



Sındırgı-Balıkesir Kaolenlerinin Termal Karakterizasyonu

Onur Eser Kök^{1,2*}, Hüseyin Vapur², Yasin Erdoğan³

^{1*} İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü, Hatay, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-7061-2921), oeser.kok@iste.edu.tr

² Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye
(ORCID: 0000-0003-4438-3982), hvapur@cu.edu.tr

³ T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Ankara, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-2314-5216), ysnerd@gmail.com

(2nd International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences ICEANS 2022, October 15 - 18, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1189007)

ATIF/REFERENCE: Kök, O.E., Vapur, H. & Erdoğan, Y. (2022). Sındırgı-Balıkesir Kaolenlerinin Termal Karakterizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (42), 40-45.

Öz

Yapılan bu çalışmada, Sındırgı-Balıkesir bölgesinden temin edilen kaolen numuneleri mikronize boyuta (<150 µm) indirgenerek 650 °C, 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında kalsinasyon işlemi uygulanmış ve karakterizasyonları XRD ve TGA analizleri ile belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına incelendiğinde ham ve metakaolen numunelerinin d₁₀, d₅₀ ve d₉₀ tane boyut dağılımlarında kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak artış meydana geldiği belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre ise yüksek sıcaklıkta hazırlanan metakaolenlerde yüksek kristal yapıya sahip kristobalit gözlemlenmiştir. Ayrıca 1000 °C sonrasında mullit fazının oluştuğu belirlenmiştir. Termogravimetrik özelliklere kalsinasyon etkisi değerlendirildiğinde ise sıcaklığının artışı ile birlikte toplam kütle kaybının azaldığı görülmektedir. Maksimum olarak kütle azalmasının ham kaolen numunesinde, minimum olarak ise MK-1000 numunesinde meydana geldiği belirlenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda Sındırgı-Balıkesir bölgesi kaolenlerinin seramik sektöründe kullanılabilirliği ve metakaolen elde edilmesi ile refrakter malzeme olarak çeşitli endüstrilerde kullanılabilirliği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaolen, Metakaolen, Kalsinasyon, Termogravimetri, Sındırgı-Balıkesir

Thermal Characterization of Kaolins from Sındırgı-Balıkesir

Abstract

In this study, kaolin samples obtained from Sındırgı-Balıkesir region were reduced to micronized size (<150 µm) and calcined at 650 °C, 750 °C and 1000 °C temperatures and their characterizations were determined by XRD and TGA analysis. When the analysis results were examined, it was determined that the d₁₀, d₅₀ and d₉₀ particle size distributions of the raw and metakaolin samples increased depending on the calcination temperature. According to XRD results, cristobalite with high crystal structure was observed in metakaolins prepared at high temperature. In addition, it was determined that the mullite phase was formed after 1000 °C. According to the calcination effect on thermogravimetric properties is evaluated, it is seen that the total mass loss decreases with the increase in temperature. It was determined that the maximum mass reduction occurred in the raw kaolin sample, and the minimum in the MK-1000. With the results, it has been determined that the kaolins of the Sındırgı-Balıkesir region can be used in the ceramic industry and can be used in various industries as a refractory material by obtaining metakaolin.

Keywords: Kaolin, Metakaolin, Calcination, Thermogravimetry, Sındırgı-Balıkesir

* Sorumlu Yazar: oeser.kok@iste.edu.tr

1. Giriş

Genel olarak kil mineralleri, kristal yapılı, toprağımsı, ince taneli ve su ilavesi ile çoğunlukla plastik özellik gösteren doğal bir malzemedir. Başka bir ifade ile kil mineralleri hidratlaşmış alüminyum silikat ya da sulu silikat olarak tanımlanmaktadır. Bazı türlerinde ise alüminyum (Al) yerine farklı oranlarda magnezyum (Mg) ya da demir (Fe) bulunmaktadır. Bu mineraller sedimanlara, kayalara ve topraklara koloidal özellik sağlayan ince boyutlu malzemelerdir. Kil mineralleri doğada saf olarak bulunmayıp heterojen karışımlar olarak oluşmaktadır. Genellikle feldspat, kuvars, kalsit, pirit gibi safsızlık sağlayan kil dışı ince taneli mineraller ile birlikte bulunmaktadır. Ancak bu heterojen karışımlarda baskın olarak kil mineralleri yer almaktadır [1-4].

Kil mineralleri, yapı ve bileşimlerine göre kaolin grubu, smektit grubu, illit grubu ve klorit grubu olmak üzere başlıca dört grupta sınıflandırılmaktadır. Endüstriyel kullanım alanlarına bağlı olarak farklı kil grupları ön plana çıkmaktadır. Seramik, çimento ve döküm sektörü değerlendirildiğinde ise kaolin ve smektit grubu kil mineralleri öne çıkmaktadır [5,6].

Bir oktahedral ve bir tetrahedral katmandan (1:1) meydana gelen kaolin grubu kil mineralleri, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ya da $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ molekül formülleri ile ifade edilmekte ve kaolen kayaçlarını oluşturmaktadır. Bu katmanlarda oktahedronların hidroksil düzlemi ile tetrahedronların oksijen düzlemi arasında oluşan kuvvetli hidrojen bağları ile süreklilik sağlamaktadır [7,8]. Bu süreklilik, birbirini takip eden $[Al_2(OH)_4]^{2+}$ ve $[Si_2O_5]^{2-}$ tabakalarının istiflenmesi ile sağlanmaktadır. Oluşan bu hidrojen bağlarının kuvvetli olmasından dolayı meydana gelen elektriksel çekim gücü, su molekülleri tarafından bozulmadığı için su tutup şişme özelliği göstermezler [9,10].

Kaolin grubu kil minerallerinin ısı özellikleri farklı sıcaklık derecelerine ve safsızlıklara bağlı olarak değişim göstermektedir. 105-120 °C aralığında bünyesinde bulunan serbest su moleküllerinden ayrılmaktadır. Bileşimine bağlı olarak 450-700 °C aralığında bünyesinde bulundurduğu molekül suyu uzaklaşarak $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ formülü ile ifade edilen metakaolin meydana gelmektedir. 950-1050 °C aralığında ekzotermik tepkime meydana gelerek yeni bir yapı oluşur. Bu yapı iki oktahedral ve bir tetrahedralden meydana gelen, $Si_8(Al_{10,67}X_{5,33})O_{32}$ veya $Si_8(Al_{13,33}X_{2,67})O_{32}$ formülüne sahip kübik yapı (spinel faz) olarak tanımlanır. Bu formüllerde yer alan X, katyon boşluğunu ifade etmektedir. Isıl işlemler neticesinde ise amorf silika elde edilmektedir. Bu amorf silikalar ise 800-1200 °C aralığında sıcaklığın artışı ile orantılı olarak yarı kristal silika oluşturmaktadır. Kristobalit olarak adlandırılan tam kristal silika yapısının ise tamamen oluşturulması mümkün olmamaktadır [11,12]. Bu ısı özellikleri ise lokasyon, oluşum mekanizması, içerdiği safsızlıklar gibi parametrelere bağlı olarak değişim göstermektedir.

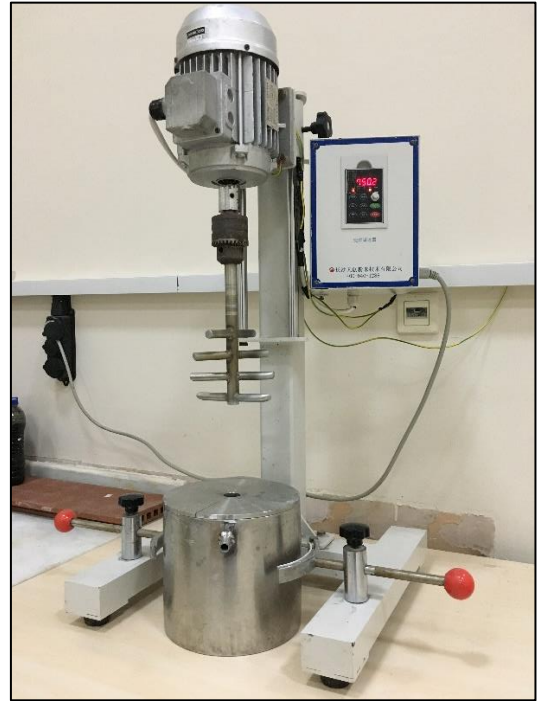
Kaolen, kaolinit içerikli kayaçları ifade etmekte olup kil mineralleri arasında önemli bir yere sahiptir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı önemli bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde ağırlıklı olarak seramik ve döküm sektöründe kullanılmaktadır. Bu sektörlerde kullanılırken yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı için, termal özelliklerinin belirlenmesi ve sıcaklığa bağlı karakterizasyonları ile ilgili bilimsel ve endüstriyel çalışmalar giderek artmaktadır [13].

Yapılan bu çalışmada, Sındırgı-Balıkesir bölgesinden temin edilen ve 150 µm tane boyutu altında olacak şekilde hazırlanan kaolen numunelerine üç farklı kalsinasyon sıcaklığı (650-750-
e-ISSN: 2148-2683

1000 °C) uygulanarak meydana gelen termal değişimler XRD ve TGA analizleri ile incelenmiştir. Böylece kalsinasyon sıcaklığının etkileri detaylı olarak belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

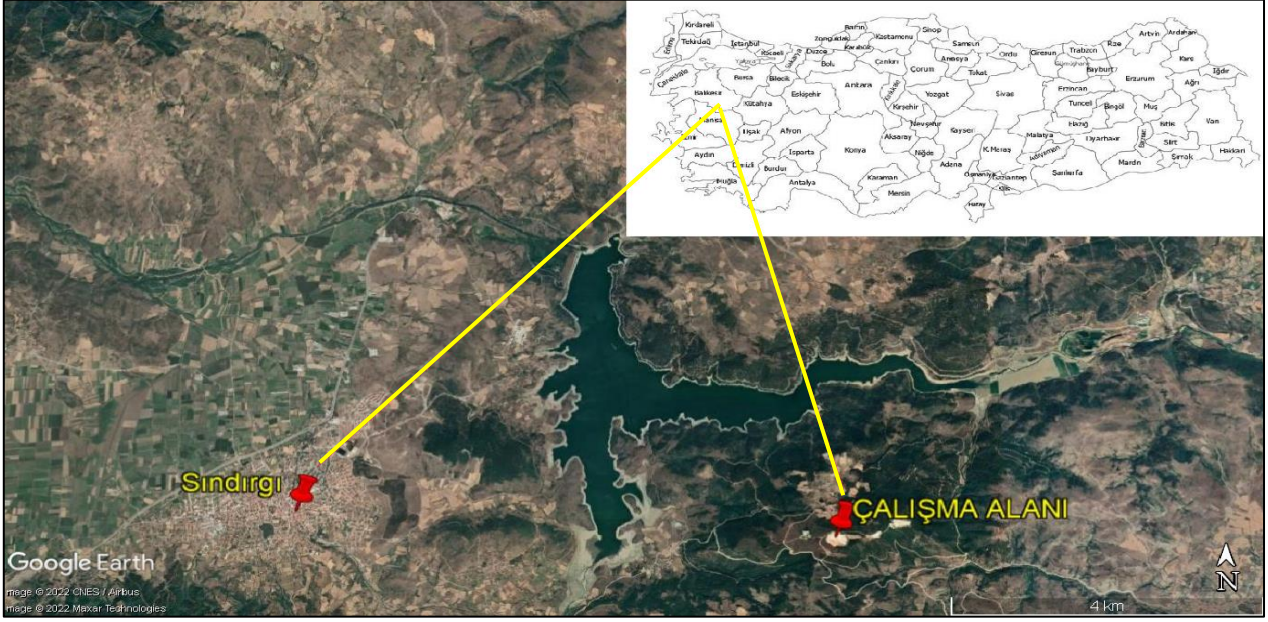
Kaolen numuneleri Sındırgı-Balıkesir bölgesinde yer alan bir açık ocak işletmesinden ham olarak temin edilmiş olup yer bulduru haritası Şekil 1'de verilmiştir. Temin edilen numunelere Şekil 2'de verilen dikey karıştırıcılı bilyalı değirmen ve zirkon alümina öğütme bilyaları ile Çizelge 1'de verilen parametreler doğrultusunda öğütme işlemi uygulanmış ve 150 µm gözenek çaplı elekten geçirilerek kalsinasyon işlemine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 2. Öğütme İşleminde Kullanılan Dikey Karıştırıcılı Bilyalı Değirmen

Çizelge 1. Öğütme İşlemi Parametreleri

Hedef Tane Boyutu	150 µm	
Kurutma İşlemi	75 °C / 90 dk	
Öğütme Hızı (devir/dk)	750	
Öğütme Süresi (dk)	240	
Bilya Çapı (mm) ve Miktarı (g)	0,2	400
	0,3	450
	0,5	550
	1,0	600
Basınç / Soğutma	Atmosfer basıncı Su soğutmalı	



Şekil 1. Çalışma Alanı Yer Bulduru Haritası

Kalsinasyon işlemi Şekil 3'te verilen MagmaTherm marka MT1120 model kül fırını ile 650 °C, 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi 10 °C/dk hızında gerçekleşmiş olup soğutma işlemi ise atmosfer ortamında yapılmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra elde edilecek metakaolen numunelerinin tane boyutları Malvern Panalytical marka Mastersizer 3000 model cihaz ile belirlenmiştir.

Hazırlanan metakaolen numunelerinin karakterizasyonları X-ışını difraksiyon spektroskopisi (XRD) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. XRD analizi PANalytical marka Empyrean model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Cu tüpler kullanılmış olup 2θ tarama hızı ve 5-85 derece aralığında ölçüm yapılmıştır. TGA ölçümlerinde Mettler Toledo marka TGA3+ model cihaz kullanılmış olup; 25-1175 °C aralığında 20 K/dk hızında gerçekleştirilmiştir.

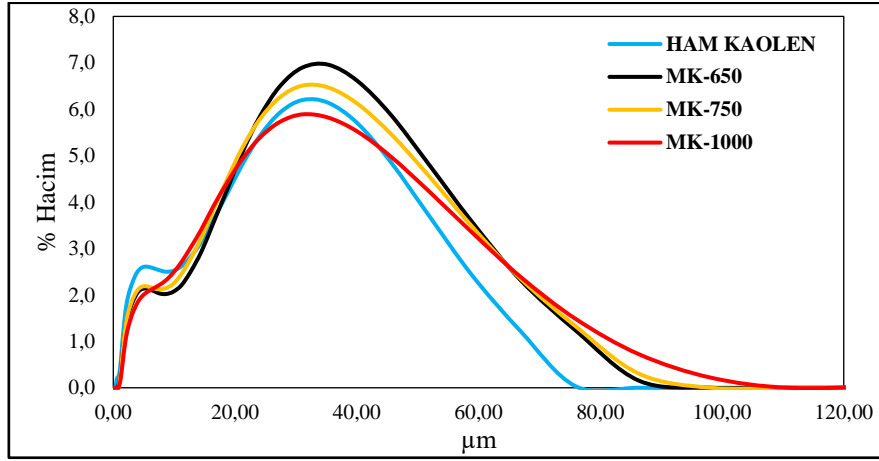
3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Ham ve metakaolen numunelerine ait tane boyutu dağılım sonuçları Şekil 4'te verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde d_{10} değeri Ham, MK-650, MK-750 ve MK-1000 kodlu numuneler için sırasıyla 2,78 µm, 3,62 µm, 3,65 µm ve 4,16 µm olarak belirlenmiştir. d_{50} ise 19,5 µm, 24,2 µm, 24,5 µm ve 25,5 µm olarak belirlenmiştir. Numunelerin yaklaşık olarak tamamını temsil eden d_{90} değeri ise sırasıyla 48,8 µm, 55,4 µm, 55,9 µm ve 63,4 µm olarak ölçülmüştür.

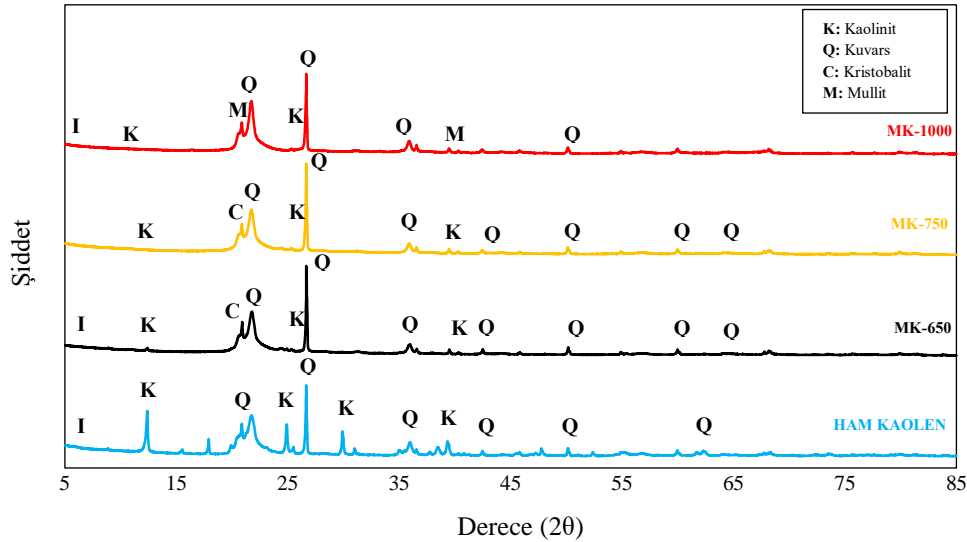
Numunelere ait XRD spektrumları (Şekil 5) incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artışı ile yoğun kristal yapılu fazların oluştuğu görülmektedir. Amorf yapıdaki silikaların kalsinasyon ile birlikte daha kristal bir form olan kristobalit oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca 1000 °C kalsinasyon sıcaklığı ile kristal fazların belirginleştiği; seramik ve refrakter endüstrisinde kullanıma uygun mullit oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3. Kalsinasyon İşleminde Kullanılan MagmaTherm Marka MT1120 Kül Fırını



Şekil 4. Numunelere Ait Tane Boyut Dağılım Grafiği



Şekil 5. Numunelere Ait XRD Spektrumları

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelere ait termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Ham kaolen için 12,477 mg numune kullanılmış olup 40 °C ile ~350 °C aralığında %1,373 (0,172 mg) oranında bir kütle kaybı meydana gelerek kalan numune 12,315 mg olarak ölçülmüştür. 650 °C'ye kadar olan kısımda ise %5,946 (0,742 mg) oranında bir kütle kaybı belirlenerek kalan numune 11,574 mg olarak ölçülmüştür. Üçüncü aşama ise 650 °C -800 °C aralığında gerçekleşmiş olup %2,421 (0,302 mg) düşüş ile kalan numune 11,27 mg olarak ölçülmüştür. Son aşama ise 800 °C sonrası gerçekleşmiş olup %1,948 (0,243 mg) düşüş ile kalan numune 11,026 mg olarak ölçülmüştür. Analiz sonucunda toplam 1,451 mg (~%11,63) kütle kaybı meydana geldiği belirlenmiştir.

MK-650 için 14,112 mg numune kullanılmış olup 40 °C ile ~450 °C aralığında %1,396 (0,197 mg) oranında bir kütle kaybı meydana gelerek kalan numune 13,926 mg olarak ölçülmüştür.

800 °C'ye kadar olan kısımda ise %3,029 (0,474 mg) oranında bir kütle kaybı belirlenerek kalan numune 13,499 mg olarak ölçülmüştür. Üçüncü aşama 800 °C ile ~900 °C aralığında gerçekleşmiş olup %1,003 (0,192 mg) düşüş ile kalan numune 13,357 mg olarak ölçülmüştür. Son aşama ise 900 °C sonrası gerçekleşmiş olup %0,697 düşüş ile kalan numune 13,258 mg olarak ölçülmüştür. Analiz sonucunda toplam 0,854 mg (~%6,05) kütle kaybı meydana geldiği belirlenmiştir.

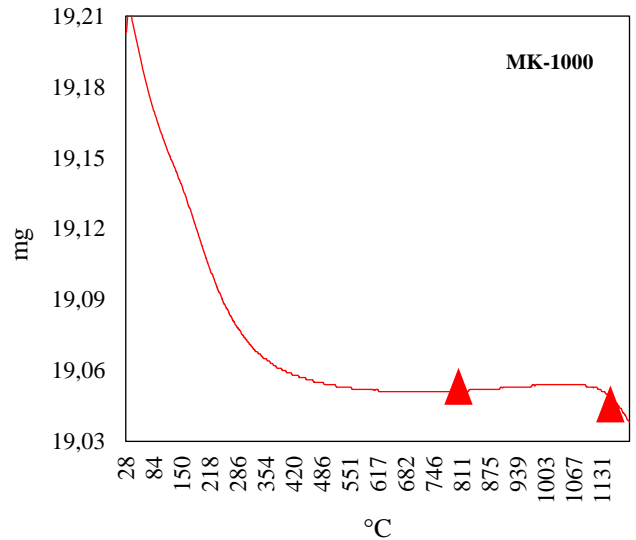
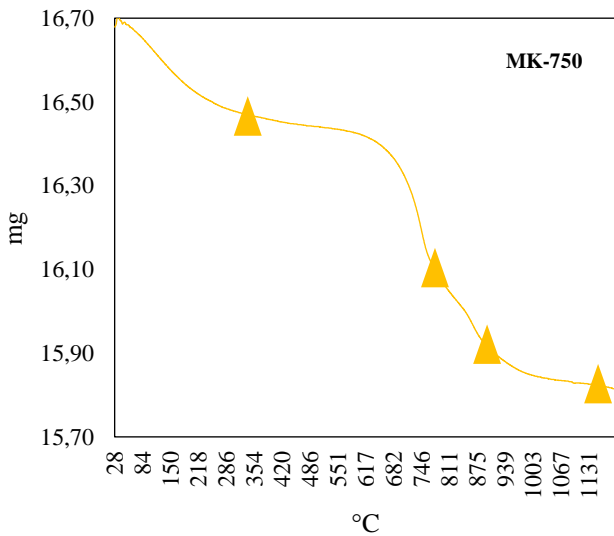
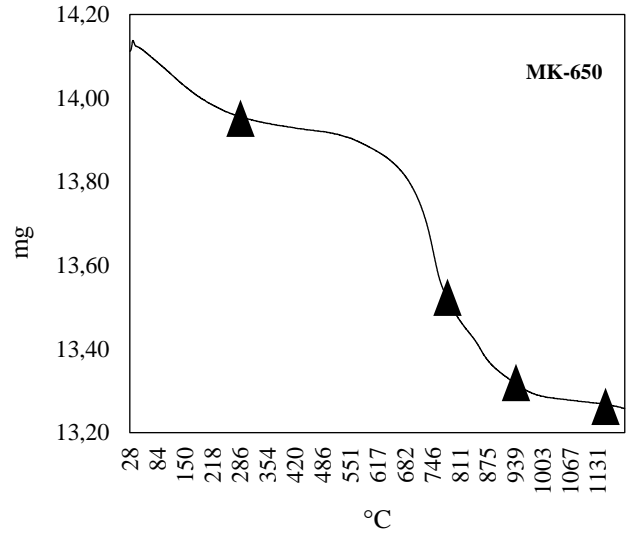
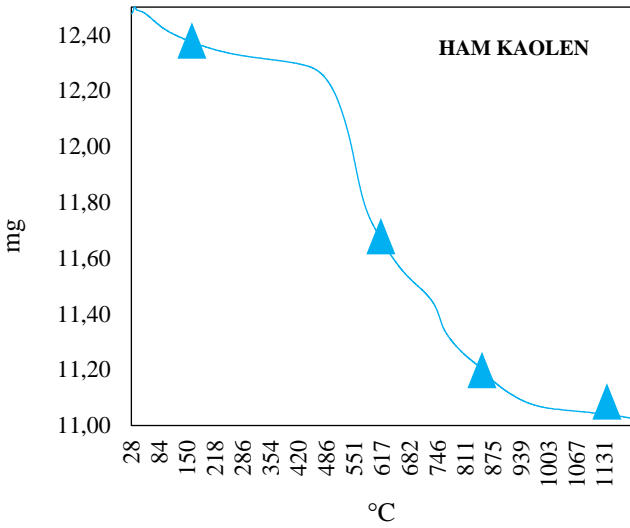
MK-750 için 16,679 mg numune kullanılmış olup ~425 °C değerine kadar %1,449 (0,242 mg) oranında bir kütle kaybı meydana gelerek kalan numune 16,451 mg olarak ölçülmüştür. 800 °C'ye kadar olan kısımda ise %2,312 (0,387 mg) oranında bir kütle kaybı belirlenerek kalan numune 16,064 mg olarak ölçülmüştür. Üçüncü aşama 800 °C ile ~925 °C aralığında gerçekleşmiş olup %1,022 (0,17 mg) düşüş ile kalan numune 15,893 mg olarak ölçülmüştür. Son aşama ise 925 °C sonrası gerçekleşmiş olup %0,476 düşüş ile kalan numune 15,814 mg

olarak ölçülmüştür. Analiz sonucunda toplam 0,865 mg (~%5,18) kütle kaybı meydana geldiği belirlenmiştir.

MK-1000 için 19,203 mg numune kullanılmış olup ~825 °C değerine kadar %0,799 (0,154 mg) oranında bir kütle kaybı meydana gelerek kalan numune 19,049 mg olarak ölçülmüştür. İkinci aşama ise 825 °C sonrası gerçekleşmiş olup %0,058 düşüş ile kalan numune 19,038 mg olarak ölçülmüştür. Analiz sonucunda toplam 0,165 mg (~%0,859) kütle kaybı meydana geldiği belirlenmiştir.

Termogravimetrik sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde metakaolen numunelerinde meydana gelen kütle kayıplarının ham numunelere kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Ayrıca metakaolenlerde kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak toplam kütlede meydana gelen azalmanın daha düşük olduğu belirlenmiştir. MK-1000 haricinde diğer numunelerin tamamının analizi dört aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada genel olarak yapıda bulunan serbest su molekülleri, nem ve kil tabakaları arasında yer alan katyonlara bağlı absorplanmış su molekülleri

uzaklaşmıştır. İkinci aşamada yapıda yer alan kil dışı mineraller ve organik bileşenler uzaklaşmıştır. Üçüncü aşama ise dehidroksilasyon sonucu meydana gelmiştir. Son aşamada ise yapıda yer alan CO₂ gazı uzaklaştırılmıştır. Buna bağlı olarak kütle kayıpları oluşmuştur. MK-1000 numunesi ise kalsinasyon işlemi esnasında kütle kayıplarının çoğunu gerçekleştirdiği için iki aşamada tamamlanmıştır. Kalsinasyon etkisinin metakaolen numunelerinin termogravimetrik özelliklerine etkisi incelendiğinde ise sıcaklığının artışı ile birlikte toplam kütle kaybının azaldığı görülmektedir. En yüksek % azalma ham kaolen numunesinde, en az MK-1000 numunesinde meydana geldiği belirlenmiştir. Bu sonuç, önceden kalsinasyon işlemi uygulanan numunelerde serbest su molekülleri ve kil dışı safsızlıklar ile organik bileşenlerin bir kısmının yapıdan uzaklaştığını ve termogravimetrik analizlerde etkilerinin düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Numunelere Ait TGA Grafikleri

4. Sonuç

Yapılan çalışmada Sındırgı-Balıkesir bölgesine ait kaolen killere farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile metakaolen elde edilmesi ve termak özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda ham ve kalsine numunelerin d_{10} , d_{50} ve d_{90} tane boyut dağılımlarında kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak artış meydana geldiği belirlenmiştir. Bu durum, oluşan yeni fazların güçlü bağ yapıları oluşturduğunu göstermektedir.

XRD sonuçları değerlendirildiğinde ise kalsinasyon ile birlikte kristobalit gibi yoğun kristal yapıya sahip fazların oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca 1000 °C sonrasında mullit fazı oluştuğu ve refrakter malzeme haline aldığı belirlenmiştir.

Termogravimetrik analiz sonuçları değerlendirildiğinde ise ham, MK-650 ve MK-750 numunelerinde dört aşamalı kütle kaybı meydana gelmesine rağmen MK-1000 numunesinde iki aşamada sonuçlanmıştır. Bu durum kalsinasyon sonucu oluşan yapının termal stabilitesinin diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışma sonucunda Sındırgı-Balıkesir bölgesi kaolenlerinin ham, 650 °C ve 750 °C kalsinasyonları sonucunda yapısında önemli değişimler meydana geldiğini; 1000 °C kalsinasyonda ise oluşturduğu yüksek kristal yapı ile refrakter malzeme olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Kaynakça

- [1] Erdem, B., 2004. Na-Bentonit Ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- [2] Kayıkçı, N., 1989. Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Ağartma Kapasitelerinin Belirlenmesi Ve Boyarmadde Adsorpsiyonlarının İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi. Doktora Tezi, Eskişehir.
- [3] Erdoğan, Y., Kök, O. E. Production and Characterization of Nanobentonite from Sodium Bentonite with Mechanical Grinding, Fresenius Environmental Bulletin, 11, 28, 2019, pp. 8141-8150.
- [4] Hunter, R. J., 1982. The Flow Behavior of Coagulated Colloidal Dispersions. Advances In Colloid and Interface Science, 17(1):197.
- [5] Kök, O.E. Production and Characterization of NanoBentonite, MsC thesis, Iskenderun Technical University, 2017.
- [6] Anderson, R. L., Ratcliffe, I., Greenwell, H. C., Williams, P. A., Cliffe, S., and Coveney, P. V., 2010. Clay Swelling—A Challenge in the Oilfield. Earth-Science Reviews, 98(3-4): 201-216.
- [7] Tüysüz E., 2016. Çankırı-Eldivan Yöresi Bentonitinin Döküm Kalıp Kumu Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. İTÜ. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 69 s.
- [8] Belviso, C., Cavalcante, F., Niceforo, G., and Lettino, A., 2017. Sodalite, Faujasite and A-Type Zeolite From 2: 1 dioctahedral and 2: 1: 1 trioctahedral Clay Minerals. A Singular Review of Synthesis Methods Through Laboratory Trials at a Low Incubation Temperature. Powder technology, 320: 483-497.
- [9] Hancıoğlu Ç., 2015. Kaolin Ve Bentonit Türü Killerde Bulunan Silikaların Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 74 s.

- [10] Bezerril, L. M., de Vasconcelos, C. L., Dantas, T. N. C., Pereira, M. R., and Fonseca, J. L. C., 2006. Rheology of Chitosan-Kaolin Dispersions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 287(1-3), 24-28.
- [11] Boch, P., and Niepce, J.C., 2007. Ceramic Materials – Processes, Properties and Applications. Antony Rowe Ltd., 592 s.
- [12] Bergaya, F., Theng, B.G. and Lagaly, G., 2006. Handbook of Clay Science. Elsevier Publications, Amsterdam, The Netherlands.
- [13] Çakır, A., 2004. Danaçayır (Sındırgı, Balıkesir) Bölgesindeki Kaolen Yatağının Jeolojisi ve Mineralojik İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.