A transformation in the kaolin deposit of Sao Vicente de Pereira, Portugal. *Clay and clay minerals*, 49, 596–607.
- Boden, T., Vanden Berg, M., Krahulec, K., Tabet, D., 2012, *Utah's extractive resource industries 2012*: Utah Geological Survey, Natural Resources Map and Bookstore, Salt Lake City, ISBN: 978--1-55791-884-0.
- Bordeepong, S., Bhongsuwan, D., Pungrassami, T., Bhongsuwan, T., 2011, Characterization of halloysite from Thung Yai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand, *Songklanakarin Journal of Science & Technology*, 33 (5), 599-607.
- Bordeepong, S., Bhongsuwan, D., Pungrassami, T., Bhongsuwan, T., 2012, Mineralogy, chemical composition and ceramic properties of clay deposits in southern Thailand, *Kasetsart journal - natural science*, 46 (3), 485-500.
- Borghi, E.B., Regazzoni, A.E., Maroto, A.J.G., Blesa, M.A., 1989, Reductive dissolution of magnetite by solutions containing EDTA and Fe(II), *Journal of colloid and interface science*, 130 (2), 299-310.
- Carr, R. M., Chaikum, N., Patterson, N., 1978, Intercalation of salts in halloysite, *Clays and clay minerals*, 26 (2), 144-152.

- Cavallaro, G., Lazzara, G., Milioto, S., Parisi, F., Sanzillo, V., 2013, Modified halloysite nanotubes: nanoarchitectures for enhancing the capture of oils from vapor and liquid phases, *ACS applied materials and interfaces*, 6, 606–612.
- Cavallaro, G., Lazzara, G., Milioto, S., Parisi, F., Sparacino, V., 2015, Thermal and dynamic mechanical properties of beeswax-halloysite nanocomposites for consolidating waterlogged archaeological woods, *Polymer degradation and stability*, 120, 220–225.
- Churchman, G.J., Carr, R.M., 1975, The definition and nomenclature of halloysites, *Clays and clay minerals*, 23 (5), 382–388.
- Churchman, G.J., Theng, B.K.G., 1984, Interactions of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation, *Clay minerals*, 19 (2), 161–175.
- Churchman, G.J., Whitton, J.S., Claridge, G.G.C., Theng, B.K.G., 1984, Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite, *Clays and clay minerals*, 32 (4), 241–248.
- Churchman, G., 1999, *Properties and Processes*, Handbook of Soil Sciences. 2nd edition, In: Sumner, M.E. (Ed.), 2nd Chapter, CRC Press, Boca Raton, Florida, F3–F76.
- Clarke, G., 2008, Tubular clays, *Industrial minerals*, March, 58–59.
- Cornell, R.M., Schindler, P.W., 1987, Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution, *Clays and clay minerals*, 35 (5), 347–352.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 1996, *The iron oxides*, VCH Publishers, New York (USA), 175.
- Çinku, K., Aktivasyon yöntemleri ile bentonitten su bazlı kıvamlaştırıcı üretiminin araştırılması, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.
- De Silva, R.T., Pasbakhsh, P., Goh, K.L., Chai, S.-P., Ismail, H., 2013, Physico-chemical characterization of chitosan/halloysite composite membranes, *Polymer testing*, 32 (2), 265–271.
- Delvaux, B., Tessier, D., Herbillon, A., Burtin, G., Jaunet, A.M., Vielvoye, L., 1992, Morphology, texture, and microstructure of halloysitic soil clays as related to weathering and exchangeable cation, *Clays and clay minerals*, 40 (4), 446–456.
- Demir, T.U., Altaş A., 2017, *Tabanköy halloysitinin özelliklerinin belirlenmesi*, 17. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 4-7 Ekim 2017 Muğla, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, e-ISBN: 978-605-4397-62-4.
- Dixon, J.B., McKee, T.R., 1974, Internal and external morphology of tubular and spheroidal halloysite particles, *Clays and clay minerals*, 22, 127–137.
- Dodd, C.G., Conley, F.R., Barnes, P.M., 1954, Clay minerals in petroleum reservoir sands and water sensitivity effects, *Clays and clay minerals*, 3(1), 221–238

- Du, M.L., Guo, B.C., Liu, M.X., Jia, D.M., 2007, Thermal decomposition and oxidation ageing behaviour of polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites, *Polymers and polymer composites*, 15 (4), 321-328.
- Du, M.L., Guo, B.C., Jia, D.M., 2010. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer international*, 59 (5), 574-582.
- Ece, O.I., Schroeder, P.A., 2007, Clay mineralogy and chemistry of halloysite and alunite deposits in the Turplu area, Balıkesir, Turkey, *Clays and clay minerals*, 55 (1), 18–35.
- Ece, O.I., Schroeder, P.A., Smilley, M.J., Wampler, J.M., 2008, Acid-sulphate hydrothermal alteration of andesitic tuffs and genesis of halloysite and alunite deposits in the Biga Peninsula, Turkey, *Clay minerals*, 43 (2), 281-315.
- Ferrari, S., Gualtieri, A.F., 2006, The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, *Applied clay science*, 32 (2006), 73-8.
- Franco, F., Ruiz Cruz, M.D., 2004, Factors influencing the intercalation degree ('reactivity') of kaolin minerals with potassium acetate, formamide, dimethylsulphoxide and hydrazine, *Clay minerals*, 39 (2), 193-205.
- Ford, T., Loomis, A., Fidiham, J., 1940, The colloidal behaviour of clays as related to their crystal structure, *The journal of physical chemistry*, 44, 1–12.
- Földvári, M., 2011, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice (Vol. 213)*. Geological Institute of Hungary, Budapest. 9636712883, 9789636712884.
- Frost, R.L., Kristof, J., 1997, Intercalation of halloysite: a Raman spectroscopic study, *Clays and clay minerals*, 45 (4), 551-563.
- Fujii, K., Nakagaito, A.N., Takagi, H., Yonekura, D., 2014, Sulfuric acid treatment of halloysite nanoclay to improve the mechanical properties of PVA/halloysite transparent composite films, *Composite interfaces*, 21, 319–327.
- Garrett, W.G., Walker, G.F., 1959, The cation-exchange capacity of hydrated halloysite and the formation of halloysite-salt complexes, *Clay minerals bulletin*, 4 (22), 75-80.
- Gehauf, R., 2004, A practical guide on selecting and optimizing rare earth magnetic separators, *SME Annual Meeting*, Denver, CO, USA.
- Girish, S., Nayaka, G.P., Aranha, J., Hatna, S., 2017, Investigation on electrical and dielectric behaviour of halloysite nanotube incorporated polycarbonate nanocomposite films, *Transactions of the Indian institute of metals*, 70 (3).
- Gray, N., Lumsdon, D.G., Hillier, S., 2016, Effect of pH on the cation exchange capacity of some halloysite nanotubes, *Clay minerals*, 51 (3), 373-383.
- Greene, E.W., Duke, J.B., 1962, Selective froth flotation of ultrafine minerals or slimes, *Trans. soc. min. eng., AIME*, 223, 389-395.

- Greenwood, R., Rowson, N., Kingman, S., Brown, G., 2002, A new method for determining the optimum dispersant concentration in aqueous grinding, *Powder technology*, 123 (2-3), 199-207.
- Grim, R.E., 1968, *Clay mineralogy*, McGraw-Hill, New York.
- Guo, B., Lei, Y., Chen, F., Liu, X., Du, M., Jia, D., 2008, Styrene butadiene rubber/halloysite nanotube nanocomposites modified by metacrylic acid, *Applied surface science*, 255(5), 2715-2722.
- Hacıfazlıoğlu H., 2011, Manyetik ayırmadaki son gelişmeler ve alternatif manyetik ayırıcı tiplerinin tanıtılması, *İstanbul yerbilimleri dergisi*, 24 (1), 75-93.
- Hart, R.D., Gilkes, R.J., Siradz, S., Singh, B., 2002. The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia, *Clay and clay minerals*, 50 (2), 198–207.
- Hauser, E.A., 1945. Colloid chemistry of clays. *Chem. Rev.* 37, 287–321.
- Hedicke-Hochstotter, K., Lim, G.T., Altstadt, V., 2009, Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite, *Composites science and technology*, 69 (3-4), 330-334.
- Hernandez, R.A., Garcia, F.L., Hernandez, L.E., Luevanos, A.M., 2013, Iron removal from kaolinite clay by leaching to obtain whiteness index, *3rd Congress on materials science and engineering*, 27 Şubat - 2 Mart 2012, Yucatan, Meksika, 1-5.
- <https://www.imineralsinc.com/assets/doc/presentations/180302-IMA-PPT.pdf> Alındığı Tarih: 17 Şubat 2021.
- http://www.mapeg.gov.tr/Duyurular/duyuru_dukuman/obsf/2018-IV-A%20Grubu%20OBSF.pdf, Alındığı Tarih: 17 Şubat 2021.
- <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/halloysite-market>, Alındığı tarih: 18 Şubat 2021.
- Hillier, S., Ryan, P.C., 2002, Identification of halloysite (7 Å) by ethylene glycol solvation: the ‘MacEwan effect’, *Clay minerals*, 37 (3), 487–496.
- Hui, W., Watanabe, H., Wei, M., Fujimoto, A., Higuchi, T., Uesugi, K., Takeuchi, A., Suzuki, Y., Jinnai, H., Takahara, A., 2013, Robust liquid marbles stabilized with surface-modified halloysite nanotubes, *Langmuir*, 29, 14971–14975.
- Iannicelli, J., 1991, Polymer reinforcement with amino and mercaptosilane grafted kaolin, *Mining, metallurgy & exploration*, 8, 135–138.
- Ibrahim S.S., Mohamed H.A., Boulos T.R., 2002. Dry magnetic separation of nepheline syenite ores, *Physicochemical problems of mineral processing*, 36 (2002), 173-183.
- Iijima, S., 1991, Helical microtubes of graphite carbon, *Nature*, 354 (6348), 56-58.

- Jeong, G.J., 1998, Vermicular kaolinite epitactic on primary phyllosilicates in the weathering profiles of anorthosite, *Clays and clay minerals*, 46 (5), 509-520.
- Jenkins, R., Snyder, R.L., 1998, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Wiley-Interscience, ISBN: 978-1-118-52099-4.
- Joo, Y., Jeon, Y., Lee, S.U., Sim, J.H., Ryu, J., Lee, S., Lee, H., Sohn, D., 2012, Aggregation and stabilization of carboxylic acid functionalized halloysite nanotubes (HNT-COOH), *The Journal of physical chemistry C*, 116 (34), 18230-18235.
- Joo, Y., Sim, J.H., Jeon, Y., Lee, S.U., Sohn, D., 2013, Opening and blocking the inner-pores of halloysite, *Chemical communications*, 49 (40), 4519–4521.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., 2005. Halloysite clay minerals—a review, *Clay minerals*, 40 (4), 383–426.
- Joussein, E., Petit, S., Fialips C., Vieillard P., Righi D., 2006, Differences in the dehydration-rehydration behavior of halloysites: New evidence and interpretations, *Clays and clay minerals*, 54 (4), 473-484.
- Joussein, E., 2016, *Geology and mineralogy of nanosized tubular halloysite*, Nanosized tubular clay minerals halloysite and imogolite, In: Yuan P., Thill A., Bergaya F. (ed.), Chapter 2, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 978-0-08-100293-3, 12-49.
- Joussein, E., Petit, S., Delvaux, B., 2007, Behaviour of halloysite clay under formamide treatment, *Applied clay science*, 35 (1), 17–24.
- Jusnes, K.F., Tangstad, M., Ringdalen, E., 2018, *Phase Transformations from Quartz to Cristobalite*. In: , et al. Extraction 2018. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_56.
- Keeling, J.L., 2015, *The mineralogy, geology and occurrences of halloysite, natural mineral nanotubes: Properties and applications*, In: Pasbakhsh P., Churchman G.J. (ed.), Chapter 5, Apple Academic Press, New York, eBook ISBN: 9780429172359, 95-117.
- Khan, A.M. Kim, S.J., 1991, Mineralogy of halloysite from Suryun, Korea, *Geological bulletin, university of Peshawar*, 24, 63-70.
- Kirkman, J.H., 1981, Morphology and structure of halloysite in New Zealand tephras, *Clays and clay minerals*, 29 (1), 1–9.
- Kogure, T., 2016, *Characterisation of halloysite by electron microscopy*, Nanosized tubular clay minerals halloysite and imogolite, In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., Chapter 5, Elsevier, 50 Hampshire Street, 5th Floor, Cambridge, MA 02139, USA, ISBN: 978-0-08-100293-3, 92-114.
- Kogure, T., Mori, K., Drits, V.A., Takai, Y., 2013, Structure of prismatic halloysite, *American mineralogist*, 98 (5-6): 1008–1016.

- Kuroda, Y., Ito, K., Itabashi, K., Kuroda, K., 2011, One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls, *Langmuir*, 27, 2028–2035.
- Laçin, D., Yeniyol, M., 2006, Andezitik piroklastikler ile ilişkili oluşmuş halloysit yataklarına bir örnek: Soğucak halloysit yatağı (Yenice-Çanakkale), *İstanbul üniversitesi müh. fak. yerbilimleri dergisi*, 19 (1), 27-41.
- Lashen, T.A., Mohamed, S.A., Cheira, M.F., Zaki, D.I., Allam, E.M., 2016, Leaching and recovery of rare earth elements from altered alkaline granite rock from Nusab El-Balgum area, south western desert, Egypt, *International journal of advanced research*, 4 (9), 787-801.
- Lecouvet, B., Horion, J., D’Haese, C., Bailly, C., Nysten, B., 2013, Elastic modulus of halloysite nanotubes, *Nanotechnology*, 24 (2013), 105704.
- Levis, S.R., Deasy, P.B., 2002, Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system, *International journal of pharmaceutics*, 243 (1-2), 125-134.
- Lu, D., Chen, H., Wu, J., Chan, C.M., 2011, Direct measurements of the Young’s modulus of a single halloysite nanotube using a transmission electron microscope with a bending stage, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 11 (9), 7789-7793.
- Lun, H., Ouyang, J., Yang, H., 2014, Enhancing dispersion of halloysite nanotubes via chemical modification, *Physics and chemistry of minerals*, 41 (4), 281-288.
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., Liu, J., 2010, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *Water research*, 44 (5), 1489-1497.
- Lvov, Y.M., DeVilliers, M.M., Fakhrullin, R.F., 2016, The application of halloysite tubule nanoclay in drug delivery, *Expert opinion on drug delivery*, 13 (7), 977-986.
- Lvov, Y.M., Shchukin, D.G., Mohwald, H., Price, R.R., 2008, Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents, *ACS nano*, 2 (5), 814-820.
- Ma, C., Eggleton, R.A., 1999, Cation exchange capacity of kaolinite, *Clays and clay minerals*, 47 (2), 174–180.
- MacEwan, D.M.C., 1947, The nomenclature of the halloysite minerals, *Mineralogical magazine and journal of the mineralogical society*, 28 (196), 36-44.
- Maher, B.A., 1998, Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implications, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 137 (1998), 25-5.
- Mandal, S.K., Banerjee, P.C., 2004, Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physico-chemical parameters, *International journal of mineral processing*, 74, (1-4), 263-270.

- Marabini, A.M., Falbo, A., Passariello, B., Esposito, M.A., Barbaro, M., Chemical leaching of iron industrial minerals, *XVIII International mineral processing congress*, 23-28 Mayıs 1993 Sidney, Avustralya, ISBN: 0949106852, 9780949106858, 23-28.
- Maral, D., 2006, *Biga Yarımadası sülfür mineralizasyonlarına bağlı kıymetli metallerin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Miller, W.D., 1961, Differentiation between endellite halloysite and kaolinite by treatment with potassium acetate and ethylene glycol, *Clays and clay minerals*, 10 , 244-253.
- Murray, H.H., 1982, Dry processing of clay and kaolin, *Inter. Ceram.*, 31 (2), 108-110.
- Murray, H.H., 2006, *Applied clay mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*, Elsevier Science. USA, eBook ISBN: 9780080467870.
- Murray H.H., 2007, *Applied clay mineralogy: Developments in clay science 2*, Elsevier, Amsterdam.
- Norrish, K., 1995. An unusual fibrous halloysite, *Proceedings 10th international clay conference*, Adelaide, 1995 Australia, 275-284.
- Ohara, T., Kumakura, H., Wada, H., 2001, Magnetic separation using superconducting magnets, *Physica C: Superconductivity*, 357, 1272-1280.
- Ouyang, J., Zhou, Z., Zhang, Y., Yang, H., 2014, High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment, *Applied clay science*, 101, 16-22.
- Pan, J.M., Yao, H., Xu, L.C., Ou, H.X., Huo, P.W., Li, X.X., Yan, Y.S., 2011, Selective recognition of 2,4,6-trichlorophenol by molecularly imprinted polymers based on magnetic halloysite nanotubes composites, *Journal of materials chemistry*, 115 (13), 5440-5449.
- Parfitt, R. L., Giltrap, D. J., Whitton, J.S., 1995, Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils, *Communications in soil science and plant analysis*, 26 (9-10), 1343-1355.
- Park, K.C., Choi, S.C., Park, Y. K., 1974, A Study on iron compounds accompanied in Korean kaolin minerals, *Journal of the korean ceramic society*, 11 (2), 22-30.
- Pasbakhsh, P., Churchman, G.J., 2015, Natural mineral nanotubes: properties and applications, *Apple academic press, Canada*, 498.
- Pasbakhsh, P., Churchman, G.J., Keeling, J.L., 2013, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Applied clay science*, 74 (2013), 47-57.
- Pekdemir, A.D., 2008, *Kaolinitik bir kilin sinterleşme özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Türkiye.

- Pruett, R.J., 2000, Georgia kaolin: development of a leading industrial mineral, *Mining engineering*, 52 (10), 0-6.
- Quantin, P., Gautheyrou, J., Lorenzoni, P., 1988, Halloysite formation through in situ weathering of volcanic glass from trachytic pumices, Vico's Volcano, Italy, *Clay minerals*, 23 (4), 423-437.
- Range, K.J., Range A., Weiss A., 1969, Fire-clay kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals, *Proceedings of the international clay conference*, 1969, Tokyo, 3-13.
- Robertson I.D.M., Eggleton R.A., 1991, Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and plagioclase-derived kaolinite to halloysite, *Clays and clay minerals*, 39, 113-126.
- Ross, T.J., Kerr, P.F., 1934, Halloysite and allophone, US Geological Survey, Department of the interior, 185-G, 135–148.
- Ruan, Y., He, D., Chi, R., 2019, Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores, *Minerals*, 9, 253. <https://doi.org/10.3390/min9040253>.
- Sachan, A., Penumadu, D., 2007, Identification of microfabric of kaolinite clay mineral using x-ray diffraction technique, *Geotechnical and geological engineering*, 25, 603–616.
- Saigusa, M., Shoji, S., Kato, T., 1978, Origin and nature of halloysite in ando soils from Towada tephra, Japan, *Geoderma*, 20 (2), 115-129.
- Saikia, B.J., 2014, Spectroscopic estimation of geometrical structure elucidation in natural SiO₂ crystal, *J. Mat. Phys. Chem.*, 2 (2), 28-33.
- Sakiewicz, P., Lutynski, M.A., 2016, Purification of Dunino halloysite by H₂SO₄ leaching and magnetic separation, *E3S Web of Conferences* 8, 25-28 Eylül 2016, Swieradow-Zdroj, Poland, EDP Sciences, eISSN: 2267-1242, 1-6.
- Sakiewicz, P., Lutynski, M., Soltys, J., Pytlinski, A., 2016, Purification of halloysite by magnetic separation, *Physicochemical problems of mineral processing*, 52 (2), 991-1001.
- Saklar, S., Ağrılı, H., Zimitoğlu, O., Başara, B., Kaan, U., 2012a, Kuzeybatı Anadolu halloysit/kaolinitlerinin karakterizasyon çalışmaları, *MTA dergisi*, 145, 48-61.
- Saklar, S., Ergün, Ş.L., Gülsoy, Ö.Y., 2012b, Kuzeybatı Anadolu halloysit ve kaolenli halloysit cevherleri zenginleştirme çalışmaları, *Madencilik*, 51 (1), 23-33.
- Saklar S., Yorukoglu A., 2015, Effects of acid leaching on halloysite, *Physicochemical problems of mineral processing*, 51 (1), 83-94.
- Santos, P.S., Brindley, G.W., Santos, H.D., 1965, Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays Part III. A fibrous kaolin mineral from Piedade, Sao Paulo, Brazil, *American mineralogist*, 50 (5-6), 619-628.

- Santhosh, G., Madhukar, B.S., Nayaka, G.P., Hemaraju, B.C., Siddaramaiah, B., 2018, Influence of gamma radiation on optical properties of halloysite nanotubes incorporated polycarbonate nanocomposites, *Radiation effects and defects in solids*, 173 (5-6), 489-503
- Segal, M.G., Sellers, R.M., 1984, *Advances in inorganic and bioinorganic mechanisms*, Ed: Sykes, A. G., Academic Press: London, 1 (3), 97.
- Shi, J., 1996, *Processing for Removing Impurities from Kaolin*, US Patent 552986.
- Shin, B.S., Kook, N.P., Choi, J.M., Cheung, M. K., Kim, Y.J., 1990, A study on the beneficiation of low grade pottery stone-separation process by H.I.M.S. and refining, *Journal of The Korean institute of mineral and energy resources engineering*, 27 (3), 184-192.
- Shu, Z., Chen, Y., Zhou, J., Li, T.T., Yu, D.X., Wang, Y.X., 2015, Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications, *Applied clay science*, 112, 17–24.
- Singh, B., Gilkes, R., 1992, An electron optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite. *Clays and clay minerals*, 40 (2), 212–229.
- Sinuhaji, P., Nasution, N.H., Amelia, R., 2020, Particle size influence of raw material grains on the characteristics of traditional ceramics, *AIP conference proceedings* 2221, 110017, <https://doi.org/10.1063/5.0003228>.
- Staneva, N.N, Kasabov, I.H., Ionchev, H.A., 1995, Rheological and Casting Properties of a Porcelain Mixture, *Ceramics international*, 21 (2), 119-123.
- Sudo, T., Takahashi, H., 1955, Shapes of halloysite particles in Japanese clays, *Clays and clay minerals*, 4 (1), 67-79.
- Sultana, U.K., Kurny, A.S.W., 2012, Dissolution kinetics of iron oxides in clay in oxalic acid solutions, *International journal of minerals, metallurgy and materials*, 19 (12), 1083-1087.
- Sumner, M.E., 1963, Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays and soils, *Clay minerals bulletin*, 5 (29), 218-226.
- Ibrahim, S.S., Farahat, M.M., Boulos, T.R., 2017, Optimizing the performance of the RER magnetic separator for upgrading silica sands, *Particulate Science and Technology*, 35 (1), 21-28.
- Takahashi, H., 1957, Effect of dry grinding on kaolin minerals, *Clays and clay minerals*, 6 (1), 279-291.
- Takahashi, H., 1959a, Effect of dry grinding on kaolin minerals. III. Halloysite, *Bulletin of the chemical society of japan*, 32 (10), 252-263.

- Takahashi, H., 1959b, Wet grinding on kaolin minerals, *Bulletin of the chemical society of japan*, 32 (4), 381-387.
- Taniguchi, N., 1974, On the basic concept of 'nano-technology', *Proceedings of the international conference on production engineering*, 1974 Tokyo, 18-23.
- Tarı, G., Bobos, I., Gomes, C.S., Ferreira, J.M., 1999, Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7 A transformation, *Journal of colloid interface sci.*, 210, 360–366.
- Theng, B.K.G., Wells, N., 1995, Assessing the capacity of some New Zealand clays for decolourizing vegetable oil and butter. *Applied clay science*, 9 (5), 321-326.
- Tok, G., Kara, A., Kayacı, K., 2020, Seramik porselen karolarda yüzey özellikleri ve temizlenebilirlik performansı arasındaki ilişkinin araştırılması, *Seramik - Journal of the Turkish Ceramics Society*, 1 (1), 27-32.
- Uvarov, V.S., Vovk, N.E., 1971, Flotation of alunite and clay minerals, *Soviet mining science*, 7 (4), 436-437.
- Uygun, A., 1999. KB – Anadolu’da karbonat kayaları içine yerleşmiş bazı halloysit yataklarının jeolojisi ve oluşumu, *MTA dergisi*, 121, 141-151.
- Vergaro, V., Abdullayev, E., Lvov, Y.M., Zeitoun, A., Cingolani, R., Rinaldi, R., Leporatti, S., 2010, Halloysite clay nanotubes: characterization, biocompatibility and use as drug carriers, *Biomacromolecules*, 11, 820–826.
- Vinokurov, V.A., Stavitskaya, A.V., Ivanov, E.V., Gushchin, P.A., Kozlov, D.V., Kurenkova, A.Y., Kolinko, P.A., Kozlova, E.A., Lvov, Y.M., 2017, Halloysite nanoclay based cds formulations with high catalytic activity in hydrogen evolution reaction under visible light irradiation, *ACS sustainable chemistry & engineering*, 5 (12), 11316-11323.
- Wada, K., 1961, Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *American mineralogist*, 46 (1-2), 78-91.
- Wang, B.X., Zhao, X.P., 2002, Electrorheological behavior of kaolinite–polar liquid intercalation composites. *Journal of materials chemistry*, 12 (6), 1865-1869.
- Wei, W., Abdullayev, E., Hollister, A., Mills, D., Lvov, Y., 2012, Clay nanotube/poly(methyl methacrylate) bone cement composite with sustained antibiotic release, *Macromolecular materials and engineering*, 297 (7), 645-653.
- White, R.D., Bavykin, D.V., Walsh, F.C., 2012, The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions, *Nanotechnology* 23, 065701–065710.
- Wilson, I.R., 2004, Kaolin and halloysite deposits of China, *Clay minerals*, 39 (1), 1-15.
- Wilson, I.R., de Souza Santos, H., de Souza Santos, P., 2006, Kaolin and halloysite deposits of Brazil, *Clay minerals*, 41 (3), 697-716.

- Wu, H., Watanabe, H., Ma, W., Fujimoto, A., Higuchi, T., Uesugi, K., Takeuchi, A., Suzuki, Y., Jinnai, H., Takahara, A., 2013, Robust liquid marbles stabilized with surface-modified halloysite nanotubes. *Langmuir*, 29 (48), 14971–14975.
- Xiao, L., Cheng, X., Zhang, T., Guo, M., Zhang, M., 2020, Efficient inorganic/organic acid leaching for the remediation of protogenetic lead-contaminated soil, *Applied sciences*, 12 (8), 3995.
- Xie, Y., Zhang, Y., Ouyang, J., 2014 Mesoporous material Al-MCM-41 from natural halloysite, *Physics and chemistry of minerals*, 41 (7), 497-503.
- Xue, J., Niu, Y., Gong, M., Shi, R., Chen, D., Zhang, L., Lvov, Y., 2015, Electrospun microfiber membranes embedded with drug-loaded clay nanotubes for sustained antimicrobial protection, *ACS nano*, 9 (2), 1600–1612.
- Yang, C., Liu, P., Zhao, Y., 2010, Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage, *Electrochimica acta*, 55 (22), 6857-6864.
- Yapa N., 1993, *Alüinitli kaolenlerin değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yavuz, C.T., Prakash, A.B., Mayo, J.T., Colvin, V.L., 2009, Magnetic separations: From steel plants to biotechnology, *Chemical engineering science*, 64 (10), 2510-2521.
- Ye, Y., Chen, H., Wu, J., Ye, L., 2007, High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes, *Polymer*, 48 (21), 6426–6433.
- Yousefi, P., Hamed, S., Rasooly, E., Koosha, M., 2020, Antibacterial nanobiocomposite based on halloysite nanotubes and extracted xylan from bagasse pith, *International journal of biological macromolecules*, 160, 276-287.
- Young, R.A., 1995, *The Rietveld Method*, Oxford Science Publications, ISBN: 9780198559122.
- Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., 2015, Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects, *Applied clay science*, 112–113 (2015), 75–93.
- Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., Yan, W.C., Fan, M.D., Liu, D., He, H.P., 2012, Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating, *Clays and clay minerals*, 60 (6), 561–573.
- Yükselen-Aksoy, Y., Kaya, A., 2003, Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions, *Water air and soil pollution*, 145, 155–168.
- Yükselen-Aksoy, Y., Kaya, A., 2011, A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder, *Environ Earth Sci*, 62, 697–705.

- Zhang, Y., Fu, L.J., Yang, H.M., 2012, Insights into the physicochemical aspects from natural halloysite to silica nanotubes, *Colloids and surfaces a: Physicochemical and engineering aspects*, 414, 115–119.
- Zhang, Y., Ouyang, J., Yang, H., 2014, Metal oxide nanoparticles deposited onto carbon-coated halloysite nanotubes, *Applied clay science*, 95, 252-259.
- Zong, Q.X., Fu, L.Z., Bo, L., 2018, Variables and applications on dry magnetic separator, *E3S Web of Conferences* 53, eISSN: 2267-1242.



EKLER

EK 1. Kuru preslenmiş seramik karolar için gerekler, Grup BIII, E (Su emme) > %10.

Fiziksel özellikler	Değerler	Deney yöntemi
Su emme, % (m/m)	Ortalama > % 10, bu değer % 20 'yi geçerse üreticiye bildirilir. Her bir karo için en çok % 9	EN ISO 10545-3
Kırılma dayanımı, N ^h		
a) Kalınlığı ≥ 7,5 mm b) Kalınlığı < 7,5 mm	En az 600 En az 200	EN ISO 10545-4
Eğilme dayanımı, N/mm ² Kırılma dayanımı ≥ 3000 N olan karolara uygulanmaz a) Kalınlık ≥ 7,5 mm b) Kalınlık < 7,5 mm	En az 12 En az 15	EN ISO 10545-4
Aşınma dayanımı		
Zemin kaplamasında kullanılacak sırlı karoların yüzey aşınma direnci ^d	Aşınma sınıfı ve devir sayısı kaydedilir	EN ISO 10545-7
Doğrusal ısıl genleşme katsayısı ^e		
Oda sıcaklığından 100°C'a	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-8
Isı şokuna dayanıklılık ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-9
Çatlama dayanıklılığı: Sırlı karolar ^f	Gereklidir	EN ISO 10545-11
Dona dayanıklılık	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-12
Sürtünme katsayısı		
Zeminlerde kullanım için tasarlanan karolar	Gerektiğinde	Deney yöntemi / yöntemleri beyan edilir
Fiziksel özellikler		
Rutubet genleşmesi, mm/m ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-10
Küçük renk farklılıkları ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-16
Çarpma dayanımı ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-5
Kimyasal özellikler		
Lekelenmeye dayanıklılık		
a) Sırlı karolar	En az Sınıf 3	EN ISO 10545-14
Kimyasal maddelere dayanıklılık		
Düşük derişimli asit ve bazlara dayanıklılık	Deney yöntemi mevcuttur.	EN ISO 10545-13
Yüksek derişimli asit ve bazlara dayanıklılık ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-13
Evlerde kullanılan kimyasal maddelere ve yüzme havuzu tuzlarına dayanıklılık: Sırlı karolar	En az GB	EN ISO 10545-13

EK 2. Kuru preslenmiş düşük su emmeli seramik karolar için gerekler, Grup BIa, E (Su emme) $\leq \%0,5$.

Fiziksel özellikler	Değerler	Deney yöntemi
Su emme, % (m/m) ^a	$\leq \% 0,5$ Her bir karo için en çok % 0,6	EN ISO 10545-3
Kırılma dayanımı, N		
a) Kalınlığı $\geq 7,5$ mm b) Kalınlığı $< 7,5$ mm	En az 1300 En az 700	EN ISO 10545-4
Eğilme dayanımı, N/mm ² Kırılma dayanımı ≥ 3000 N olan karolara uygulanmaz	En az 35 Her bir karo için en az 32	EN ISO 10545-4
Aşınma dayanımı		
a) Sırsız karolarda derin aşınma dayanımı, aşınan kısmın hacmi, mm ³ b) Zeminlerde kullanım için tasarlanan sırlı karoların yüzey aşınma dayanımı ^d	En çok 175 Aşınma sınıfı ve devir sayısı rapor edilmelidir	EN ISO 10545-6 EN ISO 10545-7
Doğrusal ısı genleşme katsayısı ^e		
Oda sıcaklığından 100°C'a	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-8
Isı şokuna dayanıklılık ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-9
Çatlama dayanımı: Sırlı karolar ^f	Gereklidir	EN ISO 10545-11
Dona dayanıklılık	Gereklidir	EN ISO 10545-12
Sürtünme katsayısı		
Zeminlerde kullanım için tasarlanan karolar	Gerektiğinde	Deney yöntemi / yöntemleri beyan edilir
Rutubet genleşmesi, mm/m ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-10
Küçük renk farklılıkları ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-16
Çarpma dayanıklılığı ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-5
Kimyasal özellikler		
Lekelenmeye dayanıklılık		
a) Sırlı karolar	En az Sınıf 3	EN ISO 10545-14
b) Sırsız karolar ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-14
Kimyasal maddelere dayanıklılık		
Düşük derişimli asit ve bazlara dayanıklılık a) Sırlı karolar b) Sırsız karolar ^g	Sınıflar üretici tarafından beyan edilir. Sınıflar üretici tarafından beyan edilir.	EN ISO 10545-13
Yüksek derişimli asit ve bazlara dayanıklılık ^e	Deney yöntemi mevcuttur	EN ISO 10545-13
Evlerde kullanılan kimyasal maddelere ve yüzme havuzu tuzlarına dayanıklılık a) Sırlı karolar b) Sırsız karolar ^g	En az GB En az UB	EN ISO 10545-13

EK 3. Maliyet hesaplamasında kullanılan döviz, elektrik ve doğalgaz birim fiyatları.

	Fiyat (TL)	Birim
Sanayi elektrik fiyatı	2,2	TL/kWh
Sanayi doğalgaz fiyatı	6,3	TL/Sm ³
Dolar	14,7	TL
Euro	15,9	TL

EK 4. Maliyet hesaplamasında kullanılan hammadde ve malzeme fiyatları.

	Fiyat	Birim
Tüvenan Cevher	200,0	TL/ton
Su	3,3	TL/ton
SHMP	3,2	Euro/ton
Oksalik asit di hidrat	300	\$/ton
Ukrayna kili	3250	TL/ton
Ukrayna kaoleni	1400	TL/ton
Ticari kahverengi pigment	3500	Euro/ton

EK 5. Maliyet hesaplamasında kullanılan ekipman enerji tüketimleri.

	Enerji Tüketimi	Birim
Su Buharlaştırma Doğalgaz Maliyeti	0,107	Sm ³ /lt
Kırma + Eleme	19,5	kWh/ton
Mekanik Karıştırma	14,6	kWh/ton
Yaş Eleme (-0,212 mm)	0,2	kWh/ton
Döner Kurutma (kuru manyetik ayırmaya girecek ürünleri kurutmak için)	13,0	kWh/ton
Kuru Manyetik Ayırma	0,4	kWh/ton
Hidrosiklon	0,5	kWh/ton
Yaş Manyetik Ayırma	2,1	kWh/ton
Liç Karıştırma	25,5	kWh/ton
Püskürtmeli Kurutma (hidrosiklon sonrası ürünleri kurutmak için)	24,78	kWh/Ton