

Chapter - D

**MATERIAL CHARACTERIZATION
MALZEME KARAKTERİZASYONU**

Advanced Mineral Classification Using Feature Analysis And Spectrum Imaging With EDS

T. Salge

*Bruker Nano GmbH, Schwarzschildstr. 12, 12489 Berlin; Germany,
Tobias.Salge@bruker-nano.de*

R. Neumann², C. Andersson³, M. Patzschke⁴

²*Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro, Brazil*

³*LKAB, 98381 Malmberget, Sweden*

⁴*Centro de Desenvolvimento Mineral – Vale S/A, Santa Luzia-MG, Brazil*

ABSTRACT Developments in energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) on scanning electron microscopes (SEM) offer advanced analysis options for quantitative mineralogy and ore characterization. The Silicon Drift Detector (SDD) technology with high pulse throughput capabilities permits characterizing minerals within seconds. Extended atomic databases included in the EDS software improve the identification and quantification of elements with overlapping peaks. Specifically adapted routines enhance the accurate and precise quantification of light elements. Modern computer processing offers advanced analysis options for data mining. These technological advances are demonstrated in representative samples: (1) Calcite can be discriminated from fluorite. (2) Different monazite and pyrochlore generations in deeply weathered ores, containing minor concentrations of uranium and other trace elements, can be quantified standardlessly. (3) The combination of standardless and standard-based analysis can distinguish magnetite from hematite in iron ore. (4) The elemental carriers and the textures of polymetallic iron ores can be solved by spectrum imaging techniques.

1 INTRODUCTION

Silicon drift detectors (SDD) have become state of the art technology in the field of EDS microanalysis outperforming traditional Si(Li) detectors in almost every aspect. The accuracy and precision which SDDs offer is comparable or better than WDS (Ritchie et al., 2012; Cubukcu et al., 2008). The main advantages of the latest generation SDDs are their high pulse throughput capabilities (up to 600 kcps) and an improved energy resolution of down to 121 eV at Mn K α and in the low energy range 38 eV at C K. Combining modern hardware and improved software with modern data processing allows advanced analysis options for quantitative mineralogy and ore characterization. This

will be demonstrated for four representative samples using automated feature analysis and spectrum imaging techniques.

2 METHOD

A BRUKER QUANTAX EDS system with different SDDs was used on various scanning electron microscopes: ZEISS Supra 55VP, HITACHI SU 6600 and FEI Quanta 400. The analytical conditions given in Table 1 were used on a computer controlled SEM with stage control. Automated feature analysis combines morphological with chemical classification in order to detect and classify minerals. Particles were detected by grey scale thresholds in the back-scattered electron (BSE) micrograph. Spectra were

acquired by point measurements in the center of each particle or by scanning the complete particle area. Minerals were classified based on their composition using a truly standardless quantification routine without internal references.

To separate overlapping peaks, the line deconvolution algorithms incorporated in the analysis software are of crucial importance. By using an extended atomic database with more than 300 additional L, M and N lines in the low energy range of 0-6 keV (Aßmann and Wendt, 2003) the element identification and quantification for monazite and pyrochlore can be improved considerably.

The standardless quantification of light elements which is relevant for minerals such as calcite and fluorite was enhanced by specifically adapted routines. In the low energy range, the consideration of the ionization cross sections, absorption effects and the quantum efficiency of the detector are of special importance. In order to

quantify iron oxides, a hybrid method was used which combines the standardless quantification with standard-based analysis, although the iron to oxygen ratio was already sufficient to discriminate magnetite from hematite.

EDS databases from spectrum images (HyperMap) which provide complete spectra for each pixel of the SEM image permit data mining. For instance, the element identification can be improved by using the Maximum Pixel Spectrum function (Bright and Newbury, 2004). This function synthesizes a spectrum consisting of the highest count level found in each spectrum energy channel. Even elements which occur in only a few or just one pixel of an element map can be easily identified. Spectrum statistics can be improved using chemical phase mapping (Autophase), which detects similarly composed spectra with the help of mathematical methods (principal component or cluster analysis) or user defined areas.

Table 1. Analytical conditions for quantification, feature analysis and spectrum imaging

| No. | Method of analysis | Sample | SDD area (mm ²) | Max. pulse throughput (kcps) | FWHM Mn K α * (eV) | ICR (kcps) | Dead Time (%) | HV (kV) | Time** (s) |
|-----|--------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|------------|---------------|---------|------------|
| 1 | Quant. | Monazite | 10 | 60 | 121 | 6 | 4 | 15 | 120 |
| 2 | Quant. | Hematite, magnetite | Quad (4x10) | 4x275 | 152 | 925 | ~30 | 15 | 0.030 |
| 3 | Feature | Calcite, fluorite | 10 | 60 | 124 | 57-78 | 32-40 | 15 | 0.500 |
| 4 | Feature | Monazite, pyrochlore | 30 | 130 | 136 | 80-125 | 21-31 | 20 | 3 |
| 5 | Feature | Iron ore pellet | Quad (4x10) | 4x130 | 130 | 470 | ~30 | 15 | 0.500 |
| 6 | HyperMap | Iron ore | 30 | 60 | 132 | 18 | ~20 | 20 | 0.005 |
| 7 | HyperMap | Iron ore | 30 | 130 | 142 | 220 | ~47 | 15 | 0.019 |

* Energy resolution for the maximum pulse throughput setting. ** For quantification and automated feature analysis, time per spectrum; for HyperMap, integrated dwell time per pixel.

3 RESULTS

3.1 Discrimination of calcite and fluorite

The composite in Figure 1A consists of 14 individual BSE micrographs (each 1600x1200 pixels, 0.18 μm pixel resolution). Using automated feature analysis, calcite can be discriminated from fluorite with impulse statistics of 19,000-23,000 counts in the

spectrum, due to the superior light element sensitivity (Figs. 1B, C, Tab. 2)

Table 2. Number and area fraction of fluorite, calcite and unclassified particles

| Class | Count | Area fraction (%) |
|---------------------------|-------|-------------------|
| Fluorite CaF ₂ | 130 | 9.2 |
| Calcite CaCO ₃ | 4 | 2.3 |
| Unclassified | 482 | 68.5 |
| All | 616 | 100.0 |

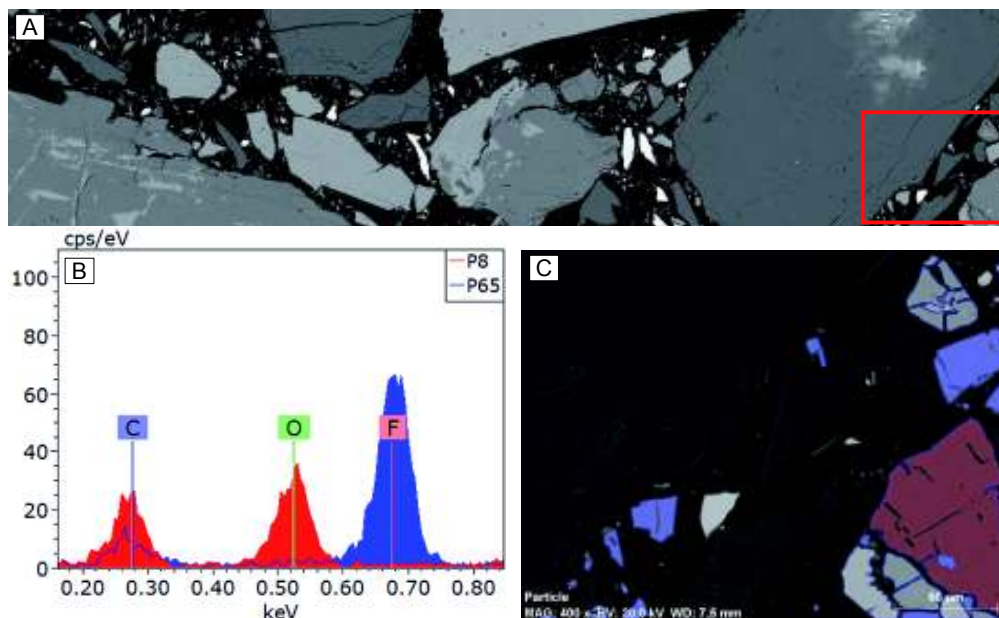


Figure 1. (A) Composite back-scattered electron (BSE) micrograph of the analyzed area (widths 2 mm). (B) Low energy spectrum range of calcite and fluorite. (C) BSE micrograph of one analyzed field overlaid with feature analysis results. The blue color corresponds to fluorite, red to calcite and grey to unclassified particles

3.2 Discrimination of monazite and pyrochlore

A deeply weathered laterite deposit was investigated using automated feature analysis. Using 64 BSE micrographs, each with 1000x750 pixels (0.54 μm pixel resolution), 1477 particles of high BSE contrast were analyzed. The strong peak overlaps in the pyrochlore (Fig. 2) and monazite (Fig. 4A) spectra can be deconvoluted even for minor concentrations (Fig. 3B). The deconvolution allows to distinguish plumbopyrochlore and bariopyrochlore as well as different monazite generations (Tab. 3, Tab. 4, Fig. 4B).

Table 3. Classified minerals in a laterite deposit using automated feature analysis

| Class | Count |
|----------------------|-------|
| Monazite Nd>8 mass% | 123 |
| Monazite La>18 mass% | 551 |
| Monazite | 669 |
| Baryte | 32 |
| Hollandite | 22 |
| Plumbopyrochlore | 15 |
| Bariopyrochlore | 20 |
| Zirconolite | 2 |
| Unclassified | 43 |
| Sum | 1477 |

Performing feature analysis at high resolution and high contrast (Fig. 5) reveals the complex intergrowth of the different monazite varieties among themselves and with the other minerals in the mineral assembly. This has implications for mineral liberation and leaching performance. This rationale could be extended to the pyrochlore varieties as well. The presence of very fine-grained cerianite, Ce⁴⁺ oxide, can also compromise the overall rare earth elements (REE) leaching rate.

Table 4. Monazite compositions (mass%) obtained by true standardless quantification with automated background subtraction. Measurement conditions as in Figure 4A

| | High-La | High-Nd |
|--------------------------------|---------|---------|
| SiO ₂ | 1.19 | 0.73 |
| CaO | 2.57 | 3.18 |
| SrO | 5.13 | 3.40 |
| BaO | 2.04 | 1.85 |
| FeO | n.d. | 2.27 |
| La ₂ O ₃ | 23.4 | 11.7 |
| Ce ₂ O ₃ | 29.1 | 29.7 |
| Pr ₂ O ₃ | 1.69 | 3.64 |
| Nd ₂ O ₃ | 4.39 | 12.1 |
| Sm ₂ O ₃ | n.d. | 0.57 |
| P ₂ O ₅ | 30.6 | 31.0 |
| Sum | 100.0 | 100.0 |

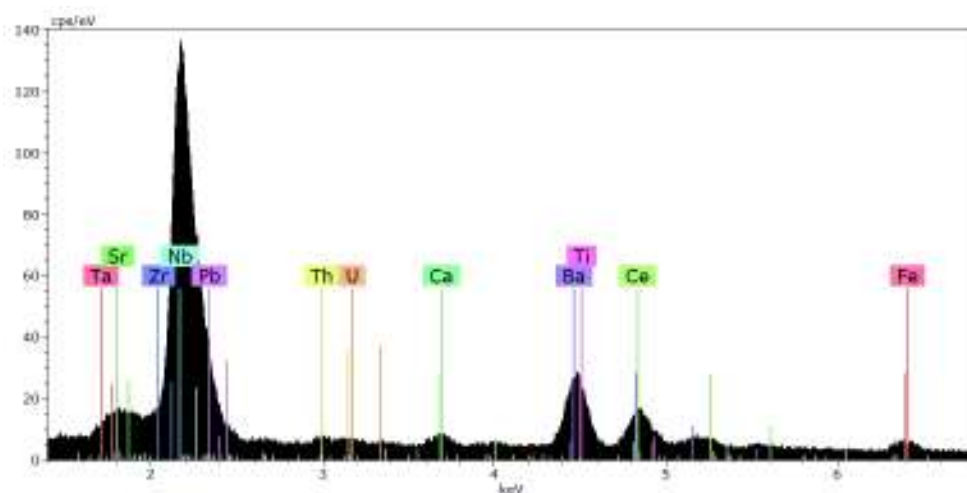


Figure 2. Pyrochlore spectrum showing significant peak overlaps

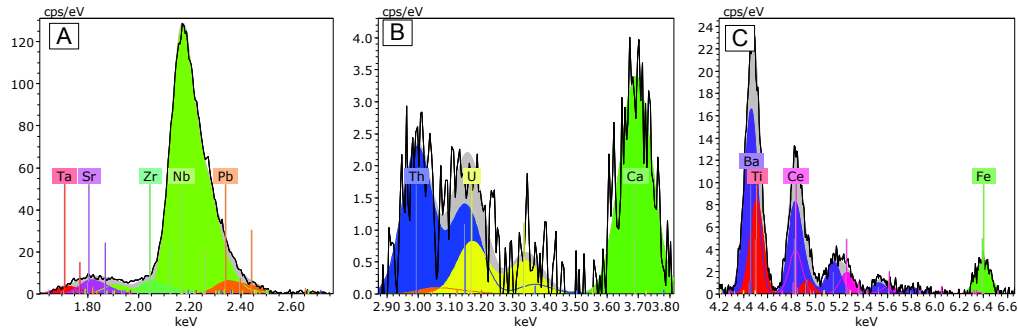


Figure 3. (A-C) Deconvolution results of the spectrum shown in Figure 2. The colored peaks represent the contribution of different elements. The grey area which is the sum of all deconvoluted element lines corresponds to the background corrected spectrum (black line). It indicates that all element X-ray lines were correctly identified. Note that uranium intensities corresponding to ~0.4 mass% can be separated from thorium (blue) and lead (orange).

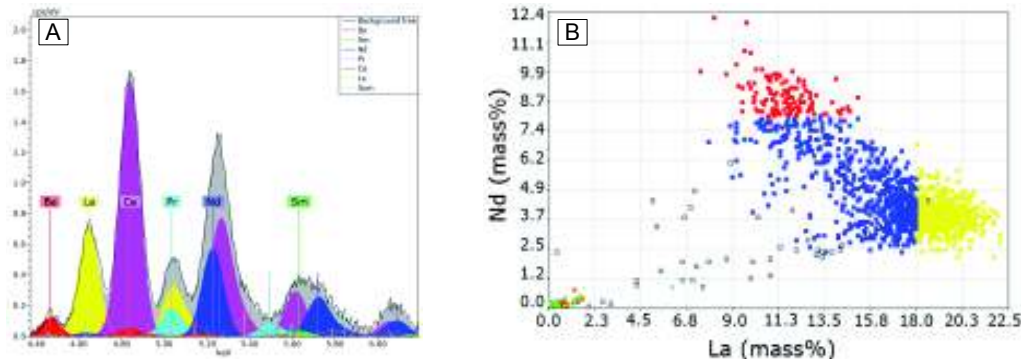


Figure 4. (A) Deconvolution result of monazite with a high concentration of neodymium. The spectrum was acquired at 15 kV accelerating voltage, 6 kcps input count rate in 120 seconds at an energy resolution of 121 eV for FWHM Mn K α . (B) Diagram of lanthanum and neodymium concentration (mass%) of 1477 particles showing an exchange of these rare earth elements

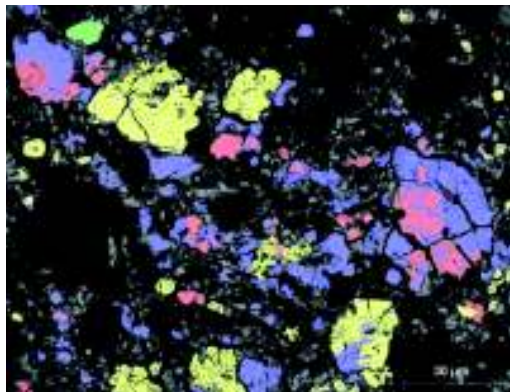


Figure 5. BSE micrograph overlaid with feature analysis results showing that several monazite generations formed upon weathering of carbonatite. High concentrations of lanthanum are shown in yellow, high concentrations of neodymium in red, intermediate concentrations of lanthanum and neodymium in blue and cerianite is shown in green. Image resolution: 2048x1536 pixels, pixel size: 78 nm

3.3 Discrimination of magnetite and hematite

Standard-based quantification is required to obtain the highest accuracy for the small concentration differences in iron oxides. The approach was tested using an XFlash® Quad detector. Four 10 mm² active SDD elements are mounted in a single detector finger. Each element is associated with an independent pulse processor allowing highest pulse throughput capabilities of >1,000 kcps. A hematite reference was measured for 120 ms. Mean values of oxygen and iron concentrations for hematite and magnetite

spectra (Tab. 5) which were acquired at 30 ms document a sufficient accuracy and precision to discriminate these minerals with impulse statistics of 20,000 – 30,000 counts in the complete spectrum.

An iron ore pellet sample was studied by automated feature analysis using four BSE micrographs. Oxygen and iron were quantified based on a hematite reference and all other elements without standards. Thereby magnetite and hematite as well as titanium magnetite, titanium hematite and silicates, carbonates and phosphates were classified (Tab. 6, Fig. 6).

Table 5. Expected stoichiometric concentrations of hematite and magnetite are compared to mean values (n=10) which were obtained by standard-based quantification.

| | Hematite expected (at.%) | Hematite mean (at.%) | s (±at.%) | Magnetite expected (at.%) | Magnetite mean (at.%) | s (±at.%) |
|----|--------------------------|----------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|-----------|
| O | 60.0 | 60.0 | 0.5 | 57.1 | 56.9 | 1.0 |
| Fe | 40.0 | 40.0 | 0.5 | 42.9 | 43.1 | 1.0 |

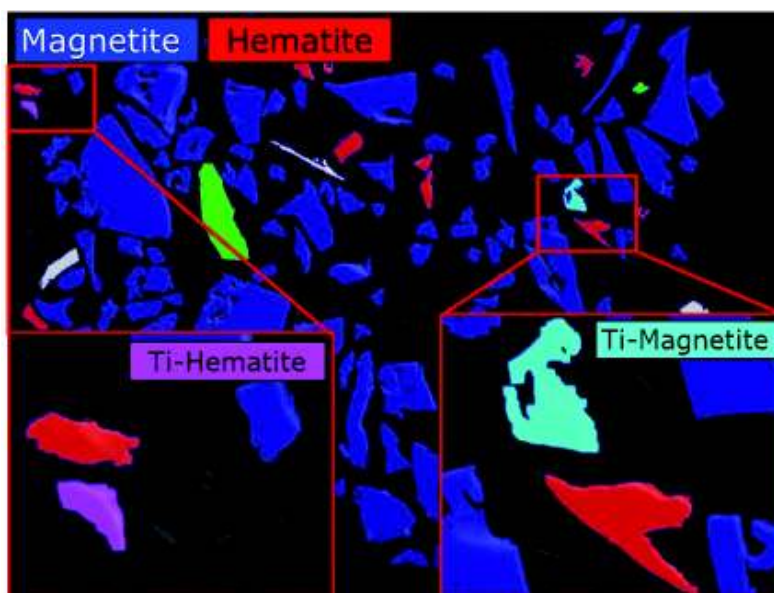


Figure 6. BSE micrograph of one analyzed field of interest overlaid with the feature analysis results showing magnetite and hematite. Image widths: 512 μm, image resolution: 4096x3072 pixels, pixel size: 130 nm)

Table 6. Minerals in an iron ore pellet sample classified using automated feature analysis

| Class | Count | Area fraction (%) |
|-------------------|-------|-------------------|
| Ti-Magnetite | 2 | 0.1 |
| Magnetite | 540 | 79.7 |
| Ti-Hematite | 2 | 0.1 |
| Hematite | 57 | 8.3 |
| Quartz | 3 | 0.6 |
| Olivine | 11 | 1.6 |
| Na-Feldspar | 4 | 5.6 |
| Alumosilicate | 3 | 0.1 |
| Calcium pyroxene | 1 | 0.1 |
| Apatite | 2 | 2.1 |
| Calcium carbonate | 2 | 0.3 |
| Unclassified | 26 | 1.4 |
| All | 653 | 100 |

3.4 Elemental carriers and textures of polymetallic iron ores

At the beginning of mineral exploration projects, the sample number is high and the available data is limited. Usually a comprehensive geochemical survey closes down on the best targets for further investigation, and detailed information on mineralogy and elemental distribution among carriers might point out important features to be included in the downstream surveys.

Figure 7A shows a composite intensity map of an iron ore, containing other elements of potential economic interest. Aluminum, silicon and calcium are locked in garnet and calcium and phosphorus in apatite. These undesirable elements should be easily removed by standard ore processing. Manganese, however, would mostly be lost to tailings with the garnet as well, although some is locked in cryptomelane inclusions, as evidenced by the manganese-potassium association. Keeping the manganese would add value to a prospective concentrate, but the association with potassium could be deleterious.

The composite intensity map (Fig. 7B) displays cobalt and nickel heterogeneities

within iron oxide. Cobalt and nickel can be determined through evaluation of the deconvolution (Figs. 7C, D). Standardless quantification of the area spectra shown in Figure 7B (~32,000 counts in the complete spectrum corresponding ~2 s measurement time) results in a cobalt concentration of 0.7 mass% in area 1 and 1.2 mass% nickel in area 2, with good agreement to expected stoichiometric magnetite values for oxygen and siderophile elements (Tab. 7).

At a second HyperMap, hematite and magnetite can be recognized by composite intensity maps of oxygen and iron (Fig. 8B). However, the absorption of oxygen due to topography and surface roughness can influence the oxygen intensity. It can be minimized by the quantification of each pixel (~2,000 counts in the complete spectrum) with the peak to background model (Wendt and Schmidt, 1978) and ZAF correction (Fig. 8C). The Autophase result with consideration of oxygen, iron and silicon concentrations allows the correct identification of magnetite and hematite (Fig. 8D, Tab. 8).

Some elements had not been targeted by conventional wet-chemical analysis, but were identified by the Maximum Pixel Spectrum function, extracted pixel spectra and quantitative mapping (Fig. 9). Zirconium is associated to silicon, due to small zircon inclusions of no further interest. But the identification of niobium was not expected, and points to small Fe(Mn)-columbite inclusions which deserve consideration. Ti-rich inclusions have also been identified, and could be related to the fractures in the ore. The analyzed frame was chosen due to a better exposition of the major phases, but the more fractured and possibly weathered areas of the same sample could hold more Ti-rich phases, adding another interesting feature to be monitored during ongoing exploration work.

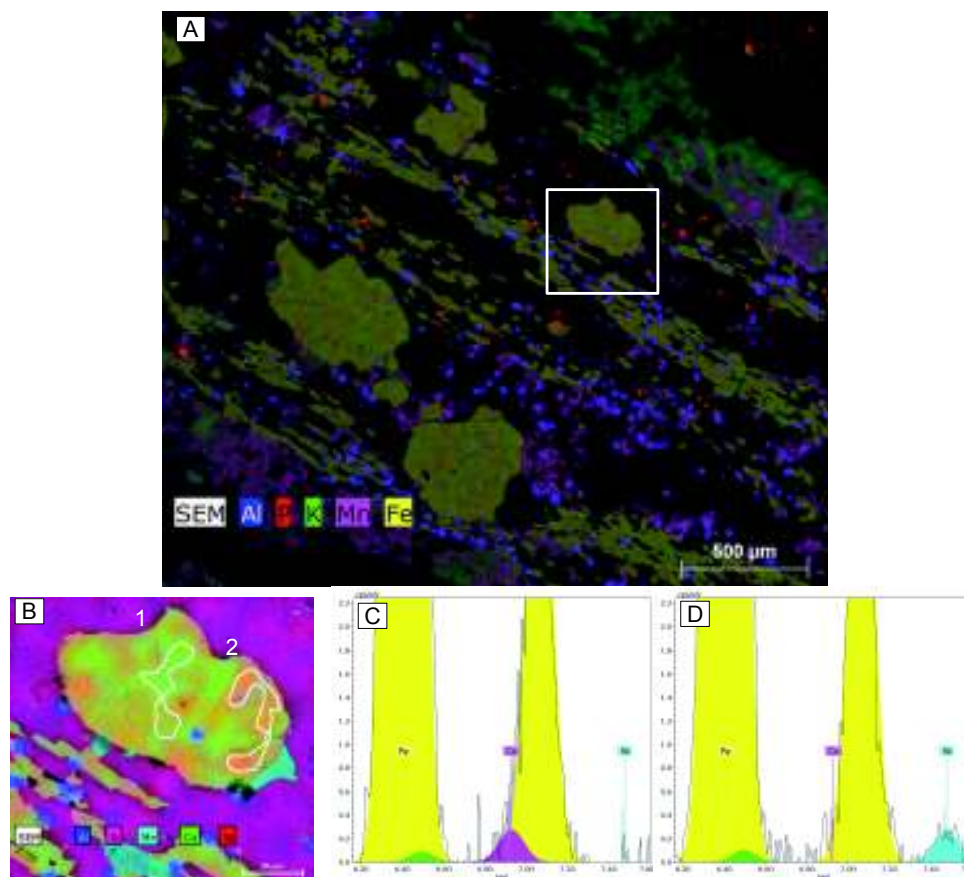


Figure 7. (A) BSE micrograph overlaid with a composite intensity element map (resolution: 1024x884 pixels, pixel resolution: 2.58 μm , acquisition time: 76 min). (B) Composite intensity element map for the region shown in (A). To avoid that the cobalt distribution is falsified by the overlap with the iron peak, a narrower peak width (30 %) was used to display the cobalt intensity. An automatic filter was used to improve intensity display at low impulse statistics. (C, D) Deconvolution results of the area spectra which were extracted out of the HyperMap (Fig. 7B).

Table 7. Quantification result of areas shown in Figure 7B

| | Area 1 | Area 1 | Area 1 | Area 2 | Area 2 | Area 2 |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Net | mass% | at% | Net | mass% | at% |
| Si | 62 | 0.2 | 0.2 | 165 | 0.4 | 0.5 |
| Fe | 10874 | 70.4 | 41.7 | 12365 | 69.4 | 40.9 |
| Mn | 215 | 1.1 | 0.7 | 279 | 1.2 | 0.7 |
| Co | 87 | 0.7 | 0.4 | 0 | n.d. | n.d. |
| Ni | 0 | n.d. | n.d. | 112 | 1.2 | 0.7 |
| O | 3680 | 27.5 | 57.0 | 4275 | 27.8 | 57.2 |
| Sum | - | 100.0 | 100.0 | - | 100.0 | 100.0 |

n.d.: not detected

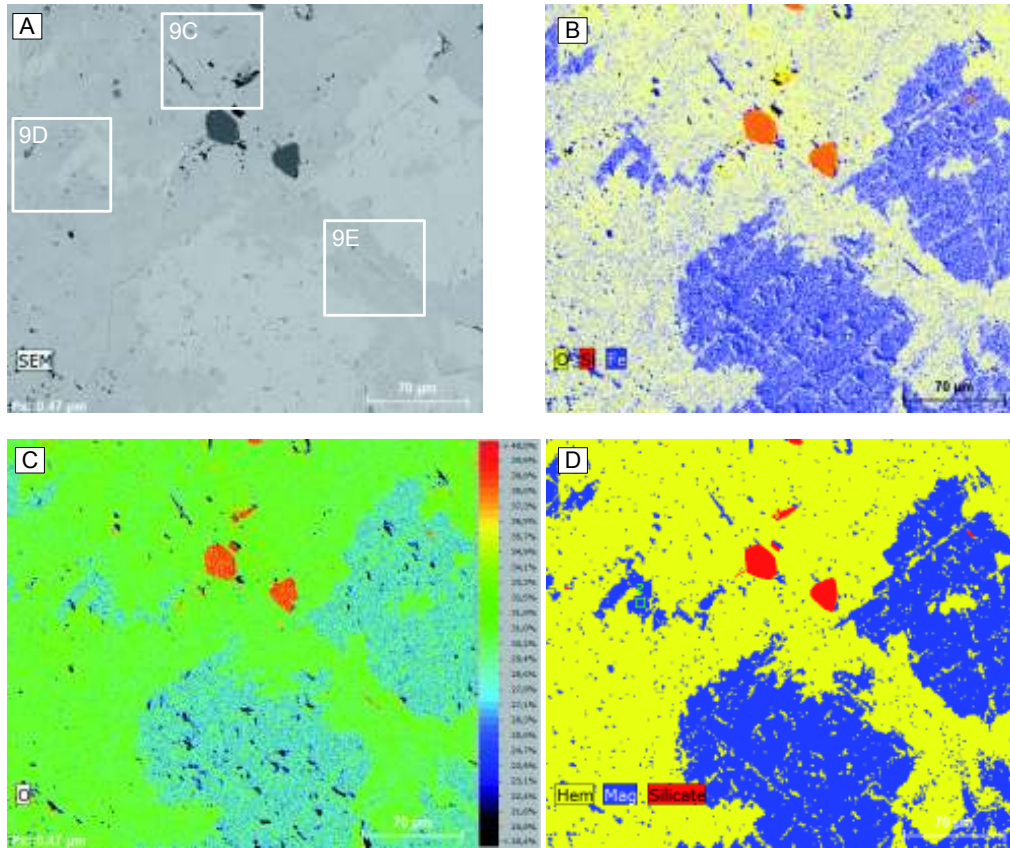


Figure 8. (A) BSE micrograph of the area analyzed by HyperMap (resolution: 700x604 pixels, pixel resolution: 0.47 μm, acquisition time: 2 h 12 min). Rectangles show magnified areas in Fig. 9. (B) Composite intensity map of oxygen, iron and silicon. (C) Quantitative map (mass%) of oxygen in false color display. (D) Autophase result showing the distribution of magnetite (mag), hematite (hem) and silicates.

Table 8. Area fraction of major phases

| | Area [μm ²] | Area [pixels) | Area [%] |
|------------|-------------------------|---------------|----------|
| Hematite | 61360 | 277004 | 65.5 |
| Magnetite | 31418 | 141834 | 33.5 |
| Silicate | 877 | 3960 | 0.9 |
| Unassigned | <1 | 2 | <0.1 |

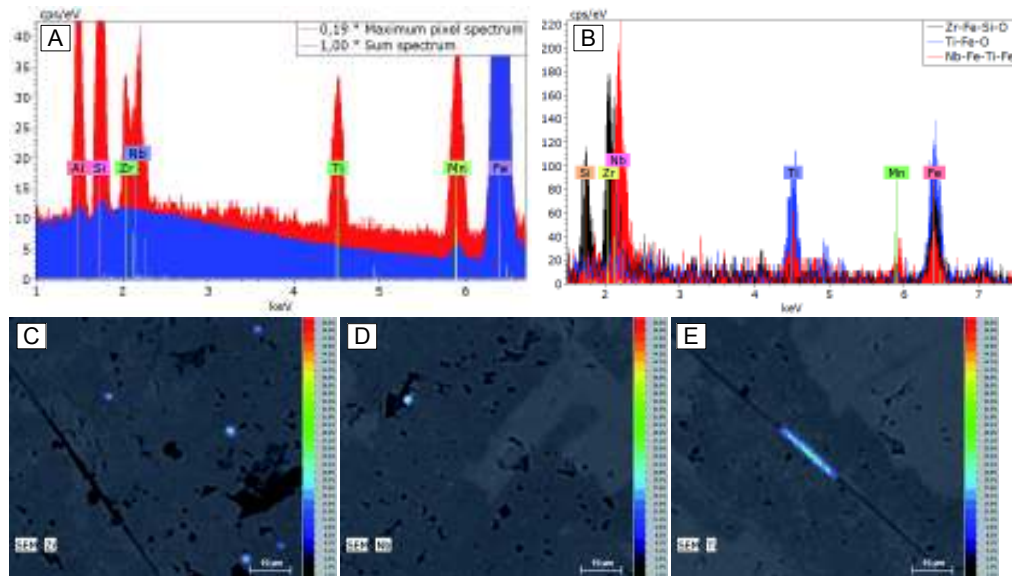


Figure 9. (A) Comparison of the sum spectrum (blue) of the analyzed area and the Maximum Pixel Spectrum (red). Elements which are present only in a few pixels of the map cannot be displayed in the sum spectrum due to the low overall concentration but are clearly identifiable in the Maximum Pixel Spectrum. (B) Spectra extracted from a single pixel of the map (~2,000 counts in the complete spectrum). (C-E) Magnified quantitative maps (mass%) of the areas shown in Figure 8A.

4 CONCLUSIONS

Improvements in detector and pulse processor technology, software developments and reference database extension have expanded the EDS applications to applied and process mineralogy. These are based mostly on the truly quantitative character of the results – instead of the qualitative or semi-quantitative analyses in the past, as well as the possibility to collect high-quality data in seconds, without losing spatial resolution.

Application examples from early exploration of mineral assets to an already industrialized product such as iron ore pellets were discussed. The existence of high-demand rare earth elements increases the value of existing ores.

REFERENCES

- Aßmann, A., Wendt, M., 2003. The identification of soft X-ray lines, *Spectrochimica Acta Part B*, 58, pp.711-716.
- Bright, D.S., Newbury, D.E., 2004. Maximum pixel spectrum: a new tool for detecting and recovering rare, unanticipated features from spectrum image data cubes, *Journal of Microscopy*, 216, pp.186-193.
- Cubukcu, H.E., Ersoy, O., Aydar, E., Cakir, U., 2008. WDS versus silicon drift detector EDS. A case report for the comparison of quantitative chemical analyses of natural silicate minerals, *Micron*, 39, pp.88-94.
- Ritchie, N.W.M., Newbury, D.E., Davis, J.M., 2012. EDS measurements of X-ray intensity at WDS precision and accuracy using a Silicon Drift Detector, *Microscopy and Analysis*, 18, pp.892-904.
- Wendt, M., Schmidt, A., 1978. Improved reproducibility of energy-dispersive X-ray microanalysis by normalization to the background, *Physica Status Solidi (a)*, 46, pp.179-183.

New Approach to ICP-MS: Fully Simultaneous Measurement of the Complete Inorganically Relevant Mass Range

W.Barger, D.Ardelt, O.Primm, M.Reijnen, A. Polatajko
SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany

ABSTRACT Simultaneous measurements in the analytical field of atomic spectroscopy have several advantages. The most important ones are probably the availability of all information from the complete periodic table of elements for every sample analyzed and the possibility of post measurement reprocessing for additional elements, without reanalyzing the sample. The elimination of noise from the sample introduction system by forming a ratio between two signals, resulting in improved precision, or the elimination of the signal skew when monitoring transient signals are only two more of these advantages.

These advantages also apply to ICP-MS, whereby several approaches to simultaneous detection have been made in the past. A new approach to simultaneous detector technology, including hardware components, correlated double sampling and adaptive integration time readout algorithms, will be presented. Multi-element isotope ratio measurements, from Li to Pb, the determination of Platinum Group Metals (PGM) in solutions and in NiS extracts with Laser Ablation ICP-MS using this new technology, are examples underlining the potential of fully simultaneous measurements in ICP-MS.

1 INTRODUCTION

The precise and accurate determination of concentrations utilizing an internal standard and the determination of isotope ratios by ICP-MS, benefit substantially from the simultaneous detection of the isotopes of interest due to the compensation of plasma based and other correlated noise. Dedicated instruments have been used for this purpose. One approach is the so called Multi-collector ICP-MS (MC-ICP-MS), where a discrete number of Faraday Cups and/or Secondary Electron Multipliers (SEM) are used to simultaneously detect the signal of isotopes over a limited m/z range. Another approach to simultaneous ICP-MS, are the time of flight (TOF) based ICP-MS systems, where ions generated at the same point in time in the plasma are detected sequentially across the complete inorganically relevant mass range.

A further step has recently been made with the introduction of a fully simultaneous

ICP-MS based on a double focusing sector field ICP-MS in a compact Mattauch-Herzog geometry, in combination with a large and spatially resolving semiconductor ion detector. The detection of all ions included in the inorganically relevant mass range from a continuous ion beam generated in an ICP ion source becomes available across a wide dynamic range with this instrument.

1.1 Advantages of Simultaneous ICP-MS

Although ICP-MS has reached a mature state in the field of analytical instrumentation, the analytical expectations are increasing. More elements have to be analyzed from smaller samples and this in combination with hyphenated techniques like Laser Ablation, Chromatography and electrothermal vaporization (ETV). There is an increasing interest in isotopic information, such as isotope dilution for accurate measurements, in forensic, PGM and nuclear applications. Also, the precise element ratio

determinations can answer questions about authenticity of products and serve as proof of origin, for example, in food.

Calculating the ratio of two signals measured at exactly the same point in time ideally eliminates all correlated noise, like the flicker noise from the plasma and the pulsation from peristaltic pump or Laser Ablation systems. This calculation is used in isotope ratio, isotope dilution, element ratio (i.e. REE pattern in geological samples) and quantitative analysis when using an internal standard.

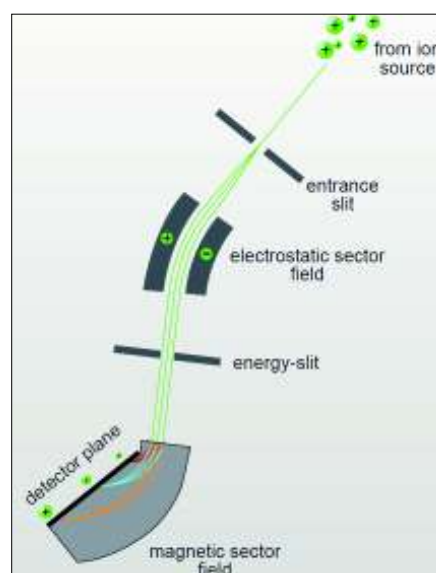
The measurement of the complete inorganically relevant mass range for every sample has several advantages. It is possible to optimize the developed method after the measurement, see unexpected interferences and elements, and add corrections later if required. It is even possible to review spectra and quantify additional elements from samples that no longer exist. Compared to sequential ICP-MS systems, there is no problem with signal skew when working with transient signals; the full duty cycle applies to all elements monitored, independent from the total number of elements measured.

2 HARDWARE

2.1 Mass Spectrometer

A double focusing sector field mass spectrometer in Mattauch-Herzog geometry is a very suitable mass spectrometer for this purpose. (Figure 1)

Figure 1: Double focusing sector field mass spectrometer in Mattauch-Herzog geometry



Using this type of geometry, the ions are not focused onto one focal spot and the m/z of interest chosen by scanning (changing the voltages of the electrostatic sector and/or the strength of the magnetic field), but they are separated by mass in a focal plane at the exit of the magnet.

2.2 Detector

A CMOS based semiconductor ion detector with 4800 channels (pixels) is placed in the focal plane of the magnet and used to record the mass spectrum. Each of these pixels works simultaneously with two different amplifications to cover the large dynamic range required in ICP-MS. Each of these 9600 different signals can be read out simultaneously. During operation, the detector is cooled to temperatures $<-10^{\circ}\text{C}$.

Each detected ion's charge is collected by the array, converted into an electrical signal and processed by the readout electronics. At the end of every basic integration cycle, this information is compared to a threshold. Depending on the signal level, the

information is either sent to the external camera and the pixel reset or the integration is continued. Nondestructive readout, adaptive integration time readout algorithm and “correlated double sampling” are technologies used to minimize the readout noise on low signals while maintaining the ability to simultaneously record very high signals. An example can be seen in Figure 2.

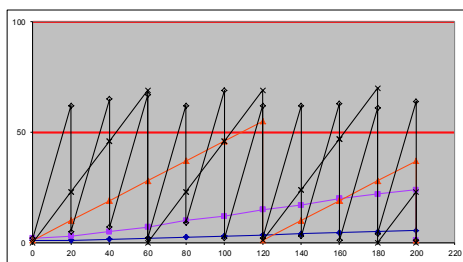


Figure 2: Readout scheme of 5 different signal levels with a threshold at 50% and a basic integration cycle of 20 ms.

With 4800 channels across the mass range measured from about 5 to 240 amu, each mass is, on average, covered by 20 channels. This setup results in the measurement of a true mass spectrum compared to the single m/z points of a limited number of masses in sequential ICP-MS. It makes it possible to set peak maximum, integration width and potential background correction points. Examples of simultaneously acquired mass spectra are shown in Figure 3.

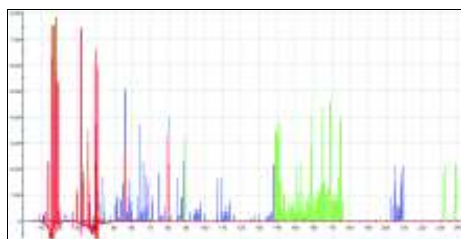


Figure 3: Spectra acquired on a MH-ICP-MS from a blank (red), a 20 ppb multi-element solution (blue) (Merck, Darmstadt, Germany) and a 20 ppb multi-element REE solution (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA, USA)

3 EXPERIMENTAL

The advantages of fully simultaneous ICP-MS are shown with 3 different application examples.

3.1 Determination of PGM in solution containing up to 1000 ppm Fe and 100 ppm Cu and Ni

Samples containing varying amounts of PGM and diluted by a factor of 10 (v/v) were received. Another 10 fold (v/v) dilution was performed for sample preparation and 10 $\mu\text{g/l}$ Lu added as an internal standard. This element's signal was used for internal standardization.

A cyclonic baffled spray chamber with a concentric nebulizer was used. A 30 second measurement time with 3 replicates and a sample aspiration rate of 1 ml/min were the standard operating conditions. LODs in the lower ppt range could be achieved under these conditions. Synthetic QC samples containing PGM at a level of 0.6, 6 and 20 $\mu\text{g/l}$ in the mentioned matrix were measured. Relative standard deviations of less than 1% at 0.6 $\mu\text{g/l}$ and about 0.2% at 6 and 20 $\mu\text{g/l}$ concentrations could be achieved.

The potential interference of $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ on ^{103}Rh needed no correction. The results obtained in these measurements are comparable in accuracy to those achieved on a different ICP-MS system where cell technology was used to eliminate this and other interferences.

Additional information about other unexpected elements in these samples could be gathered.

3.2 Determination of PGM in NiS Extracts with Laser Ablation ICP-MS

These measurements were performed in collaboration with the University of Zaragoza and Ghent University. (Resano et al., 2012)

A CETAC LSX 213 Laser Ablation system, (CETAC, Omaha, Nebraska, USA) was used and He at a flow of 0.3 l/min was added in the ablation cell to improve the

ablation rate. LODs in the lower ppb range could be achieved for PGM in the solid sample. Certified reference materials were measured and the recoveries were mainly in the 90 to 110% range, most were between 95 and 105%.

The accuracy of the results and the linearity of the calibration curves improved substantially using an internal standard. The NiS buttons contain Ni in double digit % ranges. The use of ^{61}Ni as an internal standard in these measurements shows the ability of this ICP-MS to measure very high and very low signals fully simultaneously. This approach eliminates correlated noise from the ablation process and improves the analytical results.

3.3 Single and Multi-element Isotope Ratio Determinations

The determination of elements and isotope ratios is used in a wide range of applications, like geology, forensic and nuclear sciences, and in establishing the origin of samples.

A standard sample introduction system consisting of a concentric nebulizer and a baffled cyclonic spray chamber was used. (Ardelt et al., 2012).

3.3.1 Uranium Isotope ratio

A commercially available multi-element standard (Merck Multielementstandard VI, Merck, Darmstadt, Germany) was diluted to a uranium concentration of 20 $\mu\text{g/l}$. 100 replicates were measured with 100 sec measurement time each. The raw signals were offset (background) corrected and treated for possible position and detector offset variations. No correction for a potential mass bias was applied. A $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio of 0.002368 was found with a relative standard deviation of 0.05%. This ratio deviates significantly from the natural abundance of 0.0072 known for this type of multi-element standard.

3.3.2 Multielement Isotope ratios

The simultaneous determination of multiple isotope ratios across the mass range is a

unique capability for the MH-ICP-MS. The ratios of $^6\text{Li}/^7\text{Li}$, $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ were measured in a solution spiked with solutions containing nonnatural abundances of the elements above to cover a wide range of mass and isotope ratios. Precisions of 0.5% for very low ratios ($^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.006378$) to 0.04% for ratios near 1 could be achieved.

3.4 Conclusion

The combination of an MH-ICP-MS with a spatially resolving multichannel semiconductor ion detector can improve precision and accuracy of analytical results in geological, mining and other samples. An overview of all relevant elements in the periodic table is given for each sample, opening the door to post measurement processing including quantification of additional elements without rerunning the sample or even from samples that no longer exist.

REFERENCES

- Resano M, McIntosh KS, Vanhaecke F (2012) Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using a double-focusing sector field mass spectrometer of Mattauch–Herzog geometry and an array detector for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores *J. Anal. At. Spectrom.* 27:165-173
- Ardelt D, Polatajko A, Primm O, Reijnen M, (2012). *Isotope ratio measurements with a fully simultaneous Mattauch-Herzog ICP-MS. Anal Bioanal Chem*, DOI 10.1007/s00216-012-6543-0.

Sewage Sludge & Pet Coke into Clays: Effect on Process & Materials Properties

X. Spiliotis, G. Papapolymerou

Department of Physical Sciences, Technological Educational Institute of Larisa, Larisa, Greece

K. Ntampeglitis

Municipality of Kileler, Nikaia Larisa, Greece

V. Karayannis

Department of Pollution Control Technologies, Technological Educational Institute of West Macedonia, Kozani, Greece

ABSTRACT Sewage Sludge (SS) and Pet Coke (PC) have been added separately, up to 12% and 6% respectively, into a mixture of three clayey materials. Thermal analysis of the clay mixtures incorporating 6% of either SS or PC shows a significant shift of the solidification temperature to lower temperatures. The modulus of rupture (MOR) of the brick specimens manufactured by extrusion and sintering does not change appreciably up to 6% content in SS and PC, indicating that the manufactured clay bricks are able to tolerate low percentages of SS and PC. The thermal conductivity of the specimens decreased and the open porosity increased with increasing % SS and PC content, while both the thermal conductivity and MOR increased with increasing sintering temperature. The results indicate that the utilization of SS and PC in manufacturing processes may lead to changes in processing parameters, to energy savings and to materials with improved thermal insulating properties.

Keywords: Brick clay minerals, solid municipal waste recycling, clay brick manufacturing, mechanical strength, thermal insulation.

1 INTRODUCTION

Large amounts of urban Sewage Sludge (SS) are produced daily in Greece, and, therefore, the safe and economically feasible disposal as well as the investigation of new environmentally-friendly applications for urban SS is imperative. In fact, with increasing concern over the disposal of this type of waste onto agricultural land and growing social awareness about potential toxic incinerator emissions, it seems apparent that the recycling of sludge in building and construction applications, such as ceramic fabrication, can be considered as an important step in the right direction.

Naturally, ceramic production starting from clays is a very common method, but it

requires too much natural resources. Therefore, SS, as a possible substitute of clay, can be used to solve the environmental problems caused by this waste and to slow down the consumption of resources. The substitution of clayey raw materials for SS in the production of value-added traditional bricks could also give place to cost savings due to the utilization of valuable wastes as secondary raw materials. Actually, SS contains a significant amount of energy, estimated to be from 2800 to 3500 kcal/kg. The incorporation of biomass material in brick clays is, generally, becoming an emerging technology for large scale applications, offering several potential advantages, such as safe and economical

disposal of solid waste, solidification of toxic materials, i.e. heavy metals found in certain types of waste, and increased porosity of the bricks leading to increased thermal insulating capability and finally reduced fuel consumption (Athanasoulia et al. 2008, Tastani & Aivasidis 2008). Moreover, SS, containing large amounts of silica, alumina and lime, can be a good starting material for ceramics manufacturing. By controlling the initial mixture composition and by suitable heat treatment, a variety of ceramic crystalline phases will be obtained.

Recent studies have focused on the valorization of SS as an additive material to clay. Specifically, the reuse of SS without any treatment as primary material - mixed with clays in different proportions - in order to obtain structural ceramics with interesting behavior has been examined (Jordan et al. 2005). The influence of the firing temperature on the technological properties of red ceramics made of a kaolinitic clay incorporating a water treatment plant sludge has been evaluated (Monteiro et al. 2008). Also, the gaseous VOC emissions during the firing processes for the production of ceramics with urban SS were monitored (Cusido et al. 2003). Moreover, the sintering behavior of dried SS and the related sintering mechanisms to produce a range of potentially useful ceramics, considering the effect of compaction pressure, sintering temperature and time, has been investigated (Cheeseman et al. 2003, Wang et al. 2008). Furthermore, fabrication and characterization of ceramic products by thermal treatment of SS ashes mixed with different additives, including kaolin, montmorillonite, illitic clay and powdered flat glass, has also been attempted (Merino et al. 2007).

On the other hand, Pet Coke (abbrev. for Petroleum coke) (PC), a carbonaceous solid derived from oil refinery units (while other coke has traditionally been obtained from coal), is usually employed as an alternative fuel in both cement and ceramic industries (Francey et al. 2009). The innovative incorporation of this secondary material in the clayey mixture can also be advantageous

for brick manufacturing, and thereby it represents a stimulating research subject.

The aim of the current work is to separately examine the effect of adding SS and PC into a clay mixture used in Greek ceramic production, and to investigate how the workability upon extrusion of the mixtures obtained is affected and how the mechanical strength, water absorption capability and thermal conductivity of the sintered bricks vary with respect both to the SS or PC percentage and to the firing temperature.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Sample Preparation

Three clay samples from different deposits in Central Greece were selected and characterized. These clays are considered representative of the main types of clayey raw materials used by the ceramic industry (A, B and C). The composition of the three clays used is given in Table 1.

Table 1. The composition of the clay raw materials used in the present study*.

| PARAMETER | CONSTITUENT CLAY (%) | | |
|--------------------------------|----------------------|-------|-------|
| | A | B | C |
| L.O.I.(**) | 11.95 | 9.87 | 16.54 |
| SiO ₂ | 49.40 | 52.79 | 51.02 |
| Al ₂ O ₃ | 12.89 | 13.53 | 8.55 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.10 | 7.57 | 4.66 |
| CaO | 8.58 | 6.29 | 11.62 |
| MgO | 4.86 | 4.31 | 3.89 |
| K ₂ O | 2.88 | 3.19 | 1.55 |
| Na ₂ O | 1.56 | 1.57 | 1.42 |
| TiO ₂ | 0.818 | 0.855 | 0.621 |
| CaCO ₃ (eq) | 14.72 | - | 24.46 |
| CO ₂ | 6.47 | - | 10.75 |

* Source: TERRA S. A.,

**L.O.I. = Loss on Ignition

These clays, mixed in certain proportions typically utilized by the local brick manufacturing industry, were obtained from

TERRA S.A. Company, and the resulting mixture is referred to as “Viokeral” mixture. This clay mixture was used for all subsequent processing for manufacturing the prototype specimens and the specimens incorporating SS and PC.

2.2 Raw Material Characterization

Thermal Gravimetric and Differential Thermal Analysis (TGA and DTA respectively) were carried out on all raw materials used, namely i) the “Viokeral” mixture, ii) 100% SS, iii) 100% PC, iv) 6% SS in the “Viokeral” clay mixture and v) 6% PC in the “Viokeral” mixture. This was done in increments of 10 °C/min up to 1200 °C in order to determine mass and enthalpy changes. Figures 1-3 show the thermal analysis results for the “Viokeral” clay mixture, the “Viokeral” clay mixture containing the 6% SS and the “Viokeral” clay mixture containing 6% PC, respectively.

For the “Viokeral” clay mixture (Fig. 1), at 950 °C, the total mass loss is 11.7% (TGA). DTA analysis shows that, at low temperatures and up to about 150 °C, release of absorbed moisture is taking place and the process is endothermic.

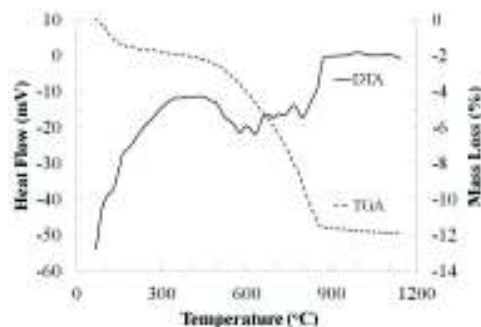


Figure 1. Thermal analysis (TGA and DTA) for the “Viokeral” clay mixture.

From about 150 °C to about 500 °C, loss of chemically bound water takes place and the process is also endothermic. From 500 °C to about 800 °C several endothermic and exothermic peaks are observed. These are due to the combined effect of several

decomposition reactions and the dehydroxylation of the silicate lattice. Combustion of trapped organic matter is also contributing (Kadir & Mohajerani 2011, Jordan et al. 2005). From about 810 °C to about 895 °C, the process is strongly endothermic, because of the thermal decomposition of carbonates. The DTG results indicate that the “Viokeral” mixture does not belong to the Kaolinic group of clay materials since the characteristic peak of the kaolinic clays, which occurs at about 980 °C, is absent.

Incorporating 6% w/w SS into the “Viokeral” mixture (Fig. 2), changes dramatically the enthalpy behavior seen in Figure 1 (100% “Viokeral” clay mixture). The endothermic peaks seen at intermediate temperatures are dampened off, while the highly endothermic peak between 810 and 895 °C has basically disappeared as a result of the exothermicity of the burning of the organic material of SS. This has been ascertained from a separate DTA analysis of 100% SS (not shown). Another important aspect of Figure 2 is that levelling off of both the enthalpy changes and mass loss occurs at about 45 °C lower temperatures, compared to Figure 1, most likely because of the contributing thermal energy of the SS.

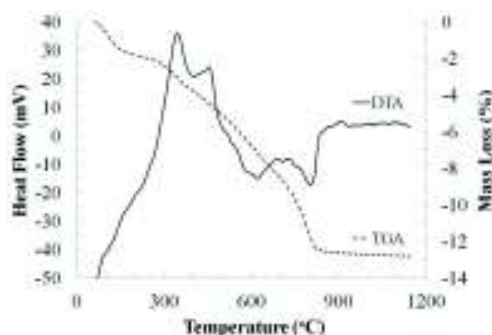


Figure 2. Thermal analysis (TGA and DTA) for “Viokeral” clay mixture containing 6% w/w SS.

Incorporating 6 % w/w PC (Figure 3) into the “Viokeral” mixture, changes even more dramatically the enthalpy behaviour seen in Figure 1 (100% “Viokeral clay mixture).

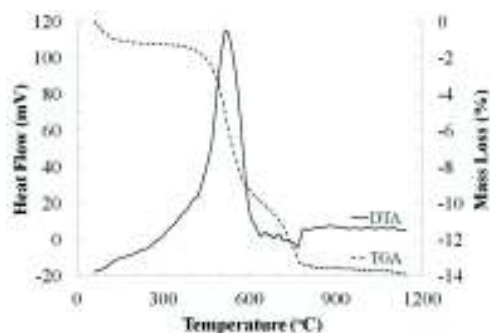


Figure 3. Thermal analysis (TGA and DTA) for “Viokeral” clay mixture containing 6% w/w PC.

There is a highly exothermic peak at about 530 °C due to burning of PC which entirely overwhelms the endothermic decomposition reactions observed in Figure 1. Moreover, the levelling off of both the enthalpy changes and mass loss occurs at even lower temperatures, at about 90 °C lower temperatures, compared to Figure 1. In both cases (6% SS and 6% PC) TG analysis (mass loss) confirms that basically all organic material is combusted.

These findings could have important implications, in terms of energy savings, in an industrial scale application of these two processes, i.e., incorporating SS or PC or both into brick clay raw materials.

2.3 Specimen Preparation and Characterization

All specimens were prepared in the same way using a standard pilot-plant procedure and equipment. First, the brick clay raw materials were ground and mixed with either SS or PC in various proportions. Then the resulting mixture was homogenized thoroughly and water was added to form a plastic mass for extrusion in a specific apparatus. The plasticity of the mass was evaluated. The optimum water content of the plastic mixtures varied between 19 and 21%. Higher or lower water contents gave poor plasticity: below 18% water content, surface and possibly bulk cracking of the specimens

was evident, while above 22 % water content, sticking of the plastic mass in the internal parts of the extrusion apparatus occurred, making extrusion progressively difficult. All specimens prepared were dried at room temperature for 48 h followed by oven drying at 110 °C for 24 hrs. The specimens were then sintered in a computer controlled furnace. The first step was heating to 500 °C, which was reached after heating after a 5 h period at a rate of about 1.7 °C/min, followed by further controlled heating up to the sintering temperature at a rate of 4.5 °C/min. All specimens remained at the sintering temperature for 15 min (except for a separate series of specimens containing 6% PC that were allowed to remain for 720 min at $T_{sint}=950$ °C), and then were gradually cooled to room temperature in the furnace.

In order to determine water absorption, the fired samples were weighed before and after immersion in water for 24 hr. The 3-point bending test was used to determine the modulus of rupture of the solid specimens using an automated Galdabini CTM/5 tester. All measurements were performed on 30 solid specimens of each composition, and the average values are reported in the results (Figures 5, 6 and 9).

Water absorptivity (WA) was calculated from the following equation:

$$WA (\%) = 100 \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (1)$$

where: W_{wet} = the specimens (30) weight when saturated with water (g)

W_{dry} = the specimens (30) weight when dry (g)

The open porosity (OP) is defined as the volume of open pores of the specimen as a percentage of the sample volume and is calculated from the following relation:

$$OP (\%) = 100 \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho V_s} \quad (2)$$

where : ρ = the water density (1g/cm^3)
 V_s = the samples volume (cm^3)

The modulus of rupture (MOR) (Koukouzas et al. 2011) in MPa was calculated from the following relationship:

$$\text{MOR (MPa)} = \frac{3 P L}{B W^2} \quad (3)$$

where: P = the fracture load (N)
 L = half of the span between the supports of the bend ring (mm)
 B = the width of the specimen (mm)
 W = the height (thickness) of the specimen (mm).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Sewage Sludge (SS) incorporation

Figure 4 shows the effect of adding SS into the ‘Viokeral’ clay mixture on water absorptivity and the open porosity. Actually, both increase with increasing percentage SS, this being attributed to the increased porosity of the specimens as a result of the burning of the organic fraction of their mass. Weight loss from the sintering process varied from 9% for the ‘Viokeral’ clay mixture to about 13.5% for the clay mixture containing 12% SS. Experiments are planned to determine pore size distribution.

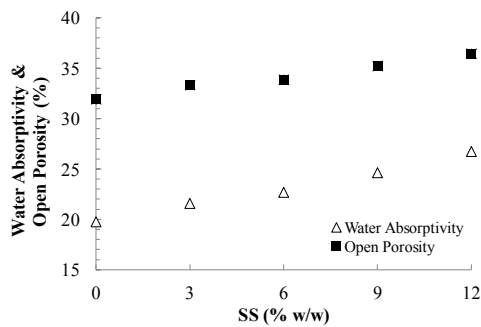


Figure 4. The effect of adding SS into the ‘Viokeral’ clay mixture on water absorptivity and open porosity of the sintered specimens ($T_{\text{sim}}=950\text{ }^\circ\text{C}$).

Figure 5 shows the Modulus of Rupture of the specimens both before and after subjecting them into 5 cycles of Frost Resistance Testing (FRT).

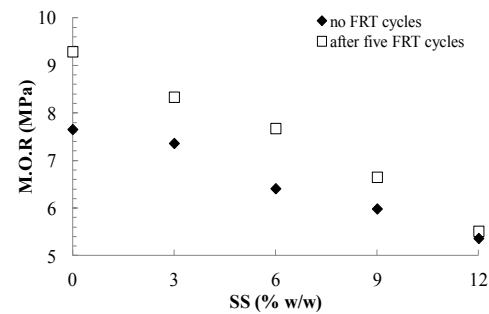


Figure 5. Modulus of Rupture of the sintered specimens incorporating SS ($T_{\text{sim}}=950\text{ }^\circ\text{C}$) both before and after subjecting them into 5 cycles of Frost Resistance Testing.

MOR is inversely proportional with % SS content of the clay mixture, and this is attributed to the increased porosity of the ceramic specimens as SS increases. Up to about 3% SS, the decrease in MOR is not significant (about 2.5%), while it becomes significant (about 13%) at 6% SS. It appears that incorporation of SS below 5% does not affect the MOR significantly.

Rupture behaviour after subjecting the specimens to a 5 cycle Frost Resistance testing is also shown in Figure 5. At 0% SS, the MOR of the sintered clay specimens shows a significantly increased strength compared to that of the corresponding specimens not subjected to Frost Resistance. The increase is about 25% at 0% SS and it decreases gradually as SS is incorporated into the clay mixture, eventually tapering off at 12% SS. This behaviour is under investigation and, to our knowledge, it has not been reported in literature before. The measured strengthening of the specimens may be due, at least in part, to the incorporation of magnesium and calcium salts into the specimen pores. As pore size distribution is not known (has not been measured at present) as a function of SS and also before and after frost resistance testing,

it is not currently possible to reach any solid conclusion.

Figure 6 shows the effect of sintering temperature on the MOR of specimens containing 6% SS and at sintering temperatures of 850, 950, 1050 and 1150 °C.

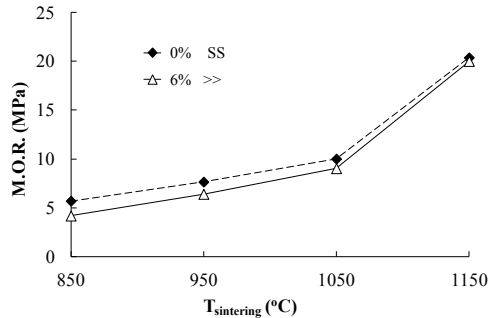


Figure 6. The effect of sintering temperature on the MOR of specimens containing 0 and 6 % w/w SS.

The MOR increases gradually with increasing sintering temperature up to 1050 °C. Apparently, between 1050 °C and 1150 °C, phase transition, possibly the formation of a glass-ceramic phase, occurs. Besides, at 1150 °C, the specimens show a sharp shrinkage and change in coloration. Also, water absorptivity disappears and hardness increases over 10-fold. For sintering temperatures between 850 °C and 1050 °C, the MOR increases significantly nearly by 40%. This significant strengthening is also under investigation, and a decreased porosity or a change in pore size distribution may be partly or in whole contributing.

The results in MOR increase may be correlated empirically with the following equation:

$$MOR_p = MOR_o e^{-\lambda p} \quad (4)$$

where: MOR_p and MOR_o = the modulus of rupture of specimens with porosity p and 0 respectively (MPa)
 λ = an empirical constant

This is consistent with the behavior of porous materials described by the Rice empirical correlation (Rice, 1993).

Figure 7 shows the variation of the thermal conductivity coefficient measured at 25 °C with the % SS content in the clay mixture of the specimens.

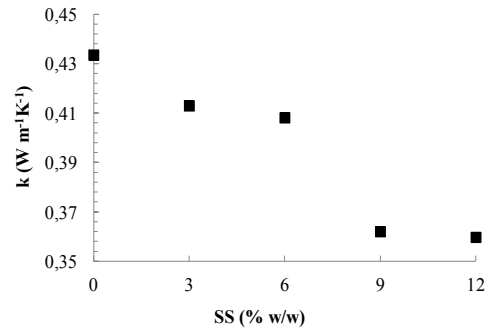


Figure 7. The variation of the thermal conductivity coefficient at 25 °C (k) with the % SS content in the clay mixture of the sintered (T_{sint}=950 °C).

The observed decrease in thermal behaviour with increasing the SS percentage correlates well with the measured increase in open porosity (Figure 4).

3.2 Pet Coke (PC) incorporation

Figures 8-10 show the water absorptivity, the MOR and the coefficient of thermal conductivity, respectively, when Pet Coke (PC) is incorporated into the “Viokeral” clay mixture.

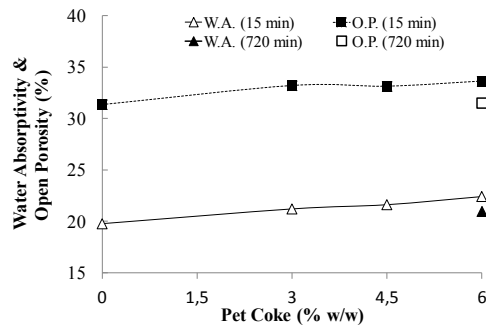


Figure 8. The effect of adding Pet Coke (PC) into the “Viokeral” clay mixture on water absorptivity and open porosity of the sintered specimens (T_{sint}= 950 °C).

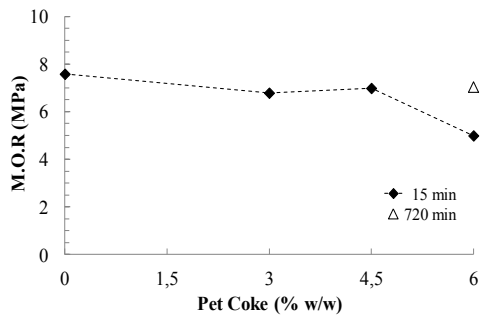


Figure 9. The effect of adding Pet Coke (PC) into the "Viokeral" clay mixture on MOR of the sintered specimens ($T_{\text{sint}}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$).

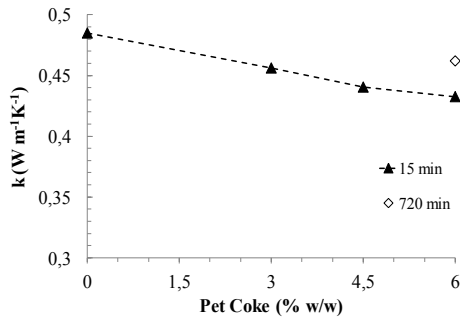


Figure 10. The effect of adding Pet Coke (PC) into the "Viokeral" clay mixture on the thermal conductivity coefficient (k) of the sintered specimens ($T_{\text{sint}}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$).

In Figures 8, 9 and 10, by adding PC up to 6% into the clay mixture, more or less similar behaviour to that seen in Figures 4, 5 and 7 (where SS was added) is observed. In fact, water absorptivity and open porosity increase, while MOR and thermal conductivity decrease, with increasing the PC percentage in the clay mixture. Increasing porosity leads to lowering of MOR and thermal conductivity. Again, a decrease of 6.5% in strength (as expressed by the MOR values), as well as of 10.2% in thermal conductivity, are rather insignificant up to 4.5% PC addition. This indicates that PC can be incorporated into clays up to about 5% without substantially affecting mechanical strength but with substantial gains in thermal insulation and possibly

reduced fuel consumption and air pollutant emissions. This last aspect is also under present investigation.

In all cases, specimens were allowed to remain at the sintering temperature of $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 min. However, separate runs were also carried out using specimens from the same batches (6% PC) that were allowed to remain at $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 720 min instead of 15 min. The results are also shown in Figures 8-10. It is noted that water absorptivity decreases while MOR and thermal conductivity increase as sintering times are substantially increased. This is most likely due to changes in porosity and pore size distribution. The effect is probably diffusion controlled.

4. CONCLUSIONS

With the incorporation of either SS or PC up to about 6% w/w into the clayey materials:

- the mechanical strength of the bricks manufactured by extrusion and sintering does not change appreciably.
- the workability of the plastic mass formed is not affected.
- the coefficient of thermal conductivity decreases, one of the most significant findings, indicating the creation of more porous microstructures.
- the solidification temperature shifts to lower temperatures, especially with the incorporation of pet coke. In this case, smaller amounts of energy could apparently be used upon future commercialization of the procedure, thus leading to fuel savings, and optimum firing temperatures in a full scale operation could potentially be modified. Also lower air pollutants could be emitted as a result and some toxic pollutants such as heavy metals could be solidified into the bricks so-produced. The disposal of SS can possibly be done in a closed loop system where part of SS can be directly mixed with the raw clayey materials to form the plastic mass, and the rest of SS be dried off with part of the exhaust gases from the sintering process and subsequently be used as an additional fuel.

In conclusion, the manufacturing of such clay bricks with increased insulation capabilities could lead to energy savings in buildings. An increased porosity in these materials would not affect their performance, as they do not, normally, come in contact with water and are not exposed to water. The results are encouraging showing that the incorporation of low amounts of SS and PC in clays for the fabrication of extruded bricks is possible without significantly sacrificing mechanical strength, while energy savings and increased thermal insulation could be achieved.

Acknowledgments: This research was supported in whole by a grant from “Terra S.A.”, A’ Industrial Area, Larisa, Greece.

REFERENCES

- Athanasoulia E., Diamantis V, Tastani S and Aivasidis A. 2008. Solidification of dried activated sludge in ceramic materials, *4th European Bioremediation Conference*, September 3-6, 2008, Chania, Crete, Greece (ID 021).
- Cheeseman C.R., Sollars C.J., McEntee S. 2003. Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash, *Resources, Conservation and Recycling*, 40, pp. 13-25.
- Cusido J.A., Cremades L.V., Gonzalez M. 2003. Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes, *Waste Management*, 23, pp.73-280.
- Francey S., Tran H., Jones A. 2009. Current status of alternative fuel use in lime kilns, *Tappi Journal*, 8 (10), pp. 33-39.
- Jordan M.M, Almendro-Candela M.B, Romerob M and Rincon J.Ma. 2005. Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science*, 30, pp. 219-224.
- Kadir A.A, and Mohajerani A. 2011. Bricks: an excellent building material for recycling wastes – a review, *Proceedings of the IASTED International Conference*, July 4-6, 2011, Calgary, AB, Canada, Environmental Management and Engineering (EME 2011), pp. 108-115.
- Koukouzas N., Ketikidis C., Itskos G., Spiliotis X., Karayannis V., Papapolymerou G. 2011. synthesis of CFB-coal fly ash clay bricks and their characterisation, *Waste and Biomass Valorization*, 2, pp.87-94.
- Merino I., Arevalo L.F., Romero F. 2007. Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives, *Waste Management*, 27, pp.1829–1844.
- Monteiro S.N., Alexandre J., Margem I., Sanchez R., Vieira C.M.F. 2008. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic, *Construction and Building Materials*, 22, pp.1281-1287.
- Rice R.W. 1993. Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations, *Journal of Materials Science*, 28, 8, pp.2187-2190.
- Tastani S. and Aivasidis A. 2008. Addition of dried Municipal Solid Waste into clay bricks: Experimental investigation of Physical and Mechanical Properties, *1st Panhellenic Conference on Building Materials*, May 21-23 Athens, Greece.
- Wang X., Jin Y., Wang Z., Mahar R.B., Nie Y. 2008. Research on sintering characteristics and mechanisms of dried sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 489–494.

Physico-Mechanical Properties of Clay Bricks Containing Recycled Olive Mill Residues

X. Spiliotis

Department of Exact Studies, Technological Educational Institute of Larisa, Larisa, Greece

ABSTRACT The aim of this work is to test Olive Stone Wooden Residue (OSWR) utilization in clay bricks manufacturing by applying the sintering technique. For that purpose, specimens were moulded using extrusion and then fired at different temperatures. The clay used was characterized for its mineral constituents using XRD analysis. Various clay/OSWR mixtures were prepared in order to optimize mineral content and keep CaO and MgO content to a minimum. Thermal gravimetric analysis of clay, OSWR and clay/OSWR (6 %w/w) mixture has been conducted. Density, water absorption, mechanical strength, open porosity and thermal conductivity coefficient of fired specimens were determined and evaluated as a function of the OSWR percentage and the firing temperature.

The experimental results showed that clay/OSWR bricks production is feasible, as their mechanical properties are not significantly harmed. However, their thermal conductivity decreases significantly, which can be of interest for thermal insulating materials development. Besides, the shape of the produced bricks does not appear to change as the firing temperature increases.

Keywords: Clay bricks, olive stone wooden residue, recycling, porosity, thermal conductivity, three-point bending.

1 INTRODUCTION

At a global level, technologies that incorporate different forms of biomass and other alternative solid products (produced from various waste treatments) into red ceramics seem to develop rapidly. Actually, biomass energy potential is addressed to be the most promising among the renewable energy sources, due to its spread and availability worldwide (Zabaniotou et al. 2007). The interesting points in these technologies are that they (a) can act as an efficient disposal method, (b) exploit the biomass energy content into clay bodies for fuel savings, (c) use of materials with organic matter as pore-forming agents (Demir 2008, Federici et al. 2009).

Olive Stone Wooden Residue (OSWR) is the main waste produced during the process of olive-pomace oil production. In Greece, approximately 250000 tons of OSWR are produced annually (Vlyssides et al. 2008). OSWR is mainly used as alternative fuel due to its high calorific value (18828-20577 MJ/Kg) (Azbar et al. 2004, De la Casa et al. 2012, Vlyssides et al. 2008). However, if OSWR is to be added as a pore forming agent into brick clays, it must be carefully controlled. High addition of OSWR in the ceramic body liberates heat at an excessive rate and local heating may cause defects in the products (Ruppik 2006).

The aim of this work is to provide an insight of the physical and mechanical

properties of ceramic bodies constructed with conventional soil and powder of Olive Stone Wooden Residue (OSWR), in order to advance valorization of this residue and obtain value-added materials with interesting properties. Actually, incineration of OSWR into the ceramic body is expected to influence the porosity of the ceramic body and consequently the thermal conductivity of the produced ceramics.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Raw Materials

2.1.1 Chemical Analysis

Clays A, B and C were collected from various locations of Central Greece and provided by "TERRA S.A.". "Viokeral" mixture, used in the present study, is a blending of the above mentioned clays at certain proportions. Table 1 contains chemical analysis results of the clays A, B and C.

Table 1. Chemical analysis of clays*

| PARAMETER | CONSTITUENT CLAY (%) | | |
|--------------------------------|----------------------|-------|-------|
| | A | B | C |
| L.O.I.** | 11.95 | 9.87 | 16.54 |
| SiO ₂ | 49.40 | 52.79 | 51.02 |
| Al ₂ O ₃ | 12.89 | 13.53 | 8.55 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.10 | 7.57 | 4.66 |
| CaO | 8.58 | 6.29 | 11.62 |
| MgO | 4.86 | 4.31 | 3.89 |
| K ₂ O | 2.88 | 3.19 | 1.55 |
| Na ₂ O | 1.56 | 1.57 | 1.42 |
| TiO ₂ | 0.818 | 0.855 | 0.621 |
| CaCO ₃ (eq) | 14.72 | - | 24.46 |
| CO ₂ | 6.47 | - | 10.75 |

* Source: TERRA S. A.

** L.O.I. = Loss on Ignition

OSWR is the main residue of olive-pomace oil production processes. Table 2 presents physicochemical analysis results for the OSWR used in the present study while

Table 3 shows a typical physicochemical analysis of OSWR.

Table 2. Physicochemical Analysis of OSWR*

| Physical characteristics | |
|--------------------------|-------------|
| Net Calorific Value | 17818 MJ/kg |
| Gross Calorific Value | 19269 MJ/kg |
| Chemical characteristics | |
| Carbon | 48.68 % w/w |
| Hydrogen | 6.84 % w/w |

* Source: TERRA S.A.

Table 3. Physicochemical Analysis of OSWR*

| Physical characteristics | |
|--------------------------|-------------|
| Gross Calorific Value** | 20962 MJ/kg |
| Moisture | 12.3 % w/w |
| Ash | 1.9 % w/w |
| Combustibles *** | 85.8 % w/w |
| Chemical characteristics | |
| Carbon | 48.59 % w/w |
| Hydrogen | 5.73 % w/w |
| Oxygen | 44.06 % w/w |
| Nitrogen | 1.57 % w/w |
| Sulphur | 0.05 %w/w |

* Source: 1) Laboratory of Applied Thermodynamics and 2) Process design Laboratory, Aristotle University of Thessaloniki

** Dry basis

*** Wet basis

An advantage of OSWR is that CO₂ emissions for this additive come from the biomass (free of calcium carbonate), which means that, regarding CO₂ emission trading, this is a way to reduce the assigned quantities of CO₂ and lower the carbon footprint, because biomass is weighed with a zero emission factor (DO L229 ES, 2007).

2.1.2 Thermal Analysis

Figure 1 shows the thermal analysis results (TGA/DTA curves) for the "Viokeral" clay mixture. In these curves, it is observed that

up to 150 °C, release of hygroscopic water is taking place and the process is endothermic. From 155 °C to 425 °C, loss of molecular water takes place and the process is also endothermic. From 425 °C to 775 °C, several endothermic and exothermic peaks are noticed due to combined dehydroxylation of the silicate lattice, combustion of organic matter and decomposition reactions (Chielecki et al. 1974, Smykatz-Kloss 1974). From 775 °C to 858.8 °C, the process is endothermic due to the dissociation of carbonates. According to these results, the “Viokeral” mixture does not belong to the Kaolinitic group, since the characteristic peak of the kaolinitic clays at about 980 °C is absent. The mass loss upon clay sintering at 1105 °C reaches 11.9 %w/w, which may be attributed to the elimination of organic matter by combustion, the elimination of water due to dehydroxylation, and the decomposition of carbonates.

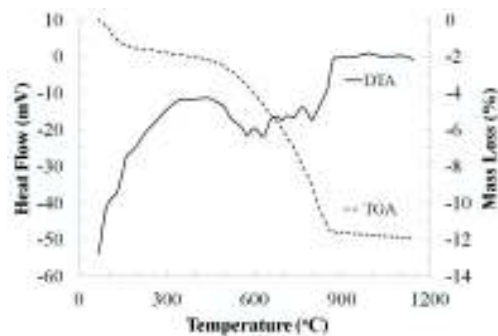


Figure 1. DTA/TGA curves for “Viokeral” mixture

In Figure 2, the TGA/DTA curves for the OSWR used are presented.

In these curves the following endothermic and exothermic regions are noticed:

- 1) Up to 152.7 °C
Dehydration (endothermic)
- 2) 152.7 °C – 438 °C
Combustion of organic matter - Dehydration (endothermic)
- 3) 438 °C – 575 °C
Combustion of organic matter (exothermic)

4) 575 °C – 649 °C
Combustion of organic matter (endothermic)

5) 649 °C - 682.8 °C
Combustion of organic matter (strongly exothermic).

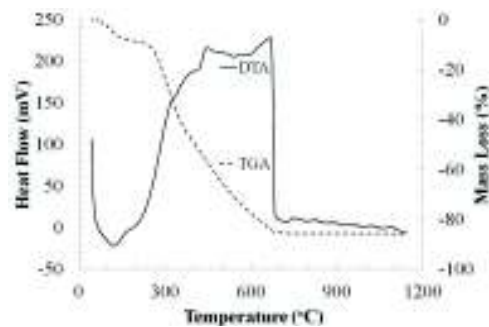


Figure 2. TGA/DTA curves for OSWR.

In Figure 3, the TGA/DTA curves for the “Viokeral”/6%w/w OSWR mixture are provided.

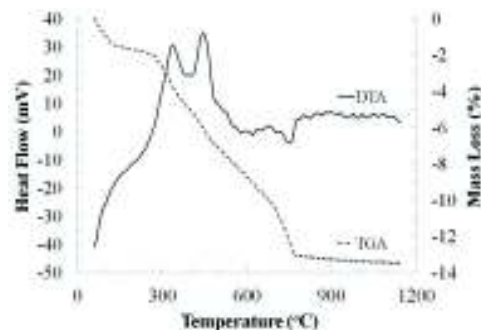


Figure 3. TGA/DTA curves for “Viokeral”/6%w/w OSWR mixture.

In these curves the following endothermic and exothermic regions are noticed:

- 1) Up to 110 °C
Dehydration (endothermic)
- 2) 110 °C - 322.27 °C
Loss of molecular water (endothermic)
- 3) 322.3 °C - 383.6 °C
Loss of molecular water - Combustion of organic matter (exothermic)
- 4) 383.6 °C - 434.3 °C

Loss of molecular water - Combustion of organic matter (endothermic)

5) 434.3 °C - 723.7 °C

Combustion of organic matter (exothermic)

6) 723.69 °C - 774 °C

Dissociation of carbonates (endothermic).

2.2 Ceramic samples

Ceramic bodies were produced using as an additive 0, 3, 6 and 9 %w/w OSWR powder. The OSWR used was obtained from a local olive press treatment plant after dewatering. A schematic diagram of the proposed method is shown in Figure 4.

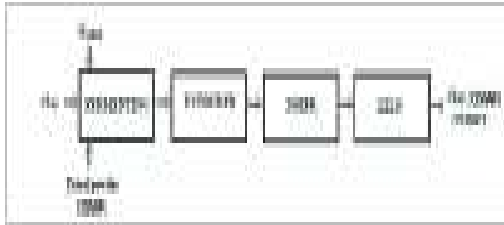


Figure 4. Schematic diagram of the process for the production of ceramics by adding OSWR.

In this work, the clay/OSWR mixtures were kneaded and extruded using a pilot plant vacuum extruder provided with manual cutter. The ceramic rectangular cross section bars were 80 mm x 43.5 mm x 18 mm. Extruded test pieces were identified and weighed for moisture determination using a thermobalance. The test pieces dried at room temperature for 12 hours and in an oven at 110 °C before reaching a constant weight for at least 24 hours. Dried pieces heated following a protocol of gradual temperature increase up to the desired final sintering temperature by using an electric furnace. The final temperatures examined were 850, 950, 1050 and 1150 °C.

2.3 Study of physical - mechanical properties

2.3.1 Water absorption & open porosity

The samples were immersed in water (25-30 °C) for 24 hours. Water absorption (WA) and

open porosity (OP) are obtained from the following relations:

$$WA (\%) = 100 \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (1)$$

$$OP (\%) = 100 \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho V_s} \quad (2)$$

where: W_{wet} = weight of saturated with water samples (g)

W_{dry} = weight of dry samples (g)

ρ = density of water (1 g/cm³)

V_s = volume of the samples (cm³)

2.3.2 Three point bending strength (Modulus of Rupture)

Modulus of Rupture (MOR) upon three point bending testing of the sintered specimens was calculated from the following equation (Koukouzas et al. 2011):

$$MOR (MPa) = \frac{3 P L}{2 b w^2} \quad (3)$$

where: P = force (N)

L = the opening width (36 mm)

b = width of sample (mm)

w = thickness of the sample (mm)

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Mass loss on firing and appearance-brick colour

Figure 5 depicts the weight loss and the consequent change of the bulk density of the specimens, as a result of the sintering process.

The experimental results have shown that the sintering process causes significant weight loss, without significant change of the volume of the specimens. This results in an almost linear depletion of density with OSWR content raise. Raising of the sintering temperature (T_{sint}) from 850 °C up to 1050 °C does not affect either the outlook or the geometry of the specimens. At $T_{sint}=1150$ °C however, significant changes are observed: the colour becomes dark brown, the texture vitreous and the samples almost waterproof

(water absorption measurements confirm this observation), and also intense sample shrinkage occurs. Nevertheless, the specimen geometry is kept without any distortion, despite the large ratios of width/thickness (>2.3) and length/thickness (>4.3).

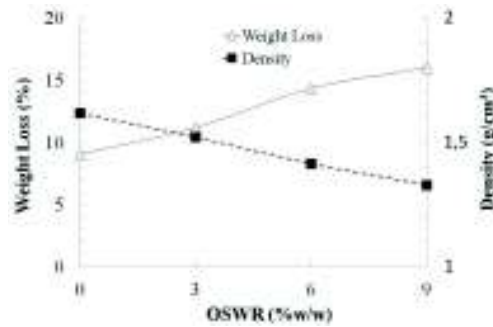


Figure 5. Specimen weight loss and bulk density variation as a function of % OSWR content due to the sintering process ($T_{sint}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$).

The experimental results show that the observed weight loss is attributed to the loss of the added OSWR. In particular, for clay/OSWR (6%w/w) mixtures, the weight loss corresponds to more the 97% of the OSWR mass ($950\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{sint} < 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) or more than 80% of the OSWR mass ($T_{sint} > 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ or $T_{sint} < 950\text{ }^{\circ}\text{C}$). The above observations confirm that OSWR can act as pore-forming agent. Moreover, increasing the OSWR content in the clay mixtures results in the weakening of the terracotta color of the specimens, which become more pale.

3.2 Water absorption and open porosity

In Figure 6 the influence of the OSWR proportion in the clay/OSWR mixtures on the water absorption (WA) and open porosity (OP) is shown.

The experimental results show that water absorption and open porosity do not change significantly, as far as the OSWR percentage in clay/OSWR mixture does not exceed 6 %w/w. A slight increase in the parameters under study seems to occur for 9%w/w of

OSWR in the mixture. It, therefore, can be assumed that, for clay/ OSWR mixtures with up to 6%w/w OSWR content, it is possible that formation of closed pores is favored (significant weight loss but stable water absorption).

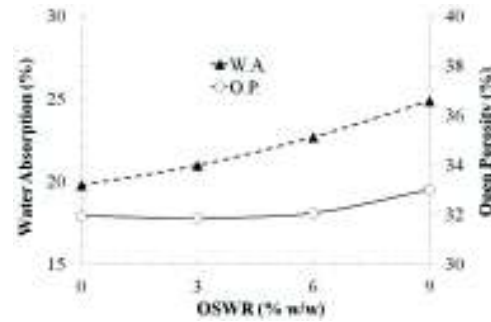


Figure 6. Influence of the added OSWR on Water Absorption (WA) and Open Porosity (OP) of sintered specimens ($T_{sint}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.3 Modulus of Rupture (MOR)

In Figure 7, the dependence of the MOR upon three-point bending testing of the specimens on the OSWR percentage in the clay/OSWR mixtures is presented.

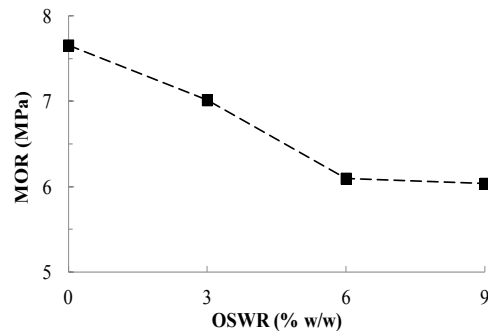


Figure 7. MOR in relation to OSWR percentage in clay/OSWR mixtures, for sintered specimens ($T_{sint}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$)

The experimental results indicate that, for OSWR up to 6 %w/w in the clay/OSWR mixture, the bending strength of the sintered samples is reduced by approximately 20% compared to the samples produced from clay

(0 %w/w OSWR). This trend seems to decelerate significantly for OSWR percentages higher than 6 %w/w.

In Figure 8, the variation of MOR in relation to sintering temperature is shown. According to the experimental results, from 850 °C to 950 °C, the MOR remains stable, from 950 °C to 1050 °C, the MOR increases by approximately 27%, while for sintering temperatures above 1050 °C, the MOR rapidly increases (by approximately 140% up to 1150 °C). It is also noted, that for 6 %w/w OSWR mixtures compared to clay (0 %w/w OSWR) mixtures, the MOR is reduced by approximately 20 %.

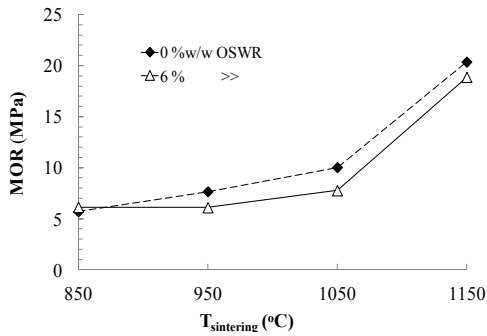


Figure 8. MOR in relation to sintering temperature (6 %w/w OSWR content).

3.4 Thermal conductivity

In Figure 9 the change in thermal conductivity coefficient in relation to %w/w OSWR in the clay/OSWR mixture is presented.

The experimental results show that thermal conductivity is reduced by approximately 20 % for 3 %w/w OSWR addition in clay mixtures, while for more than 3 %w/w of OSWR, the reduction in thermal conductivity becomes smoother (approx. 30 % for 9 %w/w OSWR). This means that even small quantities of OSWR in the clay mixture improve considerably the heat transfer resistance of the ceramic material produced.

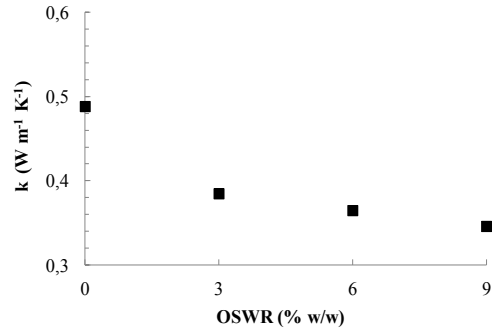


Figure 9. Thermal conductivity coefficient (k) at 25 °C in relation to % OSWR addition, for sintered specimens (T_{sint}=950 °C).

Figure 10 depicts the effect of sintering temperature on thermal conductivity.

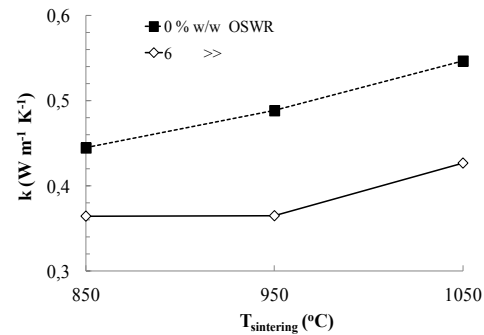


Figure 10. Effect of sintering temperature on thermal conductivity coefficient (k) at 25 °C.

For 6 %w/w OSWR in the clay mixture, thermal conductivity is reduced by 18.1 % at T_{sint}=850 °C and by 25.3 % at T_{sint}=950 °C, while, at 1050°C, a more pronounced reduction in brick specimen thermal conductivity is observed. This means that the incorporation of the pore making agent OSWR in clay bricks promotes the insulating properties even at lower sintering temperatures and much more at higher firing temperatures.

4 CONCLUSIONS

The experimental results show that adding OSWR, the main solid residue of olive-pomace oil production processes, into clay

mixtures typically used by the ceramic industry for brick manufacturing, does not hinder neither the extrusion, nor the drying and firing processes. Mechanical properties of the produced bricks, such as bending strength are not modified significantly, when OSWR content does not exceed 3 %, while MOR is reduced by 20 % when OSWR percentage attains 6 %, and this trend seems to decelerate furthermore at higher % OSWR content in the mixture. For sintering at 850 °C or 950 °C, the brick bending strength remains stable, while, at 1050 °C, it increases by approximately 27 %, and much more at 1150 °C sintering temperatures.

A decrease in the fired bulk density from approximately 1.62 g/cm³ to 1.33 g/cm³ was attained for an OSWR addition of 9 % at 950 °C. Thermal conductivity is reduced by 21.2 % approximately for a 3 % addition of OSWR in clay mixtures (0.385 Wm⁻¹K⁻¹) while, the three point bending strength (M.O.R.) is around 7 MPa.

In conclusion, beneficial utilization of OSWR can be attained in two ways: (a) production of high density bricks, at low % addition of OSWR as a body fuel, and (b) production of lower density bricks at OSWR percentages greater than 3 %, both as a body fuel and pore-former agent. Hence, the valorization of an olive-oil industry by-product can be achieved, while the fired clay brick industry can benefit from reduced heating requirements. The novel ceramics so-produced are almost equivalent to the traditional ones, while also exhibiting lower thermal conductivity.

Acknowledgments: The author gratefully acknowledges full financial support from the brick and tiles industry “TERRA S.A.” based in Larissa, Greece.

REFERENCES

- Azbar N., Bayram A. Filibeli A., Muezzinoglu A., Sengul F., Ozer A., 2004. A review of waste management options in olive oil production, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 3, pp.209–247.
- Chielecki W., Monko B., Szymanski A., 1974. *Proc. 4th ICTA*, Budapest, 3, 679.
- De la Casa J.A, Romero I., Jiménez J., Castro E., 2012. Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo), *Ceramics International*, 38, 6, pp.5027-5037.
- Demir I., 2008. Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks, *Waste Management*, 28, 3, pp.622-627.
- DO L229 ES, 2007. *Official Journal of the European Communities* (31-8-2007), p.20.
- Federici F., Fava, F., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2009. Valorisation of agro-industrial by-products, effluents and waste: Concept, opportunities and the case of olive mill waste waters, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 6, pp.895-900.
- Koukouzas N., Ketikidis C., Itskos G., Spiliotis X., Karayannis V., Papapolymerou G. 2011. synthesis of CFB-coal fly ash clay bricks and their characterisation, *Waste and Biomass Valorization*, 2, pp.87-94.
- Ruppik M., 2006. Use of organic and inorganic pore-forming agents in the brick tile industry, *ZI Int.*, 59, 8, pp.22-29.
- Smykatz-Kloss W., 1974. *Differential thermal Analysis, Applications and results in mineralogy-(Minerals and Rocks, Vol II)*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and N.Y, 185 p.
- Vlyssides A.G, Barampouti E.M.P, Mai S.T. 2008. Physical characteristics of olive stone wooden residues: possible bulking material for composting process, *Biodegradation*, 19, 2, pp.209-214.
- Zabaniotou A.A., Skoulou V.K., Koufodimos G.S., Samaras Z.C., 2007. Investigation study for technological application of alternative methods for the energy exploitation of biomass/ agricultural residues in northern Greece, *Thermal Science*, 11, 3, pp.115-123.

Uçucu Kül İnceliğinin Beton İşlenebilirliğine Etkisi *Effect of Fly Ash Fineness on Concrete Workability*

İ. Çavuşoğlu, D. D. Şahin

Gümüşhane Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane

İ. Caymaz, A. Özkan, A. O. Yılmaz, M. Çapık

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon

ÖZET Bu çalışmada normal ve öğütülmüş uçucu külün beton içerisinde çimento yerine ikame olarak %10 ve %20 oranlarında kullanıldığında işlenebilirliğe etkisi incelenmiştir. Beton içerisinde normal kül çimento yerine %10 ikame edildiğinde işlenebilirliği 1,5 kat, %20 ikame edildiğinde ise yaklaşık 2,5 kat arttırıldığı görülmüştür. Ancak öğütme sonrasında uçucu küldeki inceliğin artması işlenebilirlikteki etkinliğini azaltmıştır. Aynı tane boyu dağılımına sahip uçucu külün kullanım oranının artması ile işlenebilirliğin arttığı bu çalışmada tespit edilmiştir. Ayrıca bütün kür zamanlarında uçucu kül içeren betonların dayanımının kontrol betonundan daha düşük olduğu belirlenmiştir.

ABSTRACT This paper investigated the effect of normal and ground fly ash used as binder material which instead of up to %10 and %20 of cement on the concrete workability. When normal fly ash was used instead of up to %10 and %20 of cement in the concrete, workability of the concrete were increased 1,5 times and 2,5 times, respectively. But, their effectiveness was decreased in workability of the concrete with increasing fineness of the fly ash after grinding. This study revealed that when usage ratio of fly ashes containing same grain size distribution increased, workability of the concrete was increased. However, this study noted that compressive strength of the concrete with fly ash was lower than control concrete in all time periods.

1 GİRİŞ

Beton günümüzde en çok kullanılan yapı malzemesidir. Betonun bileşiminde ise üretimi sırasında fazla miktarda enerjiye ihtiyaç duyulan çimento kullanılmaktadır. Çimentoların üretim aşamasında ise çevreye önemli ölçüde zarar veren gazlar açığa çıkmaktadır. Yüksek ısı kullanılan çimento üretimi sırasında atmosfere doğru önemli miktarda CO₂ gazı salınımı gerçekleşmektedir. Bu gaz sera etkisi yaparak iklim değişikliklerine neden olmaktadır (Şengül vd., 2007). 1 ton çimento üretimi sırasında yaklaşık 1 ton CO₂ gazı açığa çıktığı bilinmektedir (Roumain ve Sarkar, 2000). Böyle bir gaz çıkışının

minimum seviyede tutulması küresel ısınmanın önlenmesi ve/veya azaltılmasının açısından önem arz etmektedir. Tüm dünyada oldukça yaygın kullanılan çimentonun çevresel açıdan dikkate değer zararlı bir etki bıraktığı aşikârdır. Bundan dolayıdır ki çimento üretiminin azaltılması ve yerine kullanılacak alternatif bağlayıcı ve çevreye olumsuz etkileri olmayan malzemelerin ortaya çıkartılması gerekmektedir.

Çimento, betonun maliyeti en yüksek olan ana bileşenlerinden biridir. Günümüzde çimentonun yerine bazı puzolanik malzemeler kullanılarak hem daha ekonomik hem de çevreye karşı daha duyarlı bir beton üretimi ön plana çıkmaktadır. Bu puzolanik

malzemelerden biri de uçucu küldür. Uçucu küller, termik santrallerde ince öğütülmüş kömürünün yüksek sıcaklıklarda yanması sonucu oluşan ve baca gazları ile sürüklenen silis ve alüminosilisi toz halindeki bir yanma kalıntısıdır (Anon, 2003).

Uçucu küller beton üretiminde çimento yerine ikame olarak kullanılmaktadırlar. Bu kullanımıyla betonun birçok özelliğinde iyileştirme sağlamaktadır. Bunların başında; taze betonda işlenebilirliğin artması, terlemenin azaltılması, sertleşmiş betonun su geçirimsizliğinin azaltılması, kimyasal etkilere karşı betonun direncinin artması, betonun hidrasyon ısısının azaltılması, dayanıklılığın ve zamanla dayanımın artırılması gibi konularda avantajlar sağlamaktadır (Yazıcı ve Arel, 2012; Özel, 2007; Toutanji vd., 2004). Fiziksel ve kimyasal olarak olumlu katkılarının dışında, uçucu küllerin beton içerisinde kullanılmasıyla ekonomi ve enerji tasarrufu, doğal kaynakların ve çevrenin korunması ve sera gazlarının azaltılması gibi avantajlar da sağlanmaktadır.

Taze haldeki betonda işlenebilirlik en önemli özelliktir ancak tek başına değerlendirilmemelidir. Çünkü taze betonun işlenebilirliği sertleşmiş betonun dayanım ve dayanıklılığını etkilemektedir. Yani yeterli işlenebilmeye sahip olmayan beton, yeterli dayanım ve dayanıklılık gösteremez. Bundan dolayı taze betonun özellikleri, başta dayanım ve dayanıklılık olmak üzere, sertleşmiş betonun tüm özelliklerini ve ekonomikliğini etkilemektedir.

Uçucu küllerin taze betonda işlenebilirliği artırdığı veya aynı kıvamda gerekli su miktarında azalma sağladığı bilinmektedir. Bazı çalışmalarda uçucu küllerin beton içerisinde çimento ile ikame edildiğinde kullanılan su miktarında %5-10 arasında azaltma sağladığı belirtilmiştir (Atiş ve Karahan, 2005). Uçucu külün yapmış olduğu bu etkinin fiziksel özelliği, karbon içeriği, tane inceliği, tane şekli ve özellikle tane yüzey yapısına bağlı olduğu ifade edilmektedir (Özel, 2007; Atiş ve Karahan, 2005). Uçucu küllerin standartlarında 45 µm altı malzeme oranının %60'dan fazla olması ve kızdırma kaybının ise %6'dan küçük

olması gerektiği belirtilmiştir (ASTM C 618). Ayrıca karbon miktarının ise kızdırma kaybının 0,9 katsayısı ile çarpılarak bulunabileceği belirtilmektedir (Alkaya, 2009; Ün, 2007).

Uçucu küllerin camsı ve emici olmayan yüzey yapısına sahip olması onların çimento yerine ikame kullanıldığı harçlarda daha fazla silisli yan ürün içeren karışımlar oluşturmasına ve dolayısıyla taze haldeki harçların işlenebilirliğinde artış sağlamasına sebep olmaktadır. Diğer yandan uçucu kül taneciklerinin küresel şekilli olmaları, daha az sürtünmeye yol açtığı için daha az su ihtiyacı olmasına neden olmaktadır. Uçucu küllü betonların su ihtiyacı, uçucu külün inceliğine ve kullanıldığı miktara da bağlı olmaktadır. İncelik arttıkça su ihtiyacında artma olmaktadır (Ramachandran, 1995; Özel, 2007; Yijin vd., 2004).

Uçucu külün yoğunluğu çimento yoğunluğundan daha düşüktür. Bu durumda beton içerisinde çimento yerine uçucu kül kullanılmasıyla betondaki bağlayıcı hamur hacminin artması gerçekleşmektedir. Bağlayıcı hacminin artması taze betondaki agrega tanelerinin arasını daha iyi doldurmasına ve plastikliğin artmasına sebep olmaktadır (Yazıcı ve Arel, 2012).

Çimento yerine %30 oranında uçucu kül kullanılan betonların dayanımları portland çimentolu betonların dayanımlarına göre erken yaşlarda daha düşüktür. Ancak nihai dayanımlarda daha yüksek değerdedir. Uçucu küllü betonlarda ki dayanım artışı uçucu külün tipi, inceliği, miktarı ve kullanılan çimentonun tipine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin C tipi küllerin erken yaşlarda dayanıma olan katkısı F tipi küllere göre daha yüksek olduğu ifade edilmektedir (Erdoğan, 2007; Yazıcı ve Arel, 2012). Ayrıca uçucu külün inceliğinin artması puzolanik özelliğini ve yoğunluğunu arttırmaktadır. Bunun sonucu olarak da uçucu kül içeren betonların dayanım ve dürabilitesi olumlu biçimde etkilenmektedir (Erdoğan, 2007; Kiattikomol vd., 2001).

Kiattikomol vd., (2001) yaptıkları çalışmada uçucu külleri ince, orta ve kaba boyutta sınıflandırmış ve bu malzemelerden beton içerisinde %20 oranında çimento

yerine ikame olarak kullanarak harçlar oluşturmuşlardır. Çalışmada uçucu külün inceliğinin artmasıyla küllerin puzolanik aktivite indekslerinin arttığını ve harçların dayanım değerlerinin de arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca uçucu kül inceliğinin aktivite indeksi üzerine olan etkisinin kimyasal bileşimlerinden daha önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Chindapasirt vd., (2005) çalışmalarında uçucu kül inceliğinin çimentolu harçlarda boşluk boyutu, porozite ve dayanıma etkilerini incelemiştir. İki farklı inceliğe sahip F tipi uçucu külü çimento yerine %20 ve %40 seviyelerinde ikame olarak kullanmışlardır. Çalışmalarında bütün kür sürelerinde Portland çimentosu ile hazırlanan harçların basınç dayanımlarının uçucu küllerle hazırlanandan daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca en ince öğütülmüş uçucu külle yapılan harçların erken dayanımlarının öğütülmemiş kaba külle yapılanlara göre daha yüksek çıktığını belirtmişlerdir. İnceltmiş külle yapılan çimentolu harçların orijinal külle yapılanlara göre daha kompakt ve yoğun olduğu ve bununla dayanıma olumlu yansıdığını belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, çimento yerine alternatif bir malzeme olarak kullanılacak olan uçucu külü öğüterek bir dizi beton karışım deneyi yapılmıştır. Tasarlanan karışımda normal uçucu kül (öğütülmemiş) ve farklı zaman aralıklarında öğütülmeye tabi tutulan kül kullanılmıştır. Bu küllerle oluşturulan beton karışımlarında işlenebilirlik ve dayanım testleri yapılmış ve küllerin bu özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

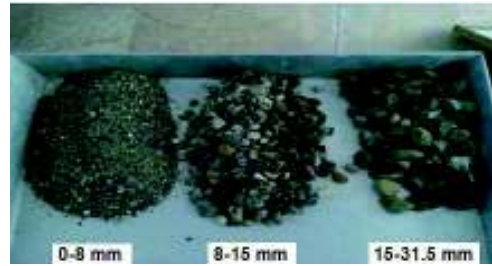
2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzemeler

Çalışmada uçucu kül inceliğinin beton içerisinde kullanılması ve akıcılığa etkisini incelemek için bir seri beton karışım deneyleri yapılmıştır. Bu karışımlarda malzeme olarak agrega, çimento, uçucu kül ve su kullanılmıştır. Agregası, uçucu kül ve çimento malzemelerine karışım tasarımında kullanılmak üzere bazı fiziksel deneyler yapılmıştır. Bunun dışında yine çimento ve

uçucu külün kimyasal yapısı yapılan deneysel çalışmalarla ortaya konmuştur.

Bu çalışmada kullanılan agrega malzemesi Trabzon Belediyesi kırma-eleme tesisinden alınmıştır. Kullanılan malzeme dere malzemesi olup, kırma-eleme tesisinde üç ayrı tane boyu sınıfında (0-8 mm, 8-15 mm ve 15-31,5 mm) üretimi yapılmaktadır (Şek. 1).



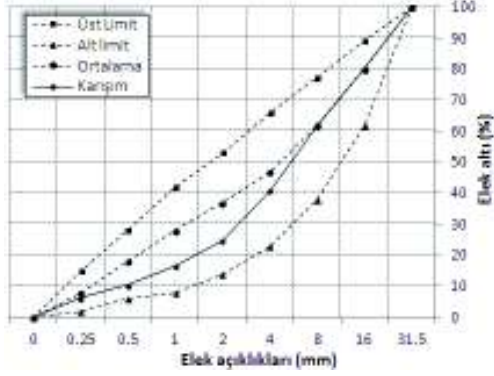
Şekil 1. Kullanılan agrega ve boyutları

Agregalara yapılan özgül ağırlık ve su emme deneyi sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan agreganın özellikleri

| Özellik | Agrega boyutu | | |
|-------------------------------------|---------------|---------|------------|
| | 0-8 mm | 8-15 mm | 15-31,5 mm |
| Özgül ağırlık (gr/cm ³) | 2,49 | 2,41 | 2,50 |
| Su emme (%) | 4,7 | 3,6 | 2,9 |
| Rutubet (%) | 6,27 | 3,15 | 2,8 |

Çalışmada 3 ayrı agrega kullanıldığından bu malzemelerin uygun bir tane boyut dağılımına sahip ortak bir karışımının yapılması gerekmektedir. 3 ayrı malzemeye yapılan elek analizi sonucunda 0-8 mm malzemeden % 64, 8-15 mm malzemeden %9 ve 15-31,5 mm malzemeden % 27 oranında karışıma katılma oranları tespit edilmiştir. 3 malzemeyle yapılan ortak karışımın tane boyu dağılım grafiği Şekil 2'de gösterilmektedir. Yapılan ortak karışım grafiğinin standartlarla belirtilen sınırların içerisinde olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Agrega karışımının ortak tane boyu grafiği

Çalışmada bağlayıcı malzeme olarak Cem II 42,5 tipli çimento ve bu çimentonun yerine belli oranlarda ikame olarak uçucu kül kullanılmıştır. Uçucu külün ve çimentonun kimyasal analizi Çizelge 2’de görülmektedir.

Çizelge 2. Çimento ve uçucu külün kimyasal özellikleri

| Kimyasal Bileşim | Kimyasal Kompozisyonu (%) | |
|--------------------------------|---------------------------|-----------|
| | Çimento | Uçucu Kül |
| SiO ₂ | 23,68 | 50,38 |
| Al ₂ O ₃ | 6,77 | 14,06 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,32 | 9,9 |
| S+A+F | 33,74 | 74,34 |
| CaO | 58,22 | 13,25 |
| MgO | 1,18 | 1,2 |
| SO ₃ | | 3,16 |
| KK | 2,44 | 0,86 |
| Cl | 0,01 | 0,17 |
| Serb. Cao | 0,44 | 0,91 |
| Reak. SiO ₂ | | 40,89 |
| Reak. CaO | | 8,78 |

Uçucu külün ve çimentonun fiziksel özellikleri ise Çizelge 3’te verilmiştir. Çimentonun özgül ağırlığı 3,1 gr/cm³ iken uçucu külün özgül ağırlığı ise 2,20 gr/cm³’tür.

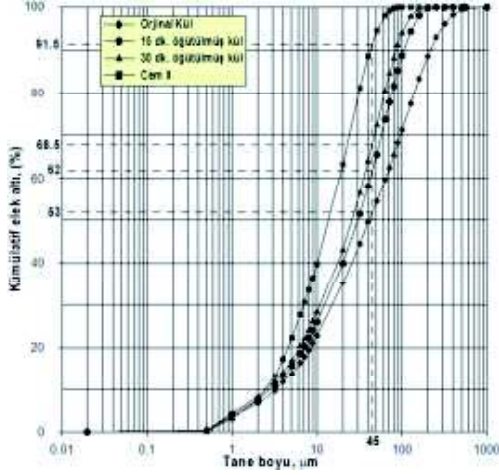
Çizelge 3. Çimento ve uçucu külün fiziksel özellikleri

| Çimentonun Fiziksel Özellikleri | Uçucu Külün Fiziksel Özellikleri | |
|---|----------------------------------|---|
| Özgül Ağırlık (gr/cm ³) | 3,1 | 2,2 |
| Özgül Yüzey (cm ² /gr) | 4328 | - |
| Çimentonun Basınç Dayanımı (N/mm ²) | | Puzolanik Aktivite İndeksi (%) (TS 196-1; TS 450-1) |
| 2 günlük | 25,8 | 28 günlük 70,8 > 75 |
| 28 günlük | 57,1 | 90 günlük 75,8 > 85 |

Beton karışım numunelerinin içerisinde çimento yerine ikame olarak belirli oranlarda normal ve öğütülmüş uçucu kül malzemesi kullanılmıştır. Uçucu kül bilyeli değirmen içerisinde 15 dk ve 30 dk olacak biçimde öğütülmüştür (Şek. 3).



Şekil 3. Uçucu külün öğütülme işleminde kullanılan bilyeli değirmen (a) ve kullanılan bilyeler (b)



Şekil 4. Normal ve öğütülmüş uçucu kül ile çimento malzemesinin tane boyu dağılım grafiği

Normal kül, öğütülmüş kül ve çimentonun tane boyu dağılım grafiği Şekil 4'te verilmiştir. Normal kullanılan külün 45µm altı malzeme oranı %53 iken 15 dk öğütmeyle %17'lik bir artışla %62'ye, 30 dk öğütmeyle %28'lik bir artışla %68,5'e çıkmıştır. Uçucu külün betonda kullanımına yönelik hazırlanan standartlarda 45µm altı malzeme miktarının %60'ın altına düşmemesi gerektiği belirtilmiştir (TS EN 450-1/A1). Standartta belirtilen bu kriter uçucu külün puzolanik aktivitesi ile alakalıdır. Malzeme inceliğinin puzolanik aktivite indeksini arttırdığı bilinmektedir (Pan vd., 2003). Çimentonun 45µm altı malzeme oranı ise %91,5'tir.

2.2 Karışım Deneyleri

Karışım deneylerinde önce 0,50 S/Ç (su/çimento) oranında kontrol betonu (normal beton) üretilmiş daha sonra kontrol betonu içerisinde kullanılan çimento miktarından ağırlıkça %10 ve %20 oranında alınıp yerine o ağırlığın kapladığı hacim kadar normal ve öğütülmüş kül ilave edilmiştir. Karışımdaki malzemelerin 1m³'deki değerleri Çizelge 4'te görülmektedir.

Çizelge 4. Karışımın 1m³'deki değerleri

| Açıklama | Ağırlık (kg) | Nem Düzeltmesi (kg) | %10 İlave Kül | %20 İlave Kül |
|---------------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|
| Agrega (0-8 mm) | 1058,47 | 1076,15 | 1076,15 | 1076,15 |
| Agrega (8-15 mm) | 316,19 | 315,09 | 315,09 | 315,09 |
| Agrega (15-31,5 mm) | 249,28 | 249,28 | 249,28 | 249,28 |
| Çimento | 400 | 400 | 360,00 | 320,00 |
| Kül | - | - | 28,36 | 56,72 |
| Su | 200 | 183,42 | 183,42 | 183,42 |
| Hacim | 1 m ³ | 1 m ³ | 1 m ³ | 1 m ³ |
| TOPLAM | 2224 | 2224 | 2212 | 2201 |

Bu değerler daha sonra 15x15x15 cm küp kalıp boyutuna indirilerek yeniden hesaplanmış ve karışım numuneleri oluşturulmuştur. Her bir karışım için 7, 28 ve 56 gün kür sürelerinde numuneler kür tankında bekletilmiş ve dayanım deneyleri yapılmıştır.

Hesaplanan miktarlardan faydalanarak Çizelge 5'teki karışım tasarımı dizayn edilmiştir. Toplamda 7 adet karışım ve her bir karışım için 7, 28 ve 56 gün kür süresinde bekletilmek üzere üçer adet numune oluşturulmuştur.

Çizelge 5. Karışım tasarımı

| Karışım tipi | Kür Süresi | | | |
|-----------------|-----------------|----------|----------|-------------|
| | 7 gün | 28 gün | 56 gün | |
| 1 Normal Beton | 3 numune | 3 numune | 3 numune | |
| 2 %10 Kül ilave | Öğütme Dakikası | 0 dk | 0 dk | 3'er numune |
| | | 15 dk | 15 dk | |
| | | 30 dk | 30 dk | |
| 5 %20 Kül ilave | Öğütme Dakikası | 0 dk | 0 dk | 3'er numune |
| | | 15 dk | 15 dk | |
| | | 30 dk | 30 dk | |

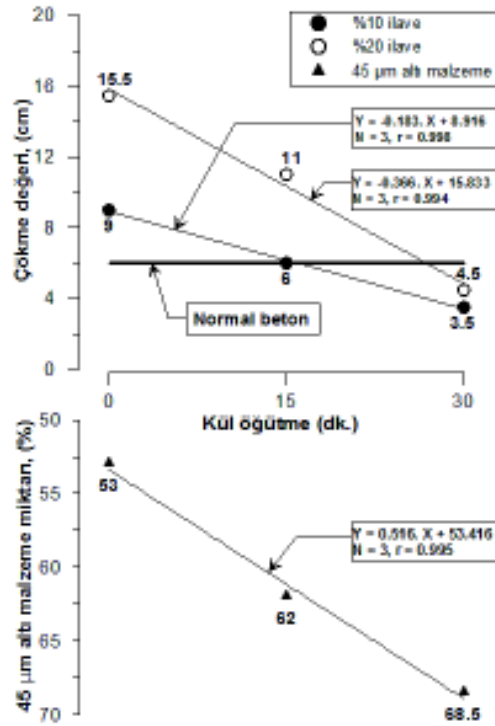
2.3 Yapılan Testler

Oluşturulan karışım numunelerine taze halde iken çökme deneyi ve sertleşmiş halde iken tek eksenli basma dayanım deneyi yapılmıştır. Bu çalışmada toplam 63 adet 15x15x15 cm ebadında numune deneye tabi tutulmuştur.

3 BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Çökme Deneyi Sonuçları

Çalışmada tasarlanan 7 adet karışıma yapılan çökme deneyi sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Şekilde ayrıca karışım içerisinde kullanılan uçucu külün öğütüldükten sonra 45 µm altı kalan malzeme oranının da çökme değeriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5. Normal beton ve kül ilaveli karışımların çökme değerlerinin karşılaştırılması

Karışımlarda uçucu kül içermeyen kontrol betonunun (normal beton) çökme değeri 6 cm olarak ölçülmüştür. Daha sonra normal beton içerisinde kullanılan çimento yerine %10 oranında ikame kül ilave edilen numunelerin çökme değeri 9 cm çıkmıştır. İkame oranı %20'ye çıkartıldığında ise çökme değeri artarak 15,5 cm'ye çıkmıştır. Uçucu külün 15 dk öğütülüp tane boyunun inceltmesi ve 45 µm altı malzeme oranının

%62'ye çıkartılması sonrasında karışım içerisinde %10 ikame olarak kullanılmıştır. Bu kullanımda karışımın çökme değeri 6 cm çıkmıştır. Aynı incelikte malzemenin ikame oranı %20'ye çıkartıldığında çökme değeri 11 cm olarak gerçekleşmiştir. Uçucu külün 30 dk öğütüldükten ve 45 µm altı malzeme oranının %68,5'e çıkartılması sonrası karışım içerisinde %10 oranında ikame kullanımında çökme değeri 3,5 cm, ikame oranı %20'ye çıkartıldığında çökme değeri ise 4,5 cm çıkmıştır.

Ölçülen değerler incelendiğinde çimento yerine kül ilavesinde işlenebilirliğin arttığı görülmüştür. Yine aynı tane boyu dağılımına sahip külün ilave oranı arttırıldığında da işlenebilirlik artmaktadır. Ancak külün 45 µm altı malzeme oranının %68,5 oranına ulaşması durumunda işlenebilirliğin olumsuz etkilendiği görülmüştür. 30 dk öğütülen külün %10 ve %20 oranlarında kullanımında ölçülen çökme değerleri normal betonun çökme değerinin altında kalmıştır.

3.2 Dayanım Deneyleri

Uçucu küllü karışımların dayanım değerlerinin normal beton dayanım değerleri ile bütün kür sürelerinde karşılaştırması Şekil 6'da yapılmıştır. Şekil incelendiğinde uçucu kül kullanılan karışımların normal betona göre dayanım değerlerinin bütün kür sürelerinde düşük olduğu görülmektedir.

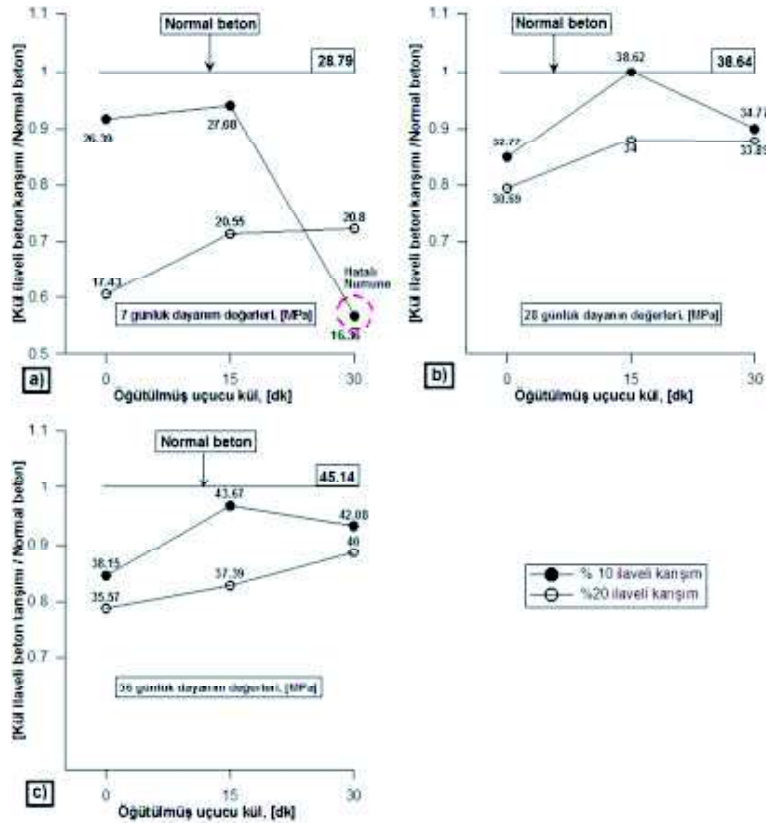
7 günlük kür süresinde oluşturulan numuneler incelendiğinde en yüksek dayanımı 28,79 MPa ile normal beton numunesi vermektedir. %10 oranında ikame edilen 30 dk öğütülmüş uçucu küllü beton karışımının 7 günlük dayanım değeri oldukça düşük çıkmıştır. Ancak bu düşüşün numune hatasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu numune dışında 7 günlük dayanım değeri en düşük numune 17,43 MPa değeriyle %20 ikame oranında öğütülmemiş uçucu küllü beton numunesidir. Uçucu küllü karışımlarda 7 günlük dayanım değeri en yüksek numune ise 27,08 MPa değeri ile %10 ikame oranında 15 dk öğütülmüş kül ilave edilen beton numunesinden elde edilmiştir. 7 günlük kür süresinde %10 ikame oranına sahip uçucu küllü beton karışımlarının

dayanım değerleri %20 oranına sahip numunelerden yüksek olduğu görülmüştür. Yine bu kür süresinde hatalı numune hariç diğer bütün numunelerde öğütülmüş külün normal küle oranla dayanım değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür.

28 günlük dayanım değerleri incelendiğinde en yüksek dayanım yine normal betonda 38,64 MPa değeri ile elde edilmiştir. Uçucu küllü ilaveli betonlarda ise en yüksek dayanım %10 ikame oranına sahip 15 dk öğütülmüş uçucu küllü numuneden 38,62 MPa değeri ile elde edilmiştir. En düşük dayanım ise öğütülmemiş külle %20 oranında ikame edilen beton numunelerinde 30,69 MPa değeri ile elde edilmiştir. Yine bu kür süresinde %10 ikameli numuneler %20 ikameli numunelerden daha yüksek dayanım değerine sahiptir. Ayrıca öğütülmüş

numunelerin öğütülmemiş numunelere göre dayanım değerleri daha yüksek çıkmıştır.

56 günlük kür süresi incelendiğinde normal betonun dayanımı 45,14 MPa ile en yüksek değerdedir. Uçucu kül ilaveli karışımlarda en yüksek dayanım değeri ise 15 dk öğütülmüş uçucu küllü beton numunelerinden elde edilmiştir. Bu numunenin dayanımı 43,67 MPa'dır. En düşük dayanım ise %20 ikame oranlı öğütülmemiş uçucu küllü beton karışımından 35,57 MPa olarak elde edilmiştir. Yine öğütülmüş numunelerin dayanım değerlerinin öğütülmemiş numunelere göre bu kür süresinde de yüksek çıktığını görmekteyiz. Ayrıca %20 ikame oranlı beton numunelerinin dayanım değerleri %10 ikame oranına sahip numunelere göre daha düşük değerdedir.



Şekil 6. Normal beton ve uçucu kül ilaveli beton numunelerinin dayanım karşılaştırması, 7günlük (a), 28 günlük (b) ve 56 günlük (c)

Uçucu küllü beton numunelerin dayanım değerlerinin normal betona göre düşük çıkmasının nedeni bağlayıcı malzeme miktarı (çimento+kül) ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Normal betonda 1m³ içerisinde 400 kg çimento (bağlayıcı) bulunurken %10 ikame oranına sahip uçucu küllü beton karışımlarında 388 kg (çimento+kül), %20 ikame oranına sahip uçucu küllü beton karışımlarında 377 kg'dır (çimento+kül). Bağlayıcı oranındaki bu düşüş uçucu küllün özgül ağırlığının çimentodan daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Öğütülmüş numunelerin öğütülmemiş numuneli beton numunelerine göre dayanım değerlerinin yüksek çıkması ise malzeme inceliğinden kaynaklanmaktadır. İnce malzemelerin agrega ve çimento hamuru içerisindeki boşlukları daha iyi doldurmak suretiyle dayanımı arttırdığı düşünülmektedir. Boşlukları doldurulması ile daha kompakt ve yüksek dayanımlı bir beton numunesi elde edilmektedir. Ayrıca kür süresinin artmasıyla uçucu küllü beton numunelerinin dayanım değerlerinin normal beton değerlerine yaklaştığı görülmüştür.

4 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada normal ve öğütülmüş uçucu küllü beton içerisinde çökme değeri ve dayanıma etkileri incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda işlenebilirlikle ilgili aşağıdaki tespitler elde edilmiştir;

- Uçucu küllerin çimento yerine ikame olarak kullanılmasıyla beton işlenebilirliğini arttırdığı tespit edilmiştir.
- Aynı tane boyutunda uçucu küllerin beton içerisinde kullanım oranlarının artması ile işlenebilirlik daha da artmıştır.
- Uçucu küllerin öğütülerek yüzey alanlarında bir artış sağlanmıştır.
- Öğütülmüş küllerin beton içerisinde kullanıldığında betonun işlenebilirliğini normal küle göre azalttığı gözlemlenmiştir.

Dayanım açısından bakıldığında;

- Uçucu küllü betonların 7, 28 ve 56 günlük kür sürelerinde normal betondan daha düşük dayanım verdikleri tespit edilmiştir.
- Kür süresinin ilerlemesiyle uçucu kül ikameli betonların dayanım değerlerinin normal betona yaklaştığı belirlenmiştir.
- 15 dk öğütülen ve %10 ikame oranında kullanılan uçucu küllü betonların bütün kür sürelerinde diğer kül katkılı betonlara göre daha yüksek dayanım verdiği tespit edilmiştir.
- Aynı tane boyutunda uçucu küllü numunelerin ikame oranlarının artmasıyla dayanım değerlerinin düştüğü belirlenmiştir.

Çalışmada küllerin öğütülmesi için 15 ve 30 dk seçilmiştir. Yazarlar öğütme dakika aralıklarının daha kısa ve öğütme süresinin daha uzun olması durumunda optimum bir öğütme süresinin bulunabileceğini önermektedirler. Ancak öğütme ile ilgili herhangi maliyet hesabı yapılmamıştır. Öğütme optimum süresi belirlemede maliyet hesabının da dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca kür sürelerinin 56 gün ile sınırlı kalmayıp daha uzun tutulması uçucu küllerin beton içerisindeki etkilerinin daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Alkaya, D., 2009. Uçucu Küllerin Zemin İyileştirmesinde Kullanılmasının İncelenmesi, Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5, 1, 61-72.
- Anon, 2003. Flyash Facts for Highway Engineers, American Coal Ash Association, Technical Report Documentation, p. 1-75.
- Atiş, C., D., ve Karahan, O., 2005. Lif Takviyeli Uçucu Küllü Betonların İşlenebilirlik Özellikleri, Ç.Ü. Müh.-Mim. Fak. Dergisi, 20, 1, 139-150.
- ASTM, C618-05, 2005. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural

- Pozzolan for Use in Concrete, Annual Book of ASTM Standards.
- Chindapasirt, P., Chai, J., and Sinsiri, T., 2005. Effect of Fly Ash Fineness on Compressive Strength and Pore Size of Blended Cement Paste, Cement and Concrete Resource, 27, 425-428.
- Erdoğan, T., Y., 1997. Admixtures for Concrete, Middle East Technical University Press, Ankara, s.188.
- Kiattikomol K., Jaturapitakkul, C., Songpiriyakij, S., and Chutubtim, S., 2001. A Study of Ground Coarse Fly Ashes with Different Fineness from Various Sources as Pozzolanic Materials, Cement and Concrete Composites, 23, 335-343.
- Özel, C., 2007. Katkılı Betonların Reolojik Özelliklerinin Taze Beton Deney Yöntemlerine Göre Belirlenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, Isparta, s.249.
- Pan, S., C., Tseng, D., H., Lee, C., C., ve Lee, C., 2003. Influence of The Fineness of Sewage Sludge Ash on The Mortar Properties, Cement and Concrete Research, 33, 1749-1754.
- Ramachandran, V., S., 1995. Concrete Admixtures Handbook, Properties, Science and Technology, Noyes Publications, Park Ridge, NJ.
- Roumain, J., C., ve Sarkar, S.L., 2000. Cements of the 21st Century, Second International Symposium on Cement and Concrete Technology, 6-10 September, 1, İstanbul, 43-57.
- Şengül, Ö., Taşdemir, M., A., ve Gjörv, O., E., 2007. Puzolanik Malzemelerin Betonun Mekanik Özellikleri ve Klor İyonu Yayınımına Etkisi, İTÜ Mühendislik Dergisi, 6,1, 53-64.
- Toutanji, H., Delatte, N., Aggoun, S., Duval, R., ve Danson A., 2004. Effect of Supplementary Cementitious Materials on The Compressive Strength And Durability of Short-Term Cured Concrete, Cement and Concrete Resource, 34, 311-319.
- TS EN 196-1, 2009. Çimento deney metotları- Bölüm 1: Dayanım tayini, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 450-1/A1, 2008. Uçucu Kül - Betonda Kullanılan - Bölüm 1: Tarif, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- Ün, H., 2007. Yapay Puzolanlar, Yapı Malzemesi Ders Notları, Pamukkale Üniversitesi.
- Yazıcı, S., ve Arel, H., 2012. Effects of Fly Ash Fineness on The Mechanical Properties of Concrete, Sadhana, Vol. 37, Issue 3, 389-403.
- Yijin, L., Shiqiong, Z., Jian, Y., ve Yingli, Gao, 2004. The Effect of Fly Ash on the Fluidity of Cement Paste, Mortar, and Concrete, International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, Beijing, p. 339-345.

Geochemistry and Mineralogy of Arsenic in Pollution Sediment of Kouhsorkh Area, NE Iran

S. Tabasi, H. Hasani

Faculty of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

A. Abedi

Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

ABSTRACT Geochemical and mineralogical features of the stream sediments of Kouhsorkh area, NE Iran, where arsenic contamination have been reported were studied for better understanding of sources and mobilization processes responsible for arsenic enrichment in water resources. Based on geological information Tertiary volcanic rocks are the main rock formations and some hydrothermal ore deposits such as As, Sb, Au, Hg, Cu and kaolin were occurred in this area. Concentration of arsenic in sediments samples was determined between 4.2 - 268.2 ppm, which is higher than permissible limits of As in soil and sediments based on US EPA (2004). Chemical analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy on sediment samples demonstrate that iron oxides/oxyhydroxides, clay minerals, carbonate and gypsum are the dominant carriers of arsenic in the sediments. The major processes of arsenic mobilization are probably linked to desorption of As from Fe oxides/oxyhydroxides and reductive dissolution of Fe-rich phases in the sediments under reducing and alkaline conditions.

1 INTRODUCTION

Arsenic is a potentially poisonous element which can occur naturally in rock, soil, and groundwater. Arsenic concentration in rocks varies by mineralogy, rock type, and geologic setting (Wang and Mulligan, 2006). Human exposure to arsenic may be through pathways, including air, food, water, and soil (Cullen and Reimer, 1989; NRC, 1999). Ingesting food or water containing more than 0.01 mg/L of inorganic arsenic is harmful to the body, while an inorganic arsenic content exceeding 60 mg/L can be fatal (WHO, 1993).

High concentrations of arsenic in water, sediments and soils have been reported from

different regions in the world. According to Ravenscroft et al. (2009) natural arsenic pollution of drinking water has been reported from over 70 countries world-wide, affecting an estimated 150 million people. Asian countries have the global scenario of arsenic pollution specially Bangladesh, India, China, Pakistan, Myanmar, Afghanistan, Cambodia (Mukhrejee et al. 2006). Arsenic pollution with natural source was determined in some area at Logar province, Afghanistan (Saltori, 2004). In Central Pakistan (Muzaffargah) arsenic pollution with natural and anthropogenic source was observed (Nickson et al. 2005). High concentrations of arsenic in the shallow groundwater of Simav plain, Turkey

were reported by Gunduz and Simsek (2007).

Iran is not exceptional from its neighbor countries. There are some reports from natural arsenic pollution such as the Takab area, Zanzan province with gold-mining activity (Modabberi and Moore 2004), Kordestan province (Mosaferi et al. 2003). Parveresh et al. (2008) and Ghasaemzadeh et al. (2006) reported arsenic and antimony pollution in water at the Kouhsorkh area. In this article we present some another evidence of arsenic pollution in sediments and major processes of arsenic mobilization at the Kouhsorkh area.

2 MATERIAL AND METHOD

2.1 Location and Geological Setting

Kuhsorkh area is located at 35 km of North Kashmar, Khorasan province, NE Iran (fig 1). It is a mountainous and semiarid region. The area is situated between 58.18-58.33 longitude 35.28- 35.38 latitude degrees in

north Kashmar Mountains. According to the tectonical – sedimentary division of Iran, this area is belonging to north east of central Iran. Geological and petrological investigations show that the main rock formation in the area consists of tertiary volcanic rocks. Volcanic rocks comprise Andesite to Dacite and Plutonic rocks include difference types of Diorite-Monzodiorite, Gabbro-Gabbrodiorite and Granodioritic rocks in a small outcrop. Expanding of pyroclastic unit, include tuff, agglomerate and tuffaceous sandstone, show explosive eruption in this area.

In Kohsorkh area was observed many hydrothermal ore deposits and mineralization as As-Sb-Au, mercury, copper, chrome, magnesite, talk, limestone, gypsum, kaoline, and marble. Especially Kalatechubak and Chelpo hydrothermal As-Sb ore deposit which are the main natural source for arsenic pollution at this area. The main ore minerals are stibnite, realgar, orpiment, stibicunite, pyrite, iron hydroxide, and calcite (Narimani, 2001).

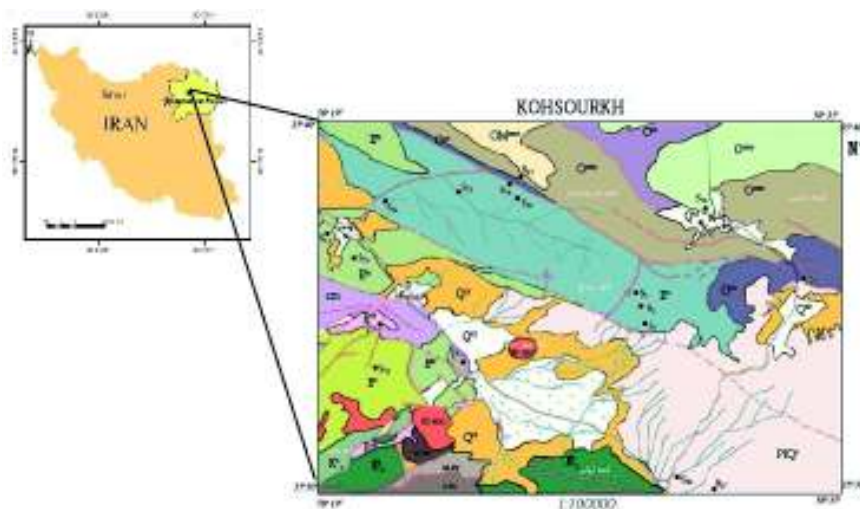


Figure 1. Location of the study area and geological map (1/100,000)

Arsenic and antimony in this naturally polluted area are derived from fault zone where the Paleogene deposits have been cut by faults and the ore deposits formed along these zones (Mazlomi, 2008).

2.2 Sampling

The major minerals binding As in sediments are the metal oxides, particularly those of Fe, Al and Mn; clay minerals, carbonates and

phosphate (Smedly and Kinniburgh 2002 and Fernandez et al. 2006). So in order to find minerals adsorbing arsenic in sediments and understanding the realizing mechanism of arsenic to water, determination of mineralogical composition of the sediment is necessary. Therefore after determinations of arsenic in sediments, we did mineralogical research on the selective sediments.

Samples were collected from the location of sources water (spring, wells, and aqueduct) that have high concentration of arsenic (Parvaresh 2008). Samples were taken from 20 cm depth of sediment canal. Sediment samples sieved through 80 mesh, and separated particles with less than 180 micrometer size. Trace element concentrations in the sediment samples were analyzed by ACML Group Laboratories, Canada, using ICP-MS. Typical sediment samples were selected and examined for mineralogical details with a polarizing microscope, scanning electron microscope (SEM), and X-ray diffractometry (XRD).

measured for each sample and data for some of the more important elements are presented in Table 1. The results of ICP-MS analyses have shown the concentration of arsenic are between 8.2 to 268.2 ppm in 20 stream samples with less than 180 mm size (Tabasi and Abedi 2012). Permissible limits of As in soil and sediment vary from 0.39 mg/kg for residential soil to 1.6 mg/kg for industrial soil with direct contact exposure (US EPA 2004). Since concentration of arsenic in the sediments at Kouhsorkh area is higher than permissible limits, so this sediment is polluted to arsenic.

3 RESULT AND DISCUSSION

The first geochemical study in the Kouhsorkh area was done by a Chinese group in 1996. Based on their results on stream sediment sampling, the concentration of arsenic was determined to be between 4 and 482 ppm (Jiangxi 1996). Also Parvaresh et al. (2008) reported concentrations of As in natural water range between 10 – 650 ppb, exceeding EPA and WHO limits. They proposed that volcanic activities have an important role in the concentration and creation of elemental anomalies, which has led to the contamination of the region's water resources.

Our geochemical research was limited to the area with the highest concentration of arsenic in the water. Fifty elements were

Table1. Chemical composition of sediment samples with ICP-MS.

| | Fe | As | Sb | Cr | Ca | Co | Zn | Ni | S | P |
|--------|------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| | % | PPM | PPM | PPM | % | PPM | PPM | PPM | % | % |
| Sample | | | | | | | | | | |
| S1 | 3.04 | 129 | 0.61 | 124.9 | 7.09 | 24.1 | 58.2 | 233.1 | 0.09 | 0.043 |
| S2 | 2.86 | 187.8 | 0.76 | 102.3 | 8.37 | 22 | 56.5 | 200.5 | 1.3 | 0.044 |
| S3 | 2.89 | 268.2 | 1.13 | 94.8 | 7.97 | 21.6 | 55 | 181 | 0.74 | 0.049 |
| S11 | 3.8 | 12.4 | 0.19 | 119.8 | 2.98 | 36.8 | 73.8 | 326.2 | <0.02 | 0.081 |
| S12 | 3.54 | 7.6 | 0.16 | 149.3 | 6.28 | 29.1 | 85.6 | 297.1 | 0.04 | 0.35 |
| S13 | 3.81 | 9.3 | 0.12 | 69 | 5.3 | 23.2 | 67.7 | 85.7 | 0.03 | 0.066 |
| S14 | 3.31 | 4.2 | 0.07 | 217.7 | 3.79 | 34.7 | 48.3 | 511.6 | <0.02 | 0.044 |
| S15 | 3.59 | 5.2 | 0.11 | 185.6 | 3.28 | 31.9 | 53.4 | 425.5 | <0.02 | 0.048 |
| S16 | 3 | 7.1 | 0.12 | 108.3 | 5.35 | 21.4 | 49.4 | 187.5 | <0.02 | 0.045 |
| S17 | 2.78 | 8.2 | 0.13 | 85.8 | 7.95 | 20 | 45.2 | 126.3 | 0.07 | 0.037 |
| S18 | 2.66 | 7.1 | 0.14 | 84.2 | 5.69 | 15.7 | 48 | 108.1 | 0.05 | 0.049 |
| S19 | 2.53 | 11.7 | 0.23 | 77.2 | 4.81 | 15.9 | 46 | 127 | 0.36 | 0.05 |
| S20 | 2.97 | 10.9 | 0.22 | 137.8 | 5.1 | 18.4 | 42.3 | 175.8 | <0.02 | 0.047 |
| S21 | 3.37 | 11.2 | 0.21 | 89.6 | 5.1 | 20.9 | 52.6 | 147.2 | 0.02 | 0.06 |
| S22 | 3.49 | 9.3 | 0.19 | 100.6 | 5.01 | 21.6 | 45.3 | 159.7 | 0.03 | 0.043 |
| S23 | 3.06 | 10 | 0.14 | 110.2 | 4.74 | 24 | 39.4 | 203.6 | 0.08 | 0.037 |
| S24 | 3.62 | 8.9 | 0.19 | 93.2 | 4.74 | 23.6 | 48.6 | 156.9 | <0.02 | 0.039 |
| S26 | 2.01 | 13.4 | 0.23 | 69.4 | 16.32 | 12.7 | 33.5 | 87.4 | 0.02 | 0.043 |
| S27 | 3.63 | 14.2 | 0.3 | 181.2 | 2.17 | 18.3 | 64.5 | 131.8 | <0.02 | 0.054 |
| 27 | 3.42 | 12.5 | 0.3 | 163.2 | 1.12 | 17.4 | 52.2 | 122 | <0.02 | 0.048 |

Coefficient regression was calculated between the data. Arsenic has a positive regression with the Sb, Ca, Sr, B, Li and S elements. But As have a negative regression with other elements such as Fe, Cr, Co, Ni, Zn, Mg and P.

The pH values of sediment samples were found to be in the range of 7.54–8.46 with an average of 8. Therefore, high pH under oxidizing condition is predominant in this environment.

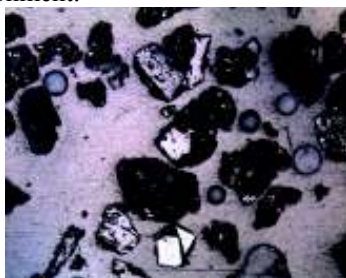


Figure 2a. magnetite grains with higher reflection .(100x)

Based on ore microscopy investigations magnetite, titanomagnetite, hematite and other Fe oxides/oxyhydroxides minerals are the most minerals that were observed in sediments with less than 180 mm size (fig 2a). Also a little grains of pyrite were observed. Some of the pyrite grains were altered to iron oxides/oxyhydroxides (fig 2b).



Figure 2b. A relief of pyrite which oxide to iron oxide (hydroxide). (500x)

In addition to iron minerals, arsenic may also be adsorbed to the edges of clays and on the surface of calcite (Goldberg and Glaubig,

1988) a common mineral in sediments, however Fernandez et al. (2006) demonstrate that arsenic can replace into the C

crystallographic site in calcite. Results of XRD showed that the principal minerals present in the sediments are quartz, calcite. Feldspate, muscovite, hematite, gypsum and clay minerals are the subordinate minerals. The clay minerals were detected as montmorionit and chlorite (Tabasi et al. 2009). The XRD equipment was disabling to determinate Fe-oxides such as hematite, magnetite, and goethite. These minerals were detected by reflected polarizing microscope studies.

In first stage of SEM observations were carried out 3 samples from sediment with high concentration of arsenic. Fe-oxides minerals as magnetite and titanomagnetite were observed in different forms (fig 3a). Distribution of arsenic in one grain of magnetite was done (fig 3b, c), its result was detected that arsenic distribution was limited to the edge of magnetite grain (Tabasi and Abedi 2009).

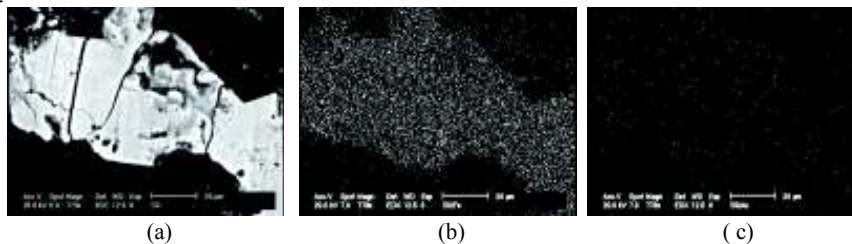


Figure 3. (a) BSE image of magnetite in sediment sample, (b) EDS image of Fe in magnetite mineral, (c) EDS image of As in magnetite mineral.

The second stage of SEM studies was performed at sediment less than 180 mm size with SEM+EDS. Many points of polished sample were tested for finding arsenic phase. In 3 parts pick of arsenic was appeared which is accompany with the pick of Fe, S and oxygen. It should be resulted that arsenic probably originates from weathering of iron sulphide in some part of sediments (Fig 4a, b).

Mineralogical observation has shown a high presence of Iron oxide (hydroxide) in sediments and also weak Arsenic dispersion in these minerals. Also the results of

geochemical analysis showed a negative correlation between the concentration of Arsenic and Iron in sediments. Above conclusion can be as a result of arsenic release under desorption condition of Iron oxide and hydroxide consequently Arsenic concentration increase in surface water (Smedley and Kinniburgh, 2002; Stollenwerk, 2003).

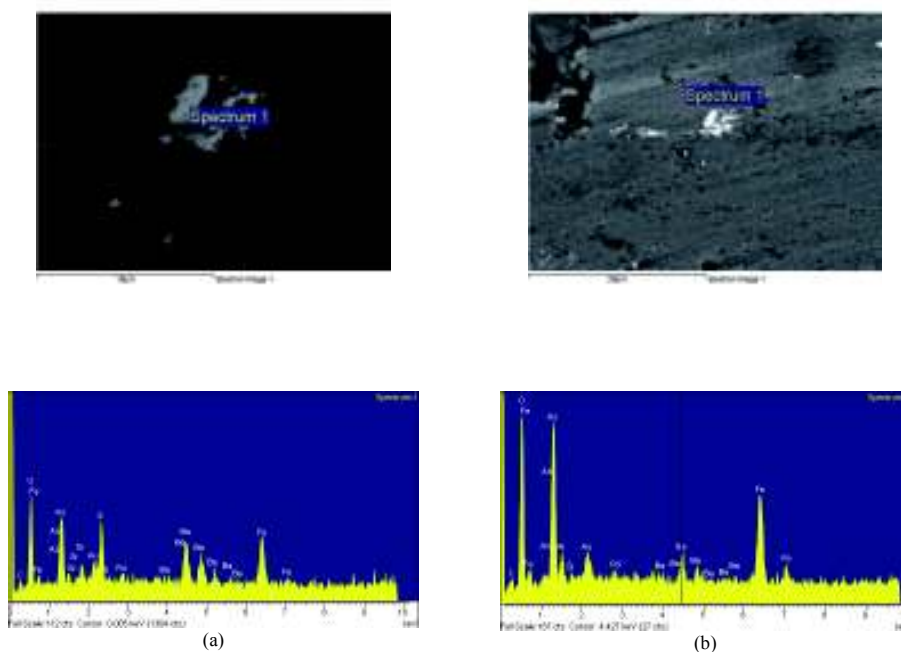


Figure 4 a,b. BSE images and EDS analysis of SEM at background and metal mineral in sediment sample respectively.

4 CONCLUSION

Accurate assessment of the mechanism of arsenic release will help to identify safe drinking water resources and to evaluate treatment methods for contaminated waters. The four mobilization mechanisms are responsible for distributing of arsenic pollution, including Reductive-Dissolution (RD), Alkali-Desorption (AD), Sulphide Oxidation (SO) and Geothermal (GT) (Rovenscroft et al 2009). Negative correlation between As and Fe and the mineralogical composition of the sediment at the study area probably are adjusted with AD mechanism. Furthermore Rovenscroft et al (2009) were expected that AD and GT are the most important mechanism to arsenic pollution in Iran and Turkey. Also geological formation, especially young sediments aquifer and volcanic activity confirm it. Due to the complexities of these

processes and the potential occurrence of simultaneous processes, identification of mechanisms responsible for a particular case of arsenic contamination is often difficult.

negative correlation between As and Fe in sediment samples of study area can show most arsenic adsorbed to Fe oxides/oxyhydroxides has released under Alkali-Desorption (AD) condition. Also according to this research, other minerals such as clay minerals, calcite, gypsum and quartz could be adsorbent of arsenic in sediments at Kouhsorkh area.

REFERENCES

- Cullen, W. R., Reimer, K. J, 1989. Arsenic Speciation in the Environment. In: "Essential of medical geology", Selinus, O. Elsevier Academic Press, pp826.
- Fernandez, M. Roman, R. Cullo, G.J. Turrillas, X. 2006. Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering. *Physica. B.* 935-937.

- Ghasaemzadeh, F., Arbab-Zavar, M. H., McLennan, G. 2006. Arsenic and Antimony in Drinking Water in Kouhsorkh Area, Northeast Iran Possible Risks for the Public Health. *Journal of Applied Sciences*, 6(13), 2705–2714
- Goldberg, S., Glaubig, R.A., 1988. Anion sorption on a calcareous, calcareous, montmorillonitic soil arsenic. In: “Smedley.A “review of the source ,behaviour and distribution of arsenic in natural water”, *Applied Geochemistry* ,17,517-568
- Gunduz, O. & Simsek, C. 2007. Mechanisms of arsenic contamination of a surficial aquifer in Turkey. *6th International Groundwater Quality Conference held in Fremantle*, Western Australia.
- Jiangxi, Geophysical and geochemical exploration company, China. 1996. Explanatory text of geochemical map of Shamkan. Geochemical survey of Iran.
- Mazlomi, A. R, 1992. Study of geology and geochemistry of gold deposits of Ali-Abad area and alteration zones in KohSork, north of Kashmar. M. Sc. Thesis, Faculty of Geoscience, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, p. 123.
- Modabberi, S., & Moore, F. 2004. Environmental geochemistry of Zarshuran Au-As deposit, NW Iran. *Journal of Environmental Geology*, 46, 796–807.
- Mosaferi, M., Yunesian, M., Mesdaghinia, A., Nadim, A., Nasser, S., & Mahvi, A. H. 2003. Arsenic occurrence in drinking water of I.R. of Iran: The case of Kurdistan province. *BUET-UNU International symposium fate of arsenic in the environment*, Dhaka, Bangladesh, 5–6 February, 2003.
- Mukherjee, A. Sengupta, M. Hossin, M. 2006. Arsenic contamination in Groundwater: A Global Perspective with Emphasis on the Asia scenario. *J. Health popul nutr.*, 24(2),142-163.
- Nickson, R.T. McArthur, J.M. Shrestha, B. Kyawmyint, T.O. Lowry, D. 2005. Arsenic and other drinking water quality issues, Muzaffargarh district, Pakistan. In: “A Global Perspective with Emphasis on the Asia scenario”, Mukherjee, A. et al., *J. Health. Popul. Nutr.*, 24(2),142-163.
- NRC 1999. Arsenic in Drinking Water. National Academy Press. Washington DC. In: “Essential of medical geology”, Selinus, O. Elsevier Academic Press, 826p.
- Parvaresh, M. 2008. Geological and petrological investigation on tertiary volcanic rocks of Kouhsorkh area. M sc thesis, Shahrood University of Tecnology, Shahrood, Iran (unpublished).
- Parveresh, M., Saadat, S., Mahdizadeh, H., Abedi, A. 2008. Arsenic contamination in the water resource of Kouhsorkh (Kashmar) area, NE IRAN. In: “Proceeding of the 2nd international congress on arsenic in the environment”, Valencia, Spain, p. 91.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. 2009. *Arsenic pollution: A global synthesis*. Chichester: Wiley.
- Saltori R. 2004. Arsenic contamination in Afghanistan. *Preliminary findings Kabul: DACCAR*, 2004:1-15
- Schreiber, M. E., Gotkowitz, M. B., Simo, J. A., and Freiberg, P. G., 2003. Mechanisms of Arsenic Release to Ground Water from Naturally Occurring Sources, Eastern Wisconsin, In: “*Arsenic in groundwater*”, (weich A. H., Stollenwerk K. G., Ed.), Kluwer Academic Publishers, United States of America, chap 9.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Journal of Applied Geochemistry*, 17, 517–568.
- Stollenwerk, K. G., 2003. Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A Review of Adsorption. In: “*Arsenic in groundwater*” (weich A. H., Stollenwerk K. G., Ed.), Kluwer Academic Publishers, United States of America, chap 3.
- Tabasi .S, Abedi, 2012. A medical geology study of an arsenic contaminated area in Kouhsorkh, NE Iran, *Environmental Geochemistry and Health Journal*, 34(2):171-179.
- Tabasi .S, Abedi .A, and Parvaresh .M, 2009. Mineral-geochemical investigation in order to determinate the arsenic bearing mineral in the stream sediments at the Kouhsorkh polluted area, NE Iran, *Goldschmidt 2009*, Davos, Switzerland.
- Tabasi, s, Abedi, a, 2009. Iron oxide minerals as a recognition main adsorbent of Arsenic in the stream sediments at Kouhsorkh area, NE Iran. *The 17th Symposium of Society of Crystallography and Mineralogy of Iran*.
- US EPA (US Environmental Protection Agency, Region 9). 2004. Preliminary remediation goals for superfund sites, PRGs, 2002 Table. <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/file/s/04prgtable.pdf>
- Wang, Suiling. Mulligan, Catherine N. 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment.* , 366, 701– 721.
- World Health Organization (WHO), 1993. Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Recommendations. In “Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution”, Suiling, W. Catherine, M. N. Science of the Total Environment. , 366, 701–721.

Karacaören-Sivrihisar (Eskişehir) Mermerlerinin Mineralojik-Petrografik, Fiziksel & Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation into Mineralogical-Petrographical, Physical & Mechanical Properties of Karacaören-Sivrihisar (Eskisehir) Marbles

M. Başyığıt, O. Bayram, H. Tunçdemir

İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul

H. Gültekin, F. Esenli

İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul

ÖZET Mermerler fiziksel, mekanik ve optik özelliklerinden dolayı yıllar boyunca vazgeçilemeyen bir yapı malzemesi olmuştur. Tarih boyunca gerek zemin kaplamalarında, gerek cephe kaplamalarında, gerek taşıyıcı sütun ve kolonlar olarak birçok yerde kullanılmışlardır. Günümüzde ise mermerin kullanım alanları ve mermer ürünlerinin çeşitliliği oldukça artmıştır. Bu duruma paralel olarak da mermer ve mermer ürünlerine talep daha da artmıştır. Ülkemiz bu kullanım çeşitliliğine ve artan talebe fazlasıyla cevap verecek düzeyde mermer çeşitlerini barındırmakta, önemli rezervlere ev sahipliği yapmaktadır. Bu bağlamda, bu çalışma kapsamında Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi Karacaören Köyü civarındaki mermer oluşumu mineralojik, petrografik, mekanik ve fiziksel özellikleri bakımından incelenmiştir. Bu formasyon Kuzey ve Güney sahaları olarak ikiye ayrılabilir. Güney sahası mermerleri daha çok kalsit bileşimli iken Kuzey sahası mermerleri ağırlıklı olarak dolomit içermektedirler. Yapılan laboratuvar çalışmalarından sonra petrografik ve mineralojik yapı ve bunun yanında birim hacim ağırlık, su emme, aşınma direnci, tek eksenli basma dayanımları, eğilme dayanımları gibi fiziksel ve mekanik özellikleri ortaya konmuştur. Yapılan deneyler TS ve veya ISRM standartlarına göre gerçekleştirilmiş ve standartlarda belirtilen eşik değerlere uygun oldukları anlaşılmıştır.

ABSTRACT Marble has become an indispensable structural material through years due to its mechanical, physical and optical properties. Throughout history, marbles were used for plating floors, covering and cladding the walls and being the columns. However, the variety of marble and marble products usage has considerably increased nowadays. In parallel to this situation, demand in the marble and marble products has increased much more than that. Turkey meets to respond more than this growing demand of user diversity and variety of marbles, hosts significant reserves. In this context, the formation of marble where near the village of Karacaören the town of Eskişehir Sivrihisar were investigated in terms of mineralogical, petrographical, mechanical and physical properties. This formation can be divided into North and South fields. While the marble of South field mainly composed of calcite marbles, those of North field mainly contains dolomite. A set of laboratory tests were carried out by petrographical and mineralogical structure, physical properties such as bulk density, water absorption, and mechanical properties such as flexural strength, abrasion resistance, and uniaxial compressive strength. The experiments performed by the standards of ISRM and/or TS, and the results point out that threshold values covers the reasonable intervals which specified in the [standards].

1 INTRODUCTION

Nowadays, a great deal of interest in the materials of the construction sector, especially in natural building stones, has been increasing day by day. Natural stone market has been getting a huge potential among the contribution of the construction, transportation, design, art and raw material sectors. To meet world market demand, Turkey and other countries have been carrying out many field studies. Especially, marble dominates natural stone market because of its workability and popularity. Our country is very fortunate in this respect; having the 5.2 billion cubic meters (13.9 billion tons) marble reserves which is almost 40% of total marble reserves in the world. Nevertheless, new fields are prospected in order to meet domestic and foreign demand and new marble and natural stone quarries are opened and operated. In the preliminary feasibility studies, the current paper provides information such a marble quarry about petrographical, mineralogical, physical and mechanical properties of Eskişehir-Sivrihisar- Karacaören village marbles. Location map of working area can be seen in the Figure 1.



Figure 1. Location map of (Karacaören Village) working area.

2 WORKING AREA & GEOLOGY

The licensed field in which current research was carried out is located in Eskişehir province Sivrihisar district boundaries and it

is far away approximately 35 km from the Sivrihisar down town. The northern and southern fields and near environment are composed of Precambrian-Paleozoic old metamorphic rocks, Permian old marbles, (intersecting these formations with) Paleocene old granitoids (granodiorite, granite), and upper Miocene-Pliocene old – young sediments.

In general, the formations that placed in this region may be divided by two groups; basement and upper sequence. The basement is composed of crystallized lime stones which main component of metamorphic rocks and schists. The main rocks of the basement are quartz-mica schist, quartz-albite-mica-schist, mica schist, calc schist, marble and quartzite, and amphibolite schist. Crystallized Permian limestone and dolomitic limestone which are transitional with these formations (study area marbles) are located in the upper level. All these formations were cut by upper Cretaceous-Paleocene age granodiorit, granite type igneous rocks. The Neogene sediments which cover the basement with unconformity and Quaternary sediments extend large areas of the region.

Geology of the southern area is composed of lime stones (marbles) and metamorphic schists belonging to green schist facies. This marble formation is the main part of the licensed area. In this field, marbles are usually semi or fully recrystallized. These rocks are massive and homogeneous and their modal compositions contain calcite and dolomite. In thin-thick layered limestone (marble), block efficiency is moderate – good level, and (fracturing, fracture frequency is it's evident). In some locations, quite massive characterized exposures are quite suitable to quarry block, and these exposures are composed mostly of calcite; dolomite amount is very low. Fine coarse crystals can be seen by naked eye as well.

Metamorphic rocks are the oldest unit in the region. They form the basement of marble formations. Although its main component is mica schist, it contains also quartz + albite + mica, quartz + mica, a type of calc-schist and amphibolite schist.

Amphibolites are easily recognized in the field with their fine grained structure and green color. They have been observed in metamorphic contact zone. In general, schistosity in metamorphic rocks is a significant feature. These rocks are originally sedimentary rocks that have been influenced by regional metamorphism and metamorphed in greenschist facies. Thin quartzite lenses are observed in the metamorphic units from place to place. The main minerals in schist are quartz, muscovite, sericite, chlorite, biotite, albite, and actinolite - tremolite minerals.

Limestone (marble) unit provides a thickness of more than 100 m east of license area. While white, gray, beige-colored crystalline lime stones in quarry site and it's around dolomitic, they differ from south area. Marbles are medium-thick layered and massive structure is clear. They show homogeneity in terms of structure and texture. Dolomite is major constituent. Calcite accompanies this mineral in small amount. Dolomite crystals are isograined and show a mosaic texture. Fetching their fractures iron oxide / hydroxide is usual. However, they are mostly coloring (Gultekin et al, 2012).

3 MATERIAL & METHOD

Core samples previously obtained from well bores drilled and extracted by company are tested and analyzed. These tests were performed on the Mining and Geological Engineering Laboratories of Istanbul Technical University.

Tests are mainly divided into three groups: mineralogic and petrographical analysis, chemical analysis and determination of physical- mechanical properties.

In Eskişehir province, Sivrihisar district, Karacaören village, 14 core drillings (their names are S-1, S-2, S-3,S-4,S-5, S-6, S-7, S-8, S-9, S-10,S-11, S-12, S-13, S-14 and their total core drill length is 238m) were carried out. These core drillings were used for determining both field identification and reserve calculation. In addition to drillings,

10 core samples (S-01, S-02, S-03, S-04, S-05, S-06, S-07, S-08, S-09, S-10) were taken from the field. 10 thin sections were prepared and by using a Leica microscope, petrographic-polarizing optical inspection and analyzes were performed on them. Moreover, the optical images were obtained.

In order to find out the chemical composition of marble, 100 g samples grinded by special tools, were sent to ALS Laboratory Services representative in Izmir, a total of 52 element ICP-AES (induc Cup of Plasma) technique was carried out with the chemical analysis.

In order to determine physical and mechanical properties of marble, 120 samples were prepared from drill cores. Furthermore, six samples were prepared to identify flexural strength. Length / diameter ratio of drill cores was chosen as 2/1. All experiments were carried out by using relevant ISRM (International Society for Rock Mechanics) standards and/or TSE (Turkish Standards Institution) standards in Istanbul Technical University, Department of Mining Engineering Rock Mechanics and Building Stones Laboratory.

3.1 Mineralogical & Petrographical Properties

The rock and marble samples obtained from mine area were optically examined by Leica branded petrographic polarizan microscope. Thin sections were prepared from 10 different marble samples which were analyzed by optical microscopy in various magnifications. In addition, the optical images were obtained.

Besides marbles; thin section studies carried out on the metamorphic (quartz-albite-mica schists and amphibolites) and igneous rocks (granites and pegmatites). Mineralogical-petrographical study has been conducted on a total of 10 sample section; all samples were examined in macroscopic level as well. There are no significant differences between marble samples both macroscopic and microscopic scale. Generally these samples are white colored, but in some places shades of gray.

Microscopically, they composed (nearly all portion) of dolomite and calcite crystals (Gultekin et al., 2012). Crossed and parallel nicol images of marble samples obtained from southern area (x 100) is given below Figure 2.

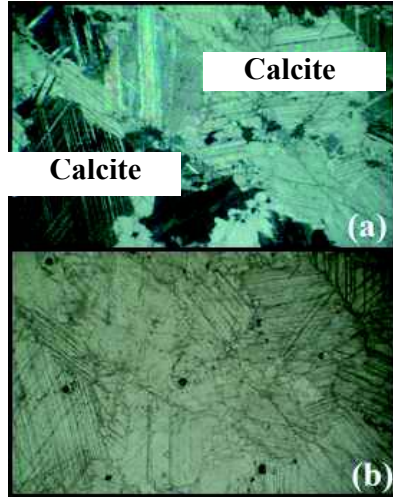


Figure 2. (a) Crossed and (b) parallel nicol views of the marble samples

Marbles of the Southern area are course grained and crystallized. Mineralogical composition of these type rocks completely consists of calcite. The grain sizes of calcite changes between 0,03-0,8 mm but some particles exceeds 1mm. Calcite crystals are

formless and contain the two-way cleavage. Their adherences are very good, their contacts are irregular. They do not contain any decomposition product. They have white colored, clean surfaces. Except for calcite existence, only small amounts of opaque minerals were indicated. Modal compositions of the southern and northern areas are given in Table 1.

When thin sections taken from the northern area are analyzed by polarizan microscope, it is clear that their mineralogical compositions are mainly made of dolomite and calcite, and dolomite is the main constituent. Total ratio of dolomite and calcite is more than % 95 in thin sections. Dolomites are isograined and shows typical mosaic texture. In calcites, cleavage traces are dramatically evident and they show often euhedral and subhedral grains in crystals.

Rhombohedral grains are also commonly encountered. They have clean surfaces; they do not show any decomposition sign. Their consolidation is pretty good. Any cavity or pores in the rock are not observed. Marble samples which numbered as 08, 09 and 10 are mainly dolomite but they contain calcite ratio between % 9-19. In dolomites grain size range changes between 0,05-1,2 mm while it changes between 0,02 mm - 1,3 mm in calcites. In some thin sections, fine grained quartz and sericite are occurred in secondary fractures.

Table 1. Modal compositions of samples

| Mineral | S-02** | S-06* | S-07* | S-08* | S-09* | S-10* |
|--------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| Calcite (%) | 97-98 | 36-39 | 56 -58 | 17-19 | 9-13 | 12-14 |
| Dolomite (%) | 2-3 | 60-62 | 42-44 | 80-82 | 80-82 | 86-88 |
| Iron oxides (%) | <1 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | 1 | < 0.5 |
| Secondary formations (%) | - | 1-2 | - | 1 | 6-8 | - |

**South Area; *North Area

S-02, S-06, S-07, S-08, S-09, S-10 (Number of drilling boreholes)

3.2 Chemical Properties

Chemical analysis is performed in abroad. For the determination of the chemical

composition of rocks grinded 100 g of sample material sent to ALS Laboratory Services representative in Izmir, a total of 52 element ICP-AES (induc Cup of Plasma) technique was carried out for the chemical

analysis. Results of tests are given in Table 2. In marble samples MgO and CaO values are dominant but they have inverse

relationship. Especially in S-09 sample SiO₂ value is high, may cause excessive wear.

Table 2. Chemical analysis results (%)

| SN # | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | LoI |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|------|
| S-04 | 67.9 | 16.35 | 2.65 | 4.18 | 0.62 | 4.22 | 1.6 | 0.99 |
| S-05 | 75.2 | 13.40 | 0.54 | 0.81 | 0.08 | 3.77 | 4.04 | 0.82 |
| S-06 | 0.45 | 0.03 | 0.03 | 40.20 | 13.1 | 0.01 | <0.01 | 45.5 |
| S-07 | 0.32 | 0.03 | 0.05 | 45.50 | 9.44 | <0.01 | <0.01 | 45 |
| S-08 | 0.78 | 0.14 | 0.07 | 35.70 | 18.7 | <0.01 | 0.03 | 46.1 |
| S-09 | 7.77 | 0.04 | 0.10 | 32.70 | 18.7 | <0.01 | <0.01 | 41.7 |

LoI: Loss of Ignition SN: Sample number, S-04: Granodiorite, S-05: Pegmatite S-06, S-07, S-08, S-09:Marble. All components (%)

3.3 Physical & Mechanical Properties

Rocks have been subjected to many tests in order to determine both the physical and mechanical properties. All of these studies were carried out in accordance with the TSE and/or ISRM standards.

For the determination of physical properties of rocks, Mohs scale of hardness determination, water content, density, and porosity determination, the actual density (specific gravity), apparent density, total and open porosity, the void ratio, water absorption at atmospheric pressure, and water absorption in boiling water were carried out. All results are given in Table 3.

In order to determine the mechanical properties, tensile (indirect) strength, determination of modulus of elasticity, Poisson ratio detection, uniaxial compressive strength, static elastic modulus, compressive strength experiments (freeze and thaw strength reduction) were performed. These studies were carried out by samples which taken from S-3, S-4, S-6 S-7 core drills. Moreover, to determine flexural strength and abrasion resistant 6 samples were prepared and used according to standards. All results are given in Table 4.

4 RESULTS AND DISCUSSIONS

Standards have an active role on finding out usage area of natural stones. Since the usage

limits were indicated on them, one may make a decision about natural stone usage whether it covers limit or not.

Table 3. Physical properties of the samples

| PP | AV | S |
|------|---------|-------------|
| MH | 3,5 - 4 | TS 6809 |
| WC | 0,03 | TS 8615 |
| UVW | 2,91 | TS EN 936 |
| RD | 2,79 | TS EN1936 |
| OP | 4,2 | TS EN 1936 |
| TP | 0,15 | TS EN 1936 |
| WAAP | 0,05 | TS EN 13755 |
| WABW | 0,096 | TS 699 |

PP: Physical Property, AV: Average Value, S: Standard, MH: Mohs Hardness, WC: Water content (%), UVW: Unit Volume by Weight (g/cm³), RD: Real density (g/m³), OP: Open porosity (%), TP: Total porosity (%), WAAP: Water absorption at atmospheric pressure (%), WABW: Water absorption in boiling water by weight (%)

Büyüksagis and Gürçan (2005) listed the usage limits for marbles as seen below.

- Water absorption by weight at atmospheric pressure for marbles < 0.4 %
- Unit volume weight > 2.55 g/cm³.
- Ratio of fullness >93%
- Uniaxial compressive strength (UCS) value > 50MPa for floor and stairway cladding and > 30MPa for wall lining.

- Flexural strength > 6MPa
- UCS after Freeze and Thaw application > 30 MPa.
- Abrasion resistance by frictional effect > 15cm³/50cm² for floor and stairway cladding and >25 cm³/50cm² for wall lining.

Table 4. Mechanical properties of samples

| DN | S3 | S4 | S6 | S7 | S |
|-------|-------|-------|-------|------|---------------------|
| BTS | 7.3 | 8.5 | 6 | 5.3 | TS 7654 & ISRM 1981 |
| DEM | 79.4 | 94.1 | 100.9 | 62.2 | TS 2030 & ISRM 1981 |
| PR | 0.34 | 0.35 | 0.35 | 0.26 | TS 2030 & ISRM 1981 |
| UCS** | 139.1 | 138.5 | 171.9 | 86.1 | TS 2028 & ISRM 1981 |
| UCSFT | 125.9 | 137.6 | 132.0 | 80.1 | TS 699 |
| F TSR | 9.5 | 0.6 | 23.2 | 7.0 | |
| SEM | 36.8 | 34.6 | 33.2 | 22.8 | TS EN 14580 |
| ABAR | 21 | | | | TS EN 14157 |
| AFS | 11.6 | | | | TS EN 12372 |
| UCS* | 160.4 | | | | TS EN 1926 |

*For cubic samples Average (70x70x70 mm), ** For core/cylindric samples, MP: Mechanical Property, AV: Average Value, S: Standard, ABAR: Average Abrasion resist. (Bohme) (cm³/50cm²), AFS: Average Flexural Strength (MPa), UCS: Uniaxial Compressive Strength (MPa), BTS: Indirect Tensile Strength (MPa), DN: Drilling Number, DEM: Dinamic Elasticity Modulus (GPa), PR: Poisson ratio, UCSFT: UCS (After Freeze & Thaw Cycle) (MPa), F TSR: Freeze & Thaw strength reduction(%), SEM: Static Elasticity Modulus (GPa)

According to results obtained from tests, all of the mechanical properties meet the limits indicated in the standards. Nevertheless, physical properties of them also cover limits except for abrasion resistance on floor applications.

Chemical properties point out that S04 and S05 have high amount of silisium and aluminum oxides which points to granodiorite and pegmatite respectively. The other samples indicated in the Table 2 are composed of calcium oxides in dominant level which reflects to marbles. Loss of ignition levels of them is another indicator of marbles. Calcite, dolomite and iron oxides enlighten the dominant consistencies on which S02 has considerable amount of calcite contrary to other samples covering dolomite structure with a great composition. Iron oxide levels for all samples are less than 1%.

5 CONCLUSIONS

In order to find out physical, mechanical chemical, mineralogical and petrographic properties of Sivrihisar-Karacaören marbles,

a series of tests was conducted on samples taken from mine site.

According to the results, UCS values reflect that marble samples have a considerable amount of bearing capacity: 160MPa for cubic samples and between 86.1 and 171.9MPa for cylindrical samples that may be classified as hard rock group. After freeze and thaw application, the strength of samples reduced in a level less than 23%. Static elastic moduli of samples indicate that they have pretty high stiffness which is proven by Poisson ratios as well. The other parameters listed on the Table 4 and physical properties tabulated on the Table 3 cover acceptable limits of standards.

In a way of look into data from the chemical analysis point of view, samples taken from drilling holes between S-06 and S-9 may be identified as marbles. Due to silisium and aluminum oxides levels, S-04 and S-05 is classified as granodiorite and pegmatite respectively.

One of the samples taken form S-02 drill hole has a quite high calcite composition while the others have dolomitic structures as seen in Table 1.

All findings reflect that operating parameters with respect to material properties are in reasonable level to run such a mine but a fracture and other discontinuity analysis needs to be performed at the same time. The capability to block cutting is an important issue that needs to be investigated.

REFERENCES

- Büyüksağış, İ. S. ve Gürcan, S., 2005. Astm Ve Tse Doğal Taş Standartlarının karşılaştırılması Madencilik, Cilt 44, Sayı 1, Sayfa 33-41, Mart, Ankara.
- Gultekin A. H., Esenli F., Tuncdemir, H., Bayram, O. & Basyigit, M., 2012. Eskişehir İli Sivrihisar İlçesi Karacaören Köyü Civarındaki II.Grup (Mermer) Ruhsatlı Sahaların Maden-Jeolojik İncelenmesi, Yayınlanmamış Rapor, İTÜ Döner Sermaye Projesi, s. 65, İstanbul.
- ISRM, 1981. Rock Characterisation, Testing and Monitoring ISRM (International Society for Rock Mechanics) Suggested Methods, Pergamon, Oxford
- TS 6809, 1989. Determination of Scratch Hardness According To Mohs Scale, *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 5, Ankara.
- TS EN 1936, 2010. Determination of real density and apparent density and of total and open porosity, Natural stone test methods; *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 10, Ankara.
- TS EN 12372, 2007. Natural stone test methods - Determination of flexural strength under concentrated load, *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 21, Ankara.
- TS EN 13755, 2009. Natural stone test methods - Determination of water absorption at atmospheric pressure, *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 7, Ankara.
- TS EN 14157, 2005. Natural stone - Determination of the abrasion resistance, *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 21, Ankara
- TS EN 14580, 2006. Natural stone test methods- Determination of static elastic modulus, *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 14, Ankara.
- TS 699, 2009. Natural building stones - Methods of inspection and laboratory testing, *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 10, Ankara.
- TS 699, 2009. Natural building stones - Methods of inspection and laboratory testing, (in Turkish), *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 42, Ankara.
- TS 2028, 1975. Determination of Unconfined Compressive Strength of Rocks, (in Turkish), *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 10, Ankara.
- TS 2030, 1975. Determination of Elastic Module and Poissons Ratio of Rocks in Uniaxial Compression, (in Turkish), *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 7, Ankara.
- TS 7654, 1989. Determination Of Tensile Strength of Rocks By Indirect Methods (in Turkish), *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 8, Ankara.
- TS 8615, 1990. Determination of Water Content, Density and Porosity of Rocks, *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 7, Ankara.
- TS 10449, 1992. Marble - Calcium carbonate based - Used for building and facing, (in Turkish), *Turkish Standards Institution (TSE)*, p. 9, Ankara.

Granulometric and Chemical Study of the Kaolins of Djebel Debbagh, Guelma Algeria

M. Laraba, A. Bouzenzana
University of Tébessa, Tébessa, Algeria

ABSTRACT The kaolin is clay white, friable and refractory, made up mainly of alumina silicates. Discovered at the origin in China, they are the base of the porcelain manufactures of rubber, but are especially used for the industry of paper, ceramic, etc...

The mine of Djebel Debbagh is made up of a kaolin Layer moreover than 200.000 tons of reserves.

In this study we took kaolins samples from the mine of Djebel Debbagh, located in Guelma city, Algeria. The treatment of this kaolin carried out by a manual sorting (separation) until 2004, in this date, the manual sorting treatment has been stopped.

The granulometric analysis performed at the laboratory; show that kaolin can be usable in various industries existing in Algeria such as the ceramic industry, paper, painting, etc.

According to the chemical analysis, the kaolin of Djebel Debbagh is a kaolin alumina-silicate of the first order, very low in harmful minerals like Fe_2O_3 and TiO_2 , which places it among the kaolins most sought by various industries.

The presence of MnO in small quantity, always gives a gray or blackish color to the kaolins, therefore a bleaching is necessary to satisfy the consumer's needs.

Key words: Sample, harmful elements, kaolin, bleaching, granulometric analysis

1 INTRODUCTION

Kaolin is one of the most widely used industrial minerals; its world's total output exceeds 25 million tons (Wilson, 2003), his name is drifted from the name of the Chinese city (Kao-ling) by comparison with the raw materials of this region employee for the manufacture of the china (A. Jordan, F. Benot-Catio, 2000). It is one of the most widespread raw materials in the world.

The kaolin in Djebel Debbagh deposit is extracted and exploited since one century.

Kaolin generally presents different features in the same deposit. This deposit has a hydrothermal formation and is close to the repute thermal sources (Lalmi Khier, 2008).

The quality of this kaolin change with the lodes of extractions, some lodes give an appearance very white, on the other hand, the others are characterized by a color, which varied between gray and blackish color.

The treatment method used for this kaolin is the manual sorting, where the workers select the good quality of kaolins and they leave the bad quality.

Kaolin marketed, satisfied generally the following conditions:

- To remain white after burning to 1400°C ;
- To present a maximum diameter of the grains (generally $20\mu\text{m}$), doesn't exceed $50 - 63\mu\text{m}$;

- To contain at least 80% in weight of kaolinite (Belamri Zehira, 2008).

The essential objective of this study is to characterize kaolin from the Djebel Debbagh deposit by a granulometric and chemical analysis to fix its future treatment and then its utilization in the different industries on the national level and why not on the international level.

1.1 Geographic Situation

The Djebel Debbagh mine is situated at 35 km to the Northwest of Guelma city and at 7 km in the N-NE of the thermal sources of Hammam Debbagh (ex Meskhoutine) (Figure 1).



Figure 1. Geographic Situation of Djebel Debbagh

This massif belongs to the most important calcareous chains of the Constantinois neritic mole (marine sedimentation); it's lengthened on meadows of 10 km from E-W and large of 3 km from the North to the South (ENOF, 2004).

The Djebel Debbagh layer is located in the karstics cavities. Currently 74 karstics cavities exist on the whole layer (ENOF, 2008). He presents two parallel crest lines oriented East-west, His altitude varies from 700m to 1060 m (Soalka SPA, 2012).

2 MATERIALS AND METHODS

Three kaolins samples (labeled KDD1, KDD2, and KDD3) have been extracted from the Djebel Debbagh mine, following criterion of different color, as raw materials, were accordingly analyzed. These samples are presented in the below figures.



Figure 2. Very White kaolin KDD1



Figure 3. Gray kaolin KDD2



Figure 4. Blackish kaolin KDD3

2.1 Granulometric (Grains Size) Analysis

The granulometric analysis is a set of the operations allowing studying the distribution of the different grains samples, according to their features (weight, size...). The experimental results of granulometric distribution can be represented as tables or diagrams (graphs).

2.1.1 Method of measure

The method used in the granulometric analysis for the three samples of kaolin is the method of Sifting. This last consists to measuring the weight of matter that passes through a set of sifter with calibrated stitches. We superimpose the sifters by decreasing stitch and we measure the weight of matter retained on every sifter. We also know that our kaolin includes some grains very thin, therefore to realize our analysis better, we have put our kaolin under a flux of water associates with depression, and then each refusal must be dried then weighed.

2.1.2 Used materials

To realize this analysis, the necessary materials include:

- Series of sifters
- Vibrating electric machine
- System of watering
- Containers for the recuperate products
- Electronic balance
- An electric drier
- A mortar

We use some sifters with square stitch; the nominal dimension of the sifter is in millimeter (NF norm X 11-501).

The samples are prepared according to the different techniques of the kaolins elaboration; they are crushing with a mortar until the obtaining a fine powder, this last have a good aptitude to be sifting and then we weighed 100g of each kaolin samples (KDD1, KDD2, KDD3) by an electronic balance. After the crushing and the

weighing; the three samples undergo a sifting (set of sifter one on the other) with dimensions of stitch between 1,6mm and 0.040mm, and with the presence of water pressure with the very fine particles can be passed through the sifters.

The studied kaolin is versed in top of the column of sifters that is enters in vibration.

The obtained results are represented in the following tables:

Table 1. Granulometric analysis of KDD1

| Dimension (mm) | Accumulated refuse (g) | Accumulated refuse (%) | Accumulated sift (%) |
|----------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| +1,60 | 2,5 | 2,5 | 97,44 |
| +1,00 | 5,80 | 8,30 | 91,64 |
| +0,500 | 8,02 | 16,32 | 83,62 |
| +0,200 | 17,75 | 34,07 | 65,87 |
| +0,100 | 30,00 | 64,07 | 35,87 |
| +0,063 | 20,30 | 84,37 | 15,57 |
| +0,040 | 11,55 | 95,92 | 4,02 |
| -0,040 | 4,02 | 99,94 | 0,00 |

Table 2. Granulometric analysis of KDD2

| Dimension (mm) | Accumulated refuse (g) | Accumulated refuse (%) | Accumulated sift (%) |
|----------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| +1,60 | 3,00 | 3,00 | 96,98 |
| +1,00 | 7,02 | 10,02 | 89,96 |
| +0,50 | 9,25 | 19,27 | 80,71 |
| +0,20 | 19,01 | 38,28 | 61,70 |
| +0,10 | 32,46 | 70,74 | 29,24 |
| +0,063 | 20,22 | 90,96 | 9,02 |
| +0,040 | 6,00 | 96,96 | 3,02 |
| -0,040 | 3,02 | 99,98 | 0,00 |

Table 3. Granulometric analysis of KDD3

| Dimension (mm) | Accumulated refuse (g) | Accumulated refuse (%) | Accumulated sift (%) |
|----------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| +1,60 | 2,00 | 2,00 | 97,95 |
| +1,00 | 4,45 | 6,45 | 93,05 |
| +0,500 | 8,11 | 14,56 | 85,39 |
| +0,200 | 17,50 | 32,06 | 67,89 |
| +0,100 | 28,00 | 60,06 | 39,89 |
| +0,063 | 25,33 | 85,39 | 14,56 |
| +0,040 | 6,65 | 92,14 | 7,91 |
| -0,040 | 7,91 | 99,95 | 0,00 |

The granulometrics graphs are represented in the figure 1, 2 and 3;

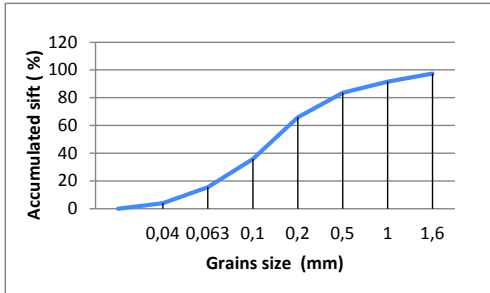


Figure 5. Granulometric graph of KDD01

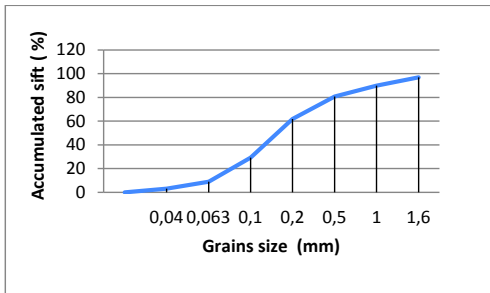


Figure 6. Granulometric graph of KDD02

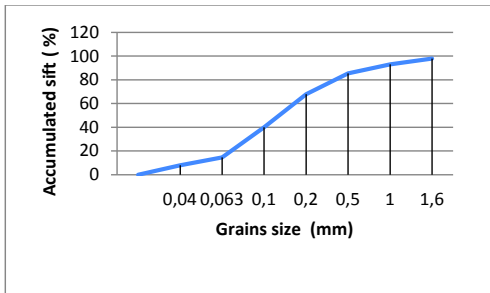


Figure 7. Granulometric graph of KDD03

2.2 Chemical Analysis

The chemical analysis of the samples KDD 1, KDD2 and KDD3 are presented in the table 4.

This analysis shows that our kaolin is a clay alumina-silicate, the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reports of the three kaolins are respectively; 1.18,

1.14, 1.12, these values indicate that the quality of our kaolins is varied, the KDD1 characterized by a very good purity, the second KDD2 characterized by a middle quality, and on the other hand the third KDD3 characterized by a weak quality.

Table 4. Chemical analysis of the three kaolins

| Elements | KDD1 | KDD2 | KDD3 |
|-------------------------|-------|-------|----------|
| SiO_2 | 44,30 | 43,58 | 42,57 |
| Al_2O_3 | 37,51 | 38,14 | 37,84 |
| Fe_2O_3 | 0,06 | 0,09 | 0,14 |
| MnO | 0,00 | 0,59 | 1,49 |
| MgO | 0,10 | 0,32 | 0,11 |
| SO_3 | 0,29 | 0,31 | 0,65 |
| CaO | 0,03 | 0,05 | 0,21 |
| LOI | 16,41 | 16,18 | 16,80 |
| Whiteness /color | > 85% | Gray | Blackish |

3 RESULTS AND DISCUSSION

The figure 5 reports the accumulated refusal percentage of the particles of KDD1 sample, and showing that the D_{90} diameter is inferior to 1.2mm, D_{50} has a size inferior to 0.12mm and D_{10} has very fine particles

The figure 6 shows that the D_{90} diameter is lower to 01mm, D_{50} has a size inferior to 0.15mm and D_{10} has very fine particles (< 0.065 mm).

For the KDD3, figure 7, the particles of D_{90} have a diameter to 0.73mm, the median diameter D_{50} presents a size inferior to 0.13, and on the other hand the D_{10} diameter shows the sizes inferior to 0.05mm. The granulometric analysis shows that the particles sizes of the three samples are very close with a continuity curve.

Concerning the chemical analysis, the rates of the iron oxide are very low (0,06% for KDD1, 0,09% for KDD2 and 0,14% for KDD3), in relation with the kaolins used in the industries of ceramics 0.6–1% , Paper coating and Paper filler 0,5 to 1 %. (Siddiqui et al., 2005)

As we know, the iron oxide is a harmful element for the kaolin and can give reddish, brown and brunette for kaolins.

We remark that the impurities percentage is not heighten, however a small presence of the manganese oxide made a compared difference with other kaolins, because this one gives a gray and blackish color to the kaolins.

The loss on ignition (LOI) of the three samples is raised ($> 16\%$), is it superior to the value of pure kaolin, as for example the kaolins of KGa-1b and KGa-2s have a loss on ignition respectively 13,78 and 13,77 (Zibouche Fatima, 2009). This loss on ignition is due to the existence of structural water and to the decomposition of some associated minerals as carbonates in Djebel Debbagh deposit.

The whiteness of the kaolins varied from some rocks to others, where we can remark some rocks very white, as KDD1, and some rocks characterized by the gray and blackish color as KDD2 and KDD3 respectively.

CONCLUSION

Concerning the granulometric analysis, the three samples are nearly similar, which indicates that our kaolin is homogeneous.

We remark that 90% of the three samples particles are inferior to 1mm, then to satisfy the consumers needs, it's necessary to realize a thin crushing in order to obtain the diameter corresponds to the industrial requirements, after that, this kaolin can be usable in various industries existing in Algeria such as the ceramic industry, paper, painting, etc.

According to the chemical analysis, the kaolin of Djebel Debbagh is kaolin rich in alumina-silicate, very poor in harmful minerals as for example the Fe_2O_3 and the TiO_2 , which render our kaolin among the most kaolins search by industry. The

presence of MnO in weak quantity, always give a gray or blackish color to the kaolins.

The report SiO_2/Al_2O_3 of KDD1 is equal to 1.18; so this kaolin is pure. Concerning KDD2 and KDD3, an elimination of MnO and a bleaching are necessary to satisfy the consumer needs. The loss on ignition (LOI) for the three samples is superior to 16%, that due to the existence of structural water.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors hereby acknowledge the help and facilities extended by SOALKA society in Jijel, Algeria. Thanks are also due to Mr. A. Bouzenzana for their help and encouragement.

REFERENCES

- A. Jourdain, F. Benot-Catio, 2000, La technologie des produits céramiques.
- Belamri Zehira, 2008, Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2.p 9.
- ENOF, 2004, Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux Et Des Substances Utiles, Alger, Algérie.
- ENOF, 2008, Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux Et Des Substances Utiles, Alger, Algérie.
- Lalmi Khier, 2008, Mémoire De Magister En Physique, Etude Par Diffraction Des Rx De Matériaux A Base De Kaolin De KT2 Et DD.
- Siddiqui, M.A., Ahmed, Z., Saleemi, A.A., 2005. Evaluation of Swat kaolin deposits of Pakistan for industrial uses. Applied Clay Science 29, 57–72.
- SOALKA, SPA, 2012. Société Algériennes Des Kaolins.
- Wilson, I.R., 2003. Kaolin Mining Annual Review 2002. The Mining Journal Ltd.
- Zibouche Fatima, 2009 Phénomènes physico - chimiques liés Aux transformations des kaolins p. 54.

Magnetic and Electrical Studies of Fluorophosphates Glasses

T. Djouama, Y. Taibi, M. Chalal

USTHB of Bab-Ezzouar, Alger, Algeria.

ENSM of Annaba, Algeria. Université of Boumerdès, Algeria.

M. Poulain, J. Kaluzny, M. Kubliha, V. Labaša

Université of Rennes1, Rennes, France

University of Technology, Trnava, Slovakia

ABSTRACT Magnetic and electrical properties of fluorophosphates glasses of compositions $(90-x) \text{NaPO}_3 - x \text{MnF}_2 - 10\text{ZnF}_2$ where $(0 \leq x \leq 40 \text{ mol } \%)$ have been reported. Also, an electrical study was consecrated by measurements ionic conductivity and electrical modulus M^* complex and their evolution versus frequency and temperature. Dielectric measurements [graph $M'' = f(M')$], show the appearance of a heterogeneous phase in the volume of glass for high concentrations in MnF_2 . As to magnetic study, the magnetic susceptibility appears to follow Curie-Weiss relation ($\chi = C/(T - \Theta_p)$) for temperatures above $\sim 20 \text{ K}$ with negative paramagnetic Curie temperature. This corresponds to an antiferromagnetic behavior that increases with manganese concentration, suggesting the existence of clusters. This is consistent with presence of polyhedra $(\text{MnF}_6^{4-})_n$ interconnected by octahedra which add to tetrahedral fluorophosphates.

1 INTRODUCTION

Several researches have been conducted on fluoride and fluorophosphate glasses (great interest in the infrared transmission and optical amplification) (Matecki and Poulain 1983; Aggarwal et al., 1991). Few studies have been done on these glasses containing manganese (d^5 configuration and strongly paramagnetic).

In a recent work, we showed that these glasses are characterized by a low chromatic dispersion, increased transparency in the UV, and are an excellent host matrix for rare earth ions (Poirier et al., 2005; Jiang et al., 1997).

This work focuses on the study of a new glass rich in both fluoride and manganese phosphate: $\text{MnF}_2 - \text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2$. The binary glasses based on MnF_2 (Djouama et al., 2007) are stabilized by the addition of NaPO_3 (Matecki and Poulain, 1983).

We studied some physical properties of these glasses in $x\text{MnF}_2-(90-x)\text{NaPO}_3-10\text{ZnF}_2$ system ($x = \%$ molar), including the influence

of substitution $\text{MnF}_2 / \text{NaPO}_3$ on magnetic susceptibility, ionic conductivity and dielectric parameters.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Synthesis

Synthesis of the glasses studied is based in part on the process in ammonium bifluoride which was used from the earliest studies of glasses fluorozirconates (Matecki and Poulain, 1983). The starting materials used are oxides and fluoride pure "analytical". The MnF_2 was prepared in the laboratory by fluorination of manganese oxide MnO with ammonium bifluoride (Djouama et al., 2007).

Synthesis of glasses is carried out in the open air, in platinum crucible. After fusion, the melt is cooled in a brass mold preheated below the glass transition temperature T_g , ($T_g - 10^\circ\text{C}$). Annealing is implemented at

this temperature for several hours in order to minimize mechanical stress resulting from thermal gradients upon cooling. Finally bulk samples are cut and polished before performing optical measurements.

2.2 Characterization

Characteristic temperatures (T_g for the glass transition temperature, T_x for the beginning of crystallization, T_p for the crystallization peak) were determined by differential scanning calorimetry using a DSC 220 SEIKO at 10 °K/min heating rate.

Densities were measured by helium pycnometry (Micromeritics ACCUPYC 1330).

Microhardness (Vickers) is measured using a Matsuzawa MXT set up with 50 g load for 10 seconds. A mean value is obtained after averaging several measurements. Refractive index in the visible spectrum, n_D ($\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$), is measured using an Abbe refractometer with a mean error ± 0.002 .

Magnetic measurements were performed using a SQUID magnetometer MPMS-XL in a magnetic field of 5000 Oe over a temperature range 4-300 °K (Djouama et al., 2008).

Glass samples for both electrical and dielectrical measurements were shaped by cutting, grinding and polishing to obtain small disks (ϕ 13 mm, about 1.5 mm in thickness). The samples were coated with the conductive layers to ensure measurement quality. The layers were created by colloidal graphite (DAG 580) which was applied at room temperature as a suspension in isoamylalcohol. Repeated measurements of direct conductivity (σ_{dc}) were performed as a function of temperature at the 5°C.min⁻¹ heating rate, between room temperature and a temperature 40°C below T_g (Djouama et al., 2007). to avoid damaging sample. Current was measured by pikoampermeter Keithley 6485 (Yeanger et al., 1998) at the constant voltage of 10 V. The temperature dependencies of (σ_{dc}) of the searched materials are expected to obey Arrhenius equation (Cahu et al., 1992).

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E/kT)$$

where σ_0 is preexponential factor, E is activation energy, k is Boltzmann constant and T is temperature.

Dielectrical properties, including electrical capacity C and loss factor $\tan \delta$, were determined in the frequency interval (12 - 100 000) Hz using a GooWill LCR 819 setup (Raju, 2003).

The values of complex permittivity were determined by reference to the value of the air capacitor C_0 of the same shape as the measured sample :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{C}{C_0} - i \frac{C}{C_0} \tan \delta$$

Where C refer to sample, ε' is real part and ε'' is imaginary part of complex permittivity. The values of complex electrical modulus M^* were used for the applied analyze. M^* was introduced by Macedo as the reciprocal value of complex permittivity :

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' - iM''$$

where M' is the real part and M'' is the imaginary part of M^*

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Physical measurements

Measurements of characteristic temperatures, density, micro hardness and the refractive index of glasses studied are shown in Table 1

Table 1. Thermal and physical characteristics of the glass compositions in : $x\text{MnF}_2$ - (80-x) NaPO_3 - 20ZnF_2 system with $x = \%$ mol MnF_2

| x (%mol) | T_g (±3) (°C) | $T_x - T_g$ (°C) | $\rho \pm$ 5.10 ⁻⁴ (g/cm ³) | H_v Kg/mm ² | E (GPa) | n_D ± 0.005 |
|-------------|--------------------|---------------------|--|-----------------------------|--------------|------------------|
| 0 | 240 | 225 | 2,7883 | | 39,33 | 1,496 |
| 10 | 242 | 192 | 2,8536 | 168 | 43,78 | 1,503 |
| 20 | 250 | 173 | 2,9995 | 198 | 51,60 | 1,510 |
| 25 | 251 | 152 | 3,0585 | | 53,43 | 1,516 |
| 30 | 254 | 122 | 3,1053 | 246 | 56,87 | 1,518 |
| 40 | 271 | 94 | 3,3144 | 276 | 60,01 | 1,528 |

Glass transition temperature (T_g), which might be a critical thermal property, gradually decreased when NaPO_3 replaces MnF_2 . Thermal stability ($T_x - T_g$), makes a simple way to compare the stability of different glasses against devitrification (Matecki and Poulain, 1983).

The variation of linear refractive index n_D with chemical composition, such as density, increases with MnF_2 incorporation.

Values microhardness "Hv" are smaller than those observed for standard fluoride glasses (Djouama & al., 2008), there has been a decrease in the resistance of glass with the incorporation of $NaPO_3$: Material becomes more 'soft' In other words, the increase in microhardness with $NaPO_3/MnF_2$ substitution is consistent with modification one-dimensional structure in polyphosphates, and evolves into a highly cross linked three dimensional structure.

The evolution of these properties with MnF_2 content, shows that cohesion energy of solid is greater with MnF_2 than $NaPO_3$ and suggests strengthening of the glass network by manganese (Djouama et al., 2007).

3.2 Magnetic properties

Magnetic susceptibility has been measured as a function of temperature for various manganese concentrations. The corresponding plots of $1/\chi = f(T)$ are shown in Figure 1a.

The straight lines obtained show that all these MnF_2 containing glasses have a paramagnetic behavior and follow the law ($\chi = C/(T-\theta_p)$) over most of the temperature range, with C is the Curie constant and $\theta_p(K)$ is the paramagnetic Curie temperature.

Temperature θ_p defined above is related to the nature interactions between nearest neighbors. All values are negative, and were determined for each of the glass samples. That characterizes an exchange between Mn^{2+} ions with antiferromagnetic interactions (Djouama & al., 2008; Guery & al., 1984).

Moreover, $|\theta_p|$ increases with the concentration of MnF_2 , it shows that the intensity of the antiferromagnetic coupling (between Mn^{2+}) is stronger. Consistently, it has been observed that the dilution of Mn^{2+} ions in glasses fluorinated (Guery & al., 1984) and oxygenated (Ardelian & al., 1980) decreases linearly their Curie temperature. Figure 1 b. confirms this evolution

This suggests the existence of clusters, ie the existence of the polyhedra $(MnF_6^{4-})_n$ connected by octahedra in addition to the tetrahedra fluorophosphates $(PX)_4$ where $x = O^-$ or F^- . The tendency to form such clusters seems peculiar to the 3d element.

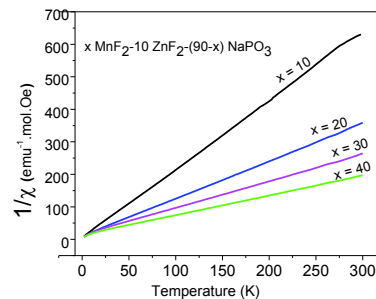


Figure 1a. Inverse magnetic susceptibility versus temperature in $xMnF_2-(90-x)NaPO_3-10ZnF_2$ glasses. $x = \text{mol \% } MnF_2$

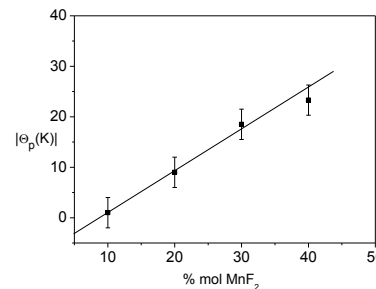


Figure 1b. Curie paramagnetic temperature θ_p is a function of MnF_2 content in studied glasses.

3.3 Electrical and dielectrical measurements

The temperature dependencies of σ_{dc} in the $xMnF_2-10ZnF_2-(90-x)NaPO_3$ system (Fig.2) confirms that these glasses show the Arrhenius behavior. However the values are affected by water desorption up to 50 °C. On the other hand, water adsorption and desorption appeared reversible: repeated measurements did not show any changes at higher temperature.

In the case of $0MnF_2-20ZnF_2-80NaPO_3$ glass samples (\square , Fig.2) one can assess the extent of the water desorption from the measured dependencies. The influence of the air humidity is more significant resulting in marked changes at glass surface.

The corrodible layer susceptibility has been measured as affects the values of σ_{dc} in repeated measurements (\square , Fig. 2).

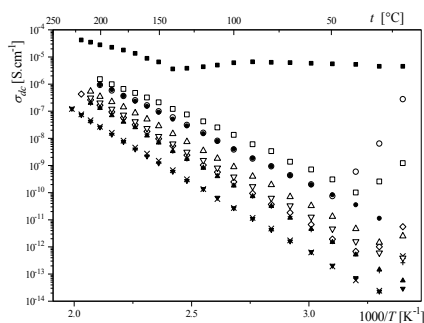


Figure 2. Temperature dependencies of direct electrical conductivity (σ_{dc} vs. $1/T$). Glass compositions in the MnF_2 - ZnF_2 - $NaPO_3$ system (mol %). First run: \square 00-20-80, \circ 10-10-80, \triangle 15-10-75, ∇ 20-10-70, \diamond 25-10-65, $+$ 30-10-60, \times 40-10-50, and repeated measurements \blacksquare 00-20-80, \bullet 10-10-80, \blacktriangle 30-10-60, \blacktriangledown 40-10-50

measured maximum in the frequency dependence of M'' is shifted to lower values as MnF_2 content increases (Fig. 3b).

With the incorporation of MnF_2 , the dielectric polarization increase while significant decrease in the dc conductivity σ direct. It means that relaxation time of electrical polarization decreases as the relative content of Na_2O is larger [A. Burns & all 1989]. Fluorine incorporation is known to depolymerize the vitreous network by the creation of additional non bridging anions.

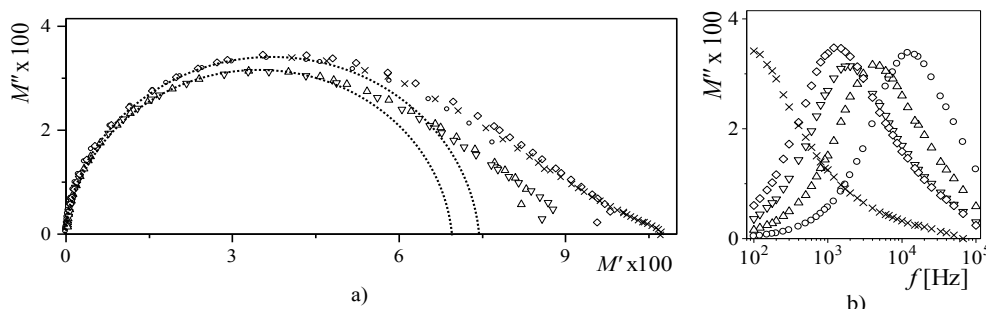


Figure 3. Dependencies measured at 170 °C on the glass systems MnF_2 - ZnF_2 - $NaPO_3$ of composition in mol %: \circ 10-10-80, \triangle 15-10-75, ∇ 20-10-70, \diamond 25-10-65, \times 40-10-50
 a) Complex electrical modulus (M'' vs M')
 b) Frequency dependencies of imaginary part of complex electrical modulus (M'' vs f)

The dielectric measurements suggest that some heterogeneous phase exists in the $xMnF_2$ - $10ZnF_2$ -(90-x) $NaPO_3$ bulk glass samples. This statement is supported by the plotted complex modulus M^* (Fig. 3a): the deformation of the half circle and the creation of tails in high frequency range

clearly relate to the appearance of another phase in the bulk (Kaluzný & al., 2009). It is found out the shift of that the

4. CONCLUSION

The incorporation of manganese fluoride at the expense of $NaPO_3$ leads to the increase of T_g , n_D , and microhardness of fluorophosphates glasses.

Variations in magnetic characteristics show that the intensity of antiferromagnetic linkages (between Mn^{2+} ions), becomes stronger. This magnetic behavior suggests the existence of clusters based on $(MnF_6^{4-})_n$

octahedra interconnected or connected to fluorophosphates tetrahedra (PX)₄ where x = O⁻ or F⁻.

The electrical properties study, shows that the electrical conductivity is mainly ionic and decreases with the incorporation of MnF₂. As the dielectric properties, deformation semicircles of Cole and Cole at high frequencies, clearly refer to the existence of another phase in the volume of glass [J. Kalužný & all, 2009]. This shows a correlation between the magnetic and dielectric properties of these glasses.

REFERENCES

- Aggarwal, I, Lu G, (1991)"Fluoride Glass Fiber Optics", Acad. Press, Boston, (401p) Matecki, M and Poulain, M, 1983. Journal of Non-Crystalline Solids, **56**, (pp111-116).
- Ardelian I, Ilonca Gh, Peteanu M. and Drop D, 1980. Solid State Comm., **33**, (653p).
- Cahn R.W, Haasen P, Kramer E.J, 1992. Glasses and Amorphous Materials. Materials Science and Technology, New York, Basel, Cambridge: VCH Weinheim, **9**.
- Djouama, T, Boutarfaia, A, Poulain, M, 2008. «Fluorophosphate glasses containing Manganese » Journal of physics and chemistry of solids, Elsevier, **69**, (pp 2756-2763).
- Djouama T, Boutarfaia A.& Poulain M, 2007. Optoelectron. Adv. Mater.- Rapid Comm. **1**, (p122)
- Guery J, Courbion G and Jacoboni C, 1984. Rev. Chim. Minérale, **21**, (784p).
- Jiang J, Zhang G and Poulain M, 1997. J. Non-Cryst. Solids, **11**, (pp213-214)
- Kalužný J, Kubliha M, Labaš V, Djouama T and Poulain M, 2009. "Electrical and dielectrical properties of MnF₂-ZnF₂-NaPO₃ glasses" journal of Non- Crystalline Solids (p355)
- Poirier G, Poulain M, Messaddeq Ribeiro, Y, S.J. 2005. "New tungstate fluorophosphate glasses" J. Non-Cryst. Solids **351**, (pp293-298)
- Raju G.G, 2003. Dielectric in Electric Fields. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc.
- Yeager J, Hrusch-Tupta, M.A, 5th edition, 1998. Low level measurements. Precision DC current, Cleveland, Ohio: Keithley Instruments, Inc.,
- A. Burns, G.D. Chryssikos, E. Tombari, R.H. Cole, W.M. Risen (1989), Phys. Chem. Glasses **30**, 264.

Uçucu Kül Mikrosferleri *Fly Ash Microspheres*

H. Cengizler

Celal Bayar Üniversitesi, Turgutlu Meslek Yüksekokulu, Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Bölümü, Endüstriyel Cam ve Seramik Programı, Turgutlu

ÖZET Termik kömür santrallerinde oluşan uçucu küllerin değerli bileşenlerinden olan mikrosferlerin tipleri, oluşumları, uçucu küldeki içerikleri, mineralojik ve kimyasal kompozisyonları, tane boyut dağılım ve özgül ağırlıkları, fiziksel yapı ve diğer fiziksel özellikleri, zenginleştirilme metodları, küresel endüstrideki kullanım ve potansiyel kullanım alanları incelenmiştir. Mikrosfer üretimini arttıracak ve optimize edecek teknolojiler geliştirilmesi ve bu yönde bilimsel araştırma yapılması önem arz etmektedir. Birçok yeni teknolojide etkili olarak kullanılacak özelliklere sahip olan mikrosferlerin yaygın olarak kullanılması, küresel bazda ve ülkemiz bazında uçucu kül atığının değerlendirilme çabalarına ve çevresel kirliliğin giderilmesine önemli bir katkıda bulunacaktır. Ayrıca uçucu külün katma değeri yüksek olan bu bileşenin ülkemiz ekonomisine girdi olarak kazandırılması sağlanmış olabilecektir.

ABSTRACT Types of microspheres which are valuable components of fly ashes produced in coal fired power plants, their formation, contents in fly ashes, mineralogical and chemical compositions, particle size distribution and specific gravity, physical structure and other physical properties, beneficiation methods, utilization and potential utilization areas were studied. To develop technologies to increase and optimize the production of microspheres and to carry out research in this direction are of importance. Extensive usage of microspheres which have properties to be utilized effectively in many new technologies will contribute to the efforts to value fly ash waste and to eliminate the environmental pollution in global and local basis. Besides, re-introducing this fly ash component having a high added-value to our country's economy as an input will be ensured.

1 GİRİŞ

Uçucu kül/küller (UK) termik santrallarda toz kömürün yakılması ile oluşan, çok ince taneli ve baca gazında taşınarak elektrostatik ve torba filtreler veya siklonlar gibi mekanik cihazlar ile tutulan katı bir atıktır.

Dünyada kömür termik santrallerinden toplamda yaklaşık 600 milyon ton/yıl kömür külü üretilmekte ve bunun %75-80'i UK'den oluşmaktadır (Ahmaruzzaman, 2010). Fakat bu tahmin on yıl önceki verilere dayanmaktadır. Hâlbuki son on yılda üretim çoğunlukla Çin'deki ekonomik büyüme nedeniyle %50 artmış olup, güncel bir tahminle küresel UK üretiminin 750 milyon

ton/yıl'a ulaştığı söylenebilir (Blissett and Rowson, 2012). Türkiye'de halen kömür ile çalışan 17 tane termik santral bulunmakta ve 15 milyon ton/yıl üzerinde UK oluşmaktadır. Bu miktarın 2020 yılı itibarıyla 50 milyon tona ulaşacağı öngörülmektedir (Cengizler et al.,2008). UK bacalarda tutularak günümüzün çok önemli problemlerinden biri olan çevre kirliliği ancak kısmen önlenmiş olmaktadır. Faydalı kullanımın yeterli seviyede olmaması nedeniyle büyük miktarlardaki bu atığın biriktirilmesi veya atılması hem pahalı olup, hem de önemli ölçüde çevre kirliliğine yol açmaktadır (Aruntaş, 2006). Günümüzde, dünyada UK kullanımı toplam üretilen kül miktarının

%3'ü ile %57'si arasında değişmekte ve bu rakamlar ABD'de %39 ve Avrupada ise %47 olarak gerçekleşmektedir (Ahmaruzzaman, 2010; Blissett and Rowson, 2012). Küresel ortalama kül kullanımı ise yaklaşık % 25 civarındadır (Blissett and Rowson, 2012). Bu nedenle oluşan UK'un önemli bir kısmı toprak üzerine yayılmakta veya atık barajlarında biriktirilmektedir (Ahmaruzzaman, 2010; Blissett and Rowson, 2012). Sürekli oluşan UK miktarı kullanımından çok daha fazla olduğundan, hâlihazırda mevcut UK dağlarına yenileri eklenmekte ve termik santrallerin atık kül barajları büyük arazi parçalarını devamlı olarak büyüyen çöl görünümlü ve ölü topraklar haline getirmektedir. Üstelik UK'un toprak üzerine yayılması veya atık barajlarında biriktirilmesi çok masraflı olduğundan bu durum elektrik enerjisi üreten şirketlere ve dolayısıyla tüketicilere çok daha pahalı bir elektrik enerjisi olarak yansımaktadır.

Ülkemizde de UK kullanım oranı çok düşük olup, çoğunlukla çimento sanayisinde olmak üzere %3 oranında gerçekleşmektedir (Cengizler et al., 2008; Cengizler et al., 2012). Bu durum gerek küresel bazda ve gerekse ülkemiz bazında, termik santrallarda oluşan küllerin değerlendirilmesinin ve ülke ekonomisine değerli bir hammadde olarak kazandırılmasının önemini bir kez daha ortaya koymaktadır. Ayrıca atık kül biriktirme sorunu olmayan kömür termik santrallerinin daha çevreci olacağı da aşikârdır.

Türkiyede ve dünyada UK karakterizasyonu ve kullanım alanları ile ilgili bilimsel çalışmalar son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. UK inşaat, kimya, plastik, çimento, boya, seramik, döküm-metal sanayii, tarım sektörü, zemin ıslahı, çevre, sondaj çalışmaları, buzlanmanın önlenmesi ve maden ocaklarında dolgu malzemesi olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Bayat, 1998; Hwang, 1999; Naik et al., 1993; Vassilev et al. 2001; Heidrich, 2003; Kruger, 1997; Bhattacharjee and Chandra, 2002; Iyer and Scott, 2001; Bhattacharjee and Kandpal, 2002; Jedidi et al., 2009; Baykal and Döven, 2000; Conn et

al., 1999; Bhanumathidas and Kalidas, 2003).

Bu çalışmada, UK bünyesinde bulunan ve mikrosfer/mikrosferler (MS) olarak adlandırılan çok küçük boyutlu ve değerli mikro küreciklerin sınıflandırılmaları, genel tipleri, oluşumları, mineralojik ve kimyasal özellikleri, morfolojik ve fiziksel iç mikro yapı özellikleri, tane boyut dağılımı, özgül ağırlık, mekanik, radyoaktiflik ve termal özellikleri gibi diğer fiziksel özellikleri; zenginleştirilme yöntemleri ve küresel endüstrideki kullanım ve potansiyel kullanım alanları incelenmiştir.

2 MS

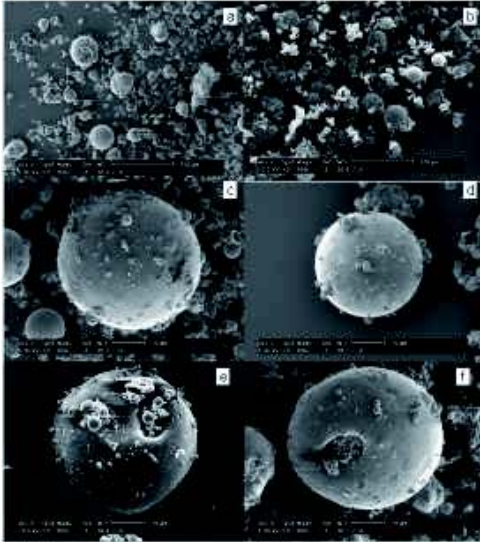
MS, UK ile eşzamanlı olarak oluşan çok küçük tane iriliğindeki küresel şekilli UK bileşenleridir (Fomenko et al., 2011). Bir kısmının son derece düşük özgül ağırlığa sahip olduğu bu küresel taneler, çok ince tane iriliğindeki UK ile beraber baca gazında bulunurlar (Blissett and Rowson, 2012; Anshits et al., 2010; Ciccu et al., 1999). Çok hafif olduklarından kül barajlarında su yüzeyinde kalarak rüzgâr ve yağmur ile kolaylıkla taşınabilirler (Drozhzhin et al., 2005). En tehlikeli durum ise rüzgâr ile yer değiştirip uzun mesafeler kat ederek sinsice hayvan ve insanların solunum yollarına girerek, dolaşım ve solunum yolu hastalıklarına sebep olmalarıdır (Drozhzhin et al., 2005; Chock et al., 2000; Anderson, 2001). Fakat, MS birçok yeni teknolojide etkili olarak kullanılabilir birtakım özelliklere de sahiptirler (Vereshchagina et al., 2003). Bu nedenle, özelliklerinin ve oluşma mekanizmalarının detaylı olarak araştırılarak, elde edilme metotlarının geliştirilip, kullanımının optimize edilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır (Blissett and Rowson, 2012; Drozhzhin et al., 2005; Fenelonov et al., 2010).

2.1 MS'in Sınıflandırılması

Kömürle çalışan termik santraller farklı şekillerde ve boyutlardaki küresel, elips, köşeli ve kömürsü tanecikleri içeren UK'ler üretirler (Goodarzi and Sanei, 2009). MS

UK'ün küçük bir kısmını teşkil eden mikron boyutundaki küresel taneciklerdir (Ahmaruzzaman, 2010; Blissett and Rowson, 2012; Fenelonov et al., 2010; Vassilev et al., 2004; Kolay and Singh, 2001). Kimyasal bileşimlerine göre alüminosilikat, demirce zengin ve kalsiyumca zengin olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Sun et al., 2001).

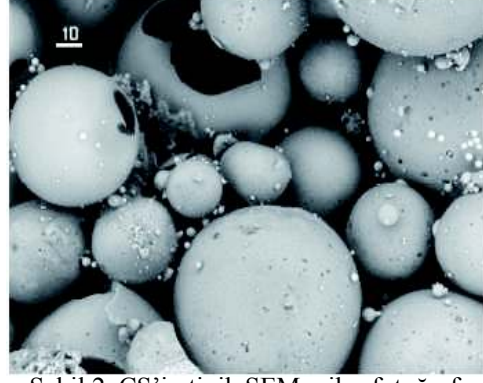
Alüminosilikat grubu MS F tipi UK'in dominant bileşenleri olup Al_2O_3 ve SiO_2 'den oluşurlar. Hepsisi küresel şekilli olup düzgün yüzeylere sahiptir ve içleri sadece gaz ile dolu olan ve tane çapı cidar kalınlığının 50 katından fazla olan senosfer/senosferler (CS) (Vereshchagina et al., 2003) (Şekil 1 ve 2),



Şekil 1. UK SEM mikro fotoğrafları (a) and (b) Yığın UK; (c) and (d) Yüzeylerinde küçük küreciklerin bulunduğu CS; (e) ve (f) İçi boş CS (Xue and Lu, 2008)

içleri çok küçük küresel mineral tanecikleri ile dolu olan plerosfer /plerosferler (PS) (Fenelonov et al., 2010) (Şekil 3), poröz kürecikler (PS1) (Vereshchagina et al., 2008) (Şekil 4) ve yekpare (içi dolu) kürecikler (SS) gibi tipleri vardır (Sun et al., 2001) Çizelge 1). CS, PS ve PS1 morfoloji ve boyut olarak benzer olmakla birlikte iç mikro yapı açısından oldukça farklıdır

(Sun et al., 2001). Demirce zengin MS ise F ve C tipi UK'de az bulunan bileşenlerdir.



Şekil 2. CS'in tipik SEM mikrofotoğrafi (Zyryanov and Zyryanov, 2010)

Bunlara ferrosfer/ferrosferler (FS) veya magnetik kürecikler adları verilir (Zyryanov and Zyryanov, 2010; Anshits et al., 2011; Xue and Lu, 2008; Bajukov et al., 2009; Vereshchagina et al., 2004) (Şekil 5). Ana kompozisyonlarında Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 bulunan demirce zengin silica cam matris içindeki spinel ve hematit'ten oluşmuş nano kompozitlerdir (Zyryanov and Zyryanov, 2010). Fe_2O_3 miktarı en az %10 olup, dendritik magnetit ve hematit kristalleri küresel yüzeylerinde net bir şekilde dağılmıştır (Şekil 6). Bu grup MS de CS, PS ve SS tipleri bulunur(Çizelge 1).

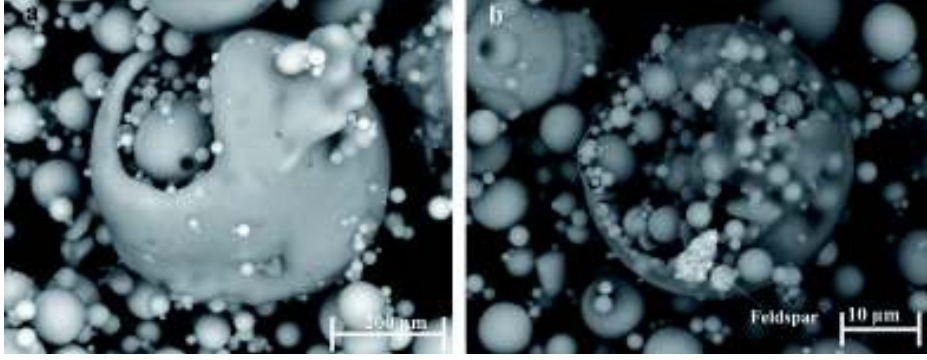
Kalsiyumca zengin MS'in kimyasal kompozisyonu CaO , Al_2O_3 ve SiO_2 'den oluşur. CaO içeriği en az %10'dur. Bu gruptaki MS'de CS, PS, PS1 ve SS tipleri bulunur(Çizelge 1).

Pratikte, UK'lerdeki MS tiplerinin oranları, kimyasal ve mineralojik kompozisyonları, tane boyutları geniş bir aralıkta değişmekte ve santralda yakılan kömürün cinsine, kompozisyonuna, yakma sisteminin tipine ve ergimiş damlacıkların soğuma koşullarına dayanmaktadır (Fomenko et al., 2011; Vereshchagina et al., 2003).

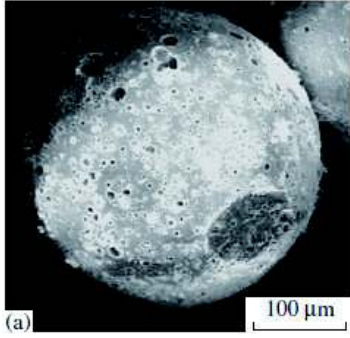
2.1.1 CS

CS kelimesinin kökeni yunanca olup (Fenelonov et al., 2010) CS, esas olarak

alüminasilikat, demir veya kalsiyumca zengin silikat bir yapıdan oluşan, içinde

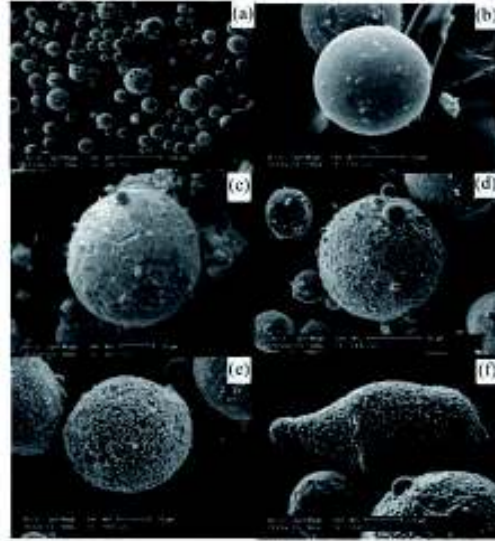


Şekil 3. a) Kalın cidarlı ve cidarında düzensizlik içeren PS, b) Yuvarlak ince açıklığa sahip ince cidarlı PS (Goodarzi and Sanei, 2009)



Şekil 4. PS1'in SEM mikro fotoğrafı (Vereshchagina et al., 2008)

hava, nitrojen veya bazı diğer gazları bulunduran içi boş, hafif, inert ve küresel UK tanecikleridir (Kolay and Singh, 2001; Sun et al., 2001) (Şekil 1, 2). CS tek bir konsantrik (eş merkezli) kabarcıktan oluşmuş olup daha iridirler ve daha ince bir kabuğa sahiptirler. Her tane boyutu fraksiyonunda, hatta 1 μm 'nin altındaki fraksiyonlarda bile bulunurlar ve UK'ün hafif fraksiyonunu oluştururlar (Drozhzhin et al., 2008). Kül MS'i veya CS olarak da adlandırılan ve yoğunlukları 1 g/cm^3 'ten küçük olan bu küresel tanecikler UK'ün en değerli bileşenlerindedir ve her üç MS grubunda da bulunurlar (Sun et al., 2001; Drozhzhin et al., 2008).



Şekil 5. FS'in SEM mikro fotoğrafları a) genel görünüş, b) Düzgün yüzeyli FS, c) Poligonal FS, d) Dendritik FS, e) Tanecikli (pürüzlü) FS, f) Ergimiş damla FS'i (Zyryanov and Zyryanov, 2010)

2.1.2 PS

CS'e benzeyen PS çoğunlukla ince cidarlı olup, içlerinde değişik boyutlarda içi boş veya dolu olan çok daha küçük (genellikle <10 μm) diğer UK tanelerini barındıran



Şekil 6. Demir silikat camı ve ince Fe-spinel dendritlerinden oluşmuş FS (Vereshchagina et al., 2008)

küresel taneciklerdir (Goodarzi and Sanei, 2009) (Şekil 3). Alüminosilikatlı, demirli ve kalsiyumlu MS gruplarında bulunurlar (Sun et al., 2001).

2.1.3 PS1

PS1 içi poröz camsı matriks ile dolu kürecikler olup, bazı UK'in her boyut fraksiyonunda görülürler ve belli bir kül oluşum aşamasını temsil ederler. Alüminosilikat yapıda ve kalsiyumca zengin MS gruplarında bulunurlar (Sun et al., 2001) (Şekil 4).

2.1.4 SS

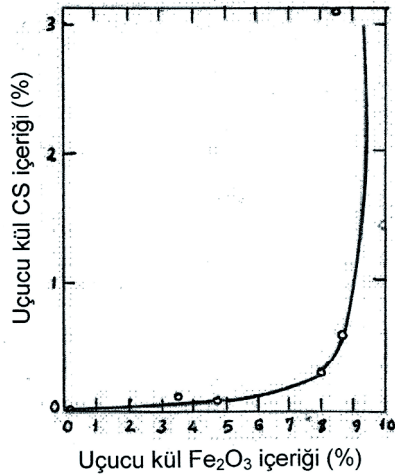
SS'in kesitleri genellikle yekpare olup, 10 µm altındaki fraksiyonlarda çok görülürler. Yukarıda bahsedilen üç MS grubunda da bulunurlar (Sun et al., 2001) (Çizelge 1). Çok küçük boyutları ve yüksek özgül ağırlıkları nedeniyle fırının ısı transfer yüzeylerinde birikerek curuf veya tortulaşmaya sebep olurlar. Ayrıca, elektrostatik ayırıcılar ile tutulmaları zor olduğundan ve yüzeylerinde eser elementleri bulundurduklarından, atmosferde kirlilik yaratma etkileri diğer MS'e göre daha ciddidir (Sun et al., 2001).

2.2 MS'in Oluşumu

MS toz kömürün yanması esnasında termokimyasal ve faz-mineral değişimleri nedeniyle, kömür mineral maddesinin 1400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ergimesi ve daha sonra hızla soğuması sonucu oluşurlar (Fomenko et al., 2011; Anshits et al., 2010; Vereshchagina et al., 2004). Bu taneciklerin küresel şekilleri, ergimiş halde ve karmaşık bir yapıya sahip kömür inorganik madde damlalarının soğuma ve katılması esnasında içlerindeki gazın (genellikle CO₂, N₂, O₂, ve H₂O ile CH₄, H₂, H₂S, NO, and NH₃ impüriteleri) sıkışıp kapalı kalmasından kaynaklanır (Anshits et al., 2010; Kolay and Singh, 2001). Elips şeklindeki taneciklerin varlığı ise kömürün fırın yüksek sıcaklık zonunda kalma süresinin çok kısa olduğunu ve bu nedenle tam küreselleşmenin tamamlanamadığını gösterir (Goodarzi and Sanei, 2009). Alümina silikat MS oluşumunda sıcaklık önemli bir faktör olup, kömürün yanma sıcaklığı 1300–1400 °C'den daha düşük olmamalıdır (Drozhzhin et al., 2008). Bazı kömürlerin düşük yanma ısısı, mineral madde tanelerinin istenen reolojik özelliklere ulaşmasını engeller ve dolayısıyla MS oluşumu da bundan etkilenir (Drozhzhin et al., 2008). Bazı durumlarda aynı fırın tasarımı için, daha refrakter UK oluşturan kömürlerin küllerinde oluşan MS konsantrasyonu daha yüksek olmaktadır. Örneğin, ABD'de mineral madde kompozisyonları farklı olan iki ayrı kömürün yakılması sonucu oluşan UK'lerin MS içerikleri karşılaştırıldığında, Al₂O₃ ve SiO₂ konsantrasyonları daha yüksek olan (refrakter özellikte) küllerde alüminasilikat MS miktarının çok daha fazla olduğu saptanmıştır (Drozhzhin et al., 2008). Ayrıca, MS ile orjinal kömür mineral maddesi kompozisyonu arasında, MS CaO içeriğinin daha az olması dışında büyük bir fark yoktur (Reid, 1981). UK Fe₂O₃ içeriğinin artması ile MS oluşturma eğiliminin arttığı belirtilmiş ve bu durum gaz çıkışının demir ile katalize edilerek artmasına bağlanmıştır (Reid, 1981). Buna ilaveten, küldeki demir oksit içeriğinin yaklaşık minimum % 5 olması halinde ergimiş kül damlacığı içinde gaz

Çizelge 1. UK MS'inin sınıflandırılması (Sun et al., 2001)

| Gruplar | MS tipleri | Morfoloji ve iç mikro yapı | Mineraloji |
|----------------------------|------------|--|-----------------------|
| Alüminosilikat yapıdakiler | CS | Küresel ve içi boş | Mullit kuvars camı |
| | PS | Küresel ve içi diğer küçük küreciklerle dolu | |
| | PS1 | Küresel ve kabuğunda birden fazla kesecik bulunduran | |
| | SS | Küresel ve içi dolu (yekpare) | |
| Demir içeren FS | CS | Küresel ve içi boş | Magnetit hematit camı |
| | PS | Küresel ve içi diğer küçük küreciklerle dolu | |
| | SS | Küresel ve içi dolu (yekpare) | |
| Kalsiyum içerenler | CS | Küresel ve içi boş | Kireç gıbs camı |
| | PS | Küresel ve içi diğer küçük küreciklerle dolu | |
| | PS1 | Küresel ve kabuğunda birden fazla kesecik bulunduran | |
| | SS | Küresel ve içi dolu (yekpare) | |



Şekil 7. CS oluşumunun UK'deki demir oksit içeriğine olan bağımlılığı (Reid, 1981)

oluşumunun kolaylaştığı ve MS oluşumuna yol açtığı vurgulanmıştır (Reid, 1981) (Şekil 7). Bu sonuç, diğer araştırmalar ile desteklendiği halde (Vassilev et al., 2004; Kolay and Singh, 2001; Blanco et al., 2000;

Vassilev et al., 1996; Sokol et al., 2000; Hwang et al., 1999; Anshits et al., 2001) bazı araştırmaların sonuçları demir oksidin MS oluşumundaki etkisi hususunda şüphe uyandırmıştır (Vassilev et al., 1996; Fisher et al., 1976; Lauf, 1981). UK'ün CS ve PS içeriğinin demir ve karbon içeriğine bağlı olduğu öne sürülsede (Kolay and Singh, 2001), Avusturalyadaki termik santral UK'leri ile yapılan bir araştırmada CS veriminin yüksek olmasına rağmen (%3.82) külün içerdiği demir oksit miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğu (%0.54) görülmüştür (Ngu et al., 2007). Bu sonuç, yukarıda bahsedilen çalışmalar ve bulgular ile çelişmekte ve demirin CS oluşumunda çok önemli bir rolünün olmadığına işaret etmektedir. Bu durumda, MS oluşumu için ergimiş haldeki UK damlacığı içinde oluşması gereken gazın diğer bazı mekanizmalar neticesinde meydana geldiği düşünülebilir (Ngu et al., 2007). Bu mekanizmalar literatürde önerildiği gibi baca gazının ergimiş kül damlacığı içinde hapsolmesi veya karbonatların bozunması, kilin yapısındaki suyu veya hidroksil

gruplarını kaybetmesi, gözenek suyunun buharlaşması ve/veya silikatların ayrışması sonucu oluşan gazın MS oluşumuna yol açtığı şeklinde açıklanmaktadır (Fisher et al., 1976).

PS, tanelerin farklı ergimelere maruz kalması ve çıkan gazların etkisi ile oluşmaktadır (Goodarzi and Sanei, 2009). Çıkan gazlar ise, CaCO_3 'ün parçalanması ve kül curuf tanelerinin içinde veya yüzeyinde bulunan karbon nedeniyle ve/veya kömürdeki kil minerallerinin dehidrasyonu sonucu oluşmaktadır (Goodarzi and Sanei, 2009). Bu görüşe paralel olarak PS'in kömür mineral maddesinin yüksek oranda disperse olduğu kömürlerin yanması sırasında, ergimiş silikat örtüsü içindeki karbon artığının tanelerin birbirine yapışmasını engellemesi ve kül tanelerinin bu silikat örtü içinde kalması ile oluştuğu öne sürülmektedir (Goodarzi and Sanei, 2009). Bu mekanizma birincil PS'i oluşturmakta ve dolayısıyla, PS içinde kapalı kalmış MS'in aynı PS içinde oluştuğu öne sürülmektedir (Goodarzi and Sanei, 2009). İkincil PS'in ise dış ortamdaki MS'in yanma esnasında oluşan ve çok genişmiş boş CS içinde kapanımı sonucu oluştuğu ileri sürülmektedir (Goodarzi and Sanei, 2009).

FS'in ise oluşan kompleks bileşen kompozisyonlu ($\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) ve yüksek demir içerikli ergimiş damlacıkların, kısmi kristalizasyona uğraması ve soğuma esnasında fazların oksidasyonu sonucu oluştuğu öne sürülmektedir (Zyryanov and Zyryanov, 2010; Anshits et al., 2011; Bajukov et al., 2009).

2.3 UK MS İçeriği

Farklı kömürlerin yakılmasından oluşan MS içerikleri %0.01-4.80 gibi geniş bir aralıkta değişmekle birlikte, çoğunlukla %0.3-1.5 aralığında bulunmaktadır (Anshits et al., 2010). MS içeriğindeki değişikliklerin kömür özellikleri, kömür mineral maddesinin kimyasal ve mineralojik özellikleri ve reaktördeki yanma koşulları ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Drozhzhin et al., 2005; Drozhzhin et al., 2008).

2.4 MS'in Mineralojik ve Kimyasal Kompozisyonu

MS farklı kömürlere bağlı olarak farklı mineralojik ve kimyasal kompozisyonlara sahip olabilmektedir (Fomenko et al., 2011). MS camı amorf malzemenin oluşurlar ve amorf SiO_2 (%50-65), Al_2O_3 (%20-30), Fe_2O_3 (%3-8), Ca, Mg, K, fosfatlar, sülfatlar, kloritler, kuvars, kristobalit, mullit, kalsit, potasyum feldspat, silimanit, magnetit gibi bileşenleri ihtiva ederler (Fomenko et al., 2011; Anshits et al., 2010; Fenelonov et al., 2010; Kolay and Singh, 2001; Chengfenga et al., 2005). Kimyasal kompozisyonlarına göre MS $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-TiO}_2$ çoklu sistemine ait olup, $\text{SiO}_2\text{+Al}_2\text{O}_3\text{+ Fe}_2\text{O}_3$ içeriği yaklaşık %90'dır

Çizelge 2. CS'in kimyasal kompozisyonu (Kolay and Singh, 2001)

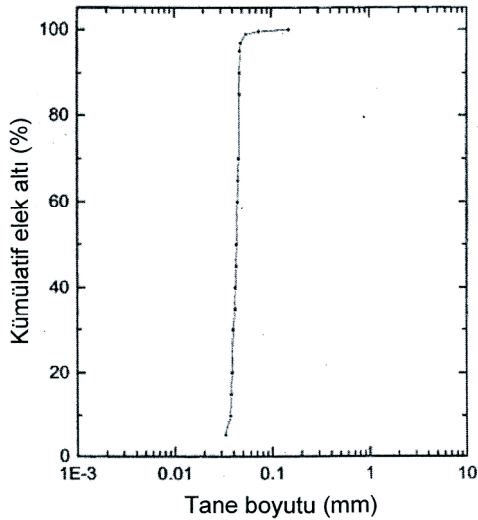
| Elementler | Ağırlık (%) |
|-------------------------|-------------|
| SiO_2 | 52.53 |
| Al_2O_3 | 30.01 |
| Fe_2O_3 | 7.53 |
| CaO | 1.15 |
| SO_3 | 0.02 |
| Na_2O | 0.02 |
| K_2O | 1.98 |
| MgO | 0.32 |
| TiO_2 | 1.79 |
| P_2O_5 | 0.45 |
| Kızdırma kaybı | 4.20 |

(Vereshchagina et al., 2004) (Çizelge 2). Farklı termik santrallarda üretilen UK'lerin CS kimyasal kompozisyonları farklılık göstermektedir (Ngu et al., 2007). Öte yandan, kömür mineral maddesinin ve UK'ün kimyasal kompozisyonları çok benzer olduğu halde, aynı UK'deki CS'in kimyasal kompozisyonu farklı olabilmektedir (Drozhzhin et al., 2008). Mineral madde ve UK kimyasal kompozisyonu ile karşılaştırıldığında, alüminasilikat MS'in kimyasal kompozisyonunda oksit bazında daha fazla Al, K ve Si bulunmakta, buna karşılık Fe ve Ca miktarları kömür mineral maddesi ve UK'e göre daha az olmaktadır (Drozhzhin et

al., 2008). Diğer bir husus ise aynı termik santral külünde bulunan farklı boyut fraksiyonlarındaki CS'in kimyasal kompozisyonlarında görülür bir farklılık olması ve yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının daha küçük boyutlu CS oluşumuna yol açmasıdır (Ngu et al., 2007). Bunun sebebi ise yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının sinterleme sıcaklığını düşürmesi ve küçük boyutlu CS oluşumuna yol açmasıdır (Ngu et al., 2007). MS'in kimyasal kompozisyonu kömüre ve 1400-1700 °C'lerde meydana gelen dönüşümlere bağlı olarak belirlenmektedir (Drozhzhin et al., 2008).

2.5 MS'in Tane Boyut Dağılımı ve Yoğunluğu

UK tane boyut dağılımı öncelikle kömürün yakılmadan önceki ufalama işlemlerine bağlıdır (Drozhzhin et al., 2008). Kömür kompozisyonundaki ve yakma koşullarındaki farklılıklara rağmen, çeşitli



Şekil 8. CS numunesinin tane boyut dağılımı (Kolay and Singh, 2001)

kömür santrallerinde elde edilen MS boyut dağılımları incelendiğinde (Şekil 8), MS boyutlarının benzer olduğu ortaya çıkmıştır (Drozhzhin et al., 2008). MS'in %60-70'i 45-150 μm boyutundadır ve çapları diğer

küresel olmayan UK tanelerinden çok daha büyüktür (Anshits et al., 2010; Kolay and Singh, 2001; Ngu et al., 2007). MS'in yığın yoğunlukları 0.3-0.6 veya 0.2-0.8 g/cm^3 arasında değişirken kabuk (cidar) yoğunlukları numune alınan noktaya bağlı olmayıp yakılan kömür kompozisyonuna bağlı olarak 2.4-2.6 g/cm^3 arasında değişir (Fomenko et al., 2011; Felonov et al., 2010; Kolay and Singh, 2001). Cidar kalınlıkları ise 2-10 μm 'dir (Kolay and Singh, 2001). MS'in görünür yoğunlukları cidar yoğunluğu ile MS ve içindeki gaz boşluğunun hacim oranına bağlı olarak değişir (Kolay and Singh, 2001; Drozhzhin et al., 2008). CS halen dolgu ve katkı maddesi olarak kullanılan diğer minerallerden %75 daha hafiftirler. CS'in iç ve dış yüzeyleri ise 30-50 nm kalınlığında bir film ile kaplıdır (Fomenko et al., 2011).

2.6 MS'in Fiziksel Yapı Özellikleri

MS ve bilhassa CS'in iki boyutlu bir düzlem boyunca kesiti alındığında tek halkalı bir yapı gösterirler. Halbuki uygulamada, yığın yoğunluğu sudan daha az olan ve bu nedenle su üzerinde yüzen tüm UK taneleri UK CS'i olarak kazanılır (Vassilev et al., 1996). Bu taneler, fiziksel yapıları gözönüne alınmadan, yanmamış karbonun yakılarak uzaklaştırılmasından sonra, tümüyle MS ürünü olarak kabul edilir. Halbuki, MS küresel tek halkalı yapıya sahip olabildikleri gibi, küresel olmayan farklı ve düzensiz şekillerdeki ağ yapısına da sahip olabilirler (Ngu et al., 2007). Düzensiz şekilli ve ağ yapılı CS oranı UK CS tane iriliği büyüdükçe artmaktadır (Ngu et al., 2007). Farklı kimyasal ve mineralojik kompozisyonlardaki MS farklı morfolojik özellikler sergilerler. Örneğin, süreklilik gösteren bir kabuğa sahip ince cidarlı MS, gözenekli kabuğa sahip MS, içlerinde diğer silikat kürecikleri bulunduran MS, gözenekli veya ağ yapılı MS gibi (Fomenko et al., 2011).

MS'in saydam, yarı saydam (gri renkte) veya opak (koyu renkli) olabildiği görülmüştür (Drozhzhin et al., 2008). Yüzey düzgünlükleri, cidar kalınlık ve yapıları da

farklı olabilir (Drozhzhin et al., 2008). Tüm bu farklılıklar aynı termik santraldan elde edilen UK'de bulunabilir (Drozhzhin et al., 2008). Saydam MS ince ve kusursuz cidarlı ve çok düzgün yüzeyli olabilmekte, yarı saydam olanlarında ise az miktarda kapalı gözenekler bulunmakta ve yüzeyleri pürüzlü olabilmektedir (Fomenko et al., 2011; Drozhzhin et al., 2008). Bu nedenle içlerinden geçen ışığı kısmen yansıtılabilmektedirler. Öte yanda opak olanların gözenekleri yarı saydam olanlardan çok daha fazla olmakta, bazı gözenekler yüzeye kadar ulaşabilmekte ve içinden geçen ışığı tamamıyla yansıtılmaktadırlar (Drozhzhin et al., 2008). Buna rağmen, opak MS bile tam manasıyla gözenekli olmayıp, yüzeylilik % 99 oranındadır (Drozhzhin et al., 2008; Ngu et al., 2007).

MS'in tane iriliği diğer UK tanelerinin çoğunluğundan çok daha büyük olduğundan, özgül yüzey alanı ve bilhassa toplam yüzey alanı diğer UK tanelerinin çoğunluğundan daha azdır. Bir araştırmada CS'in özgül yüzey alanı 457 cm²/g olarak saptanmış ve bu değerin diğer UK bileşenlerine göre çok düşük olduğu görülmüştür (Drozhzhin et al., 2008). MS küresel şekilli ve boyut yönünden uniform olduklarından, aralarındaki taneler arası hacim daha büyük ve yüzey alanları da buna bağlı olarak daha az olmaktadır (Kolay and Singh, 2001; Drozhzhin et al., 2008).

2.7 MS'in Diğer Fiziksel Özellikleri

UK CS'i hafif oldukları gibi, çok iyi istiflenme faktörü, düşük ısı geçirgenliği, düşük büzülme, düşük su emme, mükemmel mekanik (basma mukavemeti 180-280 kg/cm²), kimyasal inertlik (asitlere karşı dayanıklılık ve suda pH=6-7), termal dayanıklılık (ergime noktası 1350 °C) ve iyi elektriksel özelliklere sahiptirler (Drozhzhin et al., 2008; Ngu et al., 2007). Ayrıca yüksek hidrodinamik ve mükemmel ısıl şok mukavemeti (Ciccu et al., 1999) ve sıvıların akma özelliklerine mukayese edilebilecek seviyede yüksek akıcılık özelliklerine sahiptirler (Anshits et al., 2010). Renkleri uçuk gri ile ten rengi olup, Moh's sertlikleri 5-6'dır ve MS geliştirilmiş perlite göre çok

düşük higroskopik özelliğe sahiptirler (Drozhzhin et al., 2008). MS'in ısı iletkenlik katsayısı 0.121-0.232 W m⁻¹ K⁻¹ olarak saptanmış olup, endüstride kullanılan ısı yalıtım malzemelerinin 20 °C'deki katsayı değerlerine çok yakındır (Drozhzhin et al., 2008). Ayrıca, MS'deki doğal radyonüklid'lerin görünür özgül aktiviteleri, halihazırda inşaat endüstrisinde kullanılan malzemelerinkinden daha düşüktür (Fenelonov et al., 2010; Drozhzhin et al., 2008).

2.8 MS'in Zenginleştirilmesi

UK su ile karıştırılıp şlam halinde atık havuzlarına sevk edildiği zaman, özgül ağırlıklarının 1 g/cm³'ten küçük olması nedeniyle MS su yüzeyine çıkarak farklı tabakalar halinde yüzeyde uzun süre kalırlar. UK'ün ağır fraksiyonu ise havuz tabanına çöker. Yüzen MS tabakasının kalınlığı UK'ün MS içeriğine, termik santralin çalışma süresine ve atık havuzunun tasarımına bağlı olarak değişir (Drozhzhin et al., 2005). MS'in kazanılması, özgül ağırlıklarının sudan düşük ve dolayısıyla kazanılmalarının kolay olması nedeniyle, çoğunlukla yoğunluğa dayalı yaş metodlarla ve atık barajlarında su yüzeyinde sudan ayrılması şeklinde yapılmıştır (Blissett and Rowson, 2012; Hirajima et al., 2010; Ghafoori et al., 1999). Yüzen kısım toplanır ve daha ileri ayırım flotasyon ile yapılır ve elde edilen konsantre kurutulur. Son zenginleştirme aşaması pnömatik taşıma sistemine bağlı bir tribo elektrik ayırıcı ile yapılır. Tribo ayırıcısında UK üç farklı fraksiyona ayrılır ve burada CS karbon ve demirden ayrılır. Ürün farklı nihai kullanımlar için tasnif edilir. Gravite yöntemi ile MS'in ayrımı ve kazanılması ticari olarak ABD'de uygulanmaktadır ve ürün plastiklerde ve diğer uygulamalarda dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır (Ghafoori et al., 1999). Bununla beraber, yaş ayırma metodları ile UK'deki toksik maddelerin suda çözünerek çevreyi tehdit etmesi söz konusudur (Blissett and Rowson, 2012). Gerçi, tipik UK numunesinin doğal şartlarda çözünme riski olmadığı öne

sürülmüştür (Blissett and Rowson, 2012). Fakat, yaşanabilir alanları az olan ülkeler için bu metodlar sakıncalar içerebilir. Ayrıca, CS'in atık havuzlarından kazanımı zaman ve yer gerektirmekte olup, sürekli UK işleyen bir tesise entegrasyonu mümkün olmamaktadır (Blissett and Rowson, 2012). Bu nedenle son zamanlarda kuru metodlarla zenginleştirme yöntemlerinin uygulanabilirliği gündeme gelmiş ve yapılan teorik analizlerle MS'in yaş metodlara çok yakın verim ve randımanlar ile zenginleştirilebileceği görülmüştür (Blissett and Rowson, 2012; Hirajima et al., 2010). Ayrıca, CS kazanımında alternatif metod olarak triboelektrik ayırma yöntemi kullanılmış olsa da, CS için yapılan yüksek değerli ürün elde etme işlemleri, CS'in çok düşük olan özgül ağırlıklarına dayanmaktadır (Blissett and Rowson, 2012).

UK'de manyetik özellikteki magnetit, hematit, götit, Fe^{2+} ve Fe^{3+} içeren karışık spineller, Fe^{3+} içeren mullit ve Fe^{2+} ve Fe^{3+} içeren silikatlar bulunmaktadır (Vassilev et al., 2004; Bajukov et al., 2009; Sokol et al., 2002). Bu nedenle FS ekonomik olarak manyetik ayırma tekniği ile zenginleştirilebilirler (Zyryanov and Zyryanov, 2010; Vereshchagina et al., 2004; Ghafoori et al., 1999).

2.9 MS'in Kullanım Alanları

MS daha pahalı üretim metodlarını gerektiren killer, talk, kalsiyum karbonat, silika ve yapay cam kürecikler gibi malzemelerin yerine kullanılabilirler (Grishin et al., 2000). MS'in kompozisyonu UK kompozisyonuna benzemekle birlikte, daha iri tane boyutuna sahiptirler. CS'in küresel şekilleri ve sudan daha düşük özgül ağırlıkları gibi eşsiz özellikleri, birçok farklı uygulamada kullanılmasını sağlar (Blissett and Rowson, 2012).

MS ısı mühendisliğinde, metallürjide ısı yalıtım dolgusu ve döküm kalıplarının üretiminde ve diğer endüstrilerde başarılı bir şekilde kullanılabilirler. CS içi boş küresel şekilleri ile çeşitli kompozit malzemelerin ideal dolgu maddesi olma özelliklerine sahiptir. Bu malzemelerde CS kullanımı,

malzeme özgül ağırlığını düşürmekte, sağlamlığı ve çeşitli gerilimlere karşı mukavemeti arttırmakta, elektrik, ısı ve ses yalıtımını geliştirmektedir (Grishin et al., 2000). MS'in bir bağlayıcı ile karışımı fırın ve boru hatlarının yalıtımında, yüksek ısı mühendisliği özelliklerine sahip hafif ve yangına dayanıklı duvar panellerinin yapımında kullanılabilir (Grishin et al., 2000). CS hafif çimento, hafif beton için agrega gibi çeşitli hafif inşaat malzemelerinin üretiminde, boyalarda, yangın ve ısı yalıtımı malzeme ve gereçlerinde sıvı ve diğer tehlikeli atıkların katılaştırılması ve bertaraf edilmesi için kullanılırlar (Ngu et al., 2007). CS'in kullanılması bu ürünlere üstün özellikler katmıştır. CS ilk olarak; plastisoller, termoplastikler, lateks, polyester, epoksiler, fenolik reçineler ve üretanlar ile yarışabilir özelliklerinden dolayı plastik kökenli bileşikler için dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. CS hafif kompozitlerin (poliüretan ve polyester kompozitler), poli (vinil klorit) kompozitler, PCV-U kompozit, naylon kompozitler, metal matriksli kompozitler, cam/fiber epoksi reçineli kompozitler, iletken polimerler ve polimer köpüklerin üretiminde de geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır (Ngu et al., 2007). CS'in kullanıldığı sentetik köpükler, endüstride üretilen MS'le üretilen köpüklere göre çok üstün mekanik özellikler sergilemişlerdir.

Gaz karışımlarının ayrıştırılması için selektif geçirgen membranların dizaynında kullanılmak üzere ve helium ve hidrojen gibi bileşenlerin tutulması ve depolanması amaçlarına yönelik olarak CS büyük ilgi çekmektedirler (Fomenko et al., 2011). Bu uygulamalarda, CS ince cam-kristal yapıdaki çeperleri ile, yüksek geçirgenlik ve mekanik sağlamlık sağlamaktadırlar (Fomenko et al., 2011).

Son zamanlarda, teknolojik kökenli manyetik cam-seramik malzemeler araştırmacıların ilgisini çekmekte ve bu bağlamda UK MS'ine ilgi gittikçe artmaktadır (Vereshchagina et al., 2004). Çünkü, alümina silikat CS nano kompozit cam-seramik malzemelerin özelliklerine çok

benzer özelliklere sahiptirler (Vereshchagina et al., 2004).

CS su yüzeyinde kalabildiklerinden, tanenin ışık kaynaklarına maruz kalmasını arttırdıkları için yeni foto-katalizörler olarak katalitik aktiviteyi artırıcı yüzen taşıyıcılar olarak kullanılabilirler (Blissett and Rowson, 2012). Su yüzeyinde kalabilmeleri nedeniyle reaksiyon tamamlandıktan sonra sudan kolaylıkla ayrılabilirler. CS'in bu özelliği, su arıtma uygulamalarında kullanılmalarını da gündeme getirmiştir (Blissett and Rowson, 2012). Örneğin, fazlalık florür'ün sudan ayrıştırılması için, magnezyum klorür'ün oldukça basit yaş emdirilmesi metodu ile üretilen magnezyum yüklü CS kullanılmıştır. Bu metodun uygulama alanı CS üzerine fonksiyonel tabakalar ilave edilerek daha da arttırılabilir. Elektriksiz nikel kaplama işlemini takiben zeolit CSM-5'in hidrotermal sentezi işlemi ile moleküler elek özelliğinde, su yüzeyinde kalabilen ve manyetik özellikte bir CS/Ni/CSM-5 kompozit yapı oluşturulmuştur (Blissett and Rowson, 2012). CS özellikleri, yüzeyi değişik metaller ile kaplayarak, değiştirilmiş ve hafif malzemeler olarak elektromanyetik girişim kalkanı, elektromanyetik dalga soğurucu ve yüksek ışık yansıtıcı olarak kullanımı önerilmiştir (Blissett and Rowson, 2012). Değişik kaplama metodları kullanılmış olmakla birlikte, en çok araştırılan metodlar akımsız kaplama, magnetron püskürtmesi ve heterojen çökeltmedir (Blissett and Rowson, 2012). CS'i taşıyıcı olarak kullanmak, küresel şekli, zehirleyici olmaması, hafifliği ve çok sağlam olması nedeni ile avantajlıdır. Bu özellikler silikon kauçuğuna ilavesi için ideal olup, kauçuğun iletkenliğini artırır. Dolayısıyla, elektronik ve radar uygulamalarında elektromanyetik dalga soğurucu malzeme olarak kullanılmasını uygun hale getirir (Blissett and Rowson, 2012).

Metal alaşımlarında kullanımları kompozit yapıya bazı avantajlar sağlar. Bu tip malzemelerin kullanımı, hafifliğin önemli olduğu otomotiv, spor ekipmanları, deniz araçları, havacılık ve uzay endüstrilerinde tercih edilir (Blissett and Rowson, 2012).

CS'in seramik kompozit köpüklerinde kullanımı da ilgi çeken bir alandır. Bu bağlamda, refrakter malzeme olarak yüksek sıcaklık performansı ve düşük termal iletkenlikleri araştırılmaktadır. Diğer araştırmalar ise aynı amaçlara yönelik farklı bir yaklaşımı benimseyerek, CS'in kaplama malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Silisyum karbür bir alt katman, elektroforez metoduyla CS ile kaplanmıştır. Böylece, UK kaplamaya göre daha düşük bir ısıl geçirgenlik elde edilmiştir. Ayrıca, bazı uygulamalarda, endüstride kullanılan cam küreciklerin yerine CS'in kullanılması ile daha ekonomik ürünler elde edilmiş ve performanslarının cam küreciklere mukayese edilebilir seviyede olduğu görülmüştür (Blissett and Rowson, 2012).

Endüstriyel kalitedeki FS, genellikle metalürjide, cevher ve kömür zenginleştirmede ağır ortam malzemesi olarak kullanılırlar (Blissett and Rowson, 2012; Zyryanov and Zyryanov, 2010; ; Xue and Lu, 2008; Bajukov et al., 2009). Ayrıca, FS, metan dönüşümü işleminde gelecek vaat eden katalitik özelliklere sahiptirler (Zyryanov and Zyryanov, 2010).

3 TARTIŞMA

Günümüzde, endüstriyel atıkların endüstriyel uygulamalar için uygun ham maddelere dönüştürülmesi, ham maddelerin yoğun olarak kullanıldığı endüstriyel alanlarda hem ekonomik ve hem de çevresel açıdan ilerici bir eğilim olma özelliğini korumaktadır. Bu konu kömürle çalışan termik santralleri direk olarak ilgilendirmektedir. MS, elektrik üreten kömür santrallerinin UK'lerindeki en değerli bileşenlerdendir. Çünkü kullanım alanlarının yaygınlığı, talebi karşılayacak yeterli rezerv potansiyellerinin olması ve ucuz olmaları en büyük avantajlarıdır. MS, endüstride kullanılan cam MS'e çok benzerler fakat onlara karşı yukarıda değinildiği gibi bazı üstünlükleri vardır (Danilin and Drozhzhin, 2008). Endüstrideki kullanım alanlarına göre MS'de bazı özelliklerin bulunması gerekmektedir. Örneğin, daha evvel de bahsedildiği gibi,

düzensiz şekilli ve ağ yapılı CS oranı UK CS tane iriliği büyüdükçe artmaktadır (Ngu et al., 2007). Bu durum, CS'in endüstriyel uygulamalarda bilhassa dolgu malzemesi olarak kullanılmasında büyük öneme sahiptir. Küresel şekilli dolgu malzemeleri daha iyi akma özellikleri, daha düşük büzülme oranları, daha az bağlayıcı ihtiyacı ve daha gelişmiş ürün duraylılığı açısından tercih edilirler. Bu nedenle kömür termik santrallerinde elde edilen UK CS'i bir ön işleme tabi tutularak (örneğin eleme işlemi) iri boyutlu ağ yapılı CS'in ayrılması ve böylece yüksek kaliteli bir CS ürünü eldesi mümkün olacaktır (Ngu et al., 2007). Ayrıca, birbirine çok yakın fiziko-kimyasal özellikteki MS'i barındıran belirli ve dar fraksiyonların ayrımı sonucu, pazarlanacak MS ürününün fiyatı da önemli ölçüde artacaktır (Sokol et al., 2000). Bazı ülkelerde kömür santral UK'lerinden her yıl binlerce ton MS kazanılmakta ve çeşitli patentler altında üretilen ürünler ihraç ve ithal edilmektedir (Sokol et al., 2002). Örneğin, İngiltere, ABD, Polonya, Ukrayna ve Hindistanda UK MS'i sistematize edilmiş olup, bu ülkeler kendi MS kullanım endüstrilerine sahiptirler (Drozhzhin et al., 2005). Öte yandan, bazı ülkelerde ise değişik termik santrallerde üretilen MS'in oluşum prosesleri ve atık barajlarındaki MS içeriği ana hedefler olmak üzere, MS teknik olarak incelenmeye alınmış ve ne kadar MS'ın hangi kalitede ve hangi bölgelerdeki santrallerde ve hangi kömürlerden oluştuğu sorularına cevap aranmıştır (Drozhzhin et al., 2005).

MS özelliklerinin, oluşum mekanizmalarının ve oluşumu kontrol eden faktörlerin iyi anlaşılması ve iyi kontrol edilebilmesi, ana hedef olan elektrik enerjisi üretimi etkilenmeden, endüstrideki tüketim alanları için MS ürün optimizasyonunu sağlayacak, termik santrallerde MS üretimini arttıracak ve optimize edecek yeni stratejilerin geliştirilmesini beraberinde getirecektir (Heidrich, 2003). Böylece, üretilen UK'deki MS içeriğinin önemli miktarlarda arttırılabilmesi, MS ürününün yeterli miktarlarda uzun dönemli olarak güvenilir ve erişilebilir şekilde düşük birim

fiyatıyla pazar talebine cevap vermesini mümkün kılacaktır. Bu durum, MS'in hammadde olarak kullanıldığı, mükemmel özelliklere ve rekabetçi pazar fiyatlarına sahip çok geniş bir ürün yelpazesini de beraberinde getirecektir.

Modern teknolojiye çeşitli filtreler ile UK'deki partiküllerin çoğunun tutulması mümkün olsada, az bir kısmı (<0.2) çok küçük boyutta olduklarından baca gazlarıyla atmosfere yayılmaktadırlar (Goodarzi and Sanei, 2009). Bu çok küçük boyutlu tanecikler canlılar tarafından kolaylıkla solunabilir ve sağlık problemlerine yol açabilirler. Ayrıca, bu partiküller sıklıkla yüksek konsantrasyonlarda eser elementler içerirler ve tane boyutu küçüldükçe eser element konsantrasyonu da artmaktadır (Goodarzi and Sanei, 2009). Halbuki PS kömürün yanması sırasında bu küçük partikülleri içlerine hapsedip kazan külüne karışmasını sağlayabilirler. Çünkü PS, CS'den ve çok küçük MS'den daha büyük ve daha ağır olduklarından partikül kontrol sistemleri ve siklonlar tarafından daha kolay tutulurlar. Ayrıca UK'deki yanmamış karbon tanecikleri de aynı fonksiyonu görmekte ve çok küçük partiküllerin havaya karışmasını engellemektedir (Goodarzi and Sanei, 2009). Bu nedenle MS oluşum mekanizmalarını etkileyen ve kontrol eden faktörlerin iyi anlaşılması ile geliştirilecek teknolojiler UK'deki PS oluşumunu arttıracak ve çevrenin korunmasında olumlu rol oynayacaktır.

4 SONUÇ

Bu çalışmada termik kömür santrallerinde oluşan UK'lerin katma değeri en yüksek bileşenlerinden olan ve MS olarak adlandırılan mikron boyutlarındaki küresel taneciklerin genel tipleri, oluşumları, çeşitli özellikleri, zenginleştirilme yöntemleri ve küresel endüstrideki kullanım ve potansiyel kullanım alanları incelenmiştir.

MS'in halen kullanılmakta olan bazı hammaddelerin yerine kullanılabilmesi ve yeni teknolojik ürünlerin üretimi için uygun özelliklere ve potansiyele sahip olması, MS ürünlerine olan ilgiyi arttırmıştır. Bu

bağlamda, Türkiye'deki termik santrallarda 2020 yılı itibarıyla 50 milyon tona ulaşacağı öngörülen (Cengizler et al., 2008; Cengizler et al., 2012) UK üretimi gözönüne alındığında, termik santrallerimizde MS üretimini arttıracak ve optimize edecek teknolojiler geliştirilmesinin ve bu yönde yapılması gereken bilimsel araştırmaların önemi ortaya çıkmaktadır. Birçok yeni teknolojiye etkili olarak kullanılacak özelliklere sahip olan MS'in oluşum mekanizmalarının kontrol edilebilmesi ve MS'in yaygın olarak kullanılması, küresel bazda ve ülkemiz bazında UK'ün değerlendirilme çabalarına ve sebep olduğu çevresel sorunların giderilmesine önemli bir katkıda bulunacaktır. Ayrıca UK'ün bu değerli bileşenin ülkemiz ekonomisine girdi olarak kazandırılması söz konusu olabilecektir.

KAYNAKLAR

- Ahmaruzzaman, M., 2010. A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, pp. 327–363.
- Anderson, H. R., Bremner, S. A., Atkinson, R. W., Harrison, R. W. and Walters, S., 2001. Particulate matter and daily mortality and hospital admissions in the west midlands conurbation of the U. K. Associations with fine and coarse particles, black smoke and sulfate, *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 58, pp.504–510.
- Anshits, A. G. Kondratenko, E. V. Fomenko, E. V. Kovalev, A. M. Anshits, N. N. Bajukov, O. A. Sokol, E. V. and Salanov, A. N., 2001. Novel glass crystal catalysts for the processes of methane oxidation, *Catalysis Today*, vol. 64, no. 1, pp. 59–67.
- Anshits, N.N., Mikhailova, O.A., Salanov A.N. and Anshits, A.G., 2010. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia), *Fuel*, vol. 89, pp. 1849–1862.
- Anshits, A. G., Sharonova, O. M., Anshits, N. N., Vereshchagin, S. N., Rabchevskii, E. V. and Solovjev, L. A., May 9-12, 2011. Ferrospheres from fly ashes: Composition and catalytic properties in high temperature oxidation of methane, *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Denver, CO, USA.
- Aruntaş, H. Y., 2006. Uçucu küllerin inşaat sektöründe kullanım potansiyeli, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, cilt 21, no. 1, s. 193-203.
- Bajukov, O.A., Anshits, N.N., Petrov, M.I., Balaev, A.D. and Anshits, A.G., 2009. Composition of ferrosphere phase and magnetic properties of microspheres and cenospheres from fly ashes, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, pp. 495–503.
- Bayat O., 1998. Characterization of Turkish fly ashes, *Fuel*, vol. 77, no.9–10, pp. 1059–1066.
- Baykal, G. and Döven, 2000. A. G. Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results, *Resources, Conservation and Recycling*, 30, pp. 59–77.
- Bhanumathidas, N. and Kalidas, N., April 2003. Fly ash: The resource for construction industry, *The Indian Concrete Journal*, pp. 997-1004.
- Bhattacharjee, U. and Chandra, T. K., 2002. Potential of fly ash utilisation in India, *Energy*, vol. 27, pp.151–166.
- Blanco, F., Garcia, P., Mateos, P., and Ayala, J., 2000. Characteristics and properties of lightweight concrete manufactured with cenospheres, *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 1715–1722.
- Blissett, R.S. and Rowson, N.A., 2012. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel*, vol. 97, pp. 1–23.
- Cengizler, H., Çiçek, T. and Tanrıverdi, M., 21-23 October 2008. Production of light weight bricks containing class F fly ash, *Proceedings of the 11th International Mineral Processing Symposium*, The Middle East Technical University, pp. 995-1002, Belek-Antalya, Turkey.
- Cengizler, H., Çiçek, T. and Tanrıverdi, M., 10-12 October 2012. A Brief Overview of Fly Ash Brick Production, *Proceedings of the 13th International Mineral Processing Symposium*, Eskişehir Osman Gazi University, Bodrum-Muğla, Turkey.
- Chengfenga, Z., Qianga, Z. Y. and Junming, S., 2005. Characteristics of particulate matter from emissions of four typical coal-fired power plants in China, *Fuel Processing Technology*, vol. 86, pp. 757–768.
- Chock, D. P., Winkler, S, and Chen, C., 2000. A study of the association between daily mortality and ambient air pollutant concentration in Pittsburg, Pennsylvania, *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 50, pp.1481-1493.
- Ciccu, R., Ghiani, M., Muntoni, A., Serici, A., Peretti, R., Zucca, A., Orsenigo, L.G. and Quattroni, G., October 18-20, 1999. The Italian approach to the problem of fly ash, *International Ash Utilization Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper #84, Lexington, Kentucky, USA.

- Conn, R. E., Sellakumar K. and Bland, A. E., May 16 - 19, 1999. Utilization of CFB Fly Ash for Construction Applications, *Proceedings of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Paper No. FBC99-0144, pp. 1-18, Copyright ©1999 by ASME, Savannah, Georgia, USA.
- Danilin, L.D. and Drozhzhin, V.S., September 8-11, 2008. Hollow aluminosilicate microspheres as a promising carrier for sorbents for LRW deactivation, *Proceedings of the International Conference Nuclear Energy for New Europe*, pp. 609.1-609, Portoroz, Slovenia.
- Drozhzhin, V.S., Piculin, I.V., Kuvaev, M.D., Redyushev, S.A. and Shpirt, M. Ya., April 11 -15, 2005. Technical monitoring of microspheres from fly ashes of electric power stations, *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, pp.113-114, Lexington, Kentucky, USA.
- Drozhzhin, V.S., Shpirt, M.Ya., Danilin, L.D., Kuvaev, M.D., Pikulin, I.V., Potemkin, G.A. and Redyushev, S.A., 2008. Formation processes and main properties of hollow aluminosilicate microspheres in fly ash from thermal power stations, *Solid Fuel Chemistry*, ISSN 0361-5219, vol. 42, no. 2, pp. 107–119. © Allerton Press, Inc., 2008. Original Russian Text © 2008, published in Khimiya Tverdogo Topliva, 2008, no. 2, pp. 53–66.
- Fenelonov, V. B., Mel'gunov, and M. S., Parmon, V. N., 2010. The properties of cenospheres and the mechanism of their formation during high-temperature coal combustion at thermal power plants, *KONA Powder and Particle Journal*, no. 28, pp. 189-208.
- Fisher, G. L. Chang, D. P. Y. and Brummer, M., 1976. Fly ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structures and the mystery of the spheres, *Science*, vol. 192, pp. 553–555.
- Fomenko, E. V., Anshits, N. N., Pankova, M. V., Solovyov, L. A. and Anshits, A. G., May 9-12, 2011. Fly ash cenospheres: Composition, morphology, structure and helium permeability, *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Denver, CO, USA.
- Ghafoori, N., Honaker, R. and Sevim, H., October 18-20, 1999. Processing, transporting and utilizing coal combustion by-products, *International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research*, University of Kentucky, paper #34, Lexington, Kentucky, USA.
- Goodarzi, F. and Sanei, H., 2009. Plerosphere and its role in reduction of emitted fine fly ash particles from pulverized coal-fired power plants, *Fuel*, vol. 88, pp. 382–386.
- Grishin, N. N., Belogurova, O. A., Belyaevskii, A. T., Osipov, Y.P. and Kalinnikov, V. T., 2000. High-temperature heat-insulating materials based on hollow aluminosilicate microspheres from the ash dump of the apatity thermal power plant, *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 41, nos. 1-2, pp. 50-55.
- Heidrich, C., October 20-22, 2003. Ash utilization- An Australian perspective, *International Ash Utilization Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, paper #3, pp. 1-13, Lexington, Kentucky, USA.
- Hirajima, T., Petrus, T. B. M., Oosako, Y., Nonaka, M., Sasaki, K. and Ando, T., 2010. Recovery of cenospheres from coal fly ash using a dry separation process: Separation estimation and potential application, *International Journal of Mineral Processing*, vol. 95, pp. 18–24.
- Hwang, J. Y., April 1998 to September 1999. Beneficial Use of Fly Ash, Research sponsored by the U.S. Department of Energy's Federal Energy Technology Center, under Contract DEFC21-94MC31174 and DE-FC21-98FT40324 with Michigan Technological University's Institute of Materials Processing, pp. 1-23.
- Hwang, J. Y., Huang, X., Gillis, J. M., Hein, A. M., Popko, D. C., Tieder, R. E. and McKimpson, M. G., January 11-15, 1999. Separation and utilization technologies of low NOx ash, *Proceedings: 13th International Symposium on Use and Management of Coal Combustion By-Products*, Electric Power Research Institute, American Coal Ash Association, vol. 1, pp. 19-1 to 19-22, Orlando, Florida, USA.
- Iyer, R. S. and Scott J. 2001. Power station fly ash-a review of value-added utilization outside of the construction industry, *Resources, Conservation & Recycling*, vol. 31, pp. 217–228.
- Jedidi, I., Saidi, S., Khmakem, S., Larbot, A., Elloumi-Ammar, N., Fourati, A., Charfi, A. and Amar, R. B., 2009. New ceramic microfiltration membranes from mineral coal fly ash, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 49-62.
- Kolay, P.K. and D.N. Singh, 2001. Physical, chemical, mineralogical, and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 4, pp. 539-542.
- Kruger, R. A., 1997. Fly ash beneficiation in South Africa, *Fuel*, vol. 76, no. 8, pp. 777-779.
- Lauf, R. J., 1981. Cenospheres in fly ash and conditions favoring their formation, *Fuel*, vol. 60, no. 12, pp. 1177-1179.
- Naik, T. R. and Singh, S. S., June 1993. Fly ash generation and utilization - an overview, Department of Civil Engineering and Mechanics, College of Engineering and Applied Science, The University of Wisconsin-Milwaukee, For publication in the book titled "Recent Trend in Fly Ash Utilization".
- Ngu, L. N., Wu, H. and Zhang, D.K., 2007. Characterization of ash cenospheres in fly ash from Australian power stations, *Energy Fuels*,

- vol. 21, no. 6, pp 3437–3445 (DOI: 10.1021/ef700340k).
- Reid, W. T. (ed. Elliot, M.A.), 1981. Coal ash-its effect on combustion systems, *Chemistry of coal utilization*, Second Supplementary Volume, A Wiley-Interscience Publication, New York, pp.1389-1445.
- Sokol, E. V., Maksimova, N. V., Volkova, N. I., Nigmatulina, E. N. and Frenkel, A. E., 2000. Hollow silicate microspheres from fly ashes of the Chelyabinsk brown coals (South Urals, Russia), *Fuel Processing Technology*, vol. 67, no. 1, pp. 35–52.
- Sokol, E.V., Kalugin, V.M., Nigmatulina, E.N., Volkova, N.I., Frenkel, A.E., Maksimova, N.V., 2002. Ferrospheres from fly ashes of Chelybinsk coals: chemical composition, morphology and formation conditions, *Fuel*, vol. 81, no. 7, pp. 867-876. [doi:10.1016/S0016-2361(02)00005-4]
- Sun, J. M., Yao, Q. and Xu, X. C., 2001. Classification of micro-particles in fly ash, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, vol. 9, no.3/4, pp.233-238.
- Vassilev, S. V.; Vassileva, C. G., 1996. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations, *Fuel Processing Technology*, vol. 47, no. 3, pp. 261–280.
- Vassilev, S. V., Menendez, R., Alvarez, D., and Borrego, A. D., October 22-24, 2001. Multicomponent utilization of fly ash: Dream or reality, *International Ash Utilization Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, paper #12, pp. 1-21, Lexington, Kentucky, USA.
- Vassilev, S.V., Menendez, R., Diaz-Somoano, M. and Martinez-Tarazona, M. R., 2004. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ash as a basis for their multicomponent utilization, *Fuel*, vol. 83, pp.1563-1583.
- Vereshchagina, N., Anshits, N. N., Salanov, A. N., Sharonova, A. M., Vereshchanga, T. A., and Anshits, A. G., 2003. Microspheres of fly ash as a source for catalytic supports, adsorbents and catalysts, *Chemistry of Sustainable Development*, vol. 11, pp. 303-308.
- Vereshchagina, T. A., Anshits, N. N., Maksimov, N. G., Vereshchagin, S. N., Bayukov, O. A. and Anshits, A. G., 2004. The nature and properties of iron-containing nanoparticles dispersed in an aluminosilicate matrix of cenospheres, *Glass Physics and Chemistry*, vol. 30, no. 3, pp. 247–256. (Original Russian Text Copyright © 2004 by Fizika i Khimiya Stekla, Vereshchagina, N. Anshits, Maksimov, Vereshchagin, Bayukov, A. Anshits)
- Vereshchagina, T. A., Anshits, N. N., Sharonova, O. M., Vasil'eva, N. G., Vereshchagin, S. N., Shishkina, N. N., Fomenko, E. V. and Anshits, A. G., 2008. Polyfunctional microspherical materials for long-term disposal of liquid radioactive wastes, *Glass Physics and Chemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 547–558.
- Xue, Q. F. and Lu, S. G., 2008. Microstructure of ferrospheres in fly ashes: SEM, EDX and ESEM analysis, , *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, vol. 9, no. 11, pp. 1595-1600.
- Zyryanov, V. V. and Zyryanov, D. V., 2010. Complex processing of pulverized fly ash by dry separation methods, *Journal of Environmental Protection*, vol. 1, pp. 293-301.

Ankara (İmrahor) Killerinin Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi Ve Fizikotermal Özellikleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi *Determination of Material Properties of Ankara (İmrahor) Clays and Effect of Temperature on Physicothermal Properties*

A.G. Çelik

BOREN (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü), Ankara

ÖZET Kil terimi; kayaç olarak doğal, topraklı, ince taneli ve su ile karışıklarında plastik özellikleri gelişen materyalleri içermektedir. Killer çok değişik özelliklere sahiptir. Aynı renk, aynı görünüm ve benzer dokuya sahip killerin çok farklı karakteristik özellikleri olabilir. Kimyasal bileşimlerdeki farklılıklardan dolayı kazanılan bu farklı fiziksel özellikler killerin farklı kullanım alanlarına sahip olduğunu göstermektedir. Bu hammaddelerin fizikotermal özelliklerinin araştırılması kullanım alanlarının belirlenmesi bakımından oldukça önemlidir. Bu çalışma kapsamında, Ankara (İmrahor)'da bulunan kil mineraline ait önemli malzeme özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra bu killerin yapı malzemesi üretimine uygunluğu bakımından fizikotermal özellikleri üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Bölge killerinin oda sıcaklığında 20.2 m²/g olan yüzey alanının 600 C'de 84,7 m²/g'a, porozitesinin de %12'den 600 C'de %52'e çıktığı belirlenmiştir.

ABSTRACT The term clay includes mainly fine grained natural rock with soil that exhibits plastic properties when mixed with water. Clays have various different properties. Clays that acquires same color, same appearance and similar fibre may have very different in characteristic properties. These physical properties arise from differences in chemical composition, indicate that clays have different usage areas. Researching physicothermal properties of these raw materials, is very important for determination of their usage areas. In the scope of this study, important material properties of clay mineral found in Ankara (İmrahor) is determined, Additionally, the effect of temperature on physicothermal properties of these clays in the aspect of construction material is investigated. It is concluded, that, surface area of region clays which is 20.2 m²/g in room temperature, increases to 84,7 m²/g in 600 C and their porosity increase from %12 to %52 in 600 C.

1 GİRİŞ

Killer, sulu alüminyum silikat olup bu sınıflama içerisindeki tüm mineraller için partikül boyu 1/256 mm veya 4 mikron olarak verilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda kil boyutunun 2 mikrona kadar düştüğü belirtilmektedir. Kil terimi hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozuşma ürünleri için, hem de sedimantasyon yoluyla çökelmiş taneler için geçerli bir kavram

olup, bu tür küçük parçacıkları oluşturan minerallere göre kimyasal sınıflamalar yapılmıştır (Tanışan, 1985; Grim, 1988).

Kil mineralleri silikatların ayrışması sonucunda sekonder olarak oluşmuş hidroksilli aluminosilikatlardır ve alçak basınç ve düşük sıcaklıkta oluştukları için pulcuklar halindedir. Yapıları tabakalı ve yapraksı görünümlüdür. Yapraksı yapıdan dolayı su alınca şişerler ve yaprakçıklar birbirinden uzaklaşır böylece kil

minerallerinin yüzeyleri’de artmış olur. Ayrıca, basınç ve sıcaklığın düşüklüğü iri kristalli kil minerallerinin gelişimini önlemektedir.

Endüstride kullanılan en önemli killeri; kaolen, montmorillonit (simektit), illit, vermikülit, klorit mineralleridir. Saf simektitler daha çok volkanik türlerin ayrışması ile oluşmuştur. Simektit mineralinin demirce zengin olanı Nontronit adını alır. Nontronitte demir katyonları oktahedronlara yerleşmiştir. Renk sarıdan esmer yeşile kadar değişir (Sabah ;Çelik, 2006).

Killer bünyelerinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi maddeler içerir. Bazı kil minerallerinde Al_2O_3 içeriği %20 ile %40 arasında değişmektedir. Bu oran seramik killerde düşük, refrakter killerde ise yüksektir. Kil içerisinde Al_2O_3 değeri %20’nin altında ise kil içerisinde kum miktarı fazladır. %40’ın üstünde ise kilde boksitleşme başlar. SiO_2 tenörü, refrakter killerde ve boksitleşme gösteren kaolin ve kaolinitik killerde çok düşüktür. Ayrıca, Fe_2O_3 oranının ince seramik killerde %1’ in diğer killerde ise %3’ün altında olması istenir (Weaver,1959; Murray, 1999).

Dünyada seramik, porselen ve özellikle süzölmüş kil üreticisi şirketlerin ürün standartlarının bir ortalaması olarak ürün standartları tablosu oluşturulmuştur. Ancak, önemli olan fiziksel özelliklere göre kil ile birlikte kullanılan hammaddelerin uygun kompozisyonunun sağlanmasıdır. Bu nedenle kağıt üstündeki analiz değerlerinden ziyade kullanıcı şirketlerin reçetelerinin fiziksel özellikler bakımından uygunluğu daha önemlidir (Laszlo,1987;Vitra, 2008).

Tek pişirime geçildiği bu dönemde döküm özelliği, yüzdürme özelliği, ham ve kuru mukavemeti, pişme rengi gibi özellikler her zaman kimyasal özelliklerden daha büyük önem kazanmaktadır. Killerin kullanım alanlarının belirlenmesinde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi oldukça önemlidir. Çizelge 1-2’de killerin kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir. (Scheffer-Schachtschabe,1970; Vitra, 2009).

Çizelge 1. Çeşitli kil minerallerinin kimyasal bileşimi (Vitra, 2008)

| Kil | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MgO | H_2O |
|-----------|---------|-----------|-----------|-------|--------|
| Kaolinit | 46.90 | 37.40 | 0.66 | 0.27 | 12.95 |
| Nakrit | 44.75 | 39.48 | 0.53 | 0.19 | 14.40 |
| Dikit | 46.86 | 37.12 | 1.43 | 0.09 | 12.99 |
| Halloysit | 44.75 | 36.94 | 0.31 | - | 17.42 |
| Anauxit | 54.32 | 29.96 | 2.00 | 0.14 | 12.64 |
| Nontronit | 40.54 | 5.19 | 31.63 | 0.06 | 20.75 |
| Klorit | 31.44 | 17.62 | - | 37.64 | 13.19 |
| Proklorit | 23.69 | 21.26 | 26.52 | 17.60 | 7.63 |
| Sepiyolit | 52.50 | 0.60 | 2.99 | 21.31 | 21.27 |
| Atapulgit | 57.85 | 7.89 | 2.82 | 13.44 | 16.95 |

Çizelge 2. Killerin fiziksel özellikleri (Vitra, 2008)

| Özellik | Kaba Seramik | İnce Seramik | Karo kil | Bağlayıcı, Tuğla vb. |
|------------------|--------------|--------------|----------|----------------------|
| Al_2O_3 | 25-35 | 20-30 | 20-28 | 10-20 |
| Fe_2O_3 | 1-2 | 0-5 | 2-3 | 3-8 |
| Pişme Ren. | Krem | Beyaz | Kırmızı | Beyaz |
| Pişme Küçülmesi | 5-6 | 3-4 | 5-6 | %12< |
| Kuruma Küçülmesi | 5-9 | 6 | 5-8 | 8-10 |
| Kuru Direnç | 45-55 | 18-20 | 18-20 | 20-25 |
| Plastisite Suyu | 20-35 | 30-40 | 20-30 | 35-45 |
| Def.sıcaklık | 1250 | 1500 | 1300 | 1500< |
| Ateş Zaiyatı | 10-13 | 8-10 | 10-12 | 10-15 |

Kil yatakları genellikle, açık işletme yöntemleri ile işletilir. Yeraltı işletmeciliği nadir olup, daha çok şiferton yataklarında görülür. Dünya kil üretiminin büyük kısmı, açık işletme ekipmanlarının kullanıldığı, açık işletme yöntemiyle yapılmaktadır. Daha az miktarda kil üretimi ise, kapalı (yeraltı) işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. Gerek açık işletme, gerekse kapalı işletme yöntemlerinde, kil damarının kalınlığına göre üretim yapılmaktadır. Seramik kili üretiminin yaklaşık %90’ı açık işletme olarak yapılmakta olup, %10’ luk çok az bir kısmı kapalı işletme şeklindedir (Çelik 2010).

Kil mineralinin oluşum şartlarına bağlı olarak çok kısa mesafelerde yatay ve dikey değişimler göstermesi, özellikle fayans-seramik, sıhhi tesisat, porselen ve elektro porselen yapımında kullanılan killerin harmanlanması ve homojenleştirilmesini gerektirmektedir. Bu amaçla üretilen kil, kırma işleminden sonra havuzlarda su içerisinde karıştırıcıların da yardımıyla çözülür. Daha sonra ilkel yıkama, süzme veya hidrosiklonlar vasıtasıyla zenginleştirme işlemine tabi tutulur (Veniale, 2007).

Türkiye seramik sektörü için üretilen killerin en büyük tüketim alanı (%70-75), fayans ve seramiktir. Daha sonra, izolatör, sıhhi tesisat ve porselen sanayileri gelmektedir. Döküm kili ve kumlu killer özel killer olup, fayans ve seramikte tüketilen killerden farklı fiziksel özellikleri nedeniyle ayrılmaktadır (ÖİK, 2001).

Türkiye’de döküm kili ve kumlu kil üreten en önemli ve en eski bölge Söğüt bölgesi olup, üretim miktarının artması nedeniyle son yıllarda kalite bozulmuştur. Çizelge 3’te killerin belli başlı kullanım alanları verilmiştir (DPT, 2001; Çelik, 2010). Seramikte kullanılacak kil minerallerinde plastisite, su emme kabiliyeti, şişme, bağlama kuvveti, pişme rengi, basınç mukavemeti gibi özellikler oldukça önemlidir (Konta, 1995).

Çizelge 3. Killerin sektörel kullanım alanları (DPT, 2001)

| Pişirilen Kil Ürünleri (% 45) | Diğer Tüketim (%35) |
|--------------------------------------|------------------------------|
| Tuğla, Kiremit | Refrakter sanayi |
| Drenaj boruları, Sıhhi tesisat | İlaç ve Kağıt Sanayi Çimento |
| Yapısal Karo, Fayans, Yer karosu | Sondaj Çamuru, Cam Elyaf |
| Porselen, Cam, Çini, Çömlek | Dolgu Maddesi, Lastik sanayi |
| Elektro Porselen | Kaplama malzemesi |

Dünyada literatür bilgileri kil ve kaolen olarak değerlendirildiği için seramik ve tuğla killerini bunların içinden ülkeler bazında seçmek mümkün olmamaktadır. 2008 yılında toplam seramik ve tuğla kili rezervinin 80

milyar ton civarında olduğu bilinmektedir. Çizelge 4’te dünya seramik ve tuğla kili rezervleri verilmiştir (Vitra, 2009).

Çizelge 4. Dünya seramik ve tuğla kili rezervi (Vitra, 2008)

| Ülkeler | Görünür Rezerv(milyon ton) |
|-----------------|-----------------------------------|
| İngilere | 3,35 |
| Özbekistan | 10,1 |
| Türkiye | 2,73 |
| ABD | 25,35 |
| İtalya | 2,225 |
| Almanya | 7,644 |
| Çek Cumhuriyeti | 7,554 |
| Brezilya | 4,69 |
| Ukrayna | 4940 |
| Diğer | 22,237 |
| Toplam | 80,755,1 |

Türkiye’de üretilen killerin ticaretinin %80’i tüvanan olarak yapılmakta, genelde boyut sınıflandırması için kurulan tesisler tüketici seramik şirketlerinde bulunmaktadır. Seramik kili açısından Türkiye’nin iki büyük bölgesi vardır. Söğüt ve İstanbul (Şile ve Kemerburgaz). Çizelge 5’de Türkiye’de başlıca kil üretim bölgelerinin rezervleri verilmiştir (ÖİK, 2001; Çelik, 2010).

Çizelge 5. Türkiye’de başlıca kil üretim bölgelerinin rezervleri (ÖİK, 2001)

| Bölge | Görünür Rezerv (bin ton) |
|---------------|---------------------------------|
| Şile | 83,000 |
| Kemerburgaz | 7500 |
| Küre | 3900 |
| Çaltı | 1610 |
| Yakacık | 5900 |
| İnhisar | 17000 |
| Toplam | 118,910 |

Türkiye’de kil üreten şirketlerin son yıllarda tüvanan olarak Avrupa’ya, özellikle İtalya’ya kil ihracatları vardır. Bu killeri tek pişirim seramiğe uygun mukavemeti yüksek killerdir. Avrupa’da kaliteli tek pişirim killere talep ileride daha da artacaktır. Son yıllarda kil süzme tesislerinden elde edilen

seramik killerinden de ihracat yapılmakta olup, miktarları düşüktür (Çelik;Kılıç, 2012). Çizelge 6’da Türkiye 2011-2014 kil üretim ve ihracat projeksiyonu verilmiştir (Çelik, 2010).

Çizelge 6. Türkiye 2011-2014 kil üretim projeksiyonu ve ihracatı (Çelik, 2010)

| | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Kil | 2,876,420 | 2,910,527 | 3,055,200 | 3,150,000 |
| | 215,000 | 250,000 | 296,870 | 310,000 |

Planlanan bu ihracatlar, tüvanan ihracat olup, mevcut ve tesislerden süzölmüş kil ihracatı daha büyük önem kazanmaktadır. Ölkemizde 2000-2008 yılları arasında 2 milyon ton kil ihtiyacına karşılık rezervlerimiz sınırlı sayılacak düzeydedir.

Bu çalışma kapsamında, Ankara (İmrahor)’da bulunan kil mineraline ait önemli malzeme özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra; bu killerin yapı malzemesi üretimine uygunluğu bakımından fizikotermal özellikleri üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Çalışma alanı, Ankara kent merkezinin güneydoğusunda yer alan İmrahor vadisi arazilerinin bulunduğu bölgedir. Bölgede zengin kil yatakları bulunmaktadır. Yatakların genel jeolojisi incelendiğinde bölgede üç farklı jeomorfolojik gelişim şekli dikkati çekmektedir. En genç jeolojik formasyon kuvaterner yaşlı alüvyonlardır. Bu kırıntılı birimler vadi boyunca yaygın olarak izlenir. Bu kayaların üzerinde kireç taşı, marn ve kumtaşlarından oluşan üst miyosen yaşlı Kavaklı formasyonu yer almaktadır. Çalışmada kullanılmak üzere araziye temsil edecek şekilde örnekler alınmış ve bu örnekler, laboratuvarında (0,2-2 mm) arasındaki eleklerden geçirilerek sınıflandırılmış ve deneylere hazır hale getirilmiştir.

2.2 Yöntem

Killerin gözenekli yapısı, hafifliği, kayac yapısı incelenip çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılması amaçlanmaktadır. Malzeme üretiminde kullanılmak üzere arazinin değişik bölgelerinden temin edilmiş olan numuneler kırıcı ve öğütücüden geçirilmiştir. Hazırlanan hammadde elekten geçirilerek bünyesinde bulunan safsızlıklardan uzaklaştırılıp homojen olarak deneylerde kullanılabilir hale getirilmiştir. Bu aşamadan sonra, killerin kimyasal bileşimleri (XRF-Siemens SRS 300 X-ray Floresans Spectrometer), kalitatif minerolojik bileşimleri (XRD-Cu X-ışın tüplü Rigaku Geigerflex) cihazında, Taramalı Elektron Mikroskop analizleri (SEM-FEI Quanta 400 MK2) elektron mikroskop altında toplam 11 adet ikincil elektron dedektör SE (görüntü analiz sistemi) ile incelenerek görüntüsü alınmıştır. Elementel Analiz (EDS-Genesis XM 4i) model dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yüzey alanı ölçümleri (BET-Brunauer, Emmett ve Teller) yöntemi ve Nova 2200 Quantochrome Instruments cihazı kullanılarak, porozite ölçümleri (Autopore IV 9220 Civalı porozimetre cihazı kullanılmış ve ıslatma açısı 1280 °C, civa yüzey gerilimi 480 dyn/cm, civa basıncı 2698 atm olan deney koşullarında yapılmıştır. DTA (Thermo/Differential Thermal Analyser) analizleri 20 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığında 1000 °C maksimum sıcaklığa çıkılarak belirlenmiştir. Deneyler TS 4790 ve EN 1744-1 standartlarına uygun olarak MTA teknoloji laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Karakteristik özellikleri belirlenen killerin fizikotermal özelliklerinin ısı ile değişimi deneysel analizlerle tespit edilmiştir. Ayrıca, bölge killerinin yapı malzemesi üretimine uygunluğunun belirlenmesi için TS1114 standartlarına uygun olarak organik madde içeriği ve kızdırma kaybı analizleri yapılmıştır.

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Kimyasal Analiz

İmrahor bölgesinde bulunan Güven Tuğla A.Ş' nin hammadde sahasından araziye temsil edecek şekilde numuneler alınarak kompozisyonlarını belirlemek amacıyla kimyasal analizler yapılmıştır. Analizlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7'de verilmiştir.

Analiz değerlendirildiğinde kil içeriğinin büyük oranda (ortalama: %60,74) SiO₂ ve %16,68 Al₂O₃'ten oluştuğu, kil gurubundan simektit minerali olduğu gözlenmekte olup, bunun literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu belirlenmiştir (Çelik, 2012).

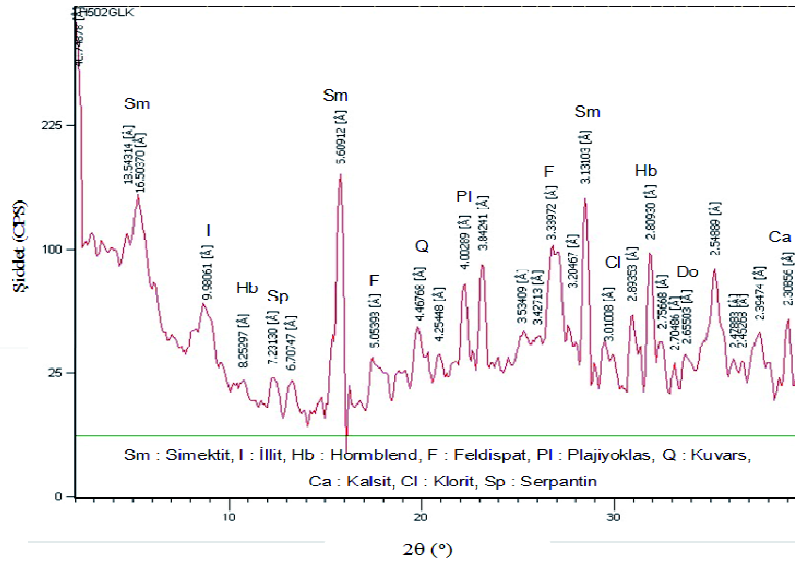
Çizelge 7. Killerin kimyasal analiz sonuçları (%)

| Örnek No | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | CaO+MgO | Diğer |
|----------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|---------|-------|
| 1 | 60,6 | 16,1 | 2,1 | 4,6 | 5,8 | 3,9 | 3,4 |
| 2 | 60,4 | 17,8 | 2,2 | 4,2 | 7,1 | 3,5 | 4,8 |
| 3 | 61,1 | 16,8 | 2,0 | 3,9 | 4,6 | 3,6 | 2,2 |
| 4 | 60,7 | 16,5 | 2,0 | 4,4 | 8,8 | 3,9 | 3,3 |
| 5 | 60,9 | 16,2 | 2,1 | 4,6 | 9,7 | 4,0 | 3,2 |
| Ortalama | 60,74 | 16,68 | 2,08 | 4,34 | 7,20 | 3,78 | 3,38 |

3.2 Kalitatif Mineralojik Analiz (XRD)

Yapılan faz (mineralojik) analizi sonucunda kil örneklerinin çok büyük oranda Simektit 14 (%85)'ten oluştuğu görülmekle birlikte, bu kil minerallerine bolluk sırasına göre

klorit, illit, feldspat (k-feldspat ve plajiyoklas), hornblent (amfibol minerali), kalsit, kuvars, dolomit ve eser miktarda serpantin eşlik etmektedir (Şekil 1).

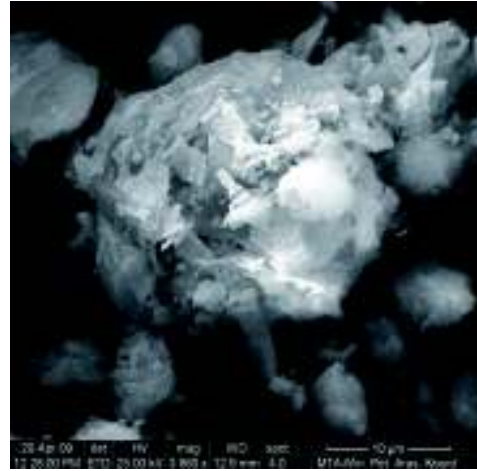
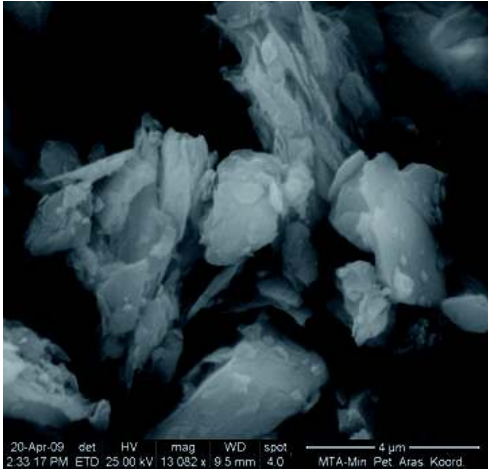


Şekil 1. İmrahor killerine ait X-ışını difraktometre analiz sonucu

3.3 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

Kil örnekleri 0,4 mm ve 1 mm büyütülerek SEM çekimleri yapılmıştır (Şek. 2). Yapılan incelemelerde, kil numunelerinin simektit kil minerali olduğu anlaşılmaktadır. Simektit

minerali, düzensiz levha şekilli yapraklardan oluşmakta ve yer yer dalgali yapraklar halinde peteksi doku göstermektedir. Yüzey kenar dokanıklı dizilim sunan yapraklar genellikle volkan camlarının erime boşlukları ve kırıklarında yoğunlaşmıştır.



Şekil 2. Taramalı elektron mikroskop (SEM görüntüleri)

3.4 Elementel Analiz (EDS)

Örneklerin SEM görüntüleri ile beraber EDS (enerji dispersif spektrometre) ile nokta (elementel) analizler yapılmış ve elementlerin dağılımı oransal olarak belirlenmiştir. Kil örneklerinin bünyesinde, oksijen (%47,35), silisyum (%26,9), alüminyum (%7,31) ve demir (%2,59) elementlerinin olduğu tespit edilmiştir.

kaybının olmadığı ve toplam ağırlık kaybının %55 civarında olduğu belirlenmiştir. Sinterleşme 430°C civarında başlamakta ve 700°C sıcaklıkta tamamlanmaktadır. Bozunma reaksiyonu ise 790°C' de başlamakta ve 812,7°C sıcaklıkta endotermik pik yaparak 825°C civarında tamamlanmaktadır (Şekil 3).

3.5. Killerin Fizikotermal Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişimi

3.5.2 Yüzey Alanı Ölçümü

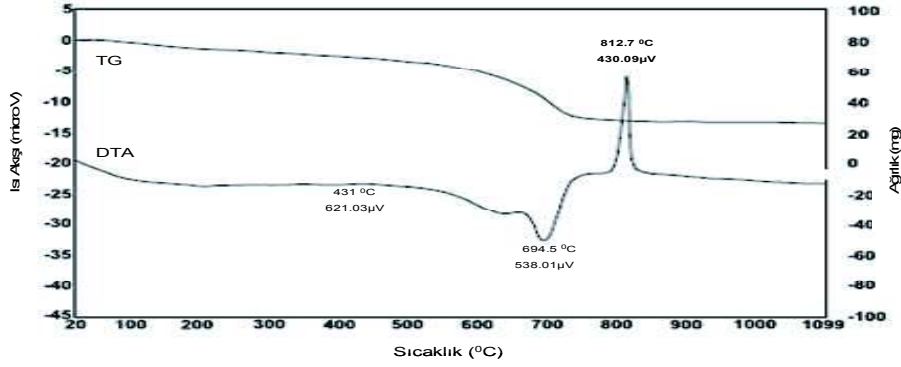
3.5.1 Termal Analiz (TG-DTA)

Kil (simektit) numunesi TG eğrisine göre, 50-100°C civarında bünye suyunu kaybetmiştir. DTA analizinde 500°C sıcaklığa kadar ağırlık kaybının kayda değer olmadığı ve 500-750°C arasında termal bozunmanın görüldüğü, 694,5°C sıcaklıktaki endotermik pikle desteklenmektedir. TG eğrisinde 750°C sıcaklıktan sonra ağırlık

Kil örnekleri, yüzey alan ölçümlerinin yapılması amacıyla değişik sıcaklık değerlerinde işleme tabi tutulmuştur. Örnekler farklı sıcaklık değerlerinde 2 saat süreyle pişirilmiş ve deneye hazır hale getirilmiştir. Katı örneklerin yüzey alanları -198 °C'de sıvı azot ortamında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak bilgisayar donanımlı cihaz ile ölçülmüştür. Bu yöntemle, özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının veya aynı maddenin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmesi, asit vb. kimyasallarla muamelesi sonucunda, mikro yapılarında meydana

gelen değişikliklerin incelenmesi sağlanmaktadır (Skoog ve ark., 1998). Örneklerin BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanı, Nova 2200 Quantochrome Instruments cihazı ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 8’de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, kil örneklerinin yüzey alanlarının sıcaklık

artışıyla doğru orantılı olarak arttığı, ısı artışıyla birlikte artmaya devam ettiği görülmüştür. Orijinal kil numunesinin yüzey alanı 20,118±4,2 m²/g iken, 600 °C sıcaklıkta 84,683±3,7 m²/g yükseldiği belirlenmiştir.



Şekil 3. Kil örneğinin 20 °C/dak. ısıtma hızında TG-DTA dönüşüm eğrileri

3.5.3 Birim Hacim Ağırlık (Gevşek)

Gevşek birim hacim ağırlığı belirlemek için, örnekler, öğütülerek 1mm açıklığa sahip eleklerden elenmiş, safsızlıkları uzaklaştırılmış, farklı sıcaklıkta iki saat süreyle pişirilmiş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 8’de killere ait farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen gevşek birim hacim ağırlık değerleri verilmiştir. Kil mineralinin sıcaklık artışı ile birim hacim ağırlık değeri azalmaktadır.

3.5.4 Özgül Ağırlık

Kil örneklerine ait özgül ağırlık değerleri, piknometre yardımıyla ve farklı sıcaklık aralığında belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen bulgular Çizelge 8’de verilmiştir. Kil mineralinin sıcaklık artışı ile özgül ağırlık değeri azalmaktadır.

3.5.5 Porozite

Porozite hesaplamaları eşitlik (1-2)’ye göre yapılmış olup deneylerden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 9’da verilmiştir.

İmrahor kil mineralinin gözenekliliğinin sıcaklık artışıyla orantılı olarak arttığı görülmektedir.

$$P(\%) = \left(\frac{A}{B} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$B = \left(\frac{1}{\text{Örn.Yoğ.}} \right) + A \quad (2)$$

Burada; A: ml/gr cinsinden, nüfuz eden toplam civa hacmidir.

3.5.6 Su Emme

Deneylerde 4-8 mm elek altı malzeme kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin su emme deney sonuçları hesaplanarak Çizelge 9’da verilmiştir. Deneylerde kil mineralinin pişme sıcaklığının artması ile su emme oranının düştüğü belirlenmiştir.

3.5.7 Doluluk Oranı (Komposite) Tayini

Kil agregalarının içyapılarındaki doluluk oranı, agregaların su emme ve dayanım gibi özelliklerini önemli şekilde etkilemektedir.

Yapı malzemelerinde su emme istenmeyen bir durum olduğundan kil agregalarının kompasite değerlerinin bilinmesi gerekir. Doluluk oranı (kompasite) birim hacim ağırlık ve özgül ağırlık değerlerine bağlı

olarak bulunabilmektedir. Farklı sıcaklıklarda pişirilen numunelerin doluluk oranı (kompasite) deney sonuçları Çizelge 9'da verilmiştir. Kil mineralinin kompasite değerleri sıcaklık artışı ile azalmaktadır

Çizelge 8. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen yüzey alanı, birim hacim ağırlık ve özgül ağırlık değerleri

| Örnek Adı | Sıcaklık (°C) | Yüzey Alanı (m ² /g) | Birim Hacim Ağırlık (gr/cm ³) | Özgül Ağırlık (gr/cm ³) |
|-----------|---------------|---------------------------------|---|-------------------------------------|
| 1 | Oda sıcaklığı | 20,118±4,2 | 1,24±0,02 | 2,632±0,08 |
| 2 | 200 | 32,702±6,7 | 1,19±0,05 | 2,628±0,07 |
| 3 | 300 | 41,765±11,6 | 1,13±0,08 | 2,622±0,12 |
| 4 | 400 | 59,761±3,9 | 1,05±0,09 | 2,601±0,14 |
| 5 | 500 | 75,911±7,8 | 0,91±0,06 | 2,582±0,11 |
| 6 | 600 | 84,683±3,7 | 0,87±0,03 | 2,514±0,05 |

Çizelge 9. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen porozite, kompasite ve su emme değerleri

| Örnek Adı | Sıcaklık (°C) | Porozite (%) | Kompasite (%) | Su Emme (%) |
|-----------|---------------|--------------|---------------|-------------|
| 1 | Oda sıcaklığı | 14±0,9 | 0,471±0,03 | 52,89±0,07 |
| 2 | 200 | 16±0,6 | 0,453±0,09 | 47,12±0,01 |
| 3 | 300 | 39±2,2 | 0,431±0,01 | 41,75±0,06 |
| 4 | 400 | 45±0,9 | 0,404±0,05 | 37,30±0,04 |
| 5 | 500 | 52±1,3 | 0,352±0,04 | 33,63±0,03 |
| 6 | 600 | 63±0,5 | 0,311±0,02 | 29,14±0,04 |

3.5.8 Malzeme Üretimine Uygunluk Deneyleri

TS 1114 ve EN 13055-1 standartlarında tuğla, seramik, beton ve hafif yapı agregalarının organik madde içeriği ve kızdırma kaybının bilinmesi kullanım alanları bakımından oldukça önemlidir. Organik maddelerin agrega içerisindeki varlığı sakıncalı ve istenmeyen bir durumdur. Özellikle organik bileşiklerin varlığı yapı malzemesinin mukavemetini düşürdüğü gibi; zamana bağlı olarak paslanma, yumuşama ve en önemlisi bağlayıcı olarak kullanılan doğal malzemelerin bağlayıcılık etkisini kaybettirme özelliğine sahiptir. Bu amaçla, çalışmalarda kullanılan İmrahor kil agregasının bileşiminde bulunan organik madde içeriğinin varlığı belirlenmeye

çalışılmıştır. Deneyde, %3-6 arasında değişen NaOH kimyasal bileşimine 24 saat süreyle maruz bırakılan 0,2-2 mm boyutundaki kil agregaları 24 saat sonunda almış olduğu açık sarı, koyu kahve ve kırmızı renklerin varlığına göre organik maddenin var olup olmadığına karar verilmektedir. Yapılan çalışmalarda İmrahor kil agregasında organik madde oluşumuna rastlanmamıştır.

Araştırmalarda kil numunesinin kızdırma kaybı belirlenmiştir. TS'ye göre maksimum sıcaklıktaki kütle kaybı %5'i aşmadığı müddetçe kullanılan hammaddenin tuğla, bağlayıcı, hafif beton ve hafif yapı malzeme agregası olarak kullanılabilirliğinde bir sakınca görülmemektedir. Yapılan kızdırma kaybı analizlerinde kil agregasının kızdırma kaybı %4,92 olarak bulunmuştur. Kızdırma kaybı deneyinden elde edilen sonuçlar TS'ye

göre incelendiğinde, kil agregasının kızdırma kütle kaybının %5'ten daha az olduğu görülmektedir.

4 SONUÇLAR

Çalışmaların sonucunda; killerin çok büyük oranda simektit mineralinden oluştuğu görülmekle ve bu minerallere klorit, illit, feldspat (k-feldspat ve plajiyoklas), hornblent (amfibol minerali), kalsit, kuvars, dolomit ve eser miktarda serpantin eşlik etmektedir. İmrahor killerin sıcaklık artışı ile termal ve fiziksel özelliğindeki değişim incelendiğinde; termal analizinde, 500°C sıcaklığa kadar ağırlık kaybının kayda değer olmadığı ve 500-750°C arasında termal bozunmanın görüldüğü 694,5°C sıcaklıktaki endotermik pikle desteklenmektedir. Kil yüzey alanı ölçümleri sonucunda, perlit yüzeylerinde en iyi dönüşüm 600°C sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Yüzey alanı en fazla 400°C civarında açılmaktadır. Bu artış, kil yüzeylerinin sıcaklık artışıyla sinterleşme özelliğinin başladığını göstermektedir. Yüzey alanı sıcaklık artışı ile orantılı olarak artmaktadır. İmrahor kil mineralinin gözenekliliğinin sıcaklık artışıyla orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Kil örnekleri 600°C sıcaklıkta en yüksek gözeneklilik değerini vermektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte, killerin birim hacim, özgül ağırlık, su emme ve doluluk oranı (komposite) değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Kil agregasında organik madde oluşumuna rastlanmamıştır. Kızdırma kaybı deneyinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kil agregasının kızdırma kütle kaybının %5'ten az olduğu tespit edilmiştir. Ankara (İmrahor) killerin yapı malzemesi (tuğla, kiremit, çimento, bağlayıcı ve dolgu malzemesi) üretiminde hammadde olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Carretero, M.I. 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*, 21 (2): 155-163.
- Çelik A.G. 2010. Bor Katkılı Perlit Karışımlardan Hafif Tuğla Üretimi ve Teknolojik Özelliklerinin

- Belirlenmesi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, 317 s., Adana.
- Çelik, A.G., Kılıç, A.M. 2012. Ankara (İmrahor) Killerin Karakteristik Özellikleri ve Yapı Malzemesi Olarak Kullanılabilirliği” 8. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s:243-252, İstanbul.
- DPT, 2001. *Madencilik ÖİK Raporu*, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu ,Sanayii Hammaddeleri (Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk) Çalışma Grubu Raporu, 224 s., Ankara.
- EN 1744-1, 2000. Agregaların Kimyasal Özellikleri için Deneyler- Bölüm 1: Kimyasal Analiz.
- Grim, R.E. 1988. Graw Hill, The history of the development of clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 36 (2):97-101.
- Konta, J. 1995. Clay and man: Clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, 10 (3): 275-335.
- Laszlo, P. 1987. Chemical reactions on clay science of sediments: *Clays Clah Minerology*, 235(4), 1473-1477. Adams JM.
- Murray H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34 (1): 39-49.
- ÖİK., 2001. *Özel İhtisas Komisyonu*, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri, Ankara, s; 105.
- Sabah,E.,Çelik,M.S.2006.Atıksulardaki kirleticilerin sepiyolit ile uzaklaştırılması. *Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 1 (1): 55-72.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P. 1970. *Lehrbuch der Bodenkunde seventh edition*. Enke, Stuttgart.
- Skoog, D.,A., Holler, F., J., and Nieman, T. A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, Harcourt Brace College Publishers, USA.
- Tanışan, H., Mete, Z. 1985. *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Seramik. Kongresi, s;23-34, İstanbul.
- TS 1114, 2004. Hafif Agregalar – Bölüm 1: Beton, Harç ve Şerbette kullanım için, Ankara.
- Veniale, F. 2007. Thermal muds: perspectives of innovations. *Applied Clay Science*, 36 (2): 141-147.
- Vitra, R,L. 2008. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, Clays, USA.
- Vitra, R,L. 2009. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, Clays, USA.
- Weaver, C.E., 1959, The clay petrology of sediments: *Clays Clah Minerology*, 6, p;158-187.
