

SINDIRGI ALUNİTLİ KAOLİNİ ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

BENEFICIATION STUDIES OF SINDIRGI ALUNITE KAOLIN

İsmail GİRĞİN <◊>
Zafir EKMEKÇİ (*•)
Fatih ERKAL <»»>

Anahtar Sözcükler: Alunit, Alunitli Kaolin, Alunitli Kaolinlerin
Zenginleştirilmesi

ÖZET

Bu çalışmada, Sındırgı yöresinden temin edilen silis ve sülfür içeriği yüksek ($SiO_2 = 271.34$, $S O_3 = 27.15$) alunitli kaolin numunesinin zenginleştirilme olanakları araştırılmıştır. Deney sonuçları, çok ince bir dağılım göstermesinden ötürü, numunenin silis içeriğinin fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile düşürülemeyeceğini göstermektedir. Numunede çok az da olsa suda çözünür sülfürlü bileşikler bulunmakta ve kükürt miktarını düşürmede en etkili yöntemin SOCTC'de ısı işlemi takiben su ile liç olduğu anlaşılmaktadır. Böyle bir işlem sonucunda numunenin SO_3 içeriği 27.15'den 20.53'e düşürülebilmektedir. Isıl işlemin 22-5 arasında Na_2CO_3 veya $NaCl$ ile yapılması durumunda ise işlem sıcaklığı $600^{\circ}C$ 'ye düşürülmekte ve su ile liç işlemi sonucunda da SO_3 miktarı 20.48'e indirilebilmektedir.

ABSTRACT

Beneficiation studies were carried out on kaolin samples with high silicon and sulphide contents ($SiO_2 = 71.342$, $SO_3 = 7.152$) obtained from Sındırgı region. Experimental results show that the silica content of the material can not be lowered by physical separation methods due to fine size distribution of the silica. Samples contain very small quantities of water soluble sulphide minerals and the best method to remove sulphide minerals seems to be water leaching after roasting at $900^{\circ}C$. After such a treatment, SO_3 content of the material can be reduced from 7.152 to 0.532. It is observed that the roasting temperature can be reduced to $600^{\circ}C$ by the addition of 2- 52 of Na_2CO_3 or $NaCl$ during roasting and leaching of the roasted material by water gives a product with SO_3 content of 0.482.

* Doç Dr., Hacettepe Univ. Maden Muh. Bölümü, Beytepe - ANKARA

** Araş Gör., Hacettepe Univ. Maden Muh. Bölümü, Beytepe - ANKARA

1. GİRİŞ

Ülkemizde mevcut alunit ve alunitli kaolin yataklarının değerlendirilmesine yönelik olarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda alunit cevherlerinden şap, potasyum sülfat, amonyum sülfat, alüminyum sülfat vb. bileşikler eldesi (Tolun ve Sanır, 1967; Gülensoy, 1968; Şengii ve Gülensoy, 1984), alunitlerin çimento sanayiinde kullanılması (Gülensoy ve Şengii, 1988) ile alunit ve alunitli kaolinlerin seramik endüstrisinde kullanımı (Alpar vd., 1973; Can ve İnel, 1988; Sümer, 1991) olanakları üzerinde durulmuştur.

Doğrudan kullanılabilir nitelikte yatakların giderek azalması seramik endüstrisinde düşük kaliteli malzemelerin zenginleştirilerek kullanılabilir duruma getirilmelerinin önemini artırmaktadır. Kullanım amacına bağlı olarak kaolinlerde farklı fiziksel ve kimyasal özellikler aranmaktadır. Örneğin, seramik endüstrilerinde kullanılan kaolinlerde alkali ve toprak alkali metalleri ile renk verici özellikteki metal oksitler ve sülfürlü bileşiklerin belli bir değerin üzerinde olmaması istenmektedir. Bu çalışma silis ve kükürt içeriği yüksek Sındırgı Alunitli Kaolinlerinin zenginleştirilmesi olanaklarını araştırmak amacıyla yapılmıştır.

2. NUMUNE ALMA VE İNCELEME

2.1. Numune Alma

Alunitli kaolin numunesi Sındırgı'da Çitosan'a ait iki kuyu ve çalışmakta olan üç aynadan alınmıştır. Bu amaçla, iki kuyunun çeşitli yerlerinde açılan oluklardan ve aynalarda açılan toplam sekiz oluktan yaklaşık 50 ton malzeme çıkarılmıştır. Malzeme düz bir alana yığılarak kepçeyle önce iki kısma ayrılmış ve daha sonra da dörtleme yolu ile yaklaşık 500 kg'a azaltılmıştır. 500 kg'lık numune konileme-dörtleme yöntemi ile 125 kg'a indirilmiş ve çeneli kırıcıdan geçirilerek -4 mm tane büyüklüğüne indirilmiştir. Boyutu küçültülen malzeme çapraz oluklu bölücü ile azaltılarak yaklaşık 2 kg'lık deney

numuneleri olarak torbalanmıştır. Ocaktan alınan temsili numunelerden, mümkün olduğunca birbirine benzemeyen parçalar arasından ise mineralojik analiz amacıyla numune seçilmiştir.

2.2. Numunelerin Kimyasal Analizi

Deney numunelerinin kimyasal analiz sonucu Çizelge-1'de verilmektedir.

Çizelge-1. Sındırgı Aiunitli Kaolin Numunesi Kimyasal Bileşimi [%].

Numune	Al ₂ O ₃	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	SO ₃ %	Y.K. %
Sındırgı Aiunitli Kaolini	14.19	71.34	0.19	1.00	1.00	7.15	12.21

2.3. Numunelerin Mineralojik Analizi

Mineralojik analiz için ayrılan numuneler üzerinde yapılan incelemeler Sındırgı aiunitli kaolinlerinin kil, kuvars ve alunitten oluştuğunu göstermektedir. Tüm numunelerdeki kilin çoğunlukla kaolinit olduğu belirlenmiştir. Numunelerdeki kuvars miktarı bir hayli fazla olmakla birlikte, kil boyutunda olmasından ötürü, ancak öntgenografik olarak saptanabilmiştir. Eser miktardaki bazı kuvars taneleri ise maksimum 0.1 mm büyüklüktedir. Su ile süspansiyon haline getirmeyi takiben dekantasyon yolu ile ağır ve hafif olmak üzere iki kısma ayrılan örnekler arasında röntgenografik bir farklılık gözlenmemiştir. Şekil-1'de aiunitli kaolin numunesinin XRD analiz sonucu verilmektedir. Bu analiz sonucundan numunedeki alunitin natro-alunit, (Na₂Al₃(OH)₆), formülünde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil-1. Sındırgı Alunitli Kaolin Numunesinin XRD Analiz Sonucu.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Boyut Küçültme ve Elek Fraksiyonlarının Değerlendirilmesi

Mineralojik analiz sonuçları malzemedeki kuvarsın kil tane boyunda olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, ilk yaklaşım olarak, Al₂O₃ tenorunu artırmak dolayısıyla da SiO₂ tenorunu düşürmek için belli tane boyu aralığında zenginleşme sağlamanın oldukça zor olacağı anlaşılmaktadır. Bu amaçla, -4 mm'lik deney numunesi merdaneli kırıcıda önce -2 mm'ye indirilmiş ve daha sonra da seramik değirmende 0.295 mm'nin altına öğütülmüştür. Öğütülmüş numunenin elek analizi ve elek fraksiyonlarının kimyasal analiz sonuçları Çizelge-2 ve Çizelge-3'de verilmektedir.

Çizelge-3'de verilen kimyasal analiz sonuçlarından açıkça anlaşılacağı ve mineralojik analiz sonuçlarından da beklendiği gibi boyut küçültme yoluyla herhangi bir fraksiyonda zenginleşme sağlanamamaktadır. Kuvars ve kaolin arasında önemli bir sertlik farkı olmakla birlikte kuvarsın kil tane boyunda dağılım göstermesi

seçimli boyut küçültme yoluyla zenginleştirme yapmayı olanaksız kılmaktadır. Öte yandan, kaolin, kuvars ve alunitin yoğunluklarının birbirine çok yakın değerlerde olması da yoğunluk farkına dayalı bir ayırmayı imkansızlaştırmaktadır.

Çizelge-2. Öğütülmüş Sındırğı Alunitli Kaolin Deney Numunesinin Elek Analizi.

Elek Açıklığı Aralığı [mm]	Ağırlık [gram]	Ağırlık [Z]	Nominal Elek Açıklığı {mm}	Birikimli Elek Altı m	Birikimli Elek üstü [Z]
+0.208	0.44	0.79	0.208		0.79
-0.208 +0.147	0.91	1.63	0.147	99.21	2.42
-0.147 +0.104	4.36	7.78	0.104	97.58	10.20
-0.104 +0.074	7.81	13.94	0.074	89.80	24.14
-0.074 +0.053	10.24	18.28	0.053	75.86	42.42
-0.053 +0.043	10.62	18.96	0.043	57.58	61.38
-0.043 +0.038	8.49	15.16	0.038	38.62	76.54
-0.038	13.14	23.46		23.46	23.46

Çizelge-3. Sındırğı Alunitli Kaolin Deney Numunesi Elek Fraksiyonlarının Kimyasal Bileşimi.

Elek Açıklığı Aralığı (mm)	Al ₂ O ₃ [Z]	SiO ₂ [Z]	Na ₂ O [Z]	K ₂ O [Z]	S O ₃ [Z]
+0.208	13.79	74.14	0.70	0.90	6.75
-0.208 +0.147	14.70	72.52	0.70	0.90	7.06
-0.147 +0.104	14.56	72.08	0.80	0.90	6.63
-0.104 +0.074	14.62	71.83	0.80	0.90	6.60
-0.074 +0.053	14.47	72.01	0.82	0.90	6.30
-0.053 +0.043	14.94	71.62	0.86	0.92	6.91
-0.043 +0.038	13.43	71.99	0.90	1.00	7.59
-0.038	12.81	71.70	0.90	1.00	8.03

3.2. Suda Dağılıma Özelliği

Seramik değirmende öğütülmüş ve tane boyu dağılımı Çizelge-2'de verilen numune suyla karıştırılarak ağırlıkça % 15 katı içeren süspansiyon hazırlanmış ve süspansiyon pH'sının 5.8 dolayında olduğu belirlenmiştir. Söz konusu pH değerinde katı taneler derhal çökelme eğilimi göstermektedir. Bu beklenen bir sonuçtur; zira killerde asidik pH'nın özellikle pH<4] flokülasyonu artırıcı bir etki yaptığı bilinmektedir. Sodyum hidroksit çözeltisiyle pH yaklaşık 10 dolayına çıkarıldığında dibe çökelme olayının gözle görülür bir şekilde geciktiği anlaşılmıştır.

Yapılan bu ön denemeden çıkartılacak sonuç, özellikle yaş yöntemler kullanıldığında, iyi bir dağılıma sağlayabilmek için süspansiyon pH>10 olması ve gerektiğinde dispersan madde ilavesi yoluna gidilmesi gerekebileceğidir.

3.3. Su ile Liç Deneyleri

Sındırgı alümitli kaolinleri içinde suda çözünen sülfür bileşiklerinin olup olmadığını anlamak amacı ile suyla liç deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla, 45 gram öğütülmüş malzeme üzerine 300 ml saf su ilave edilerek yaklaşık 30 dakika süreyle oda sıcaklığında karıştırılmış, katı kısım Whatman-42 filtre kağıdından süzülerek çözeltiden ayrılmıştır. Çözeltiye BaCl₂ çözeltisi ilave edildiği zaman bir bulanma olduğu (BaSO₄ çökmesi) gözlenmesi üzerine aynı deney 5, 25 ve 50°C sıcaklıklar için tekrarlanarak çözeltilerde sülfat analizleri yapılmıştır. Sıcaklık değişimine bağlı olarak çözeltiye geçen sülfat miktarında önemli bir farklılık görülmeyen bu deneylerin sonuçları Çizelge-4'de verilmektedir.

Deney sonuçlarından anlaşılacağı gibi numunede, miktarı çok az da olsa, suda çözünen sülfürlü bileşikler bulunmaktadır. Bu minerallerin mineralojik analizde belirlenememesinin nedeni analiz numunelerinin hazırlanışı sırasında sulu işleme tabi tutulmaları sonucu çözünmeleridir. Suda çözünen mineral miktarı çok az olduğu için

suyla liç yoluyla numunenin SO₃ içeriğinin istenen değerlerin altına indirilmesi mümkün olmamaktadır. Yani, suda çözünmeyen alunitin de büyük ölçüde ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Çizelge-4. Su ile Liç Deneyleri.

Sıcaklık	Çözeltiliye Geçen SO ₃ %
5	0.0201
25	0.0195
65	0.0188

3.4. Isıl İşlemi Takiben Su ile Liç Deneyleri

Alünitli kaolinlerdeki SO₃ içeriğini düşürmede en etkin yöntemlerden birisinin ısıl işlem veya ısıl işlem yoluyla çözünür sülfatlar oluşturmayı takiben su ile liç olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, öğütülmüş numuneden yaklaşık 150 gramlık numuneler alınarak 400-900°C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerden 45 gram alınarak üzerine 300 ml saf su ilave edilmiş ve 1 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Katı kısım Whatman-42 filtre kağıdından süzülerek çözeltilerden ayrılmış ve çözeltilerin SO₃ içerikleri belirlenmiştir. Ayrıca, liç işleminden arta kalan artıklarda da SO₃ analizleri yapılmış ve aradaki fark ısıl işlem sırasında uzaklaşan SO₃ olarak kabul edilmiştir. Çizelge-5'te ısıl işlemi takiben liç deneylerinin toplu bir değerlendirmesi verilmektedir.

Çizelge-5'ten anlaşılacağı gibi, liç sırasında çözeltiliye geçen SO₃ miktarı en fazla 900°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş numunede olmakta ve ancak bu sıcaklıkta SO₃ ısıl işlem sırasında da önemli ölçüde ortamdan uzaklaşmaktadır. 900°C oldukça yüksek bir sıcaklık olduğu için, çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle (NaCl Na₂CO₃ vb.) daha düşük sıcaklıklarda yapılacak ısıl işlemi takiben liç deneylerinden daha olumlu sonuç alınması olanakları araştırılmıştır.

Şekil-5. Isıl İşlemi Takiben Liç Deneyleri Sonuçları.

SICAKLIK	NUMUNE	SO3 %
	Orjinal numune	7.06
400	Isıl işlem sırasındaki SO3 kaybı	0.46
	Su ile liç sırasında çözültüye geçen SO3	0.03
	Liç işlemlerinden arta kalan artıktaki SO3	6.57
600	Isıl işlem sırasındaki SO3 kaybı	1.82
	Su ile liç sırasında çözültüye geçen SO3	0.18
	Liç işlemlerinden arta kalan artıktaki SO3	5.06
800	Isıl işlem sırasındaki SO3 kaybı	3.12
	Su ile liç sırasında çözültüye geçen SO3	0.27
	Liç işlemlerinden arta kalan artıktaki SO3	3.67
900	Isıl işlem sırasındaki SO3 kaybı	5.08
	Su ile liç sırasında çözültüye geçen SO3	1.45
	Liç işlemlerinden arta kalan artıktaki SO3	0.53

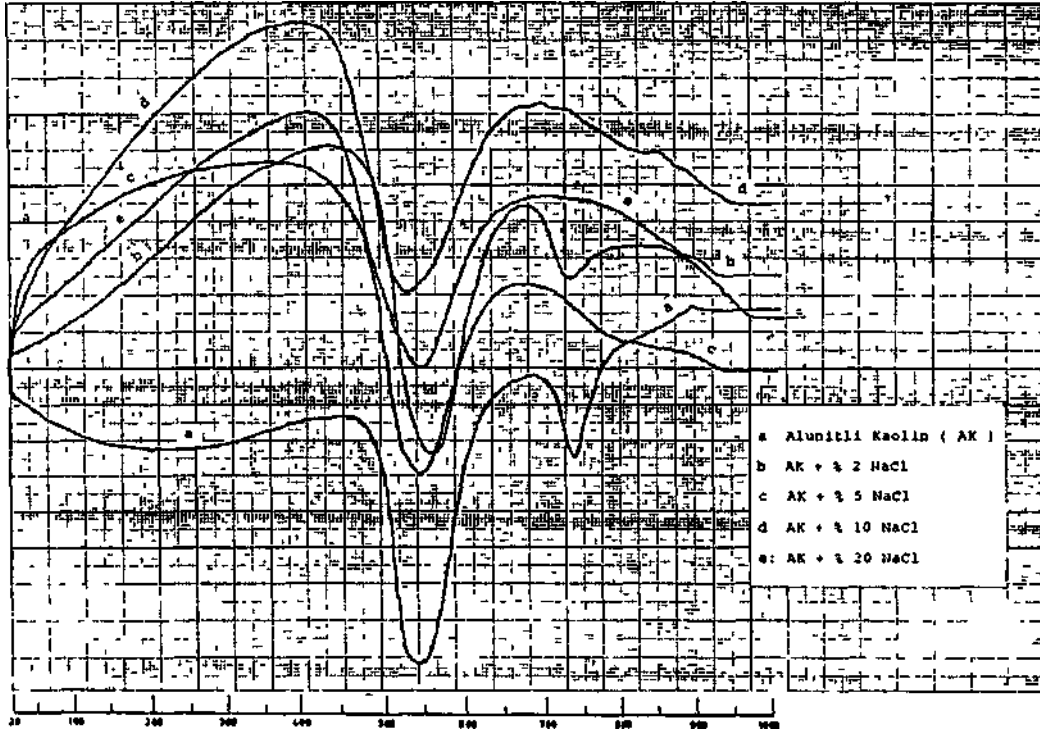
3.5. Katkı Maddeleri ile Isıl İşlemi Takiben Su ile Liç Deneyleri

Alunitli kaolinlerdeki alunitin mümkün olduğunca düşük sıcaklıklarda suda kolay çözünür bileşikler haline dönüştürülebilmesi için sodyum ve/veya potasyum miktarlarının yeterli düzeyde olması gerekmektedir. Bu amaçla sındırgı alunitli kaolin numunesine farklı miktarlarda NaCl ve Na₂CO₃ ilave edilerek DTA analizleri yapılmıştır. Bu deneylerde katkı maddesi miktarı ağırlıkça % 1-2& arasında değişen değerlerde tutulmuş olup, sonuçlar Şekil-2 ve Şekil-3'te verilmektedir.

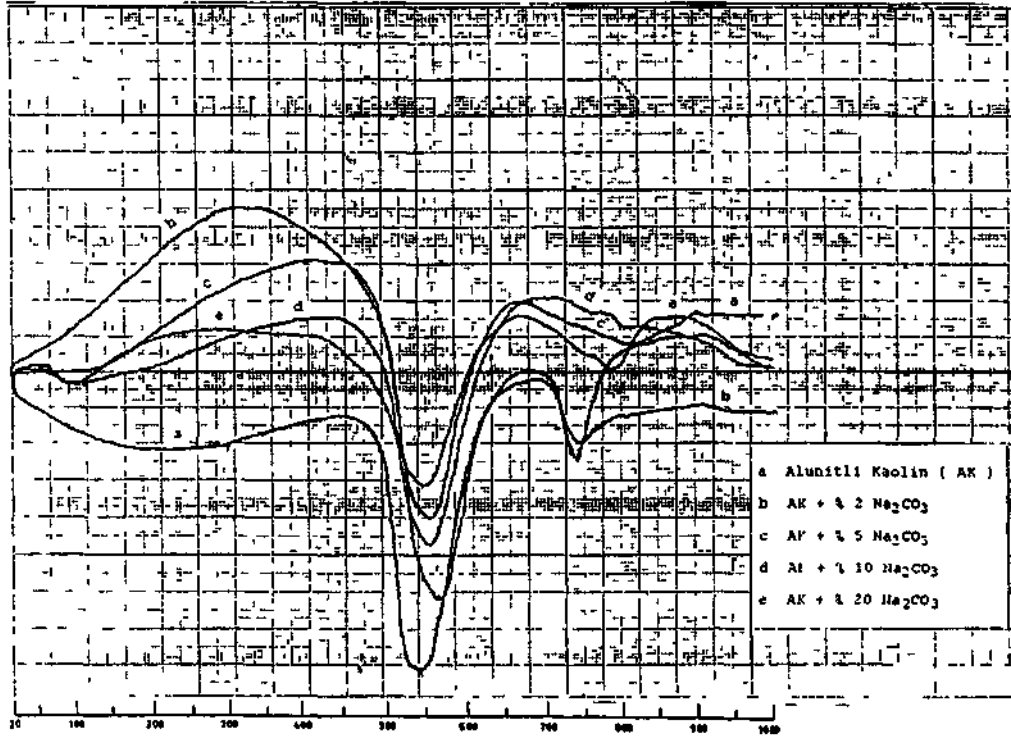
DTA eğrileri incelendiğinde % 5 NaCl ve % 5 Na₂CO₃ içeren numunelerde yaklaşık 750°C'deki endotermik pikin yok olduğu görülmektedir. Bu konuda genel bir değerlendirme yapıldığında her iki katkı maddesinin de X 2-5 arasında ilavesinin yeteri olacağı

anlaşılmaktadır. DTA analizleri sonucuna dayanarak söz konusu katkı maddeleri ile 400, 600 ve 800 °C sıcaklıklarda ısıl işlemi takiben su ile liç deneyleri yapılmıştır. Her deney için toplam 50 gram numune söz konusu sıcaklıklarda 2 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuş ve daha sonra da 450 ml su eklenerek 1 saat süreyle liç edilmiştir. Çözünmeyen kısım filtrasyon yoluyla çözüldüğüden ayrılmış ve çözüldüğüde sülfat analizleri yapılmıştır. Su ile liç deneyi sonuçları Şekil-4'de verilmektedir.

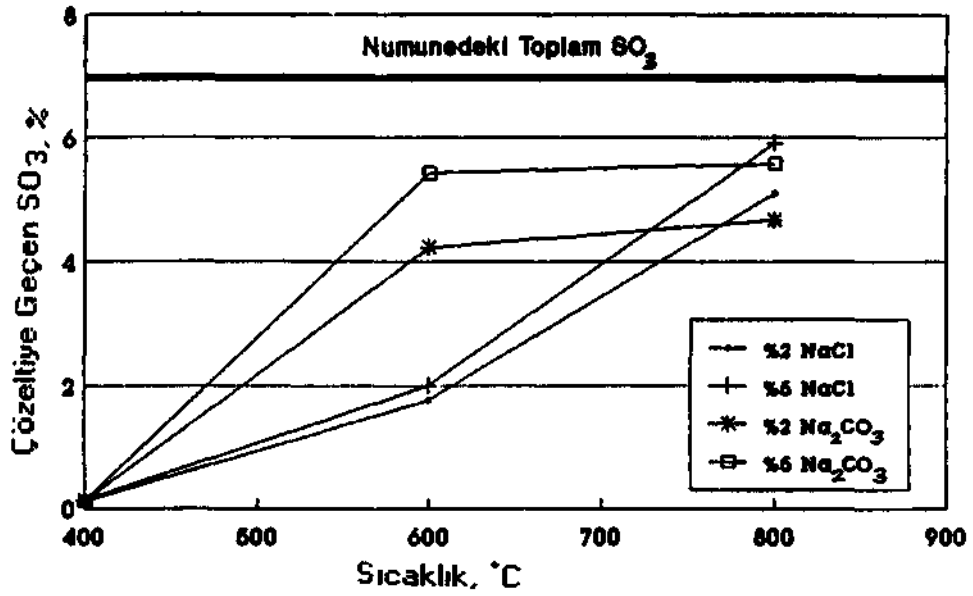
Liç deneyleri, en iyi sonucun % 5 Na₂C₂O₄ ilavesiyle 600 °C'de ve % 5 NaCl ilavesiyle de 800 °C'de alınabileceğini göstermektedir. Bu koşullarda numunedeki toplam SO₃ miktarının sırasıyla %, 77 ve X 84'ünün liç yoluyla uzaklaştırılabileceği anlaşılmaktadır.



Şekil-2. NaCl Katkılı Sındırgı Alunitli Kaolini DTA Eğrileri.



Şekil-3. Na₂CO₃ Katkılı Sındırılı Alunitli Kaolini DTA Eğrileri.



Şekil-4. Su ile Liç Deneyi Sonuçları.

En iyi sonucun alındığı X 5 Na₂C₀₃ ilavesiyle 600 *C'de ve X 5 NaCl ilavesiyle de 800*C'de ısıtılma işlemi takiben liç deneylerinden arta kalan kısımlarda da SO₃ analizleri yapılmış ve aradaki farkın ısıtılma işlem sırasında uzaklaştığı varsayılmıştır. Çizelge-6'da söz konusu deneylerin toplu değerlendirilmesi verilmektedir.

Görüldüğü gibi en düşük sıcaklıkta en iyi sonuç 600 *C'de % 5 Na₂C₀₃ kullanılması durumunda elde edilmekte ve SO₃ miktarı X 0.48'e düşürülmektedir.

Çizelge-6. X 5 NaCl ve X 5 Na₂C₀₃ İlavesi ile Yapılan Isıtılma İşlem ve Liç Deneyi Sonuçları.

SICAKLIK X	KATKI MADDESİ VE MİKTARI	NUMUNE	SO ₃ X
		Orjinal numune	7.06
600	X 5 Na ₂ C ₀₃	Isıtılma işlem sırasındaki SO ₃ kaybı	1.14
		Su ile liç sırasında çözeltiye geçen SO ₃	5.44
		Liç işlemlerinden arta kalan artıktaki SO ₃	0.48
800	X 5 NaCl	Isıtılma işlem sırasındaki SO ₃ kaybı	0.92
		Su ile liç sırasında çözeltiye geçen SO ₃	5.92
		Liç işlemlerinden arta kalan artıktaki SO ₃	0.22

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Sındırıcı alümitli kaolinlerinin silis içeriğini, çok ince bir dağılım gösterdiği için, fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile düşürmek imkansız görülmektedir. SO₃ miktarını araltmak ise ancak ısıtılma işlemle mümkün olabilmektedir. Bu amaçla başvurulabilecek yöntemlerden birisi malzemeyi 900*C'de ısıtılma işlemine tabi tutmaktır. Böyle bir işlem sonucunda numunedeki SO₃'ün yaklaşık % 72'si ısıtılma işlem sırasında gaz çıkışı şeklinde uzaklaşmakta, daha sonra su ile liç yapılması durumunda da SO₃'ün yaklaşık % 21'i daha uzaklaştırabilmektedir.

Sonuçta, numunedeki SO₃ miktarı % 0.53'e düşürülmektedir.

Isıl işlemin daha düşük sıcaklıklarda yapılması düşünüldüğünde NaCl veya Na₂CO₃ gibi katkı maddeleri kullanılması gerekmektedir, Bu durumda ise en iyi sonuç her iki katkı maddesinin de X 2-5 arasında kullanılması durumunda alınmaktadır. Söz konusu katkı maddeleri kullanıldığında ısıl işlem sırasındaki SO₃ kayıpları oldukça az olmakta ve alunit önemli ölçüde suda çözünür bileşikler haline dönüşmektedir. Örneğin, X 5 Na₂CO₃ kullanılması durumunda ısıl işlem sıcaklığı, 600 °C'ye düşürülebilmekte ve liç sonunda elde edilen ürünün SO₃ miktarı % 0.48'e indirilmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Alpar, S.R., Gürgey, İ., Rodopman, K., Ustaer, C, 1973, Sülfat ve Pirit İhtiva Eden Kaolin Minerallerinin Arıtılması, TÜBİTAK Araştırma Projesi MAG-246, 31 s..

Can, M.S. ve Inel, İ.,1988, Alünitli Kaolinler ve Refrakter Sanayiinde kullanımları, MTA Enstitüsü Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi Endüstriyel Hammaddeler ve Seramik Laboratuvarları Raporu, No: 242, 13s..

Gülensoy, H.,1968, Türk Alunitlerinin Termogravimetrik ve Mikrokalorimetrik Metotlarla Etüdü ve Piroliz Ürünlerinin Suda ve Sülfat Asidindeki Çözünürlüklerinin Tespiti, MTA Enst. Mec , 71 , 93-128.

Gülensoy, H., Şengil, İ. A.,1988, Alunit Cevherinin Çimento Sanayiinde Kullanılması, Çimento Bülteni, cilt.25 ,sayı:258, 21-39.

Sümer, G.,1991, Alünitli Kaolinlerin Zenginleştirilmeleri, Kil Sempozyumu (Eskişehir), 349 - 362.

Şengil, İ.A., Gülensoy, H.,1984, Şaphane Alunit Cevherinden Alüminyum Sülfat Üretimi Yapan Bir Tesis Üzerinde İncelemeler, Doğa Bilim Dergisi, B, 8, 2, 158-163.

Tolun, R. ve Sanır, S.,1967, Türkiye Alunitlerinden Potasyum Sülfat, Amonyum Sülfat ve Alüminyum Oksit Üretimi, TÜBİTAK Araştırma Projesi MAG-39, 27s..