

KUZEYBATI ANADOLU HALLOYSİT VE KAOLENLİ HALLOYSİT CEVHERLERİ ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

Beneficiation Studies of Halloysite and Halloysite/Kaolinite Ores from Northwestern Anatolia

Saruhan Saklar (*)
Ş. Levent Ergün (**)
Özcan Y. Gülsoy (**)

ÖZET

Kuzeybatı Anadolu'da Çanakkale-Balıkesir Bölgeleri içinde kalan bazı halloysit ve halloysitli kaolen yataklarının yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırım ve özütleme yöntemleri ile zenginleştirmeleri araştırılmıştır. Birincil kirlilik kaynağı olan limonitlerin uzaklaştırılmasında en etkili işlemin özütleme olduğu, ancak ince taneli muskovitin ortamdan uzaklaştırılmadığı düşünülmektedir. Özütlemeye organik ve inorganik asitler araştırılmış, her iki asidin de başarılı olduğu bulunmuştur. Özütleme işleminde en önemli parametrenin sıcaklık olduğu (80 °C), düşük sıcaklıkta (25 °C) yüksek asit derişimlerinde bile ayırım yapılamadığı anlaşılmıştır. Kinetik testler, organik bir asit olan oksalik asidin çalışılan her cevherde daha etkili ve daha hızlı bir çözücü olduğunu göstermiştir. TEM analizleri ile halloysit numunesinin nanometre boyuttaki tanelerinin özütleme ile bozunmaya uğramadıkları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Halloysit, kaolen, zenginleştirme, özütleme, manyetik ayırım

ABSTRACT

In this study concentration of halloysite and halloysite/kaolin ores from northwestern Anatolia was investigated by wet high intensity magnetic separation and acid leaching methods. It was found that the acid leaching is the most effective method for the removal of primary coloring impurities such as limonite. However it is considered that fine grained muscovite cannot be removed from the ores even in the highest acid concentrations. In the leaching tests organic and inorganic acids were tested and both of them are found successful. It was concluded that temperature (80 °C) is the most critical parameter in acid leaching of iron from the ores since the separation could not be performed in the highest acid concentrations at low temperature (25 °C). It was realized that oxalic acid is more effective in terms of leaching kinetics and acid consumption. The morphology of raw ore and leaching concentrates of the halloysite samples were examined and compared by TEM analyses. It is understood that acid treatment process has no obvious effect on tubular structures.

Keywords: Halloysite, kaolen, beneficiation, leaching, magnetic separation

(*) Maden Y. Müh., MTA Genel Müdürlüğü, Cevher Zenginleştirme Birimi, saklar@mta.gov.tr

(**) Prof.Dr., Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü

1.GİRİŞ

Çanakkale-Balıkesir bölgeleri içerisinde ekonomik değere sahip, hidrotermal oluşum gösteren halloysit yatakları bulunmakta (Laçın ve Yenişol, 2006; Ece ve Schroeder, 2007), bu yataklardan yıllık üretim miktarı birkaç bin ton civarında değişmektedir. Bölgedeki halloysit yataklarında kaolenli zonlar bulunabilmekte, bazı kaolen yataklarında da halloysitli kısımlar gözlemlenmektedir (Duru vd, 2007; Akçay, vd, 2008; Dönmez, vd, 2008). Türkiye’de halloysitler önceleri kaolenin yerine kullanılmış, ancak 1990’lardan sonra önem kazanmıştır. Önceki yıllarda ihraç edilen Türk halloysitlerinin en az %35 Al_2O_3 , en çok %0.7 Fe_2O_3 ve %1.2 SO_3 içermesi, halloysit mineral oranının ise en az %92 olması gerektiği belirtilmiştir (Uygun, 1999). Günümüzde ise izolator üretiminde kullanılan halloysitler için Al_2O_3 içeriklerinin %35-40, Fe_2O_3 içeriklerinin de %1.40’a kadar çıkabildiği bilinmektedir. Duvar karosunda ise bu değerler Al_2O_3 için % 33-38, Fe_2O_3 için % 4.50’dir.

Kaolen, bentonit, halloysit gibi kil mineralleri kimyasal ve mineralojik olarak farklılık gösterebilir de zenginleştirilmeleri için benzer yöntemler kullanılır. Çünkü kil minerallerinin oluşum tane boyutları çok incedir, çoğunluğu 2 μm ’dan küçüktür ve eşlik eden mineraller benzerlik gösterir (Murray, 2007).

Kil zenginleştirmede ilk adım; mekanik bir karıştırıcı kullanılarak kilin su içerisinde bazen kimyasal bir reaktif ile dağıtılmasıdır. Ancak bazı işletmelerde kil öncelikle su ile karıştırılarak çamurlaştırılır, sonrasında çamur çöktürülerek kil ve kum birbirinden ayrılır. Elde edilen kil kısmı tekrar dağıtmaya tabi tutulabilir.

Doğada saf kile ender olarak rastlanır; kil cevherleri nispeten iri boyutlarda silikatları, ince boyutlarda ise kil ve eşlik eden renk verici mineralleri içerirler. Dolayısıyla genellikle çöktürmeden sonra sınıflandırma yapılır ve kil minerallerinin yoğun olduğu ince kısım ayrılır. Bu boyut çoğunlukla 10 μm ’dan ince olup, kil minerallerinin yanı sıra hematit ve limonit gibi demir oksit ve hidroksitleri, anataz gibi titanyum oksitleri ve muskovit gibi mika minerallerini içerebilir. Renk verici minerallerin uzaklaştırılması için yatağın mineralojik özelliklerine bağlı olarak manyetik ayırım, flotasyon, çöktürme-sınıflandırma, özütleme, vb. yöntemler tek başına veya birlikte uygulanabilmektedir.

Manyetik ayırım yöntemi standart bir prosedür gibi hemen her akım şemasında yer alır. Çünkü kuvvetli boyama etkisinden dolayı az da olsa demir içeriğinde sağlanabilecek bir düşüş, takip eden zenginleştirme adımı için avantaj sağlar. Ancak manyetik ayırıcılar ince tane boyunda etkili ayırım yapamazlar (Svoboda, 2004). Uygulamada çok yüksek alanlı yaş manyetik ayırıcılar kullanılarak (50.000 gauss) sonuç alınabildiği fakat çoğu durumda manyetik ayırım konsantrasyonunun ikinci bir işlemde geçirilmesi gerekebildiği belirtilmektedir (Adler, 1999; Murray, 2007).

Özel olarak kaolinlerdeki anatazların uzaklaştırılması için geliştirilen taşıyıcı flotasyon yöntemi yüksek reaktif tüketimi, düşük katı oranının neden olduğu su problemleri gibi zorluklar içerir. Alternatif olarak sunulan hidroksamat flotasyonu yüksek maliyet getirmektedir (Khalek, vd, 1996; Willis vd, 1999; Ravishankar vd, 2006). Kimyasal yöntemlerin başında gelen özütleme; demir oksit/hidroksit minerallerinin uzaklaştırılmasında en etkili yöntem olup, sodyum hidrosülfat Kuzey Amerika’da düşük miktarda demir içeren **kaolen cevherlerinin** zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır (Weiss, 1985; Pruett ve Pickering, 2006). Yaygın olarak kullanılan bir diğer çözücü ise oksalik olup, kaolenlerin yanı sıra diğer endüstriyel hammaddelerde de başarılı sonuçlar alınmaktadır (Mandal ve Banerjee, 2004; Arslan ve Bayat, 2009; Akçıl vd, 2007).

Hematit, limonit gibi ince taneli demir oksit/hidroksit mineralleri çok az miktarlarda olsalar da (< % 1) kaolen, halloysit gibi killer üzerinde çok kuvvetli boyama etkisi yapmaktadırlar. Renk vericiler olarak da isimlendirilen bu minerallerin uzaklaştırılmasında ince boyutlarından dolayı fiziksel yöntemlerden daha ziyade kimyasal yöntemler etkili olabilmektedir. Bu çalışmada Çanakkale-Yenice-Soğucak ve Kırıklar (ÇYS ve ÇYK), Balıkesir-Gönen (BG) ve Ayvalık (BA) bölgelerindeki halloysit ve kaolen yataklarının kirli kısımlarından alınan numuneler üzerinde manyetik ayırım ve özütleme yöntemi ile zenginleştirmeleri araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Zenginleştirme işlemlerinin ilk aşamasında sert ve iri kil topaklar çeneli, konik ve merdaneli kırıcılarla <5 mm boyutuna indirilmiştir. Boyut

küçültme; dağıtmanın Denver D-12 flotasyon hücresinde daha kolay yapılabilmesi ve temsili numune alınabilmesi için gerekli olmuştur. Dağıtma %15-20 katı oranında 30 dk. aralıklarla kesikli olarak yapılmıştır. Kesikli olarak çalışmasının nedeni, dağılmış kilin ortamdan uzaklaştırılmadığı takdirde sistemde ölü zonlar oluşturarak karıştırmanın negatif etkilenmesi, vizkozitenin çok düşmesi, pervane ve pervane çevresine sıvama olması ve sonuçta palp içinde sadece küçük bir katmanın karışmasıdır.

Dağıtmada herhangi bir kimyasala (dağıtıcı, pH ayarlayıcı, vb.) gerek duyulmamış, çeşme suyu ile doğal pH'da çalışılmıştır. Dağıtılan kil; 90 µm, 30 µm ve 10 µm'luk eleklerden elenerek fraksiyonların kimyasal ve mineralojik analizleri yapılmıştır. ÇYS ve BA numunelerinin kil içeriklerinin 10 µm'un altında yoğunlaşması nedeniyle <10 µm, BG ve ÇYK numunelerinde ise fraksiyonel bir içerik değişimi görülmediğinden <90 µm boyutunda dağıtma ve yaş eleme ile hazırlanmıştır. Daha sonra suları süzülmuş, kurutulmuş ve halkalı değirmende kısa süreli (15 sn) öğütülerek kuru topraklar açılmış ve zenginleştirme deneyleri için toz hale getirilmiştir.

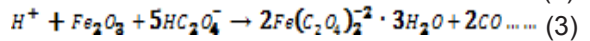
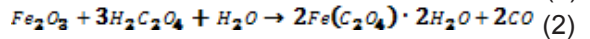
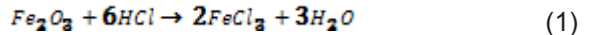
Yaşmanyetik ayırım deneyleri düşük katı oranında (%10) ve en yüksek manyetik alan şiddetinde (20.000 Gauss) Master Magnet (model 500) manyetik filtre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oluşabilecek kaçak miktarının azaltılması için deneyler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır. Özütleme deneyleri; hidroklorik asit (HCl) ve oksalik asit (COOH)₂ kullanılarak, 150 dakika süre, %10 katı/hacim oranı, düşük ve yüksek sıcaklıkta (25 ve 80 °C), manyetik karıştırıcı ve kontak termometre sisteminde yapılmıştır. Deney sonunda çözelti basınçlı filtre ile süzülmüş, sıcak su ile (~ 60 °C) yıkanarak berrak su gelene kadar tekrar filtre edilmiş ve konsantr XRF yöntemi ile analiz edilmiştir.

Çizelge 1. Özütleme derişim değerleri (Molarite, M)

Numune	HCl							(COOH) ₂						
	Ham cevher			Non-Manyetik			Kinetik	Ham cevher			Non-Manyetik			Kinetik
	D	O	Y	D	O	Y	-	D	O	Y	D	O	Y	-
BG	0.40	0.72	1.28	-	-	-	0.72	0.12	0.36	0.84	-	-	-	0.36
BA	0.66	1.18	1.71	0.82	1.18	1.45	1.18	0.20	0.33	0.59	0.23	0.41	0.59	0.23
ÇYS	0.92	1.53	2.75	0.56	0.93	1.68	1.68	0.46	0.76	1.37	0.28	0.47	0.84	0.84
ÇYK	0.39	0.65	1.17	0.39	0.65	1.17	1.17	0.20	0.33	0.59	0.20	0.33	0.59	0.59

Numunelerdeki demiri çözmek (indirgemek) için gerekli olan asit miktarları, içerdikleri Fe₂O₃ miktarlarına göre, Eşitlik 1 ve 2 kullanılarak hesap edilmiş, ancak yapılan ön testler, hesaplanan asit miktarlarının özütlemeye etki oluşturmadığını göstermiştir. Bu nedenle özütleme deneylerinde, hesaplanan miktarların katları ile orantılı olarak artırılan derişim değerleri kullanılmıştır (Çizelge 1). Böylece özütleme deneylerinde, her numune için düşük (D), orta (O) ve yüksek (Y) asit derişim değerleri elde edilmiştir.

Oksalik asit için yapılan hesaplamalarda Eşitlik-3'de gösterilen benzeri bir reaksiyon kabul görmeye birlikte (Lee vd, 2006) daha az miktarda asit tüketimini öngören Eşitlik-2 kullanılmıştır (Veglio vd, 1998).



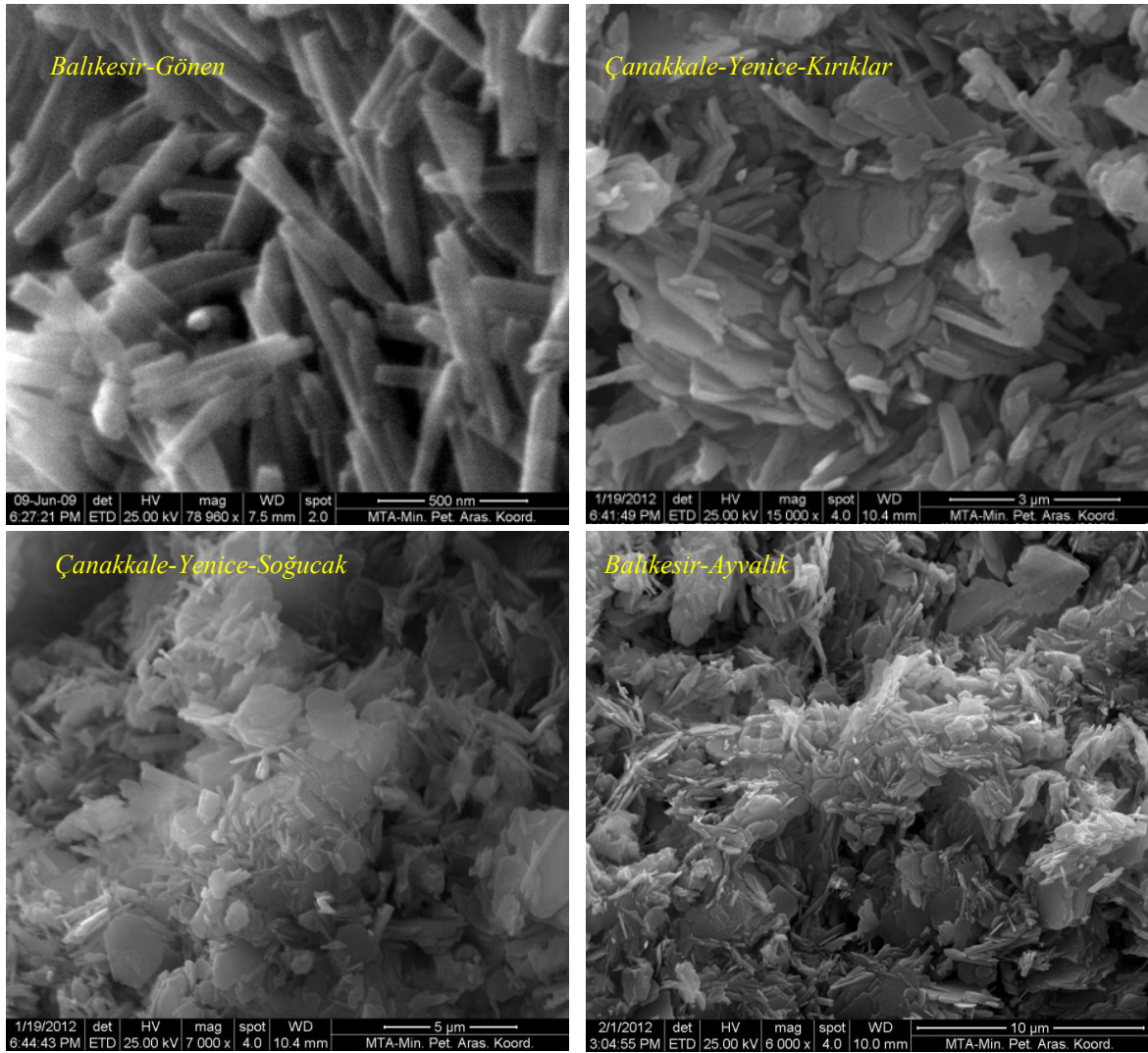
Manyetik ayırımdan geçirilen numuneler üzerinde (non-manyetik), sadece yüksek sıcaklıkta (80 °C) özütleme deneyleri yapılarak, özütleme öncesi manyetik ayırımın etkisi de incelenmiştir. Ancak BG numunesinde manyetik ayırım ile bir farklılık oluşmamasından ötürü ayrıca özütleme deneyi yapılmamıştır. ÇYK numunesinde ise manyetik ayırım ile Fe₂O₃ içeriğinde çok az değişim olması nedeniyle ham cevherde kullanılan derişimler esas alınmıştır.

Manyetik ayırımdan geçirilmiş numuneler üzerinde yüksek sıcaklıkta (80 °C) oksalik asit ve hidroklorik asidin özütleme kinetikleri kıyaslanmıştır. Çizelge 1'de gösterilen kinetik deney derişimleri, Şekil 2 ve Çizelge 4'te verilen sonuçlar dikkate alınarak seçilmiştir. Her iki asit için birbirine en yakın verim değerlerindeki, en düşük derişim değerleri alınmıştır.

XRD analizleri Bruker D8 Advance Diffractometer cihazı ile Cu-K α radyasyonu, 2-70° 2 θ aralığında, 40 kV gerilim ve 40 mA akım kullanılarak yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri FEI Quanta 400 MK2 cihazı ile altın kaplı numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizleri, 300 kV FEI Tecnai G2F30 model cihazı ile numuneler etanol içinde ultrasonik yardımıyla dağıtılıp, açık havada kurutulduktan sonra yapılmıştır. Renk ölçümleri Minolta Chromametre CR-300 cihazı kullanılarak L*a*b sisteminde, kimyasal analizler ise Philips Axios XRF spektrometresi ile yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Numunelerin kimyasal içerikleri Çizelge 2'de, taramalı elektron mikroskobu sonuçları ise Şekil 1'de verilmiştir. Elektron mikroskobu sonuçları Gönen numunesinin tamamen silindirik nano tüplerden oluştuğu ve bunların düzgün ve homojen bir boyut dağılımında olduklarını göstermektedir. Diğer numunelerde ise kaolen plakaları ile halloysit tüpleri bir arada bulunmaktadır. ÇYS ve ÇYK numunelerinde silindirik tüp oranları kaolen plakalarına göre daha fazla, BA numunesinde tersi olarak kaolen tanelerinin oranı fazladır. Detay XRD analizleri de göz önüne alınarak BG numunesi hidrat halloysit, ÇYS ve ÇYK numuneleri kaolenli hidrat halloysit, BA numunesi ise dehidrat halloysitli kaolen olarak tanımlanmıştır (Saklar, 2011).



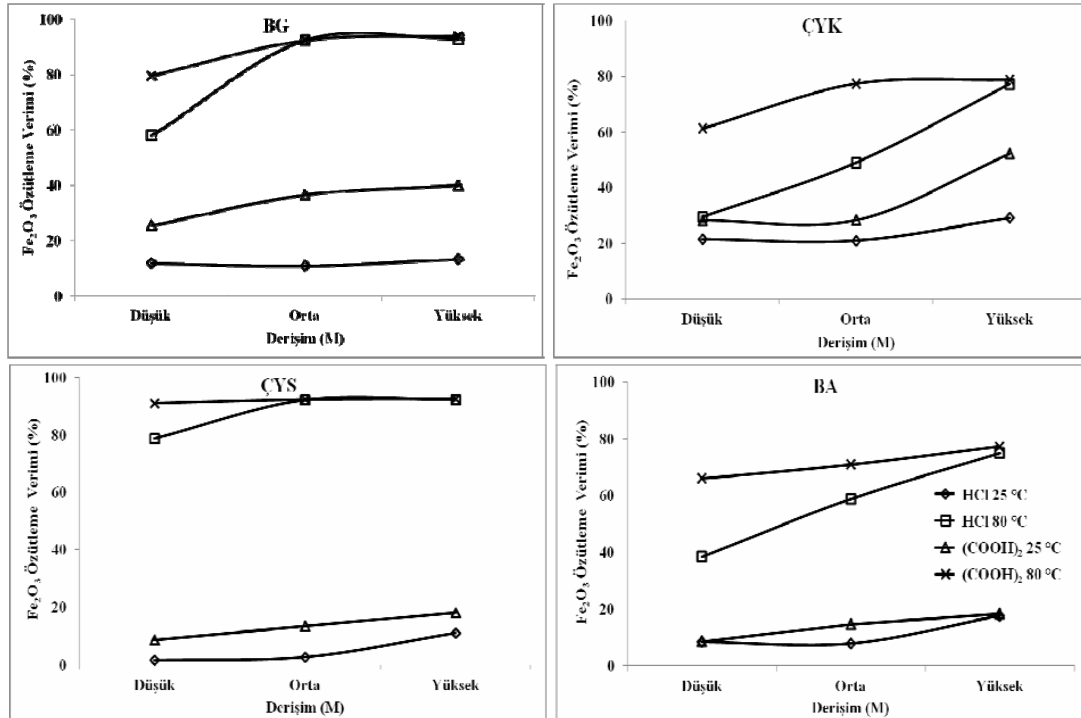
Şekil 1. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu sonuçları

Uygulamada bir numunedeki halloysit/kaolen oranının elektron mikroskobu ile anlaşılması mümkün olmamakla birlikte, bu oran XRD yöntemi ile, ayrıca gerekirse interkalasyon yapılarak belirlenebilmektedir (Joussein, vd. 2007).

Numunelerdeki renk verici minerallerin başında limonit gelmekle birlikte, hematit ve manyetit de az miktarda da olsa bulunmaktadır. Bölgedeki yakın yataklar üzerinde yapılan diğer çalışmalarda TiO_2 içeriğinin kaynağının anataz olduğu, ince taneli muskovitin ikincil demir minerali olarak değerlendirilebileceği anlaşılmıştır (Saklar vd, 2010).

Çizelge 2. Ham cevher ve manyetik ayırım konsantrelerinin kimyasal içerikleri

Numune	Ham cevher				Manyetik Ayırım Konsantresi			
	BG	BA	ÇYS	ÇYK	BG	BA	ÇYS	ÇYK
Boyut	<90 μm	<10 μm	<10 μm	<90 μm	<90 μm	<10 μm	<10 μm	<90 μm
%Ağır.	96.97	56.92	72.49	97.31	98.20	97.10	96.24	94.28
SiO_2	44.53	51.98	48.69	43.55	44.15	51.81	48.75	43.53
Na_2O	0.07	1.10	0.15	<0.01	0.08	1.14	0.15	0.04
MgO	0.21	0.62	1.46	0.48	0.25	0.74	1.56	0.47
Al_2O_3	37.53	27.04	27.23	35.34	36.15	28.08	29.61	35.80
P_2O_5	0.16	0.38	0.30	0.74	0.18	0.35	0.26	0.74
K_2O	0.22	3.34	0.56	0.37	0.18	3.25	0.59	0.37
CaO	0.05	0.29	0.16	0.18	0.07	0.27	0.20	0.15
TiO_2	0.12	0.51	2.39	0.43	0.14	0.46	2.19	0.39
Fe_2O_3	2.10	3.13	7.81	3.58	2.00	2.32	4.78	3.06
SO_3	0.14	2.12	0.20	0.39	0.14	2.02	0.17	0.33
A.Z.	14.65	9.10	11.02	14.65	14.20	9.25	11.40	14.80



Şekil 2. Ham cevher özütlemesinde Fe_2O_3 çözünmesinin sıcaklık ve derişimle değişimi

3.1. Manyetik Ayırım

Numunelerin manyetik ayırım ile Fe_2O_3 içeriklerinde kısmi düşüş olmasına rağmen temiz bir kil konsantresi elde edilememiştir (Çizelge-2). En az ayırım BG numunesinde elde edilmiş ve Fe_2O_3 ayırım verimi %6.47 ile sınırlı kalmıştır. BA numunesi için Fe_2O_3 ayırım oranı %28.03, ÇYS ve ÇYK için sırasıyla %41.10 ve %19.41 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere manyetik ayırma uygulanan aralıkta demirin uzaklaştırılması için yeterli olmamıştır.

Düşük Fe_2O_3 ayırım verimlerinin nedenleri başında; hidrolik sürüklenme (drag) kuvvetinin ince taneler üzerinde daha etkili olması gelmektedir (Arol ve Aydoğan, 2004).

Ayrıca manyetik kuvvet şiddetinin 10 μm 'luk demiroksit taneleri gibi ince taneler üzerinde ki etkisinin ciddi biçimde azalması da düşük verim üzerinde etkili olmaktadır (Song vd, 2002). Bu nedenle bazı uygulamalarda, 50.000 Gauss gibi çok yüksek manyetik alan şiddetlerinde çalışılmaktadır (Adler, 1999). Dolayısıyla daha yüksek alan şiddetlerinde daha iyi ayırım değerlerinin elde edilebileceği düşünülebilir.

3.2. Özütleme Deneyleri

Ham cevherler için yapılan özütleme deney

sonuçları Şekil 2'de sunulmuştur. Düşük sıcaklıkta asit derişiminin artırılması Fe_2O_3 ayırımında etkili olmamakta, ancak sıcaklık arttığında yüksek Fe_2O_3 ayırım değerleri elde edilebilmektedir.

Düşük sıcaklık ve derişim değerlerinde $(COOH)_2$ ile nispeten daha iyi sonuçlar alınabilmektedir. Bununla birlikte, Fe_2O_3 çözünmesinde düşük ve yüksek sıcaklık arasındaki fark oranları HCl için daha fazla olduğundan, sıcaklığın HCl için $(COOH)_2$ 'ye göre daha fazla gerekli olduğu görülmektedir.

Numunelerin SiO_2 ve Al_2O_3 içeriklerinin değişimi Çizelge 3'de verilmiştir. Genel olarak düşük sıcaklıkta ciddi bir değişim görülmezken, yüksek sıcaklıkta artan asit derişimi ile birlikte SiO_2 değerleri artmakta, buna mukabil olarak Al_2O_3 değerlerinin azalmaktadır. Bu durum BA numunesi dışındaki numunelerde net olarak görülmekte ve $(COOH)_2$ için daha da belirgin olmaktadır. Kaolen ile yapılan önceki çalışmalarda yüksek asit derişimlerinin Al_2O_3 'ü çözdüğü ve SiO_2 oranlarının arttığı; başka bir deyişle kilin asit içinde çözünmesi olarak açıklanmıştır (Mako vd, 2006; Panda vd, 2010). Sonuç olarak özütleme de halloysit için kaolen ile benzer koşulların geçerli olduğu, optimum derişimlerin üzerinde sıcaklık artışıyla birlikte kil yüzeyinden alüminanın çözüldüğü söylenebilir.

Çizelge 3. Ham cevher özütlemesinde Al_2O_3 ve SiO_2 içeriğinin sıcaklık ve derişimle değişimi

Asit	*M/C°	BG		BA		ÇYS		ÇYK	
		SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
HCl	D / 25	44.50	36.55	52.20	27.30	49.58	26.08	44.02	35.16
	O / 25	43.94	36.54	52.17	27.02	49.19	26.44	45.93	34.74
	Y / 25	43.86	36.58	52.11	27.68	50.38	25.55	44.89	34.28
	D / 80	45.91	37.10	52.78	28.12	53.52	28.14	47.92	33.00
	O / 80	48.08	36.11	53.09	28.45	56.38	27.94	51.39	32.31
	Y / 80	48.63	35.59	53.91	28.22	55.78	27.94	54.86	30.53
$(COOH)_2$	D / 25	44.45	37.08	51.67	27.72	49.21	26.58	44.51	34.73
	O / 25	44.40	37.28	51.41	27.61	49.15	26.25	44.20	34.84
	Y / 25	43.82	36.08	51.26	27.30	46.21	22.85	46.38	32.99
	D / 80	46.52	37.06	53.93	27.49	53.79	27.73	47.36	34.08
	O / 80	50.15	33.82	53.41	28.22	54.84	27.52	51.46	31.83
	Y / 80	55.51	29.22	54.18	27.67	52.81	26.77	52.99	30.24

*M:Molarite, D:Düşük, O:Orta, Y:Yüksek

Şekil 2'de dikkat çeken bir diğer konu demir çözünme verimlerinin ÇYS ve BG numunelerinde %90-100 arasındayken, BA ve ÇYK numunelerinde %80'lerde kalmasıdır. Manyetik ayırmadan geçirilmiş numuneler üzerinde yapılan deneyler, yüksek sıcaklık (80 °C) ve nispeten daha yüksek derişimlerde yapılmasına rağmen Fe_2O_3 'ün çözünmesinde önemli bir değişim olmamıştır (Çizelge 4). Ayrıca, başlıca TiO_2 kaynağı olan anatazın manyetik ayırım veya özütleme ile uzaklaştırılmadığı da anlaşılmıştır.

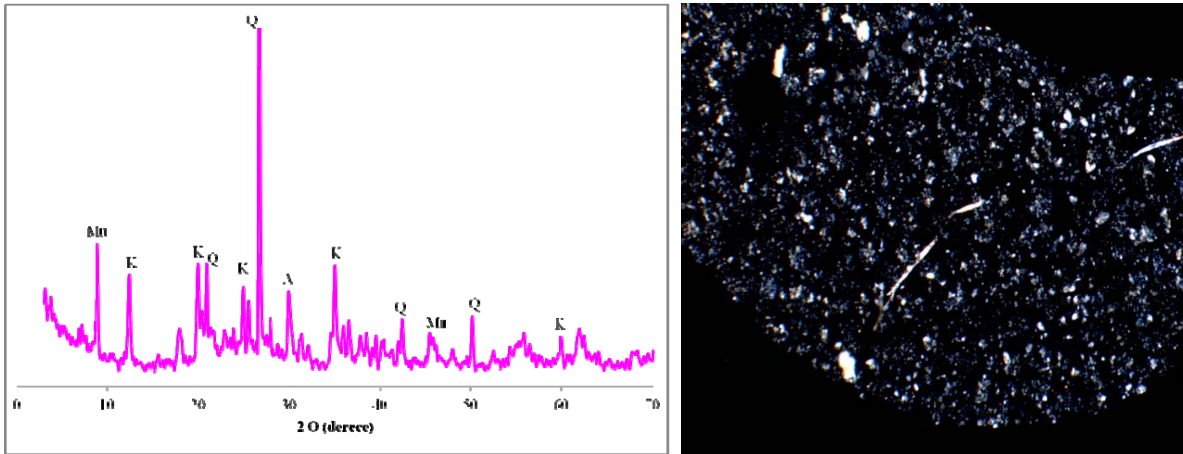
Ayrılamayan demirin kaynağının anlaşılması için yapılan XRD analizinde sadece BA numunesi için sonuç alınabilmiş ve muskovit pikleri görülmüştür (Şekil 3a). Birçok durumda bozunmuş muskovit ve illit piklerinin karışabildiği bilinmekle birlikte (Meunier ve Velde, 2004),

asit ile çözünmeyen demirin varlığı muskovit ihtimalini artırmaktadır. Çünkü muskovitler asit ile muameleye karşı oldukça dirençlidir (Oelkers vd, 2007). Bir diğer problem XRD yönteminin %5'den düşük oranlardaki mineralleri net olarak tespit edemeyebilmesidir (Saka, 1997). Daha kesin sonuç alabilmek için özütleme konsantreleri yoğunluğu 1.54 g/cm^3 olan bir yağ içerisinde dağıtılarak mikroskop altında incelenmiştir (Şekil 3b). Tane boyu probleminde ötürü sadece ÇYK numunesi için sonuç alınabilmiş ve resimdeki çubuğumsu minerallerin muskovit veya amfibol grubundan aktinolit olabileceği anlaşılmıştır. Kristal yapıya giren demir ihtimali düşünülmediği takdirde, özütleme ile ayrılamayan az miktardaki demir için muskovit ihtimali mantıklı bir açıklama olarak görünmektedir.

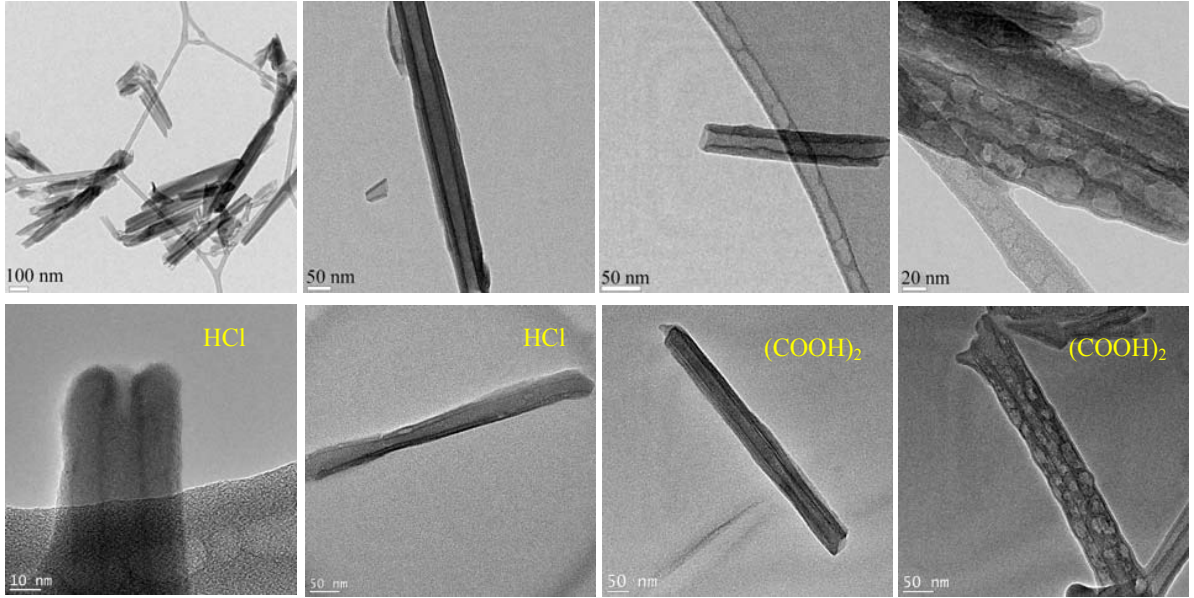
Çizelge 4. Manyetik ayırmadan geçirilmiş numunelerin özütlemesinde % TiO_2 , % Fe_2O_3 değerleri ve % Fe_2O_3 çözünme verimleri

Asit	*Dr	BA			ÇYS			ÇYK		
		TiO_2	Fe_2O_3	Fe_2O_3 Ç.V.	TiO_2	Fe_2O_3	Fe_2O_3 Ç. V.	TiO_2	Fe_2O_3	Fe_2O_3 Ç.V.
HCl	D	0.46	0.85	65.29	2.11	2.87	44.68	0.46	2.67	18.04
	O	0.44	0.64	74.40	2.11	0.89	82.98	0.54	1.55	66.92
	Y	0.47	0.59	77.42	2.34	0.69	87.37	0.56	0.91	73.99
$(COOH)_2$	D	0.47	0.57	77.05	2.38	0.93	82.44	0.52	2.37	26.73
	O	0.45	0.56	77.70	2.28	0.83	84.82	0.52	1.18	63.88
	Y	0.46	0.55	78.73	2.36	0.68	87.42	0.48	0.92	73.42

*Dr:Derişim, D:Düşük, O:Orta, Y:Yüksek Ç.V: Çözünme Verimi



Şekil 3. BA numunesi XRD paterni (sol) ve ÇYK özütleme konsantresi görüntüsü (sağ)



Şekil 4. BG numunesi için ham cevher (üst sıra) ve özütlemeye sonrası elde edilen ürünlerin (alt sıra) TEM görüntüleri

BG numunesine ait ham halloysit ve özütlemeye ile elde edilen halloysit konsantreleri (80 °C, HCl: 1.28 M, (COOH)₂: 0.84 M) nano yapılarıdaki muhtemel bozunmanın anlaşılabilmesi için transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile analiz edilmiştir (Şekil 4). Sonuçlar, bu yapıların herhangi bir şekilde asit ile muameleden etkilenmedikleri gibi, daha net görüntü alınabilecek bir durumda olduklarını göstermiştir. Bazı TEM örneklerde gözenek tipi yapılar bulunmuş, ancak bunlar ham cevherde de tespit edilmiştir. Önceki çalışmalarda bu tür gözenek yapıların halloysitlerin karakteristik bir özelliği olduğu belirtilmektedir (Churchman vd, 1995).

3.2.1. Özütlemeye Kinetiği

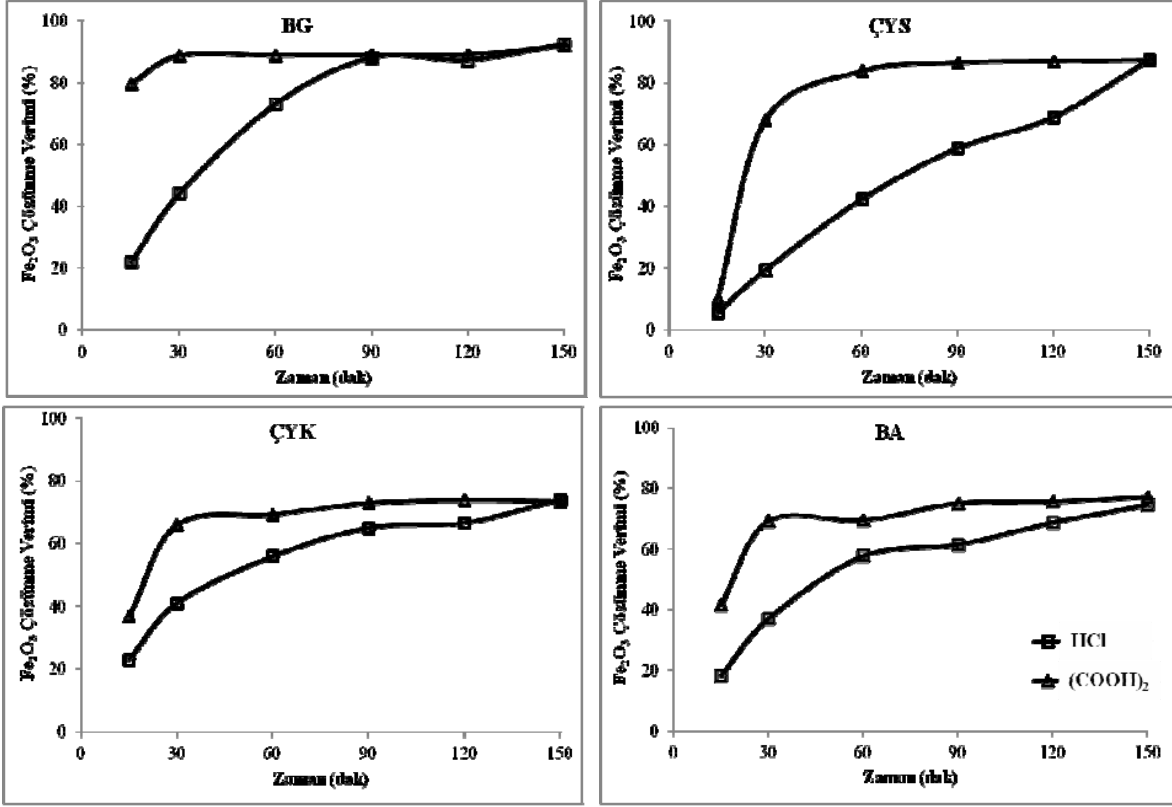
Yüksek sıcaklıkta manyetik ayırmadan geçirilen numuneler üzerinde (COOH)₂ ve HCl ile özütlemeye deneyleri yapılarak kinetik veriler toplanmıştır (Şekil 5). Açık bir şekilde görüldüğü gibi daha düşük derişimlerdeki oksalik asit deneylerinde, hidroklorik aside göre daha hızlı demir çözünmektedir. Oksalik asidin güçlü bir demir çözücü olması ve sıcaklığın özütlemeye gerekli olduğu önceki çalışmalardan da bilinmektedir (Ambikadevi ve Lalithambika, 2000; Luevanos, vd, 2011).

3.3. Optik özellikler

Ham cevherler ve oksalik asit konsantrelerinin 1250 °C pişme düğmeleri üzerinde yapılan renk analizleri Lab sisteminde Çizelge 5'te verilmiştir. L değeri beyazlık/siyahlık; a değeri kırmızılık (+)/yeşillik(-); b değeri sarılık (+)/mavilik (-) ifade etmektedir. Önceki çalışmalarda pişmiş kaolenlerdeki karbon içeriğinin krem, demir oksit/hidroksitlerin pembe, demirli anataz bileşenlerinin sarı-krem renk verdikleri belirtilmiştir (Chandrasekhar ve Ramaswamy, 2007). Beyazlık değerlerinde ciddi artış, kırmızılık ve sarılık değerlerinde genel olarak düşüş olmuştur. Bu durumun Fe₂O₃ ün büyük oranda ortamdaki uzaklaştırılırken, TiO₂ bileşenlerinin kil içinde kalması ile ilgili bir sonuç olduğu sanılmaktadır

4. SONUÇLAR

Kuzeybatı Anadolu'da Çanakkale-Balıkesir Bölgeleri içinde kalan bazı halloysit ve kaolen yataklarının yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırım ve özütlemeye yöntemleri ile zenginleştirmeleri araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:



Şekil 5. Oksalik ve hidroklorik asit için özütleme kinetik eğrileri (80 °C)

Çizelge 5. Özütleme konsantrelerinin optik özellikleri

Numune	Ham cevher			(COOH) ₂ Konsantresi		
	L	a	b	L	a	b
BG	81.64	+3.13	+9.01	93.81	-0.04	+5.26
ÇYS	66.63	+7.87	+27.84	83.74	-0.24	+12.28
ÇYK	84.15	+1.20	+14.92	89.84	-0.12	+11.47
BA	69.63	+0.54	+13.84	82.60	+2.73	+10.67

1) Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırım kil zenginleştirmesinde çok ince taneli demir oksit/hidroksit topakçıklarının uzaklaştırılmasında etkili olmamakla birlikte, düşük oranda da olsa iyileştirme sağlamaktadır. Bu durum bir sonraki zenginleştirme işlemi için avantaj sağlamaktadır.

2) Halloysit/kaolen özütlemesinde sıcaklık kritik bir parametredir. Düşük sıcaklıktaki derişik asit çözeltilerinde yapılan deneylerde Fe₂O₃ ayırımı çok az olmuş, ancak sıcaklık artırıldığında sonuç alınabilmiştir.

3) Kinetik veriler, özütlemeye oksalik asitin hidroklorik aside göre daha hızlı ve daha kolay sonuç verdiğini göstermiştir.

4) Farklı yataklardan alınan numunelerde benzer sonuçlar alınmış, bir miktar demirin yüksek asit derişimlerinde de uzaklaştırılmadığı görülmüştür. Bunun sebebinin kafes yapı içindeki demir, demir kapanımları olan illit, amfibol grubundan aktinolit olabileceği tartışılmış, ancak ince taneli muskovitin en kuvvetli ihtimal olduğu sonucuna varılmıştır.

5) Özütleme deneyleri ile TiO₂ içeriğinin düşürülemediği, bunun ise pişmiş kilin optik özelliklerini etkilediği düşünülmüştür.

6) Halloysit nano yapılarının özütlemeye ile herhangi bir bozunmaya uğramadıkları TEM analizleri ile belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Adler, P.A., 1999; "The Final Frontier-Kaolin Processing Liquidity", *Industrial Minerals*, April, 59-63.

Akçay, A.E., Dönmez, M., Ilgar, A., Duru, M., Pehlivan, Ş., 2008; "1:100.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Bandırma H 19 Paftası", No 103, MTA.

Akçıl, A., Tuncuk, A., Deveci, H., 2007; "Kuvarsin Saflaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi", *Madencilik*, **46 (4)**, 3-10.

Ambikadevi, V.R. ve Lalithambika, M., 2000; "Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-Stained Kaolinite", *Applied Clay Science*, **16**, 133-14.

Arol, A.İ. ve Aydoğan, A., 2004; "Recovery Enhancement of Magnetite Fines in Magnetic Separation", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **232**, 151-154.

Arslan, V. ve Bayat, O., 2009; Removal of Fe from Kaolin by Chemical Leaching and Bioleaching, *Clays and Clay Minerals*, **57(6)**, 787-794.

Chandrasekhar, S. ve Ramaswamy, S., 2007; "Investigation on a Gray Kaolin from South East India, *Applied Clay Science*, **37**, 32-46.

Churchman, G. J., Davy, T. J., Aylmore, L. A. G., Gilkes, R. J., Self, P. G., 1995; "Characteristics of Fine Pores in Some Halloysites", *Clay Minerals*, **30**, 89-98.

Dönmez, M., Akçay, A.E., Duru, M., Ilgar, A., Pehlivan, Ş., 2008; "1:100.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Çanakkale H 17 Paftası", No 101, MTA.

Duru, M., Pehlivan, S., Donmez, M., Ilgar, A., Akçay, A., 2007; "1:100.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları Bandırma H 18 Paftası", No 12, MTA.

Ece, Ö. İ. ve Schroeder, P.A., 2007; "Clay Mineralogy and Chemistry of Halloysite and Alunite Deposits in the Turplu Area, Balıkesir, Turkey", *Clays and Clay Minerals*, **55 (1)**, 18-35.

Joussein, E., Petit, S., Delvaux, B. 2007. Behavior of halloysite clay under formamide treatment. *Applied Clay Science*, 35, 17-24.

Khalek-Abdal, N.A., Arafa, M.A. ve Hassan, F., 1996; "Froth Flotation of Ultrafine Egyptian Kaolin Ore", *Proc. of the 6th Int. Symposium: Changing Scopes in Mineral Processing*, Kuşadası, 395-400.

Laçın, D. ve Yenişol, M., 2006; "An Example to the Halloysite Deposits Formed Associated with the Andesitic Pyroclastics: Sogucak Halloysite Deposit (Yenice-Çanakkale)", *Istanbul Üniv. Yerbilimleri Journal*, **19 (1)**, 27-41.

Lee, S., Tran, T., Park, Y., Kim, S., Kim, M., 2006; "Study on the Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic Acid", *Int. J. Miner. Process.*, **80**, 144-152.

Luevanos, A.M., Delgado, M.G.R., Salas, A.U., Pedroza F.R.C., Alarcon, J.G.O., 2011; "Leaching Kinetics of Iron from Low Grade Kaolin by Oxalic Acid Solutions", *Applied Clay Science*, **51**, 473-477.

Mako, E., Senkar, Z., Kristof, J., Vagvölgyi, V., 2006; Surface Modification of Mechanochemically Activated Kaolinites by Selective Leaching", *Journal of Colloid and Interface Science*, **294**, 362-370.

Mandal, S.K. ve Banerjee, P.C., 2004; "Iron Leaching from China Clay with Oxalic Acid: Effect of Different Physico-Chemical Parameters", *Int. J. Miner. Process*, **74**, 263-270.

Meunier, A. ve Velde, B., 2004; "Illite", Springer, 286 s., Berlin.

Murray, H.H., 2007; "Applied Clay Mineralogy: Developments in Clay Science 2", Elsevier, 180 s., Amsterdam.

Oelkers, E. H., Schott, J., Gauthier, J. M. ve Herrero-Roncal, T., 2008; "An Experimental Study of the Dissolution Mechanism and Rates of Muscovite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 4948–4961.

Panda, A.K., Mishra, B.G., Mishra, D.K., Singha, R.K., 2010; "Effect of Sulphuric Acid Treatment on the Physico-Chemical Characteristics of Kaolin Clay", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **363**, 98-104.

Pruett, R.J. ve Pickering, S.M., 2006; "Kaolin", *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets and Uses*, Eds: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T., SME press, 383-399.

Ravishankar, S.A., Mathur, S., Gorke, A., 2006; "Advantages of Chelating Surfactants in Kaolin Processing", XXIII Int.Min.Proc.Congress, İstanbul, 874-878.

Saka, A.H., 1997; "Mineralojik Analizlerde X-Işını Toz Kırınım Yönteminin Temel Prensipleri ve Laboratuvar Şartlarının Standardizasyonu", 104418, MTA, Ankara.

Saklar, S., 2011; Türkiye Halloysit Kaynaklarının Değerlendirme Olanaklarının Araştırılması, Derleme Rapor No: 11467, MTA.

Saklar, S., Agrılı, H., Kose, A., Zimitoglu, O., Aygün, A., 2010; "Beneficiation of Pyritic Halloysite from Northwestern Turkey", XIIth International Mineral Processing Symposium, Kapadokya, 783-792.

Song, S., Lu, S. ve Lopez-Valdivieso, A., 2002; "Magnetic Separation of Hematite and Limonite Fines as Hydrophobic Floccs from Iron Ores", *Minerals Engineering*, **15**, 415–422.

Svoboda, J., 2004; "Magnetic Techniques for the Treatment of Materials", Kluwer Academic Publishers-Springer, 642 s., Dordrecht.

Uygun, A., 1999; "KB – Anadolu da Karbonat Kayaları İçine Yerleşmiş Bazı Halloysit Yataklarının Jeolojisi ve Oluşumu", *MTA Dergisi*, **121**, 141-151.

Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia

P, Marabini A.M., 1998; "Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric Acids", *Int. J. Miner. Process.*, **54**, 183–200.

Weiss, N., 1985; *SME Mineral Processing Handbook*, Ed: Weiss, Norman, Cilt 2, SME, Bölüm 29.

Willis, R.H., Mathur, S. ve Young, R., 1999; "Kaolin Flotation: Beyond the Classical", *Advances in Flotation Technology*, Eds: Parekh, B.K. ve Miller, J.D., SME, 219-229.