



## BALIKESİR BÖLGESİ ALUNİTLİ KAOLİNİNİN KALSİNASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE PUZOLANİK MALZEME OLARAK KULLANIMI

İlknur TATAR<sup>1</sup>, Nezahat EDİZ<sup>2\*</sup>, Ahmet AYDIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ETGB Osmangazi Tekno-park, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye. [ilknurgulserver@gmail.com](mailto:ilknurgulserver@gmail.com)

<sup>2</sup> Dumlupınar Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya, Türkiye. [nezahat.ediz@dpu.edu.tr](mailto:nezahat.ediz@dpu.edu.tr)

<sup>3</sup> Dumlupınar Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya, Türkiye. [ahmet.aydin@dpu.edu.tr](mailto:ahmet.aydin@dpu.edu.tr)

Geliş Tarihi: 21.04.2016

Kabul Tarihi: 20.07.2016

### ÖZ

Bu araştırmada Balıkesir yöresi alunitli kaolininin bünyesindeki kükürtün, kalsinasyon işlemleri ile uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Deneylede, ham (K) ve zenginleştirilmiş (E ve C) olmak üzere üç farklı kaolin kullanılmıştır. K, (-38 µm) boyutundaki ham kaolindir. E, ham kaolinin suda bekletme ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak 38 µm'lik elekten elenmesi sonucu elde edilen elek altı kısım, C ise elek üstü kısımdır. Kalsinasyon işlemleri 500°C ile 1000°C arasında gerçekleştirilmiştir. Kalsine edilen kaolinlerin SO<sub>3</sub> içerikleri azaltılırken, aynı zamanda metakaolin üretilebilirliği ve bunun puzolanik özelliği de araştırılmıştır. Kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri incelenerek, metakaolin üretimi için en uygun kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Deneylede sonucunda E kaolininin 800°C'de kalsinasyonu ile elde edilen metakaolin oluşumunun C ve K kaolinlerine göre daha fazla olduğu, yani bu kaolinle (E) metakaolin üretiminin mümkün olabileceği saptanmıştır. Ayrıca üretilen bu metakaolinin (MKE-800), puzolanik malzeme olarak da kullanılabilceği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Alunitli Kaolin, Metakaolin, Kalsinasyon, Puzolanik Malzeme

## BENEFICIATION OF ALUNITIC KAOLINS IN BALIKESIR REGION BY CALCINATION AND ITS USE AS POZZOLANIC MATERIAL

### ABSTRACT

In this research, the sulphur within the composition of alunitic kaolin of Balıkesir region was removed by calcination processes. During the experiments, three different kaolin samples were used, namely raw kaolin (K) and two types of concentrated kaolins (E and C). While K represents the raw kaolin with a particle size of -38 µm, E represents the under-sieve part which was obtained by screening through a -38 µm sieve after wetting and scrubbing operations. C is the over-sieve part of the operation. The calcination processes were carried out at a temperature range of 500°C and 1000°C. While SO<sub>3</sub> content of calcined kaolins was reduced, the production of metakaolin and its pozzolanic properties were also investigated. The most suitable calcination temperature for metakaolin production was determined by investigating the physical, chemical and mineralogical properties of the products obtained by calcination. After the tests, the production of metakaolin by the calcination of E kaolin at 800°C was found to be higher than that of C and K kaolins. In other word, the production of metakaolin from this kaolin (E) was proven to be possible. Moreover, it was determined that the metakaolin produced (MKE-800) could be used as a pozzolanic material.

**Keywords:** Alunitic Kaolin, Metakaolin, Calcination, Pozzolanik Material

## 1. GİRİŞ

Kaolinin özellikleri kalsinasyon işlemine bağlı olarak olumlu yönde değişir. Kaolin 600°C'den 1100°C'ye kadar kalsine edildiğinde kâğıt, PVC, sızdırmazlık elemanları, yapıştırıcılar gibi çeşitli endüstrilerde kullanılabilir hale gelir. Örneğin kalsine kaolin hidrofobik özellik kazanır ve bu sayede organiklerle daha iyi uyum sağlar. Bu özelliği ile kauçuk, plastik gibi uygulamalarda kullanılır. Kalsinasyon ile kaolinin sertliği artar, böylece diş macunu, otomobil ve yumuşak metallerde parlatici olarak kullanılabilir. Kaolinin kablo endüstrisinde kullanımında istenen dielektrik özelliği gelişir. Kalsine kaolinin opasitesi; erimiş agregaların daha çok boşluk içermesi, düzensiz tane şeklinden kaynaklanan açık paket yapısı ve aynı zamanda düşük katı içeriği nedeniyle fazladır. Seramik endüstrisinde de kaolinin kalsinasyon davranışı sert ve yumuşak porselen ile kemik porseleninde çok önemlidir [1, 2, 3].

Puzolanlar; silisli ya da silisli ve alüminli malzemeler olup çok az ya da hiç bağlayıcı değeri olmayan fakat ince öğütüldüğünde ve nemli ortamda kalsiyum hidroksitle normal sıcaklıkta kimyasal olarak reaksiyona girerek bağlayıcı özelliğe sahip bileşen oluşturan bir malzemedir [4, 5]. Puzolan malzemelerin kimyasal yapısında esas oksitleri olan silis ve alümina dışında demir oksit, kalsiyum oksit, alkali ve karbon bulunur. Puzolan malzemelerin katkısı kireç harcının mekanik özelliklerini geliştirmekte ve yapıların dayanıklılıklarını artırmaktadır [6]. Puzolan katkılı betonlarda daha az miktarda portland çimentosu kullanıldığı için, betonda yer alan trikalsiyum alüminat ana bileşeni ve alkaliler de daha az olmaktadır. Bu durum betonun sülfat dayanıklılığının artmasına ve betondaki alkali-agrega reaksiyonunun yaratacağı genleşme olasılığının azalmasına neden olmaktadır. Puzolan katkılı betonun ilk zamanlardaki dayanımı, katkısız betonunkine kıyasla genellikle daha düşüktür. Ancak puzolanik reaksiyonların gelişmesiyle nihai beton dayanımı oldukça yüksek olabilmektedir. Ayrıca puzolanik malzemelerin maliyeti portland çimentosuna göre daha az olduğu için, puzolanik katkı kullanılan beton maliyetleri de daha düşük olmaktadır [7].

Metakaolin, kaolinitik killerin belirli sıcaklık aralığında kalsine edilmesiyle oluşan yapay bir puzolandır. Metakaolinin betonda kullanımı 1990'larda yaygınlaşmıştır [6, 8, 9]. Betonda metakaolin kullanımı ile betonun eğilme ve basınç dayanımları artar, geçirgenliği azalır, kimyasal etkilere karşı direnci artar, renk ve görünüş gibi betonun bitmiş özelliklerini geliştirir [10].

Metakaolinlerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar genel olarak iki grupta toplanabilir. Birinci grup çalışmalarda metakaolin üretiminde kullanılan kaolinin kalsinasyon şartlarının, metakaolinin puzolanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalardan farklı kimyasal bileşimlere sahip kaolinlerden metakaolin üretiminin mümkün olduğu ve beton özelliklerini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir [6, 9]. İkinci grup çalışmalarda ise metakaolin kullanım miktarının beton özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla portland çimentosu yerine farklı miktarlarda metakaolin kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan optimum yer değiştirme miktarının genellikle %20 civarında olduğu ortaya çıkmıştır [11].

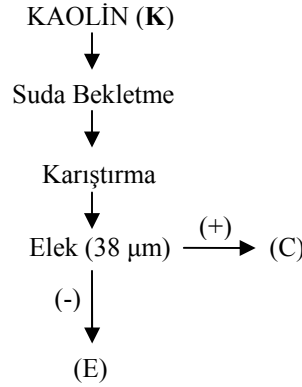
Bu çalışmada Balıkesir-Sındırgı bölgesinden temin edilen alunitli kaoline bir ön zenginleştirme uygulanmış ve elde edilen ürünler farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek kükürtün uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Ayrıca kalsine edilen kaolinlerden metakaolin üretilebilirliği ve bu malzemelerin puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### Malzeme

Bu çalışmada ham kaolin (K), zenginleştirilmiş kaolinler (E ve C) olmak üzere üç farklı kompozisyonda kaolin kullanılmıştır. Ham kaolin Balıkesir bölgesinden temin edilen alunitli kaolindir. Deneylerde bu

kaolin boyut küçültme işlemlerinden geçirilerek 38 µm'luk elekten yaş olarak elendikten sonra kullanılmıştır. E ve C kaolinleri ise 2 mm altına ufalanan ham kaolinin bir saat suda bekletilmesi, 30 dakika mekanik karıştırıcı ile karıştırılması ve 38 µm açıklıklı elekten elenmesi sonucu elde edilmişlerdir. Bu zenginleştirme işlemi Şekil 1'de gösterilmiştir. K, E ve C kaolinlerinin karakterizasyonu amacıyla; kimyasal, mineralojik, ısıl ve mikroyapı analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler Rigaku marka ZSX Primus II model XRF cihazı kullanılarak yapılmış, mineralojik analizler ise Rigaku marka Miniflex ZD13113 model XRD cihazı ile Cu K $\alpha$ ( $\lambda=1.54\text{Å}$ ) ışınması kullanılarak  $2\theta=5-70^\circ$  aralığında  $2^\circ/\text{dk}$  çekim hızında gerçekleştirilmiştir. Isıl özellikler SII-Exstar 6300 marka TG/DTA cihazında kuru havada  $35^\circ\text{C}$   $1300^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Mikroyapılar ise ZEISS marka SUPRA 50 V model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.



Şekil 1. E ve C kaolinlerinin üretim işlemleri.

## Yöntem

K, E ve C kaolinlerindeki kükürt içeriklerinin azaltılması ve aynı zamanda metakaolin üretimi için bu malzemeler  $500^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemleri, Protherm marka laboratuvar fırınında dakikada  $2.5^\circ\text{C}$  artacak şekilde 1 saat süreyle yapılmıştır. Daha sonra bu kaolinlerin sıcaklığa bağlı olarak kimyasal, mineralojik ve renk özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Renk analizlerinde Minolta marka (Monocolor CR100) renk ölçüm cihazı kullanılmıştır.

## 3. DENEYSEL SONUÇLAR

### Malzeme Karakterizasyonu

#### Kimyasal analiz

Kaolinlerin kimyasal bileşimleri ve yarı kantitatif olarak hesaplanmış kaolinit, kuvars ve alunit içerikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

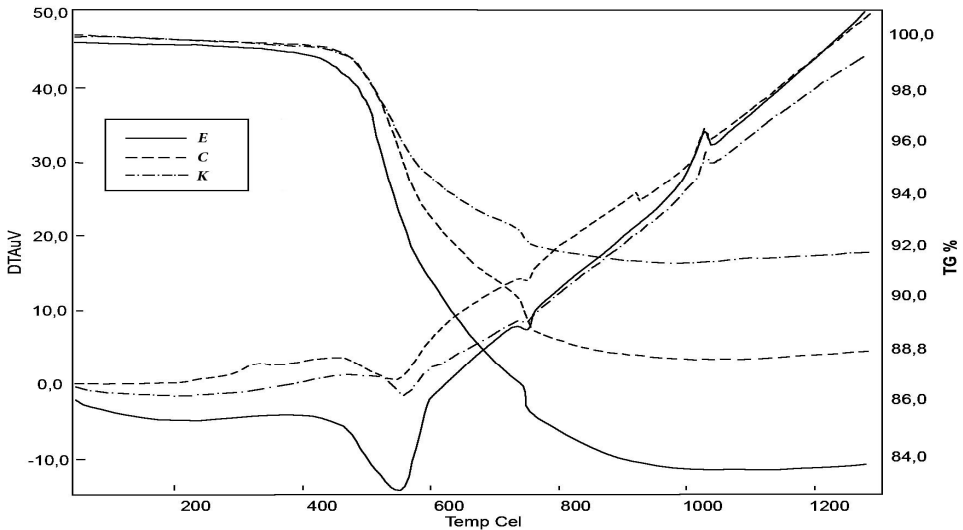
**Çizelge 1.** Kaolinlerin kimyasal ve mineralojik bileşimi.

Bileşim (%)	K	E	C
SiO <sub>2</sub>	55.24	40.49	58.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.58	33.89	25.06
TiO <sub>2</sub>	0.38	0.55	0.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08	2.72	0.67
CaO	0.22	0.23	0.19
MgO	0.14	0.14	0.14
K <sub>2</sub> O	1.08	1.14	0.97
Na <sub>2</sub> O	0.35	0.12	0.16
SO <sub>3</sub>	4.05	6.20	3.44
Ateş Zayıyatı (A.Z.)	11.88	14.52	10.54
Kaolinit	54.93	70.75	54.43
Kuvars	29.70	7.59	33.18
Alunit	10.49	16.06	9.63

Çizelge 1 incelendiğinde K, E ve C kaolinlerindeki kükürtün alunitten kaynaklandığı söylenebilir (alunitin kimyasal formülü:  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  [12]). E kaolininde kaolinit ve alunit içeriğinin K'ya göre arttığı, kuvars içeriğinin ise azaldığı görülmektedir. Bu sonuçtan ince tane boyutuna sahip kaolinitin büyük bir kısmının elek altına geçtiği, kuvarsin büyük bir kısmının ise elek üzerinde kaldığı yani C'ye gittiği anlaşılmaktadır (Şekil 1). E'de alunit içeriğinin artması ise alunitin bir kısmının kaolinitle birlikte elek altına geçtiğini göstermektedir. Bunun nedeni olarak alunitin kaolin içinde ince tane boyutunda dissemine olarak dağılmış olması ve yeterli serbestleşmenin olmaması gösterilebilir.

### Isıl özellikler

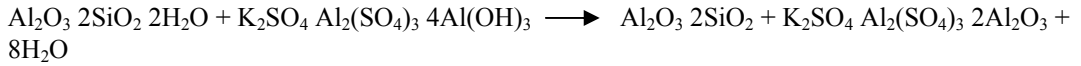
K, E ve C kaolinlerinin TG-DTA eğrileri Şekil 2'de verilmiştir.



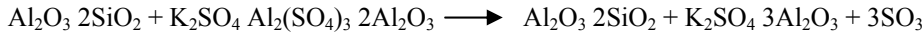
**Şekil 2.** K, E ve C kaolinlerinin TG-DTA eğrileri.

Kaolin 100-150°C arasında ilk endotermik pikini verir. Fakat bu pik fazla belirgin değildir. İkinci endotermik pik ise kristal suyun verilmesi ile bozulan kristal yapı nedeniyle kuvvetli bir şekilde olur ve 550-700 °C arasında gerçekleşir. Burada oluşan yeni yapıya metakaolin adı verilir [13, 14, 15]. Şekil 2'den tüm kaolinlerde 530-600°C arasında bünyeden uzaklaşan kristal suyu nedeniyle endotermik reaksiyonların olduğu görülmektedir. Kaolinit içeriği en fazla olan E'de bu pik doğal olarak en fazladır. 730-800°C arasında ise alunit bünyesinde bulunan kükürdün uzaklaşmasından kaynaklanan ikinci bir endotermik pikin olduğu görülmektedir. Bu pik alunit içeriği en yüksek olan E'de belirgin olarak, K ve C'de ise belli belirsiz olarak gözlenmektedir. 1000-1150°C arasında ise ekzotermik pikler oluşmaktadır. Bu sonuçlar alunitli kaolinlerin ısıl davranışlarının incelendiği çalışmalarla paralellik göstermektedir [16, 17]. Bu çalışmalarda, alunit ve kaolinin ayrı ayrı ısıl davranışına paralel olarak iki aşamada bozunmaya uğradığı belirlenmiştir:

- 1- 530-600°C arasında cevher yapısındaki alunitin bünyesindeki alüminyum hidroksit dehidratasyona uğrarken kaolindeki 2 mol H<sub>2</sub>O da uzaklaşır.



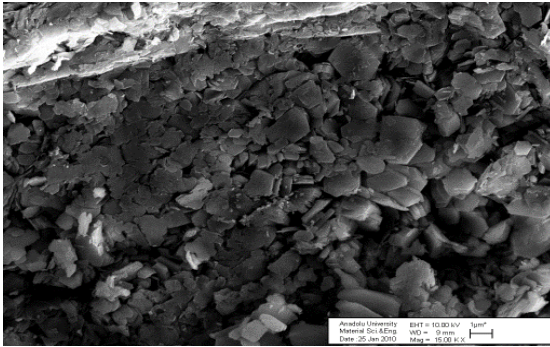
- 2- 730-800°C arasında alunit bünyesindeki Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bozunmaya uğrar.



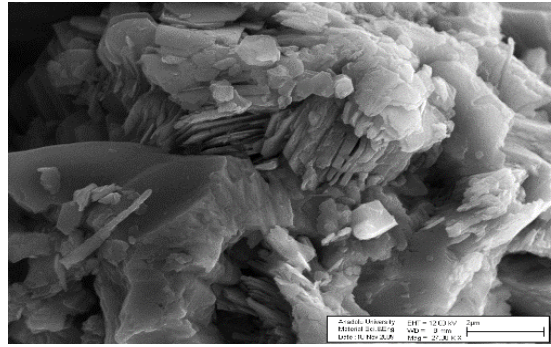
1000°C'nin üzerinde ise mullit oluşumundan kaynaklanan bir ekzotermik pik görülür [16].

### Mikroyapı

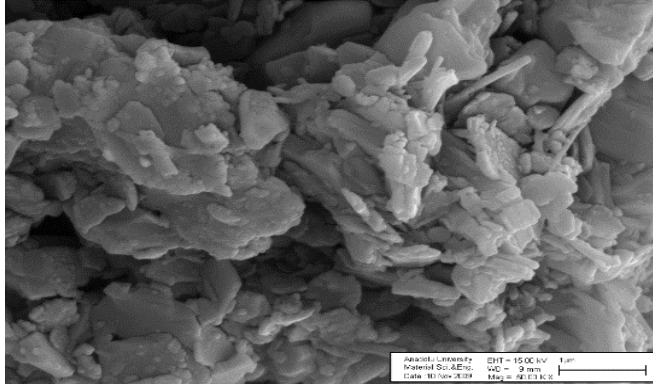
Kaolinlerin SEM görüntüleri Şekil 3, 4 ve 5'de verilmiştir. Şekil 3'deki K kaolininin SEM görüntüsü incelendiğinde, kaolinit kristallerinin gelişigüzel dağılmış halde ve genelde 2 µm'den küçük olduğu görülmektedir. Şekil 4'de ise, E kaolinitinde gelişigüzel dağılmış kaolinit mineralleri arasında romboedral yapıda alunit minerali görülmektedir. Şekil 5'de ise, C kaolinitinde kaolinit mineralleri arasında tipik hegzagonal kuvars minerali görülmektedir.



Şekil 3. K kaolininin SEM görüntüsü.



Şekil 4. E kaolininin SEM görüntüsü.



Şekil 5. C kaolininin SEM görüntüsü.

### Kalsine Kaolinlerin Kimyasal Analiz Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kaolinlerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2, 3 ve 4’de verilmiştir. Çizelge 2, 3 ve 4 incelendiğinde, K, E ve C kaolinlerinde kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kükürt miktarının azaldığı görülmektedir. Ancak en düşük kükürt içeriğine sahip olan C kaolininde, daha düşük sıcaklıktan itibaren kükürtün uzaklaştığı görülmektedir. Örneğin E kaolininde %6.20 olan  $SO_3$  içeriği  $1000^{\circ}C$ ’de kalsinasyon sonucunda %0.31’e düşürülürken, C kaolininde %3.44 olan  $SO_3$  içeriği  $900^{\circ}C$ ’de kalsinasyon sonucunda %0.31’e düşürülmüştür. Alunitin bozunma sıcaklığının  $730-800^{\circ}C$  arasında olduğu gözönüne alındığında, bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu ortaya çıkmaktadır [16].

Çizelge 2. K kaolininin (tüvenan) kalsinasyon sıcaklığına göre kimyasal bileşimi.

$^{\circ}C$	% $SiO_2$	% $Al_2O_3$	% $Fe_2O_3$	% $TiO_2$	% $SO_3$	% $K_2O$	%Diğer	%A.Z.
<b>Kaolin K</b>	55.24	25.58	1.08	0.38	4.05	1.08	0.71	11.88
500	61.96	25.65	1.11	0.38	3.02	1.10	0.27	6.51
600	64.72	25.83	1.12	0.38	2.44	1.12	0.89	3.50
700	65.66	25.96	1.11	0.35	2.95	1.12	0.69	2.16
800	66.51	26.54	1.19	0.38	1.65	1.23	0.53	1.97
900	67.86	27.19	1.22	0.44	0.44	1.24	0.61	1.00
1000	68.40	27.41	1.21	0.45	0.27	1.32	0.58	0.36

Çizelge 3. E kaolininin (elek altı) kalsinasyon sıcaklığına göre kimyasal bileşimi.

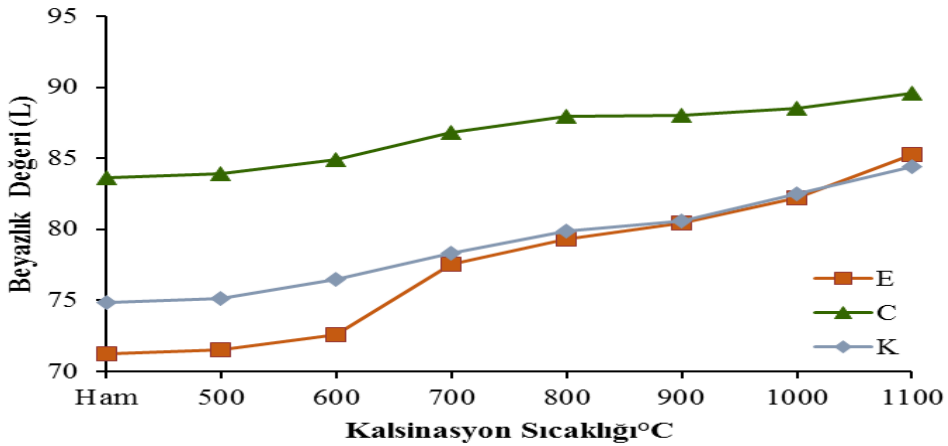
$^{\circ}C$	% $SiO_2$	% $Al_2O_3$	% $Fe_2O_3$	% $TiO_2$	% $SO_3$	% $K_2O$	%Diğer	%A.Z.
<b>Kaolin E</b>	40.49	33.89	2.72	0.55	6.20	1.14	0.49	14.52
500	47.85	34.12	1.62	0.46	5.25	1.52	0.30	8.88
600	52.00	34.65	1.60	0.44	4.55	1.63	0.81	4.32
700	53.78	34.79	1.59	0.46	4.30	1.66	0.28	3.14
800	56.26	35.55	1.54	0.44	1.92	2.04	0.10	2.15
900	56.55	37.31	1.59	0.47	0.59	2.11	0.11	1.27
1000	56.86	37.66	1.56	0.44	0.31	2.22	0.51	0.44

**Çizelge 4.** C kaolininin (elek üstü) kalsinasyon sıcaklığına göre kimyasal bileşimi.

°C	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%SO <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O	%Diğer	%A.Z.
<b>Kaolin C</b>	58.49	25.06	0.67	0.34	3.44	0.97	0.49	10.54
500	67.81	21.65	0.45	0.36	2.74	1.10	0.20	5.69
600	68.96	22.83	0.48	0.37	2.66	1.12	0.36	3.22
700	69.76	23.04	0.52	0.35	2.55	1.10	0.73	1.95
800	70.35	23.43	0.81	0.42	1.76	1.21	0.82	1.20
900	71.29	24.97	0.37	0.43	0.31	1.22	0.49	0.92
1000	71.75	25.14	0.32	0.36	0.26	1.17	0.66	0.34

### Kalsine Kaolinlerin Renk Analiz Sonuçları

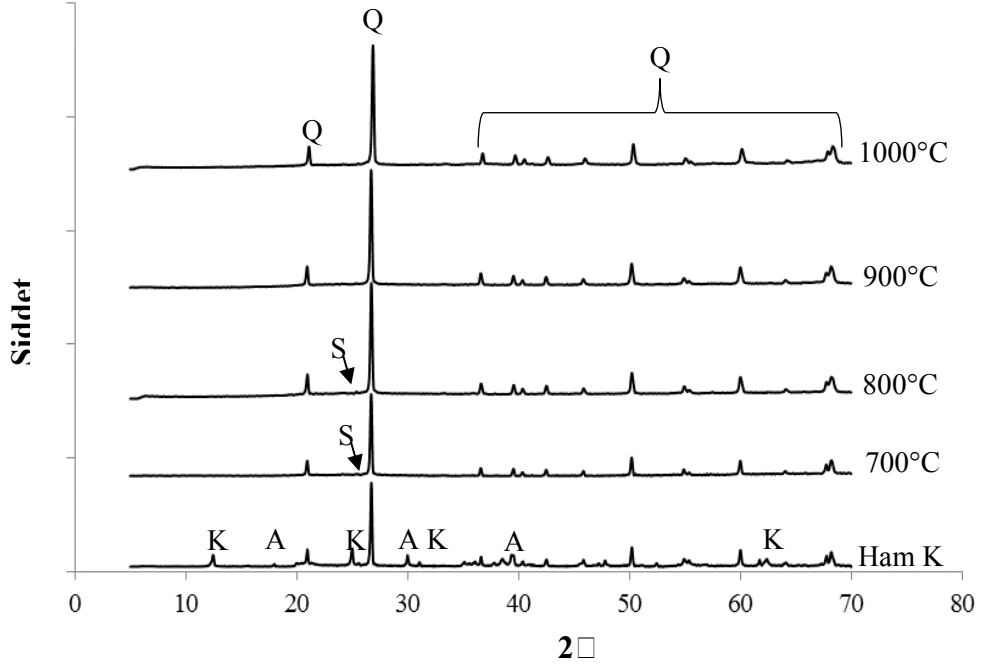
K, E ve C kaolinlerinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak ölçülen beyazlık değerleri Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda C kaolinine ait beyazlık değerinin en yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç, bu kaolinde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> gibi renk veren oksitlerin miktarının en az olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü demir ve titan gibi metal oksit içeriğinin artması, beyazlık değerinin azalmasına neden olmaktadır [2].



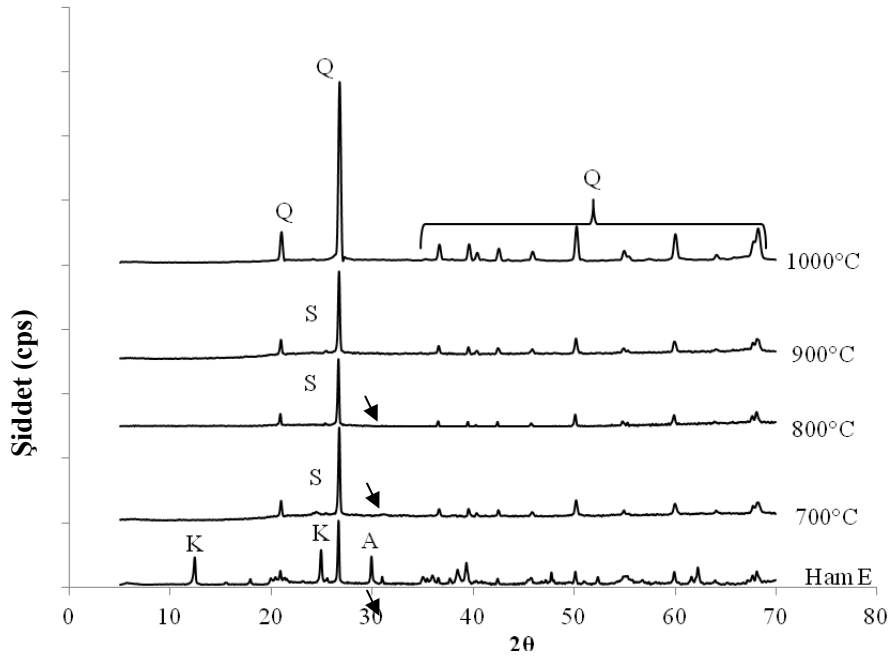
**Şekil 6.** Kaolinlerin beyazlık değerleri (L).

### Kalsine Kaolinlerin Mineralojik Analiz Sonuçları ve Metakaolin Üretimi

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen K, E ve C kaolinlerinin XRD paternleri sırasıyla Şekil 7, 8 ve 9'da verilmiştir. XRD paternlerinde kalsinasyon sıcaklığının 700-1000°C arasında incelenmesinin nedeni, metakaolin fazının bu sıcaklık aralığında oluşmasıdır.

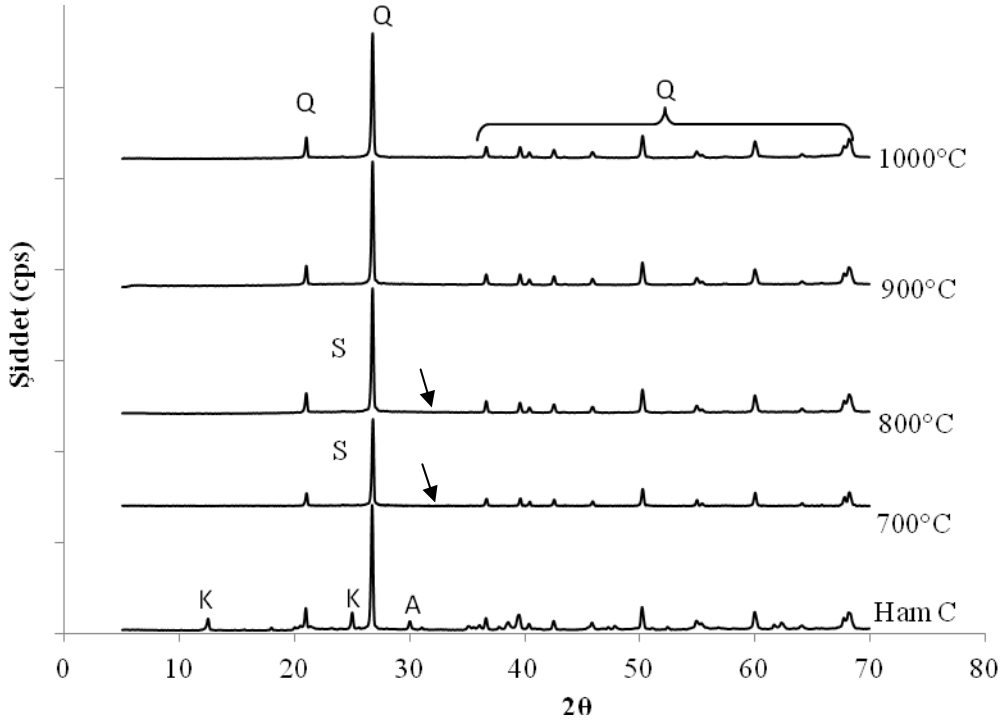


Şekil 7. Ham ve kalsine K kaolinlerinin XRD paternleri (K: kaolinit, A: alunit, Q: kuvars, S:  $KAl(SO_4)_2$ ).



Şekil 8. Ham ve kalsine E kaolinlerinin XRD paternleri (K: kaolinit, A: alunit, Q: kuvars, S:  $KAl(SO_4)_2$ ).





**Şekil 9.** Ham ve kalsine C kaolinlerinin XRD paternleri (K: kaolinit, A: alunite, Q: kuvars, S:  $KAl(SO_4)_2$ ).

Şekil 7, 8 ve 9 incelendiğinde, K, E ve C kaolinlerinin 700°C'de kalsine edilmesi sonucunda kaolinitin tamamen dehidrasyona uğradığı ve bu nedenle kaolinit pikinin oluşmadığı görülmektedir. Alunitin ise bu sıcaklıkta potasyum alüminyum sülfat ( $KAl(SO_4)_2$ ) şeklinde bozduğu çok küçük bir pikle görülmektedir (S olarak kodlu). K ve C kaolinlerinde potasyum alüminyum sülfat varlığı, 800°C'de devam ederken 900°C'den itibaren görülmemektedir. E kaolininde ise potasyum alüminyum sülfat varlığı, (alunit pik şiddetinin diğer kaolinlere göre daha yüksek olmasından da anlaşılacağı gibi) 900°C'de de görülmeye devam etmektedir.

Yine Şekil 7, 8 ve 9'dan, 700-900°C sıcaklık aralığında 17° ve 27°ler arasındaki  $2\theta$  değerinde karakteristik olarak gözlenmesi beklenen ve metakaolin oluşumunu gösteren amorf yapı [18] her üç kaolinde de yer almaktadır. Ancak E kaolininde bu yapının K ve C'ye göre daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu söylenebilir. Çünkü kaolin 550°C'den 950°C'ye kadar ısıtıldığında metakaolin oluşur ve bu faz 980°C'de amorf metakaolinden mullite dönüşür [19, 20]. Ayrıca E kaolininde 1000°C'de kuvars pik şiddetinde belirgin bir artışın da olduğu gözlenmektedir. Bu durum metakaolinin daha stabil bir yapı olan spinel tip yapıya dönüşmesi sırasında, serbest silika miktarının çok fazla artmasından kaynaklanmaktadır [16].

Şekil 7, 8 ve 9'daki kuvars pikleri incelendiğinde ise bütün kaolinler için bu pikin tüm sıcaklıklarda etkin olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar da Kakali ve arkadaşlarının [16] alunitli kaolin kalsinasyonunu içeren çalışmalarında elde ettikleri sonuçlarla örtüşmektedir. Sonuç olarak;

- XRD paterninde (Şekil 7, 8, 9), 17° ve 27°ler arasındaki amorf yapı daha fazla olduğundan,

- termal analizde (Şekil 2), 530-600°C arasında kaolinit içeriğinin en fazla olması ve en büyük endotermik pike sahip olması nedeniyle kristal bozunma sonucu metakaolin oluşumunun daha fazla olacağı düşünüldüğünden

E kaolinitinde metakaolin oluşumunun C ve K'ya göre daha fazla olduğu, yani E kaolinitinin kalsinasyonu ile metakaolin üretiminin mümkün olabileceği anlaşılmaktadır. Bu kaolinitten metakaolin üretimi için kalsinasyon sıcaklığı olarak ise 700°C ve 800°C'nin uygun olduğu söylenebilir.

#### Üretilen Metakaolinlerin Puzolanik Malzeme Olarak Değerlendirilmesi

E kaolinitinin 700°C ve 800°C'de kalsinasyonu ile elde edilen metakaolinlerin puzolan özelliklerinin olup olmadığı, ASTM C-618 [5] ve TS-25 [21] standartlarındaki kriterlere göre incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5'de verilmiştir. E kaolinitinin 700°C'de kalsine edilmesinden elde edilen numune MKE-700, 800°C'de kalsine edilmesinden elde edilen numune MKE-800 olarak kodlanmıştır. Ayrıca MKE-700 ve MKE-800'ün "blaine" ve "özümlü ağırlık" değerleri de belirlenmiş ve literatürde yer alan metakaolinlerin bazılarının blaine ve özümlü ağırlık değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 6'da verilmiştir.

**Çizelge 5.** Üretilen metakaolinlerin puzolanik malzeme standartlarıyla karşılaştırılması.

Parametreler	ASTM C-618	TS-25	MKE-700	MKE-800
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	min. %50	min. %70	90.16	93.35
MgO	maks. %5	-	0.02	0.02
Na <sub>2</sub> O	maks. %1.5	-	0.20	0.20
SO <sub>3</sub>	maks. %5	maks. %3	4.30	1.92
Ateş Zayıyatı (A.Z.)	maks. %6	-	3.14	2.15
Reaktif Silis (%)	-	min. %25	34.90	35.10

**Çizelge 6.** Metakaolinlerin blaine ve özümlü ağırlık değerleri.

Metakaolinler	Sıcaklık (°C)	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Özümlü Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )
MKE-700	700	5540	2.54
MKE-800	800	5780	2.55
[11]	800	3700	2.53
[22]	-	8600	2.60
[23]	800	5490	2.52

Çizelge 5 incelendiğinde MKE-700 ve MKE-800'ün ASTM C-618 standardına uygunluk gösterdiği, ancak MKE-700'ün SO<sub>3</sub> miktarının TS-25 standardına göre fazla olduğu görülmektedir. Çizelge 6'da ise literatürde yer alan metakaolin örneklerinin Blaine değerlerinin oldukça farklılık gösterdiği görülmektedir. Hatta metakaolinlerin blaine değerlerinin tane boyutuna da bağlı olarak (3700-26000 cm<sup>2</sup>/g) gibi oldukça geniş bir aralıkta değiştiği yapılan çeşitli çalışmalarda da belirtilmektedir [11, 24].

Sonuç olarak, E kaolininden üretilen metakaolinlerin (MKE-700 ve MKE-800) puzolanik malzeme olarak kullanılabilmesi, özellikle her iki standarttaki kriterlere uygunluk gösteren MKE-800'ün tercih edilebileceği ortaya çıkmaktadır.

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Balıkesir-Sındırgı yöresinden temin edilen alunitli kaolinlerin bünyesindeki kükürt, kalsinasyon işlemleri ile uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca kalsinasyon ile SO<sub>3</sub> içerikleri azaltılan kaolinlerden metakaolin üretilebilirliği ve bunun puzolanik özelliği de araştırılmıştır. Araştırma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Balıkesir bölgesi alunitli kaolini (K) ve bunun ön zenginleştirmesinden elde edilen E ve C kaolinlerinin SO<sub>3</sub> içerikleri, 1000°C'de kalsinasyon sonucunda en düşük seviyeye indirilmiştir. Bu sıcaklıktaki SO<sub>3</sub> içerikleri; K'da %0.27, E'de %0.31 ve C'de %0.26 olarak tespit edilmiştir.
- Kalsinasyon işlemleri sonucunda E kaolininde metakaolin oluşumunun C ve K'ya göre daha fazla olduğu, yani E kaolininin kalsinasyonu ile metakaolin üretiminin mümkün olabileceği saptanmıştır.
- E kaolininin 800°C'de kalsinasyonu ile üretilen metakaolinin (MKE-800), puzolanik malzeme olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.

#### KAYNAKÇA

- [1] Bundy, W.M., "The Diverse Industrial Applications of Kaolin", In: Murray, H.H., Bundy, W.M., Harvey, C.C. (Eds.), Kaolin Genesis and Utilisation, Special Publication of the Clay Mineral Society, Colorado, USA, Vol. 1, 43-73, (1993).
- [2] Chandrasekhar, S. and Ramaswamy, S., "Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products", Applied Clay Science 21, 133-142, (2002).
- [3] Gamiz, E., Melgosa, M., Sanchez-Maranon, M., Martin-Garcia, J.M and Delgado R., "Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins", Applied Clay Science 28, 269-282, (2005).
- [4] ASTM C-125, "Standard Terminology Relating to Concrete Aggregates", Annual Book of ASTM Standards, (1994).
- [5] ASTM C 618, "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete" Annual Book of ASTM Standards, (1994).
- [6] Velosa, A.L., Rocha, F. and Veiga, R., "Influence of chemical and mineralogical composition of metakaolin on mortar characteristics", Acta Geodyn, Geomater., Vol.6. No.1 (153), 121-126, (2009).
- [7] Erdoğan, S.T. ve Erdoğan T.Y., "Puzolanik Mineral Katkılar ve Tarihi Geçmişleri", 2. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu ve Sergisi, 263-329, (2007).
- [8] Pera, J., "Metakaolin and calcined clays", Cement and Concrete Composites, Elsevier Science Ltd. (2001).
- [9] Özer, E., "Niğde Yöresi Fesleğen Yayla Kaolinlerinden Metakaolin Üretilebilirliğinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s, (2009).

- [10] Siddique, R. and Klaus, J., "Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review", *Applied Clay Science* 43, 392-400, (2009).
- [11] Ramezaniapour, A.A. and Jovein H.B., "Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes", *Construction and Building Materials* 30, 470–479, (2012).
- [12] Özdemir, M., and Çetişli, H., "Extraction kinetics of alunite in sulphuric acid and hydrochloric acid", *Hydrometallurgy*, 76, 217-224, (2005).
- [13] Chen, C.Y. and Tuan, W.H., "The processing of kaolin powder compact", *Ceramics International* 27, 795-800, (2001).
- [14] Mohammadi, T. and Pak, A., "Effect of calcination temperature of kaolin as a support for zeolite membranes", *Separation and Purification Technology* 30, 241-249, (2003).
- [15] Ptacek, P., Soukal, F., Opravil, T., Noskova, M., Havlica, J. and Brandstet, J., "The kinetics of Al-Si spinel phase crystallization from calcined kaolin", *Journal of Solid State Chemistry* 183, 2565-2569, (2010).
- [16] Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S. ve Badogiannis, E., "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity", *Applied Clay Science* 20, 73-80, (2001).
- [17] Genç, S., "Alunitli kaolinlerden sülfat giderilmesi ve seramik hammaddesi üretilmesi", Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. (1994).
- [18] Gamiz, E., Melgosa, M., Sanchez-Maranon, M., Martin-Garcia, J.M and Delgado R., "Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins", *Applied Clay Science* 28, 269– 282, (2005).
- [19] Liu, Q., Spears, D.A. and Liu, Q., "MAS NMR study of surface-modified calcined kaolin", *Applied Clay Science* 19, 89–94, (2001).
- [20] Murray, H.H., "Taditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview", *Applied Clay Science* 17, 207-221, (2000).
- [21] TS-25, "Doğal puzolan (tras)-çimento ve betonda kullanılan tarifler, gerekler ve uygunluk kriterleri", Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 14, (2008).
- [22] Güneyisi, E., Gesoğlu, M. ve Mermerdaş, K., "Metakaolin Katkılı Betonların Sülfat Dayanıklılığının İncelenmesi" 7. Beton Kongresi, İnşaat Mühendisleri Odası, 259-270, (2007).
- [23] Yılmaz, B. and Ediz, N., "An Investigation of Kaoline As a Supplementary Cementing Material" 7th Ceramic Congress With International Participation Juried Mixed Ceramic Exhibition, Afyon, (2008).
- [24] Al-Akhras, N.M., "Durability of metakaolin concrete to sulphate attack", *Cement and Concrete Research* 36, 1727–1734, (2006).