

**KAOLENİŇ POLİMER KULLANIM YLA UYGUN
FİZİKSEL ÖZELLİKTE SERAMİK HAMMADDESİ
HALİNE GETİRİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Mustafa Salih EYGI**

Anabilim Dalı : MADEN MÜHENDİSLİĞİ

Program : CEVHER ve KÖMÜR HAZIRLAMA

OCAK 2005

**KAOLENİ Ņ POLİ MER KULLANI M YLA; UYGUN
FİZİKSEL ÖZELLİKTE SERAMİK HAMMADDESİ
HALİNE GETİRİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Mustafa Salih EYĞİ

(505021102)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2004

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ocak 2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. M. Sabri ÇELİK

Prof. Dr. Ercan AÇMA

OCAK 2005

ÖNSÖZ

İ. T. Ü. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher & Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimi mi tanımlama olanağını sağlayan bölüm başkanımız Sayın Güven ÖNAL ve ana bilim dalı başkanımız Sayın Prof. Dr. Neşet ACARKAN başta olmak üzere; bu tez konusunun belirlenmesi aşamasında seramik sektörünü hedef gösterip meslek hayatı na yeni bir yön katarak ufku mu genişleten, her aşamada engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığı m değerli hocam danışmanlığı m yürüten Sayın Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK'a, killer hakkında engin bilgisine her ihtiyaç duyduğumda kapısını aşındırdığı m hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet S. ÇELİK'e, zaman zaman görüşlerinden istifade ettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hayrünnisa DİNÇER'e ve poli mer ki myasının değerli bilim adamı Sayın Prof. Dr. Ahmet AKAR'a, çalışmaları mda emeği geçsin-geçmesin anabilim dalında görevli diğer tüm hocaları m araştırmacı görevlileri, doktora-yüksek lisans yapan kıdemli meslektaşları na teşekkürü bir borç bilirim

Ayrıca bu araştırma süresince ihtiyaç duyulan tüm imkanları eksiksiz sağlayarak, 11 ay boyunca beni ailenin bir ferdiymiş gibi kabul eden, ilk felsefesi "insana saygı" olan, "Endüstriyel hammaddelerin üretimi, tedari ki ve pazarlanmasında güvenilen, aranılan ve lider bir kuruluş" olan Eczacıbaşı Esan Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş.'nin Geliştirme Müdürü Sayın Ali TÜRKİSTANLI'ya, Geliştirme Şefi Sayın A. Adnan ALTAŞ'a, Seramik Uzmanı Sayın Ebru METİNE, Ki mya Laboratuvarı Şefi Sayın Vahit ONAY'a, Teknisyenler Fatih KARDEŞ, Kenan AKBULUT, Hasan GÖRGÜLÜ, Danyal EROL, Tuğba SEVİNÇ ve Berna DUMAN'a ayrı ayrı teşekkürleri mi sunarım

Ve, tüm yaşamı m boyunca, bana verdikleri maddi ve manevi destekten dolayı biricik aileme en içten duyguları mla sonsuz şükranları m sunarım

Ocak 2005

Mustafa Salih EYGI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. KİL MİNERALLERİ VE KAOLEN	3
2.1 KİL ve Kaolenin Tanımı ve Yapısı	3
2.2 KİL ve Kaolenlerin Özellikleri	6
2.3 KİL ve Kaolenlerin Sınıflandırılması	7
2.4 KİL ve Kaolenlerin Kullanım Alanları	10
2.5 KİL ve Kaolenlerin Hazırlanması ve Zenginleştirilmesi	14
3. KİL-SU SİSTEMLERİ	25
3.1 Süspansiyonda Taneciklere Etki Eden Kuvvetler	25
3.2 KİL-Su Sistemleri	29
4. REOLOJİ	34
4.1 Genel Bilgiler	34
4.2 Sıvıların Reolojik Özellikleri	36
4.2.1 Newtoniyen akışkanlar	36
4.2.2 Non-Newtoniyen (Newtoniyen olmayan) akışkanlar	37
4.2.3 Zamanla bağlı akışkanlar	41
4.3 Süspansiyonların Reolojik Özellikleri	43
4.3.1 Süspansiyonların reolojisine etki eden faktörler	45
5. POLİMERLER	47
5.1 Giriş	47
5.1.1 Poli merlerin tanı m	48

	Sayfa No
5. 1. 2 Poli nerlerin sınıflandırılması ve özellikleri	49
6. KAOLENLERİN SANİTER (VİTRİFİYE) TÜRÜ SERAMİKLERİN YAPIMINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİ BELİRLİYEN ÖZELLİKLERİ	68
6.1 Giriş	68
6. 1. 1 Kimyasal özellikler	71
6. 1. 2 Mineralojik özellikler	72
6. 1. 3 Fiziksel özellikler	77
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	87
7.1 Malzeme ve Yöntem	87
7. 1. 1 Malzeme	87
7. 1. 2 Yöntem	94
7.2 Deneysel Parametrelerin İncelenmesi	96
7. 2. 1 Elektrolit türü ve miktarının katı konsantrasyonuna etkisi	96
7. 2. 2 Elektrolit türü ve miktarının KBD'na etkisi	107
7. 2. 3 Döğme döküm özelliklerinin değişimi	118
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	123
8.1 Sonuçlar	123
8.2 Öneriler	132
KAYNAKLAR	133
EKLER	137
ÖZGEÇMİŞ	152

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	Kıl Minerallerinin Kimyasal Bileşimi (Engelhardt'a göre).....	7
Tablo 2.2	Degens'e Göre Kıl Minerallerinin Sınıflandırılması	10
Tablo 5.1	Ana Zinciri Oluşturan Atomların Türüne Göre Polimerler	50
Tablo 5.2	Basamaklı ve Radikalik Katılma Polimerizasyonlarının Tipik Özellikleri.....	57
Tablo 6.1	Akışkanlık Karakteristiklerinin Dökümle ilişkisi.....	83
Tablo 6.2	Kritik Su Oranında Uygun Bir Akışın Sağlanması için Yapılması Gereken İşlemler	82
Tablo 7.1	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Na_2SiO_3 ve Anyonik Polielektrolitlerin Saptanan Özellikleri.....	88
Tablo 7.2	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kaolenler.....	89
Tablo 7.3	ESK-410 Numunesinin Boyut Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanı.....	90
Tablo 7.4	CG-31 Numunesinin Boyut Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanı.....	90
Tablo 7.5	K-2 Numunesinin Boyut Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanı.....	91
Tablo 7.6	Kaolen Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	92
Tablo 7.7	Kaolen Numunelerinin Rasyonel Analiz Sonuçları.....	92
Tablo 7.8	ESK-410, CG-31 ve K-2 Kaolenlerinin Na_2SiO_3 , G-6, SPG-7 ve NaPAA ile Tespit Edilen Döküm Hızları.....	119
Tablo 7.9	ESK-410, CG-31 ve K-2 Kaolenlerinin Na_2SiO_3 , G-6, SPG-7 ve NaPAA ile Kuru ve Pışma Sonucu Oluşan Küçülme Değerleri.....	120
Tablo 7.10	ESK-410, CG-31 ve K-2 Kaolenlerinin Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Na_2SiO_3 , G-6, SPG-7 ve NaPAA ile Tiksotropi ve Yaşlanma Değişimleri.....	121
Tablo 8.1	ESK-410 Kaoleninin Elektrolit Türüne Göre Saptanan Döküm Özelliklerinin Toplu Halde Gösterimi.....	125
Tablo 8.2	CG-31 Kaoleninin Elektrolit Türüne Göre Saptanan Döküm Özelliklerinin Toplu Halde Gösterimi.....	126
Tablo 8.3	K-2 Kaoleninin Elektrolit Türüne Göre Saptanan Döküm Özelliklerinin Toplu Halde Gösterimi.....	127
Tablo 8.4	Kaolenlerin Döküm Özellikleri Üzerinde Optimum Sonuçları Veren Polielektrolitler.....	130

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Kaolen Mineralinin Atom Düzeni ve Tabakalarının Şematik Olarak Gösterimi.....	4
Şekil 2.2	Kaolenin Yıkılarak Zenginleştirilmesine Ait Akım Şeması.....	17
Şekil 3.1	(a) Tanecik-Su Ara Yüzeyinde Varsayılan Tabakalar Modeli, (b) Yüzeyden Uzaklığa Bağlı Olarak Yüzey ve Zeta Potansiyellerin Şematik Gösterimi.....	26
Şekil 3.2	Tanecikler Arasındaki Uzaklığa Bağlı Olarak Etkileşim Enerji Diyagramları.....	27
Şekil 3.3	Tabaka Yapılı Kıl Tanecikleri Arasındaki Muhtemel Düzelişleri.....	30
Şekil 3.4	Farklı Elektrolit Konsantrasyonlarında Kıl Süspansiyonlarının Ph'ya Göre Akma Gerilimi Diyagramı ve Tanecik Etkileşimleri.....	31
Şekil 4.1	Hooke'a Göre Katı Bir Hektaki Deformasyonun Şematik Gösterimi.....	34
Şekil 4.2	Newton'a Göre Viskozite Tanımının Şematik Gösterimi.....	35
Şekil 4.3	Newtoniyen Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.....	37
Şekil 4.4	Psödoplastik Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.....	38
Şekil 4.5	Dilatant Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.....	39
Şekil 4.6	Bingham Plastik ve Herschel-Bulkley Modeline Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.....	41
Şekil 4.7	Zamana Bağlı Akışkanlar İçin Viskozite Eğrileri.....	42
Şekil 4.8	Derişik Süspansiyonların Genel Akış Eğrisi.....	43
Şekil 5.1	Doğal Gaz, Petrol ve Kömürden Elde Edilen Kınyasal Maddeler.....	49
Şekil 5.2	Sulu Çözeltideki Bir Polielektrolitin Şematik Olarak Gösterimi.....	52
Şekil 5.3	Isı Etkisiyle Gruplarına Ayrışan Bir İyononmerin Şematik Olarak Gösterimi.....	53
Şekil 5.4	Basamaklı ve Radikal Katılma Poli merizasyonlarıyla Elde Edilen Poli merlerin Mül Kütlesi Dağılımlarının Zamana Bağlı Olarak Değişimi.....	58
Şekil 5.5	Heterojen Bir Molekül Ağırlığına Sahip Poli mer için Molekül Ağırlık Dağılımları.....	60
Şekil 5.6	Poli merlerin Fiziksel Özelliklerin Mül Ağırlıklarıyla Değişimi.....	61
Şekil 5.7	Doğrusal, Dallanmış, Çok Dallı veya Çapraz Polimerlerin Şematik Gösterimi.....	62

Şekil 5.8	Poli merlerin İzotaktik, Sindiyotaktik ve Ataktik Zincir Dizilişleri.....	64
Şekil 5.9	Poli merleri Oluşturan Monomerlerin Cis – Trans İzomer Yapısı.....	64
Şekil 5.10	Poli mer Oluşumu Esnasındaki Mükemmel Katılma Durumları.....	65
Şekil 6.1	Hintz'e Göre Çizilen (Kıl & Kaolen- Kuvars- Na & K Feldspat) Üçgen Diagram.....	69
Şekil 6.2	Kıl ve Kaolen Taneciklerinin pH ya Bağlı Olarak Değişen Kenar ve Yüzey Yükleri.....	78
Şekil 6.3	Viskozite ile Elektrolit Miktarı Arasındaki İlişki.....	82
Şekil 7.1	ESK-410 Numunesinin Boyut Dağılımı.....	89
Şekil 7.2	CG-31 Numunesinin Boyut Dağılımı.....	90
Şekil 7.3	K-2 Numunesinin Boyut Dağılımı.....	91
Şekil 7.4	Maksimum Döküm Konsantrasyonunun Tespiti için Yapılan İşlemler.....	95
Şekil 7.5	ESK-410 Kaoleninin Na ₂ SiO ₃ ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	97
Şekil 7.6	ESK-410 Kaoleninin G-6 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	97
Şekil 7.7	ESK-410 Kaoleninin SPG-7 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	98
Şekil 7.8	ESK-410 Kaoleninin NaPAA ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	98
Şekil 7.9	ESK-410 Kaoleninin Maksimum Katı Konsantrasyonlarında Elektrolit Gns ve Miktarına Bağlı Olarak Viskozite Değişimi Sonuçları.....	99
Şekil 7.10	CG-31 Kaoleninin Na ₂ SiO ₃ ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	100
Şekil 7.11	CG-31 Kaoleninin G-6 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	101
Şekil 7.12	CG-31 Kaoleninin SPG-7 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	101
Şekil 7.13	CG-31 Kaoleninin NaPAA ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	102
Şekil 7.14	CG-31 Kaoleninin Maksimum Katı Konsantrasyonlarında Elektrolit Gns ve Miktarına Bağlı Olarak Viskozite Değişimi Sonuçları.....	103
Şekil 7.15	K-2 Kaoleninin Na ₂ SiO ₃ ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	105
Şekil 7.16	K-2 Kaoleninin G-6 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	105
Şekil 7.17	K-2 Kaoleninin SPG-7 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	106
Şekil 7.18	K-2 Kaoleninin NaPAA ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları.....	106

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 7.19	K-2 Kaoleni nin Maksi mum Katı Konsantrasyonları nda Elektrolit Gns ve Miktarına Bağlı Oarak Viskozite Değişim Sonuçları.....	107
Şekil 7.20	ESK-410, CG-31, ve K-2 Kaol enleri nin Maksi mum Döküm Konsantrasyonları nda Na ₂ S O ₃ Miktarına Bağlı Oarak KBD Değişimi.....	109
Şekil 7.21	ESK-410, CG-31, ve K-2 Kaol enleri nin Maksi mum Döküm Konsantrasyonları nda G-6 Miktarına Bağlı Oarak KBD Değişimi.....	111
Şekil 7.22	ESK-410, CG-31, ve K-2 Kaol enleri nin Maksi mum Döküm Konsantrasyonları nda SPC-7 Miktarına Bağlı Oarak KBD Değişimi.....	113
Şekil 7.23	ESK-410, CG-31, ve K-2 Kaol enleri nin Maksi mum Döküm Konsantrasyonları nda NaPAA Miktarına Bağlı Oarak KBD Değişimi.....	114
Şekil 7.24	ESK-410 Kaol eni nin Maksi mum Döküm Konsantrasyonları nda Elektrolit Tür ve Miktarına Bağlı Oarak KBD Değişimi.....	115
Şekil 7.25	CG-31 Kaol eni nin Maksi mum Döküm Konsantrasyonları nda Elektrolit Tür ve Miktarına Bağlı Oarak KBD Değişimi.....	117
Şekil 7.26	K-2 Kaol eni nin Maksi mum Döküm Konsantrasyonları nda Elektrolit Tür ve Miktarına Bağlı Oarak KBD Değişimi.....	118

KAOLENİN POLİMER KULLANIMYLA UYGUN FİZİKSEL ÖZELLİKTE SERAMİK HAMMADDESİ HALİNE GETİRİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Kaolenler seramik yapımında kullanılırken; saflığı, beyaz pişmesi, tane şekli ve boyut dağılımı gibi önemli fiziksel özelliklerinin yanı sıra mineralojik ve kimyasal kompozisyonları (yüksek Al_2O_3 içeriği) yönünden çoğu zaman aranan kriterlere sahiptirler. Ancak, düşük plastiklik ve yetersiz kuru mukavemetleri nedeniyle döküm şartını tam olarak yerine getiremedikleri için vitrifiye seramiklerinin yapımında sınırlı miktarlarda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle, vitrifiye reçetelerinde ancak plastik özellik gösteren diğer kil grubu mineralleriyle karıştırılarak kullanılabilir. Bu tez çalışması kapsamında; kaolenlerin yetersiz olan fiziksel özelliklerinin polimerler yardımıyla geliştirilmesi amaçlanarak, dökümle şekillendirilerek pişirilen beyaz vitrifiye seramiklerinin yapımında daha fazla kullanılabilir olanakları araştırılmıştır.

DeneySEL çalışmalar, farklı bölgelerden temin edilen ESK-410 (Ukrayna), CG-31 (İngiltere) ve K-2 (Bulgaristan) ticari kodlu 3 farklı mineralojik bileşime sahip kaolen numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kaolenlerin döküm özellikleri üzerinde, benzer molekül ağırlıklarına (Ma) sahip G-6 (Ma: 5000), SPG-7 (Ma: 7000) ve NaPAA (Ma: 5000) ticari kodlu 3 değişik anyonik sentetik polimer (polielektrolit) ve yaygın olarak bilinen ve kullanılan bir elektrolit olan Na_2SiO_3 'ın etkisi incelenmiştir.

Kaolenlerin döküm konsantrasyonu (pulpte katı oranı, PKO), elektrolit miktarı, döküm hızı (kalınlık alma), kuru mukavemet (kuru bağlama dayanımı, KBD), kuru ve pişme küçülmeleri ile yaşlanma ve tiksotropi gibi önemli döküm parametrelerindeki olası değişimleri gözleyebilmek için gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda; polielektrolitlerin Na_2SiO_3 'e nazaran oldukça etkin sonuçlar verdiği saptanmıştır. Polielektrolit türü ve miktarına bağlı olarak kaolenlerin döküm konsantrasyonu ve kuru mukavemet değerleri önemli artışlar göstermiştir.

Poli mer ilavesinin kaolenlerin döküm konsantrasyonu değişimine etkisinin incelendiği deneySEL çalışmalarda; ESK-410 kaoleninde, Na_2SiO_3 ile %67.64, SPG-7 polielektrolitiyle ise %70.65 maksimum döküm konsantrasyonu değerlerine ulaşılmıştır. CG-31 kaoleni üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda Na_2SiO_3 ile %66.79, SPG-7, G-6 ve NaPAA polielektrolitleriyle ise sırasıyla %68.24, %68.40 ve %68.50 maksimum döküm konsantrasyonu değerleri tespit edilmiştir. K-2 kaoleninde ise Na_2SiO_3 ile %69.25, SPG-7 polielektrolitiyle ise %71.42 maksimum döküm konsantrasyonları elde edilmiştir.

Poli mer ilavesinin kuru mukavemet değerlerinin değişimine etkisinin araştırıldığı deneySEL çalışmalarda ise aşağıda sıralanan sonuçlar elde edilmiştir.

- ESK-410 kaoleniyle yapılan deneylerde; 0.60 ve 0.90 ml/100 g kaolen Na_2SiO_3 ilavesi sonucu sırasıyla 13.80 ve 15.16 kg/cm², 0.80 ve 1.00 ml/100 g kaolen NaPAA polielektroliti ilavesi sonrası ise sırasıyla 26.54 ve 29.00 kg/cm² kuru mukavemet değerlerine ulaşıldığı saptanmıştır.
- CG-31 kaoleniyle yapılan deneyler sonucunda; 0.33 ve 0.53 ml/100 g kaolen Na_2SiO_3 ilavesi sonucu sırasıyla 22.65 ve 25.33 kg/cm², 0.45 ve 0.72 ml/100 g kaolen NaPAA polielektroliti ilavesiyle 27.35 ve 34.62 kg/cm² kuru mukavemet değerlerine ulaşılmıştır.
- K-2 kaoleniyle yapılan deneylerde ise 0.45 ve 0.65 ml/100 g kaolen Na_2SiO_3 ilavesi sonucu sırasıyla 25.97 ve 33.50 kg/cm² olan mukavemet değerlerine ulaşılırken, polielektrolitler ile daha düşük kuru mukavemet dayanımları elde edilmiştir. Bu kaolende polielektrolitlerin etkinliği en çok döküm konsantrasyonunun artışı sırasında olmuştur, diğer döküm parametrelerinde önemli değişikliklere sebep olmadıkları gözlenmiştir.

Ayrıca, polielektrolit kullanımıyla elde edilen yüksek katı içerikli karışımların döküm hızları ve tiksotropilerinin düşük, yaşlanma değerlerinin ise kabul edilebilir sınırlarda olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bünyelerin kuru ve pişme küçülme oranlarının ise Na_2SiO_3 'e nazaran daha düşük olduğu saptanmıştır.

AN INVESTIGATION ON UTILIZATION OF A POLYMER TO CONVERT KAOLIN TO A CERAMICS RAW MATERIAL WITH APPROPRIATE PHYSICAL PROPERTIES

SUMMARY

Generally speaking the physical properties of kaolins used in ceramics meet the desired criteria such as purity, fire-whiteness, particle shape and dimensional distribution, as well as their mineralogical and chemical composition (high content of Al_2O_3). However, they have limited uses in the manufacture of vitrified ceramics since they do not fully meet the casting requirements due to their low plasticity and insufficient dry strength. For these reasons, in vitrification they are mixed with other clay group minerals which possess plasticity. The goal of this thesis was to improve the inadequate physical properties of kaolins by using polymers to thus enable their utilization in manufacturing white vitrified ceramics obtained by casting and firing.

The experiments were carried out by using commercially coded kaolins with three different mineralogic compositions obtained from various regions, such as ESK-410 (Ukraine), CG-31 (England) and K-2 (Bulgaria). The effects of three different commercial anionic synthetic polymers (polyelectrolytes) with similar molecular weights (Ma), G-6 (Ma 5000), SPG-7 (Ma 7000) and NaPAA (Ma 5000) and the effect of Na_2SiO_3 , a widely known and used electrolyte, on the casting properties of kaolins were investigated within the scope of this study.

The studies carried out with the aim of observing possible changes in important casting parameters of kaolins, such as casting concentrations (pulp solid ratio, PSR), amount of electrolyte, casting rate (thickness determination), dry strength (dry modulus of rupture, DMR), dry and fired shrinkage, aging and thixotrophy, have indicated that polyelectrolytes are more effective than Na_2SiO_3 . The casting concentrations and dry strength values of kaolins show marked increases depending on the kind and amount of polyelectrolyte used.

The experimental studies carried out with the purpose of observing the effects of polymers on variations in casting concentration of kaolins have shown that in the case of ESK-410 kaolin, maximum casting concentrations are attained in the presence of 67.64% Na_2SiO_3 and 70.65% SPG-7 polyelectrolyte. On the other hand, the maximum casting concentrations for CG-31 kaolin are 66.79% in the presence of Na_2SiO_3 , and 68.24%, 68.40% and 68.50% in the presence of SPG-7, G-6 and NaPAA polyelectrolytes, respectively. Whereas, the maximum casting concentrations for K-2 kaolin are 69.25% with Na_2SiO_3 and 71.42% with SPG-7 polyelectrolyte. The following results were obtained in experiments carried out to determine variations in dry strengths of kaolins under the effects of polymers.

- In experiments with ESK-410 kaolin, the dry strength values obtained were 13.80 and 15.16 kg/cm^2 for samples containing 0.60 and 0.90 ml of Na_2SiO_3 .

per 100 g kaolin, and 26.54 and 29.00 kg/cm² for samples containing 0.80 and 1.00 ml of the NaPAA polyelectrolyte per 100 g kaolin, respectively.

- In experiments with CC-31 kaolin, the dry strength values obtained were 22.65 and 25.33 kg/cm² for samples containing 0.33 and 0.53 ml of Na₂SiO₃ per 100 g kaolin, and 27.35 and 34.62 kg/cm² for samples containing 0.45 and 0.72 ml NaPAA polyelectrolyte per 100 g kaolin, respectively.
- The experiments with K-2 kaolin gave dry strength values of 25.97 and 33.50 kg/cm² for samples containing 0.45 and 0.65 ml Na₂SiO₃ per 100 g kaolin, respectively. On the other hand, lower values for dry strength were obtained with polyelectrolytes. With this type of kaolin, polyelectrolytes were most effective when casting concentrations differed, but did not exhibit any significant effects on other casting parameters.

It was also observed that samples with high solid ratios obtained by adding polyelectrolytes had low casting rates and thixotrophy, with aging values being within acceptable limits. On the other hand, the dry and fired shrinkages of these samples were lower than those which contain Na₂SiO₃.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Kaolenlerin döküm yoluyla şekillendirilerek elde edilen ve özellikle beyaz olarak pişirilen saniter (vitrifiye) türü seramik malzemelerin yapısında önemli bir yeri olmasına karşın, düşük plastisiteye dolayısıyla da yetersiz kuru mukavemete sahip olmaları seramik reçetesi içindeki kullanımlarını sınırlamaktadır. Sağlığı ve beyaz pişmesi yanında, tane şekli ve boyut dağılımı gibi önemli fiziksel özelliklerinin yanı sıra mineralojik ve kimyasal kompozisyonları (yüksek Al_2O_3 içeriği) yönünden çoğu zaman aranan kriterlere sahip olmasına rağmen, düşük plastiklik ve yetersiz kuru mukavemetleri nedeniyle döküm şartını tam olarak yerine getiremeyen kaolenler, vitrifiye reçetelerinde kullanılırken ancak plastik özellik gösteren diğer kil grubu mineralleriyle karıştırılarak kullanılabilir.

Genelde kil mineralleri yüksek katı konsantrasyonlarında su içinde Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 gibi elektrolitlerin katkısıyla çamur haline getirilerek dökümü için gerekli akışkanlıkları sağlanmaktadır. Sağlanan bu akışkanlığın sahte plastiklik yerine gerçek ve stabil bir plastik akışa sahip olması, tiksotropik olması gerekir. Böylelikle alçı kalıplara dökülen akışkan haldeki bu çamurların kalıplar tarafından suyu düzenli olarak ve tamamen emilmesi sonucunda elde edilecek olan ham bünyenin kuru mukavemetine de doğrudan etki edeceği düşünülmektedir. Çünkü mukavemet, çamuru oluşturan taneciklerin düzenli olarak istiflenmesiyle ve suyun yavaş yavaş bünyeden atılmasıyla daha yüksek seviyelere gelmektedir.

Kaolenler, tabakalı yapıda sulu alüminyum silikatlar olduğu için ve en önemlisi ilksel oluşumları olduklarından tam şekilli ve diğer kil minerallerine nazaran daha iri tane boyutlarına sahiptir. Hal böyleyken kaolenlerin düşük plastiklik ve yetersiz mukavemet göstermelerinin nedeni, tane şekillerinin tam ve boyutlarının ise killere nazaran daha iri olmasından dolayı tabakalarının arasına girecek olan suyu çabucak bünyelerinden atması ya da alçı kalıplara vermesi sonucu oluşmaktadır.

Plastik özellikteki bazı kil minerallerinin döküm özellikleri ve kuru mukavemetleri yüksek olduğundan, seramik reçetelerinde kaolenlere nazaran daha fazla kullanılmaktadır. Bu da çoğu zaman elde edilen vitrifiye malzemesinin kalitesini düşürücü olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Bu tür killer, bünyelerinde çok fazla safsızlık bulundurduklarından dolayı seramik ürününün özellikle pişme rengini bozmakta veya ki ni zaman istenmeyen kırılabilirlik ya da çatlaklıklar oluşumlarına neden olabilir. Örneğin, Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi oksitleri kaolene nazaran daha fazla bünyesinde bulunduran plastik killerin pişme rengi istenilen beyazlıkta olmamaktadır. Ya da içerdikleri organik kökenli diğer bazı empirüteler bünyenin pişmesi esnasında çok fazla miktarda gaz çıkışlarına sebebiyet verdiğinden, irili ufaklı birçok porun (hava boşluğu) oluşmasına ve pişen ürünün yapısında istenmeyen çatlaklıklar ve kırılabilirliklere neden olabilir.

Bu ve benzer nedenlerden dolayı pişme rengi genelde beyaz olan fakat döküm özellikleri, plastisite ve kuru mukavemetleri killere nazaran çok düşük olan kaolenlerin yetersiz olan bu özelliklerinin iyileştirilmesi hususunda polimerik katkı maddelerinden yararlanılabileceği ile ilgili çalışmalar son 2-3 yıl içerisinde hız kazanmıştır. Gerek endüstrinin vazgeçilmezleri arasında giren ve kullanım yelpazesinin bir kanadını da madencilik ve bağlı sektörlerine kadar uzatan polimerler, cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinde her geçen gün daha fazla önem kazanmış ve kazanmaya da devam etmektedir. Son yıllarda giderek artan ve büyük bir gizlilik içinde sürdürülen kil mineralleriyle polimerlerin etkileşimini inceleyen umut verici çalışmalar özellikle ABD'de devam etmektedir. Ancak henüz bu konuda yayınlanmış bir çalışma mevcut değildir.

Bu tez çalışması kapsamında, kaolenlerin dökümlere şekillendirilerek pişirilen beyaz vitrifiye seramiklerinin yapısında daha fazla kullanımlarına sahip olabilmesi için yetersiz olan fiziksel özelliklerinin polimerler yardımıyla geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çerçevede, farklı bölgelerden temin edilen 3 adet farklı özellikteki kaolen numunesi üzerinde 3 değişik sentetik polimerin (polielektrolit) yanı sıra Na_2SiO_3 ün etkisi incelenmiştir.

2 KİL MİNERALLERİ VE KAOLEN

2.1 Killerin ve Kaolenin Tanımı ve Yapısı

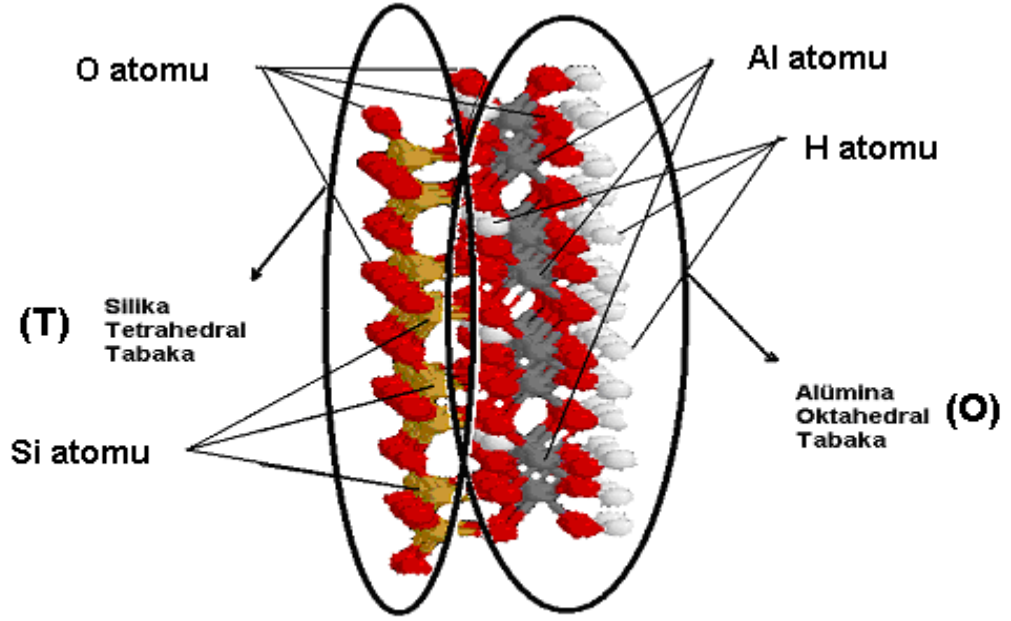
Tane boyutu 2 mikrondan küçük, ıslatıldığında plastik hale gelen, ısıtıldığında sertleşen hidraté Al silikat minerallerinden oluşan kayalara kil adı verilmiştir [1,2]. Kaolen de bir kil minerali olup killerden daha beyaz, tane şekli ve boyutu açısından da killere nazaran tamşekilli ve daha iri boyutlardadır. Ayrıca diğer killere nazaran daha az plastik ve kuru mukavemetleri düşüktür.

L. Pauling tarafından 1930'lu yıllarda başlatılan x ışınları difraksiyon çalışmaları kimyasal analiz sonuçları ile birleştirilerek kil minerallerinin yapıları aydınlanmıştır. Çalışmalar sonucu tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu ortaya çıkmıştır. Merkezinde Si iyonu, köşelerinde ise O veya OH iyonları bulunan birinci yapıtaşı düzgün 4 yüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün 4 yüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden 6'lı halkalar şeklinde birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tetrahedron tabakası oluşur [3].

Merkezinde Al iyonu, köşelerinde ise O veya OH iyonları bulunan ikinci yapıtaşı düzgün 8 yüzlü (oktahedron) şeklindedir. Düzgün 8 yüzlülerin birer yüzleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedron tabakası (O) veya diğer adıyla alümina oktahedron tabakası oluşur. Alümina tabakasına Gibsit'ten oluşur. Yük dengeliğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3'ünün merkezinde Al atomu bulunmaktadır. Al yerine merkez iyon olarak Mg geçtiğinde her oktahedronun merkezi dolu olan magnezya tabakası oluşur. Oluşan bu magnezya tabakasına da Brunit adı verilir [3].

Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki oksijenlerin ortaklaşa kullanılmasıyla ise kaolen mineralinin TO şeklinde si ngelenen ve kalınlığı 0,72 nm olan birim katman oluşmuştur. Yaklaşık 100'ü aşkın birim katmanın üst üste istiflenmesiyle ise kaolen partikülleri bu partiküllerin gelişigüzel biraya toplanmasıyla da kaolen minerali

oluşturmuştur. Kimyasal formülü $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ya da mineralojik formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan kaolen mineralinin Si_4O_6 birim yapısı silika tetrahedron tabakasıdır, $\text{Al}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$ birim yapısı da alümina oktahedron tabakasıdır. [3]. Şekil 2.1 de tetrahedral ve oktahedral yapılarıyla atom düzeni şematize edilmiş kaolen minerali görülmektedir [4].



Şekil 2.1 Kaolen Mineralinin Atom Düzeni ve Tabakalarının Şematik Olarak Gösterimi [4]

Buna göre ideal kaolen minerali %46,5 SiO_2 , %39,5 Al_2O_3 ve %14 te H_2O içermektedir. Kristal yapısı çoğu korrozif sıvıya karşı dayanıklı olan kaolen tozu inert madde olarak kullanılır. Kaolen katmanları arasındaki zayıf bağlanmadan kaynaklanan tabakalı yapı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görülebilmektedir. Partiküllerin şekli, boyut dağılımı ve safsızlık olarak bulunan diğer kil mineralleri kaolen süspansiyonlarının reolojisini etkilemektedir. Kristallerinin içinde oksit halde demir bulunması kaolen mineralinin parlaklığını düşürmektedir. [3].

Kaolen katmanları arasında 2 mol fazla su girişiyle formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olan halloysit minerali oluşur. Suyun 100°C 'ta uzaklaştırılmasıyla susuz halloysit elde edilebilir. Kaolen ve halloysit mineralleri farklı kristal yapıları nedeniyle SEM ile

birbirlerinden ayrırt edilebil nektedir. Kaolen tanecikleri levha nısı yapı ya sahipken, hall oysit kristalleri túbular yapı ya sahiptir. Bu durum kaoleni n hall oysite dönüş mesi esnasında kenarları ndan kırılarak túb şekli ni al nısı ndan kaynaklanır. [3].

Kıl ve kaolenlerini içinde kıl mineralleri ve Kuvars + Fel dspat + Kalsit + Jips + Pirit + Organik madde + Suda çözünen tuzlar gibi kıl ve kaolene eşlik eden, kıl ol mayan mineraller de bulunmaktadır [2].

Kıl ve kaolen mineralleri genel olarak granit gibi magmatik kütlelerin ayrışması sonucu oluşurlar. Kaolenler ilksel oluşumlardır ve killler kaolenlerden türemiştir. Magmatik kütlelerin ayrışması esnasında granitler mi ka, kuvars ve en az kararlı olan fel dspatlara dönüş nektedir. Fel dspatlarının, sıcaklık, yüksek basınç ve karbondi oksit etkisi ile ayrışması na da (alterasyon) kaolenleşme adı veril nektedir. Bu ayrışma sırasında K_2O ve Na_2O gibi alkali oksitlerin çözünerek ortamdan uzaklaşması sonucunda kaolinit oluşmaktadır. [1,2].

Killer, kaolenlerden sıcak yer altı suları, asit yağmurları, ısı, basınç ve rüzgar gibi doğal etkilerle yeniden bozularak ve ilksel oluşum bölgelerinden daha uzaklara sürüklenerek farklı yerlerde yataklanmalarıyla oluşmuşlardır. Killerin oluşumu esnasında yapısında kaolenlerde bulunan Al^{3+} ni n yerini bazen Fe ve Mg yada Ca gibi iyonlar alır. Bazı killler tek bir kıl mineralinden bazıları ise bir kaç kıl mineralinin karışımından oluşurlar [1,2].

Killer taşınmaları esnasında hidrate demir oksit, hidrate alüminyum oksit, hidrate silisyum oksit gibi kolloidleri çökeldikleri yere kadar beraberinde götürdüklerinden kaolenlere nazaran daha plastik ve kuru mukavemetleri çok yüksektir. Ayrıca tane boyutları da bu taşınma esnasında kenar ve köşelerinden kırıldıkları için kaolenlere nazaran daha incedir ve su ile çamur yapıldıklarında su içinde adeta eriyip girdeler ve dökümsönrası alçı kalıplara suyu ver nekte direnirler. Bu sebepten dolaydır ki killler alçı kalıptan çıktıklarında hala nemli ve plastiktir. Tanecikler bünyelerindeki suyu uzun zamanda bıraktıkları için de ayrıca paketlenmeleri daha yavaş ve tamdır. Kuru mukavemetlerinin yüksek olmasının en büyük nedenlerinden biri budur. Kaolenler ise daha iri taneli olduklarından bünyelerine aldıkları su kolayca ve kısa sürede alçı kalıplar tarafından emilir ve paketlenmeleri tam olmaz, mukavemetleri düşük olur [5].

2.2 Kil ve Kaolenlerin Özellikleri

A Fiziksel özellikleri

Kil ve kaolenlerin karakteristik fiziksel özellikleri; Plastisite, su emme (su absorpsiyonu, hacim küçülmesi), kırılmaya karşı mukavemet, refrakterlik, kuruma (hacim küçülmesi), camlaşma (vitrifikasyon) ve renk olmakla birlikte, kilin bileşimine giren bütün bileşimler bu özellikleri değişik şekillerde etkilemektedir. Bu etkiler olumlu veya olumsuz olarak aşağıda sıralanmaktadır [26].

Serbest Silis	: Plastikliği azaltır, kuruma ve pişirmede büzülmeyi azaltır, kırılmaya karşı direnci azaltır (iri tane), refrakterliği azaltır.
Alüminyum Bileşimleri	: Plastikliği azaltır, refrakterliği azaltır.
Alkali Bileşimler	: Refrakterlik ve camlaşma ısısını düşürür, refrakterliği azaltır,
(Na ₂ O, K ₂ O'lu Bileşimler)	: Plastikliği arttırabilir, kurumayı kolaylaştırır, kurumada hacim küçülmesini azaltır.
Kalsiyumlu Bileşimler	: Refrakterlik ve camlaşma ısısını düşürür, kurumayı kolaylaştırır, hacim küçülmesini azaltır, seramik bünyenin kırmızı rengini azaltır, havadaki nemini absorbe eder.
Demirli Bileşimler	: Pişirme rengini bozarlar, refrakterliği azaltır, çiçeklenmeye neden olur, demir lekeleri yaparlar.
Titanlı Bileşimler	: Pişirme rengini bozarlar, refrakterliği yükseltirler.

B Kimyasal özellikleri

Kaolenlerin ve diğer kil minerallerinin kimyasal içerikleri endüstriyel olarak kullanımlarının doğrudan etkilediği için bu minerallerin kimyasal bileşimlerinin saptanması en başta gelen zorunluluklardan biridir. Bu amaçla killerin bünyelerinde bulunan Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, K₂O, Na₂O ve ateş kaybı yüzdeleri belirlenmektedir. Tablo 2.1'de çeşitli kil minerallerinin Engelhardt'a göre kimyasal bileşimleri verilmiştir [2].

Kaolen ve diğer kil minerallerinde Al₂O₃ oranı %20 ila %40 arasında değişmektedir. Bu tenör seramik killerde düşük, refrakter killerde yüksektir. Silis oranı yüksek olan

killerde Al_2O_3 oranı %20'nin altına düşebilir. Al_2O_3 oranı %40'ın üzerinde olan killere ise, boksitleşmeye başlayan refrakter karakterli killerdir. Seramik killerinde demir oksit oranının %1'in altında olması, diğer killerde ise %3'ün altında olması şartı aranmaktadır. Demir, killerde pişme rengini koyulaştırıp kilin ateşe karşı dayanıklılığını, yani refrakterliğini azaltmaktadır. Killerde toprak alkali oksitlerin (MgO CaO) oranı %1'in altında olmalıdır. Bu oran yüksek olduğu takdirde kalçer, dolomit, anortit veya montmorillonit varlığı anlaşılır. Killerde alkali oksitlerin (Na_2O K_2O) oranı da %1'in altında olmalıdır. %1'in üzerindeki alkali oksit içeriği, kil içinde mika, feldspat ve sodyum potasyumlu bir tuzun bulunduğunu göstermektedir. Alkali oksit fazlalığı, ateşe dayanıklılığı azaltır ve pres filtrelerde kilin süzülme işlemlerini zorlaştırır [2].

Tablo 2.1 Kil Minerallerinin Kimyasal Bileşimi (Engelhardt'a göre) [2].

ELEMENT	KAOLİNİT	HALLOYSİT	MONTMORİLLONİT	BEİDELLİT	NONTRONİT	İLİT
SiO_2	43.6-54.7	40.0-45.8	47.9-51.2	45.3-47.3	31.1-47.6	50.1-51.7
Al_2O_3	30.0-40.2	33.8-39.2	20.0-27.1	12.2-27.8	0.4-22.7	21.7-32.8
Fe_2O_3	0.3-2.0	0-0.4	0.2-1.4	0.8-18.5	15.2-40.8	0.0-6.2
MgO	0.0-1.0	0.0-3.0	2.1-6.6	0.2-3.0	0.1-4.0	2.0-4.6
CaO	0.03-1.5	0.1-0.8	1.0-3.7	0.5-2.8	0.6-4.5	0.0-0.6
K_2O	0.0-1.5	0.3	0.2-0.6	0.1	0.1-0.4	6.1-6.9
Na_2O	0.0-1.2	0.1-0.2	0.3-0.8	0.1-1.0	0.0-0.2	0.1-0.5
TiO_2	0.0-1.4	-	-	0.8	0.0-0.1	0.5
H_2O	11.0-14.3	13.4-23.7	17.1-23.7	17.3-22.6	5.1-13.0	6.4-7.0

2.3 Kil ve Kaolenlerin Sınıflandırılması

Literatürde kil minerallerinin sınıflandırılmasında tam bir anlaşmaya varılamamıştır. Bunlardan en önemlisi olan ve mineralojik açıdan sınıflamanın yapıldığı Bates, Grişin, Daer-Howie-Zussman ile Degens'e ait sınıflandırmalar aşağıda gösterilmektedir [1,2].

A Batı's'e göre sınıflandırma

Kil mineralleri, mineralojik açıdan dört ana gruba ayrılarak sınıflandırılmaktadır [1, 2].

1. Kaolen Grubu Kil Mineralleri

Genel formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ olan Al silikatlarıdır. Bu killer ana mineral olarak kaoleni içerirler. Doğada saf kaolen yatakları büyük ölçüde bulunmazlar. Fe_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$ ve silikat türünden mika gibi yabancı maddeler içerirler. Özellikle beyaz pişen seramiklerde kullanılan kaolenin mümkün olduğunca saf olması ve renginin de beyaz olması istenmektedir. Kaolen grubuna giren kil minerallerinin en önemlileri aşağıda verilmiştir:

Kaolen (Kaolinit)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Dükkite (Dükit)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Nacrite (Nakrit)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Halloysite (Hallazit)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ (Ateş Kili)
Levysite (Levisite)	İngiliz Ateş Kili

2. Montmorillonit Grubu Kil Mineralleri

Bu gruba giren kil mineralleri, genel olarak alüminyum silikat içerdikleri halde kaolenden çok farklıdır. Yapılarında, Mg, Ca, Fe ve Zn, tali element olarak da Na, K taşınır. Çok plastik olmalarına rağmen, taşıdıkları safsızlıklar nedeniyle, pişme renkleri seramik ürünler için elverişsizdir. Gerekli hallerde plastikiği artırıcı olarak %1 ila %3 oranında kullanılmaktadır. Bu killerin yapısı mikalara çok benzer ve olup ayrıca su içine atıldıkları zaman şişer ve dağılırlar. Montmorillonit grubuna giren kil minerallerinin en önemlileri aşağıda verilmiştir:

Montmorillonit	$(Mg, Ca) Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$
Beidellit	$(Mg, Ca) Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$
Hektorit	$2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$
Nontronit	$(Al, Fe)O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$

3. İllit Grubu Kıl Mineralleri

Genel formülü $K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ olan illit grubu mineralleri montmorillonit grubu kilerden farklı olarak potasyum içerirler. Mika benzeri bir kildir. Potasyum miktarı mikadan az, su miktarı ise mikadan fazladır. Bu nedenle bunlara hidro mika adı verilmiştir. Yeşilimsi yeşil renktedir. Plastiklik özelliği ve uzun vitrifikasyon (camlaşma) aralığına sahip olmasının getirdiği olumlu pişme özelliği nedeniyle, çeşitli oranlarda seramik sanayinde kullanılmaktadır.

4. Klorit Grubu Kıl Mineralleri

Bu kiler ardışıklı bir şekilde mika ve $Mg(OH)_2$ yaprakçıklarından oluşmuşlardır. Bu grubun en önemli türü demir içeren klorit ($5(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$), yani Şamozit'dir. Renkleri yeşildir. Diğer mineral ise Pennit'dir.

5. Atapulgit ve Sepiyolit Grubu Kıl Mineralleri

Yukarıda bahsedilen dört grup kıl minerallerine ilaveten Atapulgit ve Sepiyolit grubunu da beşinci bir grup olarak sayabiliriz. Bu gruptaki kıl mineralleri ($MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$) genel formülüne sahip, beyaz renkli ve bantlı yapı göstermektedirler.

B. Gi me göre sınıflandırma

- 1) Amorf Yapıda Oanlar : Allofan Grubu
- 2) Kristal Yapıda Oanlar
 - a. İki Tabakalı Oanlar (Kaolen ve Halloysit Grubu)
 - b. Üç Tabakalı Oanlar (Montmorillonit ve Nontronit Grubu)
 - c. Düzenli Tabakalı Oanlar (Klorit Grubu)
 - d. Zincir Yapılı Oanlar (Sepiyolit)

C. Daer-Howe-Zussman'ın sınıflandırması

- 1) Kandıt Grubu (Kaolen ve Halloysit)
- 2) İllit Grubu (İllit, Gokonit, Hidromika)
- 3) Smektit Grubu (Montmorillonit, Saponit, Nontronit)
- 4) Vermikülit Grubu (Vermikülit)

5) Paligorskit Grubu (Sepiyolit, Atapulgit)

D. Degens'e göre sınıflandırma

Tablo 2.2 Degens'e Göre Kil Minerallerinin Sınıflandırılması [6]

Yapı	Grup	Çins
2 Tabakalı Oanlar	Kaolen Grubu	Kaolen
	Eş Boyutlu Oanlar	Dikit
	Bir Yönde Uzun Oanlar	Hallöysit
3 Tabakalı Oanlar	Smektit Grubu	Montmorillonit
	İllit Grubu	İllit
	Vermikülit Grubu	Vermikülit, Beidellit
4 Tabakalı Oanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapıda Oanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit, Atapulgit, Paligorskit

2.4 Kil ve Kaolenlerin Kullanım Alanları

A. Seramik endüstrisi [1,2,7]

Dünyada üretilen kil minerallerinin %70-75'i seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde bir çok değişik dallar vardır ve her dalda kullanılan killerin özellikleri farklıdır. Çoğunlukla kaolen esaslı killeri kullanılır. Seramikte kullanılan killerde su emme, pişme rengi, kuruma ve pişmede büzülme miktarı, camaşma sıcaklığı aralığı, basınç dayanımı tane boyutuna göre değişir.

Seramik endüstrisi içinde, yapılarda kullanılan kil tuğlaları, kanalizasyon ve su boruları, yer ve duvar kaplamada kullanılan sırlı fayanslar, kaplar (küp, vazo, saksı vs.) ve refrakter malzemelerde seramik endüstrisi kapsamı içine alınabilir. Seramik endüstrisini niçine aldığı ve kilin kullanıldığı diğer alanlar; porselen mutfak eşyası ve elektrik endüstrisinde kullanılan porselen malzeme yapımıdır. Bu amaçla kullanılan kil belli oranlarda feldspat ve kuvars ile karıştırılır. Bu killeri Çin kili olarak isimlendirilir ve belli başlı kil minerali kaolinitir.

Seramik sanayinde kil ve kaolenlerin kullanılması nedenleri aşağıda belirtilmektedir.

a) Kaolenler

- Massenin beyazlatıcısıdır ve massenin iskeletini teşkil ederler.
- Kaolen kristal suyunu 300 °C civarında kaybeder.
- Beyaz olmayan killerin renklerini örtüp kapattığından, masseye beyazlık vermek amacıyla katılır.
- Massede fazlaştıkça pişme mukavemetini artırır.
- Miktarı çoğaldıkça nispette massenin pişme sıcaklığını yükseltir ve ısı değişimliklerinden etkilenmez.
- İri taneli kaolenler massenin porozitesini yükseltirler. Kuru küçülme azalır ve dolayısıyla çekme azalır. Küçük tanelilerde ise durum tam aksidir.
- Plastik madde olmalarına rağmen plastikiği ve bağlanması fazla değildir.
- Killere kadar büyük bir uzama katsayısına sahip olduğundan sırt çatlamasında rolü vardır.

b) Killer

- Plastik oldukları için massenin kuru mukavemetini artırırlar ve kaolenlerle birlikte iskelet görevi görürler.
- Sıkılarak pişerler.
- En iyi kullanılış şekli üç cins veya daha fazla kilin aynı anda kullanılmasıdır ki herhangi birinin kalite değişikliğinde masseye yapacağı tesir azaltılmış olsun.
- %7 kadar masseye katılabilen killere mümkün olduğu kadar beyaza yakın veya hafif sarı olmalı, poroz pişmelidirler.
- Plastik özelliği olmayan veya plastikiği az olan kile özsüz kil denmektedir. Kaolende kısmen özsüz bir kil çeşididir. Özsüz killere kalıpta çabuk su verir ve kalıba elverişsizdir, kalıp ömrünü azaltırlar. Ayrıca mukavemetleri de yetersizdir. Bu nedenle kaolen kullanımının zorunlu olduğu reçetelerde kuru mukavemet önemliyse mutlaka kaolen ile birlikte önemli miktarlarda özlü killere de kullanılmalıdır.

B Kağıt endüstrisi

Kağıt endüstrisinde kullanılacak kaolenlerde aşağıda kısaca belirtilen şartlar aranmaktadır [2].

Görünüş : Temiz, beyaz parçalar halinde, demir sızırtısı bulunmayacak, yumuşak ve yağlı olacak, parçalar en çok 20 cm çapında olacak

Beyazlık derecesi : %80 (minimum)

Al_2O_3 : %17 - 41

SiO_2 : %24 - 56

Fe_2O_3 : %0.5 (maksimum)

$CaO + MgO$: %1 (maksimum)

CO_2 : %1 (maksimum)

Kızdırma Kaybı : %15 (maksimum)

Yukarıda belirtilen şartlardan da anlaşılacağı üzere kaolenin esas unsurları olan Al_2O_3 ve SiO_2 için istenilen yüzdeler oldukça yüksektir. Bu şartların yerine getirilmesi ise kolaydır. Seramik endüstrisi için pişme rengi beyaz olan, kağıt sanayi için ise hammadde rengi beyaz olup Fe_2O_3 oranı düşük kaolenler aranmaktadır. Arazide bu şartlara uygun kaolenlerin tanınması kolaydır. Kağıt endüstrisinde kullanılan kil mineralleri boşluk doldurucu, parlak yüzey yapıcı özellikleri dolayısıyla kullanılmaktadır. Kağıt sanayiinde kullanıldığı için kağıt bentoniti olarak adlandırılan alkali bentonitler, tamamen kuvarssız, ince taneli, beyaz renkli, topraksız, sabun kayganlığındadır [1, 2, 7].

C Petrol endüstrisi [1, 2, 3]

Petrol üretiminde rotary sondaj yöntemlerinin sağlıklı olarak yapılabilmesi için killere ihtiyaç duyulur. Matkabın çalışması esnasında sürtünmeden doğan ısının giderilmesi, yeraltında koparılan kırıntıların yer yüzüne taşınması, dönmenden dolayı

tijlerde ve matkapta meydana gelebilecek aşınmanın minimuma indirilmesi, takımın korozyon etkisinden korunması, sondaj esnasında dönme momentinin değerinin düşürülmesi, takım sıkışmalarının ve sondaj sırasında geçilmiş formlasyonların sondaj deliğine göçmesinin engellenmesi, geçirimsiz bir pasta oluşturarak çamurdaki suyun formlasyonlara kaçmasına engel olmak ve aynı şekilde formlasyondan suyun gelişine engel olunması ve yatak basıncını kontrol altında tutulması amacıyla killerden elde edilen, sondaj çamuru denilen çamurlar kullanılmaktadır. Çamur yapımında kullanılan killeri şu şekilde sıralamak mümkündür; Kaolen Grubu (Kaolinit, Halloysit, Dikit, Naktit, Endellit), Montmorillonit (Bentonit) Grubu (Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Hektorit, Saponit), Pul Şeklinde Killeri (Bravaisit, İllit), Atapulgit, Sepiyolit.

D Tarım endüstrisi

Toprağın verimini arttırmada killerin rolü büyüktür. Kıl mineralleri eğer toprak içerisinde uygun bir oranda bulunurlarsa, toprağın tarıma elverişli bir toprak olmasını sağlar. Kıl minerallerinin su tutma özelliklerinden dolayı ve iyon alışverişindeki etkinlikleri nedeniyle, bitkilerin topraktaki besin sularını kökleri aracılığı ile bünyelerine alabilmesini sağlar [2].

E Döküm ve peletlenme endüstrisi

Bu endüstri için genellikle bentonit kullanılmaktadır. Bentonitler; kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle, dökümde kalıp malzemesi olarak kullanılan kumlarla bağlayıcı özellik kazandırır. Bentonit, kalıp kumlarına %2' den %50' ye kadar değişik oranlarda katılır. Amaç minimum miktardaki kille en yüksek bağlama mukavemeti ve kum kalıplarında yüksek gaz geçirgenliğinin elde edilmesidir. Demir cevheri konsantrelerinin peletlenmesi sırasında %1'e kadar katılan bentonitin bağlayıcı özelliğinden yararlanır [2, 7].

F Lastik endüstrisi

Çok ince taneli olan, su ile jel - kolloid çözünürlüğü teşkil edebilen, pıhtılaşırma ve dehidrasyon etkisi olan bentonitler bu amaçla kullanılmaktadır. Ayrıca maliyet düşürücü katkı malzemesi ve güçlendirici olarak sert ve yumuşak kaolenler

kullanılmakta olup, tane boyutu sert kaolen için, ortalama 0.2 mikron'dan küçük, yumuşak kaolen için, ortalama 1 mikrondan küçüktür. Lastik endüstrisinde istenilen kaolenin sudaki pH'sı 4.5 - 5.5 arasında olup, Fe, Mn ve Cu gibi elementler çok düşük sınırlar içinde olmalıdır [27].

G Çimento endüstrisi

Çimento, su ile karıştırılınca sertleşen ve bağlayıcı özellik gösteren (hidrolik bağlayıcı) bir maddedir. Kalker, kil ve demir oksitlerin değişik oranlarda karıştırılarak, 1450 °C'de pişirilip öğütülmesi ile elde edilir. Çimento yapımı için, içinde belli miktarda, çoğunlukla %25 – 30 kil bulunan kayalar, örneğin; killi marın, marın, kalkerli marın, marınlı kalker tercih edilir [2]. Portland çimentosu yapımında, yaklaşık %1 oranında bentonit ilavesi mekanik mukavemeti artırarak, prizlenme süresini azaltmaktadır. Bentonit beton ve harçlara ilave edildiği zaman plastisiteyi ve işleme kabiliyetini artırır, çakıl ve kumun birbirlerinden ayrılıp farklı yerlerde toplanmasını önler [7].

İ. Diğer kullanımları

Killer ayrıca, tuğla ve kiremit endüstrisinde, boya sanayiinde, suyun sertliğinin giderilmesi ve tasfiyesinde, tecrit ve su geçirmez malzeme malinde, emaye, ilaç ve kimya sanayiinin çeşitli kollarında, yol, kanal, drenajlarının tecrit işlerinde, yağ rafinasyonunda kullanılmaktadır [1, 27].

2.5 Kil ve Kaolenlerin Hazırlanması ve Zenginleştirilmesi

Maden ocaklarından üretilen seramik ana hammaddesi olan kil ve kaolenlerin, genellikle bünyelerinde bulunan safsızlıklardan dolayı bir zenginleştirme işlemi ile temizlenmesi gerekmektedir. Yapılan işlemler aşağıda belirtilen kademelerden oluşmaktadır [2].

- Ön zenginleştirme,
- İri parçaların Küçültülmesi (Boyut küçültme)
- Zenginleştirme tesisine beslenen tüvenan kilin homojen hale getirilmesi. (Hırmanlama)

- Kili n zenginleştirilmesi
- Kıl konsantrasyonunun susuzlandırılması

A Ön zenginleştirme

Ocak üretim sırasında kil ve kaolen yataklarını sınırlayan ve zaman zaman bu sınır noktalarında malzemenin renklenmesine neden metal oksitli damarlar, iri organik parçaları, mıklar, toprak parçaları gibi safsızlıklar üretilen malzemeye karışabilmektedir. Bu yabancı maddeler, ocak başı ilk işlem olarak gözle ayırt edilerek triyajla uzaklaştırılmaktadır. Bununla birlikte, doğal mknatıslar veya elektro- magnetler kullanılarak, hammadde içine karışmış olan demir içeren manyetik parçaların uzaklaştırılması sağlanmakta, boyut küçültme işlemlerinde oluşabilecek problemler ortadan kaldırılmaktadır. Ayrılması istenen emprüteler sert ise, sertlik farkından yararlanılarak döner eleklerde yıkayıp boyuta göre sınıflandırılarak, hammaddeden uzaklaştırılmaktadır [2].

B Boyut küçültme

Hammaddenin zenginleştirilmesi öncesinde boyutunun 3 ila 5 cm irilikte olması gerekmektedir. Ocaktan elde edilen kil ve kaolenlerin bu boyuta indirilmesi amacıyla malzemenin özelliklerine göre; kuru ve sertleşmiş malzemelerin kırılması da en çok çekiçli, çeneli ve merdaneli kırıcılar; nemli ve plastik killerin boyut küçültme işlemlerinde ise kil yongalamakıması ve bıçaklı kırıcılar kullanılmaktadır [2].

C Harmanlama

Ocaktan üretilen ve değişik damarlardan alınarak belli boyuta indirilen kil ve kaolenler değişik fiziksel ve kimyasal yapı gösterdiklerinden, bunların kullanılabilirliği için homojenleştirilmesi ve tespit edilen bir standarda getirilmesi gerekmektedir. Bu homojenleştirme standart harmanlama metotları ile gerçekleştirilmekte olup, bunun için malzemeyi stoklama ve stoktan alma işlemlerinde değişik metotlar kullanılmaktadır. Harmanlama işlemi stoklama sırasında yapılabildiği gibi, stoklama ve stoktan alma sırasında da yapılmaktadır [2,8].

Stoklama İşlemi sırasında harmanlama

- a) Koni stoklamada, değişik karakterli hammaddeler üst üste tabakalar halinde stok edilir ve stoktan alma işlemi yandan olur.
- b) Koni stoklar yan yana stoklanır ve numune alınırken her farklı stoktan alınan numuneler yine bir koni stoklamaya tabi tutulur.
- c) Yarı sirküler ve tam sirküler stoklama yapılır ve loder yardımıyla karışım tankında karıştırılır.
- d) Bant konveyör sistemi ile değişik malzemelerin karışım silosu içine beslenmesi ile olabilir.

Stoklama ve Stoktan Alma Sırasında Harmanlama

Daha çok mekanik araçlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu iş için en çok kullanılan yöntemler;

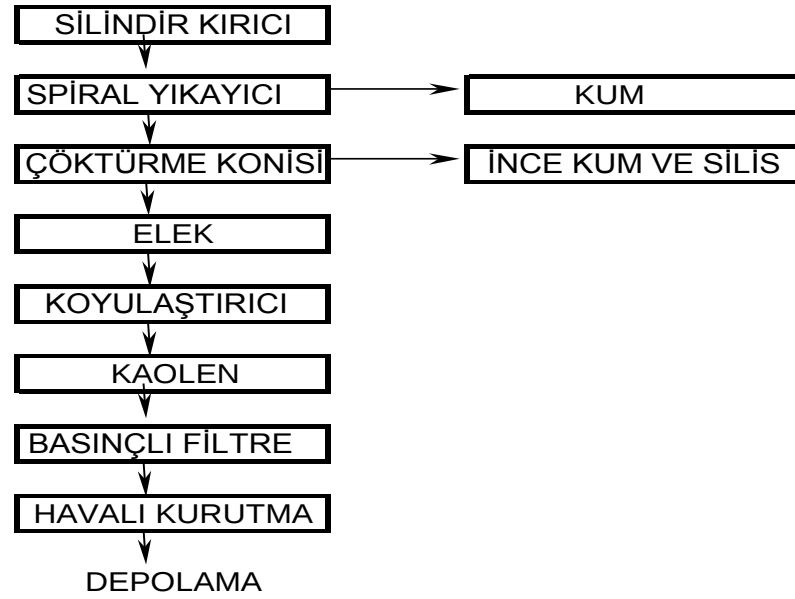
- a) Bir vinç yardımı ile stoğun belli yerlerinden alınan numunelerin aktarılarak karıştırılması.
- b) Reclainer yöntemi ile stoklama ve stoktan alma sırasında harmanlama
- c) Tripper bandı ile stoklama ve harmanlama
- d) Arabalı bant ile stoklama ve harmanlama

D Zenginleştirme

İstenilen irilikte ve homojenlikte olmasına karşılık bazı istenmeyen maddelerin bulunması veya bazı maddelerin istenilenden fazla oranda olması sebebiyle, kilerin zenginleştirilmesi teknolojik bir zorunluluktur. Mesela; kil ve kaolenler içinde kuvars ve feldspat istenilenden fazla miktarlarda bulunabilir veya istenmeyen mi ka-titan-demir oksit ve suda çözünen sülfatlı mineraller bulunabilir. Bu amaçla değişik zenginleştirme yöntemleri kullanılarak kil ve kaolenin istenilen kimyasal bileşimi getirilmesi sağlanır. Kilerin zenginleştirilmesi, genel olarak kilin su ile yıkanma ve mekanik dağıtma ile açılıp boyuta göre sınıflandırılması, işlemlerini içermektedir [289].

1. Su ile Yıkama ve Çöktürme ile Zenginleştirme

Kil ve kaolenlerin spiral yıkayıcılarda dağıtılması, kümbayutundaki tanelerin spiral ile taşınarak uzaklaştırılması ve küçük boyutlu kil-kaolen taneliklerini konik havuzlarda yada çöktürme havuzlarında sınıflandırılarak zenginleştirilmesi işlemlerini içeren bu yöntemin kaolenlere ait akım şeması Şekil 2.2’de gösterilmektedir [2].



Şekil 2.2 Kaolenin Yıkarak Zenginleştirilmesine ait Akım Şeması [2].

Bu yöntemin dışında, ocakta jetlerle su püskürtme yapılarak üretilen kil veya kaolenler hidroslonlar vasıtası ile boyuta göre sınıflandırılarak zenginleştirilmektedir. Bunun bir uygulaması Camborne (İngiltere) kil tesisinde mevcuttur [2].

2. Mekanik Dağıtma ve Boyuta Göre Sınıflandırma ile Zenginleştirme

Mekanik dağıtma ile kil ve kaolenin su içinde dağıtılması ve boyuta göre sınıflandırılmasını içeren bu yöntemde, aktarma tanburu (yıkama tanburu), döner bıçaklı yıkayıcı (rotary knife washer) ve pervaneli yıkayıcılar (attrition scrubber) kullanılarak açılan malzeme, eleklerle iri boyutlu çakıl taşı ve organik maddelerinden arındırılır. Bu aşamadan sonra değişik boyut sınıflandırıcılar (çöktürme havuzu, hidroslon bataryaları, santrifüj sınıflandırıcı, çanaklı santrifüj sınıflandırıcı)

kullanılarak iri boyutlu malzemenin uzaklaştırılması ile hammaddenin zenginleştirilmesi sağlanmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi dağıtılarak açılan hammaddenin zenginleştirilmesinde en önemli adımlardan boyuta göre sınıflandırma işlemi günümüzde daha çok, merkezkaç kuvvetinin sınıflandırmada etkili olduğu hidro siklon bataryaları kullanılarak gerçekleştirilmektedir [2, 10].

Hidro siklon içi boş, üst kısmı silindirik ve alta doğru konikleşen bir tüpten oluşmaktadır. Teğetsel olarak beslenen pulp, silindirik kısmın yapısı nedeniyle dönmeye başlar. Hızla dönen süspansiyondaki iri taneler merkezkaç kuvveti etkisiyle siklonun dış çeperine doğru yönelerek alt çıkıştan (apex) dışarı atılır. Küçük taneler ise alt çıkışa aktarılan iri tanelerin akımının ters yönünde oluşan bir girdapla yukarı doğru yükselerek, üst çıkıştan (vortex finder) dışarı alınırlar. Hidro siklon prosesine etki eden parametreler siklon çapı, besleme borusu çapı, alt konik bölümünün açısı, üst ve alt çıkış çapları, besleme basıncı ve süspansiyon yoğunluğudur (Morgan, 1983).

Kil ve kaolen zenginleştirme teknolojisinde hidro siklonlar, bataryalar halinde kullanılmaktadır. Özellikle zenginleştirme tesislerinde kullanılan siklonların çapları 200 mm'den 10 mm'ye kadar olmaktadır. Bu siklonlar porselen veya poliüretandan yapılmaktadır. Bunun amacı, hammaddenin içinde istenilmeyen safsızlık olan demir karışmasını önlemektir. [2, 11].

3. Manyetik Ayırıcılar Kullanarak Zenginleştirme

Kil ve kaolen içindeki manyetik duyarlılığı (permeabilitesi) yüksek olan demir ve tita gibi mineralleri ayırmak için manyetik ayırıcılar kullanılmaktadır. Yaş olarak gerçekleştirilen manyetik ayırma ile yapılan zenginleştirmede, tabii manyetik veya elektro manyetik tambur tipi (Gröndal) ve bantlı separatörler (Grockett) kullanılmaktadır. Son yıllarda manyetik duyarlılığı düşük mineraller için yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcılar (Jones, Carpco) başarı ile kullanılmaktadır [2].

4. Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme

Teknolojik olarak kiler, amiraller kullanılarak flotasyon yöntemi ile zenginleştirilebilmektedir. Fakat, fiziksel yöntemlerin daha basit ve ekonomik olması

nedeniyle, bu yöntem çok fazla uygulanamayan bulamayıp zorunlu hallerde tercih edilmektedirler. [2, 12].

5. Kuru Yöntemle Zenginleştirme

Kil ve kaolen zenginleştirilmesinde kullanılan yaş yöntemlerin yanında, hammaddenin tozlaştırılması, kurutulması ve hava ile ayırmaı içeren kuru yöntemler de tercih edilmektedir. Kuru proseslerde %20-25 nem içeren malzemeler, toz haline getirilmeden önce, döner fırınlarda %1-2 nem düzeyine kadar kurutulurlar. Alternatif olarak kil yada kaolenler, öğütme sırasında değirmene sıcak hava verilerek de kurutulabilir. Kuru veya kısmen kuru malzeme değirmende öğütüldükten sonra, bir havalı ayırıcıda (havalı siklon veya havalı klasifikatör) sınıflandırılarak ayrılır [2, 10].

E Kil ve Kaolentlerinin Susuzlandırılması

Zenginleştirme yöntemi malzemenin özelliklerine göre belirlenmekle birlikte, çok yaygın olarak su kullanılmaktadır. Elde edilen kil ve kaolen konsantrelerinin seramik sanayiinde kullanıma hazır olması amacıyla, su-katı karışımının (pulp'ün) susuzlandırılarak, katı-sıvı ayrımının yapılması gerekmektedir.

Susuzlandırma yöntemleri çok genel olarak üç grup altında toplanabilir;

1. Çöktürme veya Koyulaştırma
2. Filtrasyon
3. Kurutma

Susuzlandırma proseslerinde verim etkileyen faktörler; Tane boyut dağılımı, tane şekli, tanenin yüzey özellikleri, beslemedeki katı oranı, koloidal katı içeriği, sıvının viskozitesi ve sıcaklığı, çözünmeyen tuz içeriği olarak sıralanabilir [2, 8].

1. Çöktürme (Koyulaştırma)

Çöktürme, pulp içindeki kil ve kaolen taneciklerinin bir çökelme kabı içerisinde gravite kuvveti etkisiyle çökeltiye, koyulaşmış bir çökelti ve kabın üst kısmında temiz bir su oluşacak şekilde ayrılması işlemidir. Tanelerin çökelme hızları, serbest çökme koşullarında, tane boyutlarına bağlı olarak, Stokes (küçük boyutlarda

<0.1 mm) veya Newton (>2 mm) yasaları ile tespit edilir. Merkezkaç kuvvetten yararlanılarak yapılan çöktürme işleminde ise, taneciklerin çökme hızları merkezkaç kuvvet etkisi ile artırılır [2, 13].

a. Gravite Çöktürmesi ve Koyulaştırıcılar (Tiki nerler)

Gravite çöktürmesi veya koyulaştırma kil ve kaolen zenginleştirme tesislerinde en yaygın olarak kullanılan susuzlandırma tekniğidir. Yüksek kapasite temin eden, oldukça ucuz ve çökme sırasında ortaya çıkan kesme kuvvetlerinin düşük olması nedeniyle, küçük tanelerin aglomerasiyonuna en uygun yöntemdir [2, 13].

Çöktürmenin amacı pülün katı oranını arttırmak ve aynı zamanda üst kısımda katılardan arındırılmış temiz bir su elde etmektir. Bu işlemin gerçekleştirildiği endüstriyel cihaz “Koyulaştırıcı” (Thickener) adı verilmektedir.

Koyulaştırıcılar, çapı 2 m’den 200 m’ye, yükseklikleri ise 1 ila 7 m arasında değişen, silindirik bir tanktan ibarettir. Pül, koyulaştırıcıya yüzeyin 1 m kadar altından beslenir. Böylece sakin ve uygun derinlikte bir besleme temin edilir. Temiz su, çevre boyunca yerleştirilmiş bir taşma kanalından, çökelen kısım ise taraklı bir karıştırıcı yardımı ile hafifçe meyilli olan tank tabanı ortasındaki çıkış noktasından koyulaştırıcıyı terk eder. Taraklı karıştırıcı çökelen malzemenin belirli bir derecede akışkan kalmasını ve dolayısıyla kolay hareketini sağlamak dışında, kompresyon zonunda tortu içerisinde kanallar meydana getirerek suyun uzaklaşmasını ve bu sayede katı konsantrasyonunun artmasını da temin eder [2, 13].

Bir koyulaştırıcının iki temel fonksiyonu vardır. Bu fonksiyonlardan biri, temiz bir su elde etmektir. Diğeri ise belirli bir konsantrasyonda çökelik elde edilmesidir. Temiz su eldesi için suyun yukarı doğru olan hızı her zaman partiküllerin çökme hızından az olmalıdır. Bu durum koyulaştırıcı içindeki katıların çökelebilişi için yeterli bir alanı sahip olmasını zorunlu kılacaktır. Başarılı bir çöktürme ve temiz su elde etme kapasitesi koyulaştırıcının çapı ile ilişkilidir. Belirli bir konsantrasyonda çökelik elde edilebilişi ise, tanelerin koyulaştırıcıda kalma süresi, dolayısıyla da koyulaştırıcı yüksekliğiyle ilişkilidir. Tane boyutu küçüldükçe, koyulaştırıcı yüzey alanının artırılması gerekir. Bu nedenden dolayı koyulaştırıcılar çok geniş alanlar kaplamaktadırlar. Daha küçük alanlarda büyük kapasitelerle çalışılabilen için, yüksek kapasiteli koyulaştırıcılar imal edilmiştir [2, 8].

Küçük alanlarda büyük kapasiteler elde etmek amacıyla, koyulaştırıcının kapladığı alanın büyütülmesi, çökeltme yüzey alanının büyütme ilkesi ile Lammella koyulaştırıcıları geliştirilmiştir. Bu tip koyulaştırıcılarda, eğimli paralel plakalardan oluşan bir kafes içinde, katı tanelerin çökeltme mesafesi azaltılmakta ve aynı zamanda efektif çökeltme alanı arttırılmaktadır. Bir Lammella koyulaştırıcısının tesis içinde kapladığı alan, aynı çökeltme kapasitesine sahip bir konvansiyonel koyulaştırıcının %20'si kadardır. Eğimli paralel levhalar çökeltlen katıların koni şeklindeki boşaltma ucuna doğru kaymasını sağlamaktadır. Böylece efektif çökeltme alanı (A_{ef}), bu paralel levhaların yatay eksenindeki izdüşümleri olmaktadır [2, 8].

Kullanılan levha sayısı n , her levhanın yüzey alanı A ve levhalar ile yatay düzlem arasındaki açı α ise;

$$A_{ef} = n \times A \times \cos \alpha$$

α açısı pül pül levhalar üzerinde rahatça kayabilmesi için partiküllerin sürtünme açısından büyük olmalıdır. Bu açı değeri genelde 45° ile 60° arasında değişmektedir. Yapışkan malzemenin çöktürülmesi işlemlerinde bütün Lammella kafesi sürekli veya aralıklı olarak titreştirilmektedir [2, 8].

b. Merkezkaç Kuvveti ile Koyulaştırma

Merkazkaç kuvveti, gravite kuvvetlerinden 500–3000 defa büyük bir kuvvet olup, susuzlandırma işlemlerinde bu etki den yararlanılmaktadır. Bu yöntemde, katı sıvı ayrırma, katı ile sıvı arasındaki yoğunluk farkına dayanır. Taneler yerçekiminin bir kaç katı ivmelere maruz bırakılarak sudan ayrılırlar. Susuzlandırma ve koyulaştırma amacıyla kullanılan ve katı ayrırmanın bir sepet içinde yapan, Sepetli Santrifüj Susuzlandırma cihazı, aynı amaç için kullanılan Disk- Nozzle Susuzlandırma cihazı, yatay bir çanaktan ibaret olan Solid-Bowl koyulaştırıcıları ve içi boş, üst kısmı silindirik ve alta doğru konileşen bir tüpten oluşan Hidrosiklon bataryaları, santrifüj kuvvetin etkisi ile katı-sıvı ayrırmanın gerçekleştiren cihazlardır [2].

2. Filtrasyon

Poroz bir ortamda katıların tutularak sıvının bu ortamdan geçmesi ve böylece katıların sıvılardan ayrılması işlemine “filtrasyon” denir. Belli oranda

susuzlaştırılarak koyulaştırılan kil konsantreleri, daha sonraki aşamada filtrasyon işlemine tabii tutularak, ürünün su içeriği istenilen düzeye indirilmektedir. Filtrasyon, basıçlı ve vakumlu olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır [2,8].

Herhangi bir filtrasyon işlemi için en uygun filtre, maliyeti en düşük olandır. Filtrenin maliyeti, filtre alanı ile artmaktadır. Bu yüzden filtre alanını artırmadan filtrasyon hızının artırılması tercih edilmektedir. Bu ise, yüksek basınçların kullanılmasını gerektirir. Sürekli çalışan filtreler genelde aralıklı (batch) çalışanlardan daha ekonomiktir ve daha fazla malzeme filtre etmemiştir. Filtre kekinin direncinin yüksek olduğu durumlarda, aralıklı çalışan filtre kullanmak gerekebilir. Bunun nedeni sürekli çalışan filtrelerde kullanılan maksimum basınçların oldukça düşük tutulmasıdır. Bunlar dışında bir filtreden istenen diğer özellikler; kekin kolaylıkla, uygun bir fiziksel formda elde edilebilmesi ve süzülen kısmın kalitesinin kontrol altında bulundurulabilmesidir [2, 8].

Filtrasyon işleminde en önemli parametrelerden biri olan, filtrasyon hızını etkileyen önemli faktörler; filtre ortamının her iki yanındaki basınç farkı, filtre yüzeyinin alanı, süzülen kısmın viskozitesi, filtre kekinin direnci, filtre ortamı ve başlangıç anındaki kek tabakasının direncidir [2, 8].

Bantlı tambur filtre (Belt-drum filter), vakum tambur filtre (Vacuum drum filter), döner diskli filtre ve bantlı vakum filtreleri, vakum tipi filtrelerdir. Fakat, killerin filtrasyonunda daha yaygın olarak basınçlı filtreler kullanılmaktadır. Bantlı pres filtre, filter press (düşey ve yatay tipi) ve tamburlu basınç filtre, basınçlı filtrelerden bazılarıdır. Bunlar arasında, aşağıda belirtilen avantajlardan dolayı filter presler tercih edilmektedir [2];

- a) konstrüksiyonunun basit olması,
- b) güç ve bakım masraflarının az olması,
- c) küçük bir yerde geniş filtrasyon alanı vermesi,
- d) oldukça yüksek ($15-20 \text{ kg/cm}^2$) basınçların uygulanabilmesi,
- e) elde edilen kek neminin düşük olması,
- f) levha ve çerçevelerin sayı ve ebadının değiştirilebilir olması ve buna bağlı olarak kapasite ve kek kalınlığının değiştirilebilir olması,

g) filtre ortamının kolaylıkla değiştirilebilir olması.

3. Kurutma

Kurutma en basit şekilde, sıvı kısmın buharlaştırılarak gaz haline gelen kısmın ortamdan uzaklaştırılması ve böylece katıların sıvılardan ayrılması işlemi olarak tarif edilebilir. Katı-sıvı ayrımından elde edilen konsantrelerin içinde kalan uzaklaştırılması, pazarlama ve taşıma maliyetleri açısından önemlidir. Kurutma işlemi çöktürme ve filtrasyona göre oldukça pahalıdır [8].

Kil zenginleştirme tesislerinde de susuzlandırma prosesinin en son aşaması olan kurutma işleminde, sürekli ve direkt ısıtmalı kurutma sistemleri tercih edilmektedir. Direkt kurutucu, sıcak kurutma gazları ile filtre ürünü kekin yakınında olacağı ve rutubetin kurutucuyu dışarıya giden gazlarla terk ettiği tip kurutuculardır. Döner kurutucular, akışkan yataklı kurutucular, flash kurutucular ve bantlı kurutucular bunlardan bazıları olmakla birlikte, katlı kurutucular (heart dryer), püskürtmeli (spray) kurutucular cevher hazırlamada özel amaçlarla kullanılan diğer kurutuculardır [2].

4. Susuzlandırma İşlemlerine Yardımcı Prosesler (Flokülasyon- Koagülasyon ile Susuzlandırma) [2,8]

Koagülasyon ve flokülasyon, susuzlandırmanın iki temel yöntemi olan çöktürme ve filtrasyon operasyonlarının verimliliğini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Küçük katı tanecikleri ile suyun meydana getirdiği süspansiyonlarda, taneler bazen tek başlarına ayrı ayrı bulunurlar. Bazen de birbirlerine yapışarak daha büyük taneler meydana getirirler. Birinci hale dispersiyon (dağılma), ikinci hale flokülasyon (salımlaşma), adı verilmektedir. Katı ve suyun birlikte bulunduğu çeşitli cevher hazırlama sistemlerinde bu iki durum daima mevcuttur. Klasifikatörlerde, mineral tanelerinin disperse edilmesi ne, çöktürme tanklarında ise, floküle edilmesine çalışılır. Flokülasyon terimi genel olarak koagülasyon ile aynı anlamda kullanılmaktadır. Bunlar arasındaki fark, koagülasyonun elektriksel çekim kuvvetleri ile kontrol edilen bir salımlaşma olması, flokülasyonun ise, yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin etkisiyle tanecikler arasında fiziksel bir köprü oluşturularak, elde edilmesidir.

Koagülasyon, mineral tanelerinin direkt olarak birbirlerine yapışmasına neden olmaktadır. Bu şekilde elde edilen salkınlar, küçük ve kompakt bir yapıda olmakta, çökelme hızları artmakta, ancak çökelme sonucu elde edilen çökelte filtrasyon işlemi için yeteri kadar poroziteye sahip olmamaktadır. Ayrıca elde edilen salkınlar oldukça zayıf ve kesme kuvvetleri etkisiyle kolayca parçalanabilir bir karakterdedir.

Flokülasyon ise, suda çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı doğal veya sentetik organik polimerlerle yapılmaktadır. Bunların bir ucu tane yüzeyine adsorbe olur, diğer ucu ise başka bir taneye bağlanarak bir köprü meydana getirirler. Nşasta, tutkal, jelatin, reçine gibi doğal flokülantların molekül ağırlıkları, sentetik flokülant polimerlere göre çok daha az ve floküle etme kabiliyetleri oldukça düşüktür. Bu nedenle günümüzde genellikle sentetik polimerler kullanılmaktadır. Bunlardan molekül ağırlıkları yüksek olanlar aynı anda birden fazla partikül yüzeyine adsorbe olarak üç boyutlu bir matris meydana getirebilmektedirler.

Katı-su karışımlarının özelliklerinin ve yapılarının değiştirilmesi susuzlandırma proseslerinde verimi etkilemektedir. Bu özelliklerin değiştirilmesi, katı tanecik yüzeyleri ile su arasındaki bağ kuvvetlerinin azalmasına neden olarak mekanik susuzlandırma işlemlerinde suyun daha kolay ayrılmasını sağlamaktadır. Mekanik susuzlandırma işlemlerinde verimi arttırmak amacıyla, değişik fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bilindiği üzere elektrokinetik potansiyel, katı-su karışımlarının susuzlandırılmasında, en önemli parametrelerden biridir. Koagülasyon işleminde çok önemli olan bu parametre, polielektrolit ilavesi ile değiştirilebilmektedir. Bununla birlikte kolloid stabilitesini değiştiren ultrasonik alan ve elektromagnetik alanda elektrokinetik potansiyeli etkileyen parametrelerdir.

3. KİL-SUSİSTEMLERİ

3.1 Süspansiyonda Taneciklere Etki Eden Kuvvetler

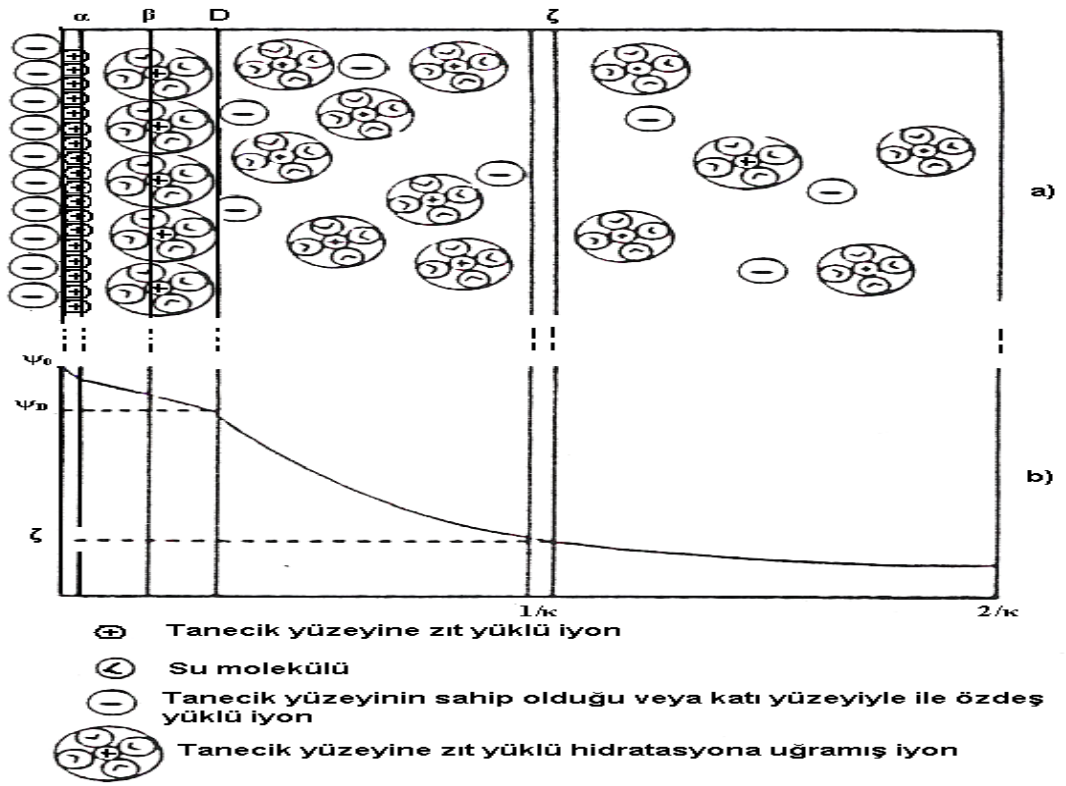
Kil susistemlerinin oluşturduğu süspansiyonlarda, tanecikler arasındaki etkileşimler ve bu etkileşimlerden kaynaklanan kuvvetlerin bilinmesi son derece önemlidir. Bu kuvvetleri iki grupta toplamak mümkündür [14];

- DLVO kuvvetleri
 - Brownian hareketi ve difüzyon
 - Elektrostatik çift tabaka itmesi
 - Van der Waals çekmesi
 - Born itmesi
- non-DLVO kuvvetleri
 - Hidratasyon kuvvetleri
 - Çekici çift tabaka kuvvetleri
 - Sterik ve entropik itme kuvvetleri

Tanelerin süspansiyonda dağılımları ve reolojik davranışları etkin olarak bu kuvvetlerin dengelenmesi ile ifade edilir.

Genel kabul görmüş olan klasik DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) teorisi, iki tanecik arasındaki net etkileşim enerjisinin, sistemdeki kuvvetlerin (elektrostatik çift tabaka, Van der Waals, Born ve Brownian kuvvetleri) toplamına eşit olduğunu savunmaktadır [15]. Bir taneciğin etrafında, yüzeyi elektriksel yük bakımından dengelemek için yüzeye zıt yüklü iyonlar (counter-iyon) yoğunlaşarak bir iyon bulutu oluştururlar (Şekil 3.1). İki tanecik birbirine yaklaştığında aralarındaki iyon bulutu konsantrasyonunun artmasıyla oluşan osmotik basınç nedeniyle itme kuvveti oluşur ve tanecikler birbirinden ayrılarak uzaklaşır (dispersiyon). Taneciklerin birbirlerinden uzaklaşma mesafesi, “Debye kalınlığı (mesafesi)” veya “çift tabaka” adı verilen, bu iyon bulutunun kalınlığına bağlıdır.

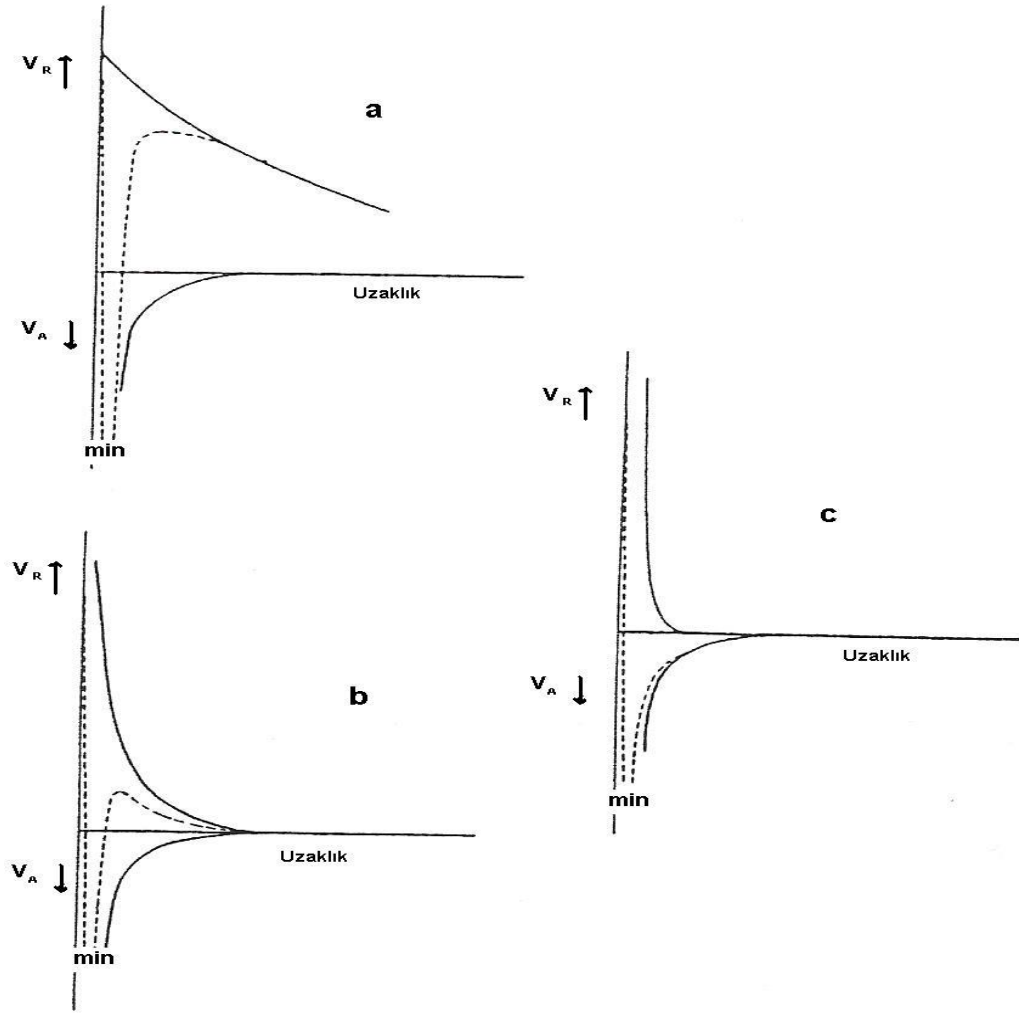
Debye kalınlığı, ortamdaki iyon (elektrolit) konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Düşük elektrolit konsantrasyonlarında Debye mesafesi yeterince geniştir, dolayısıyla elektrostatik çift tabaka itme kuvveti, van der Waals çekme kuvvetinden daha etkin olmakta ve tanecikler birbirini iterek dispersiyona neden olmaktadır. Elektrolit konsantrasyonu arttıkça Debye mesafesi kısalır, yani çift tabaka bastırılır. Kritik bir elektrolit konsantrasyonuna ulaşıldığında, artık van der Waals kuvvetleri, elektrostatik çift tabaka itme kuvvetlerine göre daha etkin hale gelir ve tanecikler arasında birleşmeler (koagülasyon) oluşarak bir ağ yapısı kurulmasına neden olur [14-16].



Şekil 3.1 (a) Tanecik-su ara yüzeyinde varsayılan tabakalar modeli, (b) Yüzeyden uzaklığa bağlı olarak yüzey ve zeta potansiyellerin şematik gösterimi. (α: Helmholtz tabakası; β: Hidrat katyon tabakası; ψ₀: Yüzey potansiyeli; ψ_D: Zeta potansiyeli; 1/κ: Debye mesafesi) [14].

Tanecikler arasındaki DLVO kuvvetleri, potansiyel enerjisi diyagramlarıyla açıklanabilmektedir (Şekil 3.2). Bu kuvvetler, taneciklerin birbirlerinden uzaklık durumlarına göre değişim gösterirler. Taneciklerin arasındaki mesafe arttıkça her iki etkileşim enerjisinde de (itme ve çekme enerjileri) azalma olmaktadır. Şekil 3.2a'da

görüldüğü gibi, düşük elektrolit konsantrasyonlarında, net potansiyel eğrisi, yüzeye yakın yerlerde bir minimum (maksimum çekme) vermekte ve daha uzak bir mesafede enerji bariyeri oluşturarak taneciklerin birleşmesini engellemektedir. Konsantrasyon artırıldıkça, elektriksel çift tabakamın bastırılması nedeniyle itme kuvvetleri zayıflamakta ve enerji bariyerinin büyüklüğü azalmaktadır (Şekil 3.2b). Yüksek elektrolit konsantrasyonlarında ise taneciklerin birleşmesini engelleyen enerji bariyeri kaybolarak çekme kuvvetleri etkin hale gelir [17].



Şekil 3.2 Tanecikler arasındaki uzaklığa bağlı olarak etkileşim enerjisi diyagramları; (a) Düşük elektrolit konsantrasyonunda, (b) Orta konsantrasyonda elektrolit varlığında, (c) Yüksek elektrolit konsantrasyonunda (V_R : itme enerjisi; V_A : çekim enerjisi) [17].

Sistemde sürekli mevcut olan Brownian (ısı) düzensiz kuvveti (Brownian randomising force) önemli ölçüde boyuta bağlıdır ve $1 \mu\text{m}$ ’nin altındaki tanecik boyutunda büyük etkiye sahiptir. Agregatların oluşması, sürekli fazın bir kısmının bu agregatlar içinde kalarak tanecikler arasında etkin faz hacminin büyümesine neden olmaktadır. Bu durum taneciklerin oluşturduğu faz hacminden beklenen viskozite artışına ilave bir artış sağlamaktadır. Agregat olmuş süspansiyonlar bir kuvvete maruz kaldığında, agregatlar deform olur ve gerilimin yeterince büyük olması durumunda ilk boyutlarına parçalanırlar. Yapının bozulması ve yeniden yapılanması zaman alır. Bu durumda ti ksotropik davranış ortaya çıkar. Agregatın yeniden yapılanması ndaki itici kuvvet Brownian harekettir ve tanecik boyutundaki azalmaya bağlı olarak artmaktadır. Böylece, büyük taneciklere sahip sistemlerin viskozitesinin yeniden eski haline gelmesini, küçük taneciklere sahip sistemlere göre daha yavaş olması beklenmektedir. Ayrıca, büyük taneciklere sahip sistemler, uygulanan kuvvet altında daha hızlı parçalanmaktadır [18]

Hidratasyon kuvvetlerinin varlığı, su içerisinde tanecikler arasındaki etkileşimlerde, kısa mesafelerde (yaklaşık 5 nm) klasik DLVO teorisindeki sapmalar sebebiyle, Israelachevili tarafından bulunmuştur. Tanecik yüzeyinde çok iyi bir şekilde yapılan su moleküllerinin, diğer taneciğin veya iyonun yüzeye adsorbe olabilmesi için yüzeyden koparılması gerekmektedir ve bunun için belli bir enerjiye ihtiyaç duyulur. Suyun yüzeyden koparılması için gerekli enerjiye sahip olmayan iyon veya tanecikler, diğer tanecik veya iyonlarla birleşme sağlayamaz ve birbirlerinden ayrı kalmasına sebep olur, böylece bir itme kuvveti açığa çıkar [14, 15]. Bu kuvvetlerin haricinde, hidrofilik tanecikler arasında, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi çift değerlikli iyonların neden olduğu, van der Waals kuvvetlerinden daha etkin olabilen kuvvetler mevcuttur. Bu “ara tabaka çekici kuvvetler”, özellikle kil minerallerinde, silika tabakalarını bir arada tutan en etkin kuvvetlerdir. Ayrıca, bazı sistemlerde, tanecik yüzeyine adsorbe olan uzun zincirli polimerler, taneciklerin birbirinden ayrı kalmasını sağlayan “sterik itme” kuvvetlerini doğurur. Polimer zincirleri, taneciklerin hareketini sınırlayarak diğer taneciklerin kendisine yaklaşmasına engel olur [14].

3.2 Kıl-Su Sistemleri

Küçük tanecik boyutu, geniş yüzey alanı, yüzey yükü ve değişebilir katyonlara sahip olması nedeniyle kıl mineralleri sulu ortamda kolloidal bir davranış gösterir. Kıl süspansiyonları, dört bileşenden ibaret bir sistem olarak düşünülebilir [14];

- Kıl tanecikleri,
- Su molekülleri,
- Katyonlar,
- Anyonlar.

Bu bileşenler, kıl süspansiyonlarının yapısal, elektriksel ve diğer fiziksel karakteristiklerine bağlı olarak reolojik ve kolloidal davranışını belirler. Bunun yanı sıra, kıl süspansiyonlarının akış davranışlarına birçok faktör etki etmektedir [14, 19];

- Kıl konsantrasyonu doğal olarak reolojik özellikleri artırır.
- Kıl taneciklerinin morfolojisi (boyut, şekil) ve yüzey alanı reolojik özelliklerini etkilemektedir.
- Tanecik üzerindeki (-) ve (+) yük dağılımları ve çift tabaka yapısından dolayı akma gerilimi ve viskozite, süspansiyonun pH değişimi ve elektrolit konsantrasyonu ile değişir.
- Elektrolit tipine ve değişebilir iyonların özelliklerine göre de kilin reolojik davranışında değişimler olabilir.
- Tanecikler arasındaki etkileşim enerjisindeki değişimler (itme ve çekme kuvvetlerinin yoğunluğu) ve buna bağlı olarak tanecikler arasında oluşan birleşme tipleri akma gerilimi ve viskoziteyi etkilemektedir.
- Kıl taneciklerinin mikro-yapısı ve mikro-gözenekler reolojik davranışını etkileyebilmektedir.
- Sıcaklığın artışı, süspansiyonun akış özelliklerini etkileyen bir başka faktördür.
- Basıncı birlikte suyun viskozitesinin artması ve kıl ve suyun sıkışmasından dolayı, basınç da kıl süspansiyonlarının akış özelliklerine etki eder.

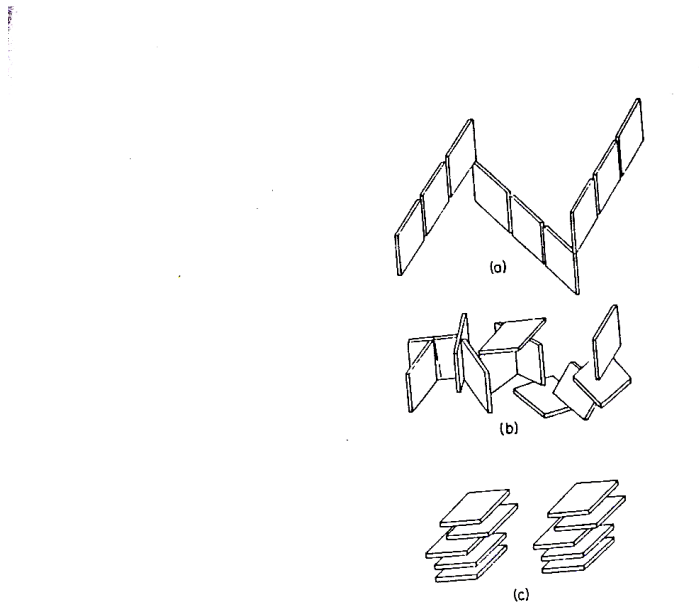
Kıl mineralleri, sulu ortamda, çeşitli kuvvetler altında, birbirleri ile, su molekülleri ile ve diğer katkı maddeleriyle çeşitli şekillerde etkileşim gösterirler.

Kil-su sistemlerinde meydana gelen etkileşim tipleri ile mekanizmaları ve buna bağlı olarak reolojik davranışları, özellikle kaolin ve smektit grubu bentonit türü tabaka yapıları üzerinde ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır.

Kil süspansiyonları, diğer birçok inorganik maddelerin süspansiyonlarına göre daha komplike bir yapıdadır. Taneciklerin, tabaka, prizmatik, fiber gibi farklı şekil ve orantısız boyutlarda olması, yüzeylerde negatif ve kenarlarda pozitif yüklü zıt işaretli elektriksel çift tabakaların varlığı, sistemi komplike hale getiren en önemli faktörlerdir [17].

Kil süspansiyonlarında, koloidal kil tanecikleri arasında, Şekil 3.3’de görüldüğü gibi, genel olarak muhtemel üç tip etkileşim görülür [17, 19-23]. Bunlar;

- Yüzey (-)/yüzey (-) etkileşimi (YY),
- Kenar (+)/yüzey (-) etkileşimi (KY),
- Kenar (+)/kenar (+) etkileşimi (KK),

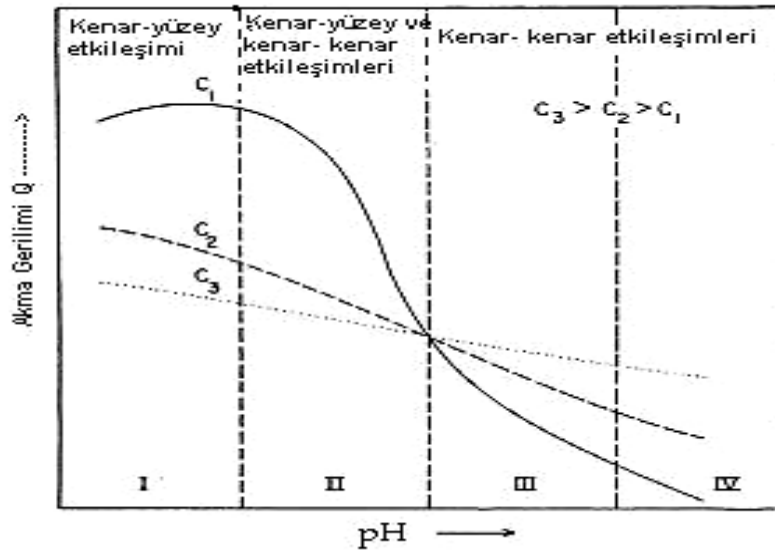


Şekil 3.3 Tabaka yapıları arasındaki muhtemel dizilişler, (a): kenar-kenar (KK), (b): kenar-yüzey (KY), (c): yüzey-yüzey (YY) [24].

Bu dizilişler, van der Waals ve elektriksel çift tabaka kuvvetlerinin farklı şiddetlerde olmasının sonucu gerçekleşmektedir. KK ve KY birleşmeleri hacimsel bir artış sağlarken YY birleşmeleri kalın tabakaların oluşmasına neden olur. Kenar yükleri,

pH veya elektrolit gibi katkılarının adsorpsiyonu ile değiştirilmediği, taneciklerin zıt yüklere sahip olmalarından dolayı sistemde KY birleşmeleri oluşur. Bu nedenle, tuzsuz (elektrolitsiz) süspansiyonlarda genellikle bu tip birleşmeler görülür ve daha stabil bir haldedir. KY dizilişi durumunda “card-house” yapısı [17] veya “H” tipi bir ağ sistemi kurulur. Bu sayede, süspansiyonun reolojik özelliklerinde artış sağlanır. Sistemin akma gerilimi, bu birleşmelerin kuvvetini ve miktarını belirleyen bir ölçüdür.

Kıl-su sistemlerinde, sıfır yük noktası altındaki pH değerlerinde, kıl taneciklerinin pozitif yüklü olan kenarları ile negatif yüklü olan yüzeyler arasında çift tabaka çekme kuvvetleri neticesinde KY birleşmeleri gerçekleşir. Sıfır yük noktası üstündeki pH değerlerinde, kenarlardaki net yük dağılımı negatif olmakta ve itme kuvvetleri ile tanecikler birbirinden uzaklaşarak ayrılmaktadır [23,24]. Kıl süspansiyonlarının akış davranışları üzerinde yapılan bir çalışmada [25] farklı elektrolit konsantrasyonlarında pH ya göre akma gerilimleri diyagramı çizilmiş ve tanecik etkileşimleri açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Farklı elektrolit konsantrasyonlarında kıl süspansiyonlarının pH ya göre akma gerilimi diyagramı ve tanecik etkileşimleri (C : Elektrolit konsantrasyonu) [24].

Diyagramın I. bölgesinde, (+) yüklü kenarlar ile (-) yüklü yüzeyler arasında van der Waals kuvvetlerinden daha etkin olan çift tabaka çekme kuvvetleri nedeniyle KY birleşmeleri ile ağ yapısı oluşmuş ve dolayısıyla akma gerilim değeri yükselmiştir.

II. bölgede, pH'nın artmasıyla birlikte kenarlardaki (+) yük miktarı azalmakta, böylece çift tabaka çekme kuvveti zayıflanmaktadır. Sistemde, bazı tanecikler arasında KK birleşmeleri oluşmaktadır. Bu durumda, ağ yapının stabilitesi bozulmakta ve akma gerilim değeri düşmektedir. III. bölgede ise, pH değerinin, kenar yüklerini negatif yapacak kadar artması durumunda, sistemde, van der Waals çekme ve çift tabaka itme kuvvetleri görülür. IV. bölgede, yüksek pH değerlerinde, kenarlardaki negatif yük miktarı artmakta ve çift tabaka itme kuvvetleri, van der Waals çekme kuvvetlerine göre daha etkin hale gelmektedir. Bu durumda, tanecikler birbirinden uzaklaşarak ayrılır ve ağ yapı bozulurak akma gerilim değeri sıfıra yaklaşır. Aynı sistemde, elektrolit konsantrasyonu artırılmasıyla çift tabaka bastırılmaktadır. Böylece, sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde, çift tabaka çekme kuvveti; sıfır yük noktasının üstündeki pH değerlerinde ise çift tabaka itme kuvveti azalmaktadır [24].

Montmorillonit türü tabaka yapıli killerde genellikle, düşük tuz konsantrasyonlarında viskozite ve akma gerilimi düşerek bir minimum vermekte, tuz konsantrasyonunun artırılmasıyla tekrar yükselmektedir. Düşük tuz konsantrasyonlarında, kenar ve yüzey çift tabakaları bastırılmakta ve “H” şeklindeki birleşmelerden ziyade YY itmeleri daha etkin hale gelmektedir. Tuz konsantrasyonu artırıldıkça, çift tabakalar daha da bastırılmakta ve itme kuvvetleri etkinliğini yitirmektedir. Böylece KK ve KY birleşmeleri oluşur ve dolayısıyla akma gerilimi ve viskozite yükselmektedir [17].

Kaolin ve illit süspansiyonlarında, elektriksel çift tabaka kadar tanecik boyutu ve şekli de reolojik davranışlarında önemli rol oynamaktadır [26]. Kaolin süspansiyonlarında artan tuz konsantrasyonu ile birlikte YY birleşmeleri hakim olmaktadır. Bu durumda, ağırlaşan ve kalınlaşan taneciklerin kolaylıkla üç boyutlu bir ağ yapı oluşturmaları mümkün değildir ve ağırlıklarından dolayı çökerler. Bu nedenle, başlangıç akma gerilim değerleri yüksek olmasına rağmen daha sonra düşerek sabit bir seviyeye ulaşmaktadır [17, 27]. İllit süspansiyonlarının davranışı ise montmorillonite benzer, fakat tuz ilavesine karşı daha hassastır [17].

Kil tanecikleri arasındaki etkileşimlere ve reolojik özelliklerine, kilin değişebilir katyonlara sahip olması ve hidratasyonu da önemli rol oynar. Su molekülleri, porlardan içeri girerek veya tabakalar arasına nüfuz ederek kilin şişmesine neden

olabilmektedir [14]. Mont morillonitin yapısında bulunan Al^{+3} iyonları ortamda bulunan diğer katyonlarla yer değiştirilmesiyle negatif yükler açığa çıkar ve bu yükler yine diğer katyonlarla telafi edilir. Ara tabakalara yerleşen iyonların Na^{+} veya Li^{+} gibi kolay hidrate olabilen iyonlar olması, kil tabakalarının ozmotik olarak şişerek tabakalarının ayrılmasına ve dağılmasına neden olur. Böylece ortama birçok küçük tanecik çıkar. Bu taneciklerin (tabakaların) artan yüzey alanına ve asimetrik dizilişlerine bağlı olarak, suyun kil tarafından bağlanması daha da artar ve kilin jelleşmesi sağlanır. Tanecikler arasındaki elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri, tanecikleri dengede tutarak jel yapının sürekliliğini sağlar [21, 22, 28].

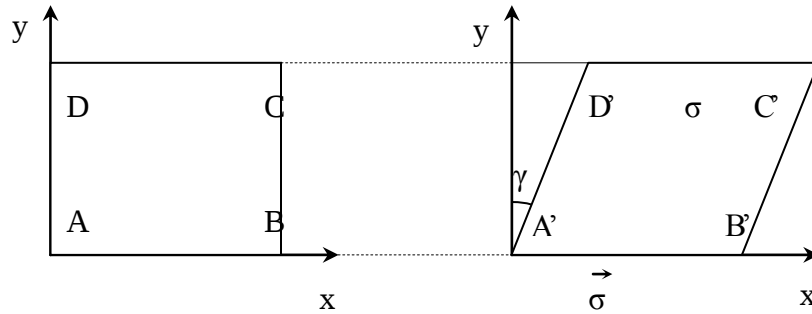
Killerde şişme derecesi, katyonun hidratasyon enerjisine bağlıdır. Dolayısıyla, hidratasyon enerjisinin, kil tabakaları arasındaki elektrostatik çekimi yenecek kadar büyük olması gerekmektedir. Fakat, çift değerlikli iyonların hidratasyon enerjilerinin tek değerlikli iyonlardan fazla olmasına [29] rağmen şişmeye neden olmazlar. Muhtemelen, bu iyonlar tabakaları birbirine bağlayarak koagüle olmasını sağlamaktadır [28].

4 REOLOJİ

4.1 Genel Bilgiler

Reoloji, maddenin deformasyonunu (şekil değiştirmesini) ve akışkanlığını inceleyen bilim dalıdır. İlk kez profesör Bingham tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından bu şekilde kabul edilmiştir. Boya, plastik, kauçuk, yağ ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerle, birbirinden çok farklı alanlarda reoloji çalışmaları yapılmaktadır. Günümüzde reoloji; polimer reolojisi, biyoreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır [18].

Reoloji, Hooke'nin 1678'de katılar için geliştirdiği elastisite ve Newton'un 1687'de ortaya attığı viskozite ilkelerine dayanır. Hooke yasalarına göre; katı bir cisim üzerinde oluşan deformasyon uygulanan kuvvetle orantılıdır.

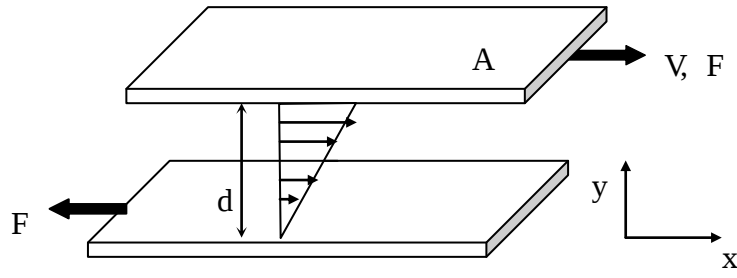


Şekil 4.1 Hooke'a Göre Katı Bir Bloktaki Deformasyonun Şematik Gösterimi.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, ABCD pozisyonundaki katı madde bir σ gerilimi altında deformasyona uğrayarak A'B'C'D' pozisyonuna gelmektedir. γ açısı gerilme ve G rijitlik modülü olmak üzere;

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (3.1)$$

olarak ifade edilir. Newton ise sıvıları, üst üste binmiş tabakalardan ibaret olarak düşünmüş ve sıvıların akışını bir deste oyun kağıdının birbiri üzerinden kayarak dağılması hareketine benzetmiştir [18, 30].



Şekil 4.2 Newton'a Göre Viskozite Tarifinin Şematik Gösterimi.

Şekil 4.2'de, aralarında d mesafesi bulunan ve A yüzey alanlı iki paralel tabaka arasındaki sıvının akışı göz önüne alınmıştır. Üstteki tabaka bir F kuvvetinin etkisiyle alttaki tabakaya göre V hızıyla hareket ettirildiğinde bir miza man sonunda alttaki tabakanın kazanacağı hız arasındaki d mesafesiyle orantılıdır ve

$$\gamma = V / d \quad (3.2)$$

ile ifade edilir. Böylece, γ hız gradyanı ve aynı zamanda kayma hızı veya kayma oranı (shear rate) olarak adlandırılmaktadır. Uygulanan F kuvvetinin etkisiyle

$$\tau = F / A \quad (3.3)$$

ile ifade edilen bir kayma gerilimi (shear stress) açığa çıkar ve Newton'a göre bu gerilim akış ile sonuçlanır. Bu kayma gerilimi (τ) ve kayma hızı (γ) arasında, η bir katsayı olmak üzere, belli bir oran mevcuttur;

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (3.4)$$

Buradaki η katsayısına kayma viskozitesi veya basitçe viskozite adı verilir. Viskozite, bir içsel sürtünme veya akma karşı gösterilen direncin ölçüsü olarak da tarif edilebilir. Bu sürtünme, birbirine bitişik tabakalar arasındaki ara yüzeylerde moleküller arasındaki etkin kuvvetler tarafından ortaya çıkarılır [18, 30, 31].

Viskozitenin birimi, SI birim sistemine göre Pascal.saniye (Pa.s) ve CGS birim sistemine göre ise Poise (P)'dir. 1 mPa.s (mili Pascal.saniye), 1 cP'e (centi Poise) eşit olmaktadır.

19. yüzyıl başlarında, bazı akışkanlar üzerinde yapılan deneylerde bunların aynı zamanda bir deformasyona uğradığı bulunmuş ve aynı şekilde katıların da, gözle görülmese bile, bir akışkanlığına olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, bazı maddelerin sadece Hooke'nin veya Newton'un yasalarıyla açıklanamayacağı anlaşılmış ve “viskoelastisite” kavramı ortaya atılmıştır.

Buna göre, katılar, uygulanan gerilmeyle bağlı olarak sürekli şekil değiştirmeyen, yani, belli bir gerilim sonunda nihai bir deformasyona sahip olan maddeler; sıvılar ise, uygulanan gerilime kadar küçük olursa olsun sürekli bir şekil değiştirmenin olduğu maddeler olarak tarif edilmektedir.

4.2 Sıvıların Reolojik Özellikleri

Hooke'nin elastisite ve Newton'un viskozite yasaları doğrudan doğruya gerilim ve kayma arasındaki orantıya bağlı lineer ifadelerdir. Viskoelastisite kavramının ortaya atılmasından sonra, maddenin özelliklerine bağlı olarak, uygulanan kayma gerilimine ve kayma hızına göre bu lineerliğin bozulabildiği veya zamanla viskozitenin değişebildiği görülmüştür. Böylece, akışkanlar temel olarak Newtoniyen (Newton yasalarına uyan) ve Newtoniyen olmayan (non-Newtoniyen-Newton yasalarına uymayan) akışkanlar olarak ayrılmışlardır.

4.2.1 Newtoniyen akışkanlar

Newtoniyen akışkanlar, kayma gerilimi (τ) ile kayma hızı ($\dot{\gamma}$) arasında sabit bir orantının (η) olduğu akışkanlardır.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (3.5)$$

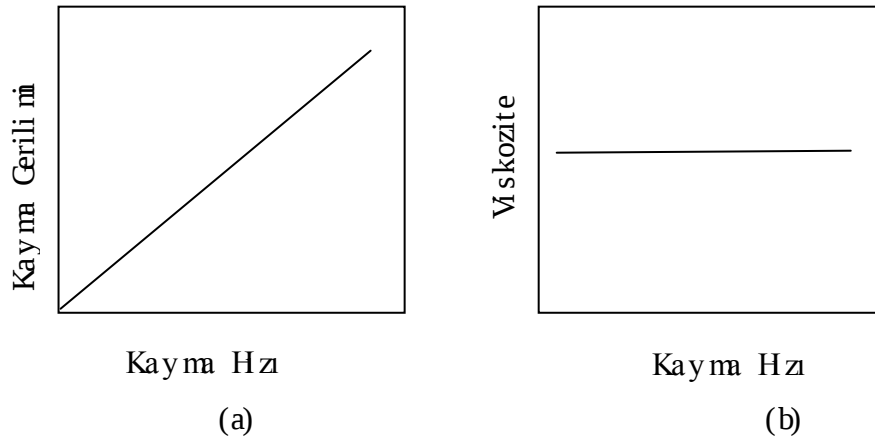
Bu tür akışkanlar, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında şu özelliklere sahiptir [18];

- Basit kayma akışı altında oluşan gerilim iki normal gerilim faktörünün sıfır olduğu kayma gerilimidir.
- Viskozite kayma hızı ile değişmez.
- Kayma işlemi devam ederken viskozite sabittir ve sıvıdaki gerilim kayma işleminin kesilmesi durumunda hemen sıfıra iner. Öçümün bir zaman

aralığndan sonra tekrarlanması durumunda yine aynı değer bulunur; viskozite zamanla değişmez.

- Farklı deformasyon durumlarında ölçülen viskozite değerleri, daima basit bir şekilde birbiriyle orantılıdır.

Yukarıdaki özelliklerden sapma gösteren herhangi bir akışkan, Newtoniyen davranış göstermez. Saf su ve gliserin bu tür akışkanlara genel bir örnektir.



Şekil 4.3 Newtoniyen Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.

4.2.2 Non-Newtoniyen (Newtoniyen olmayan) akışkanlar

Viskozite ölçüm tekniklerinin gelişmesiyle, kayma hızının viskoziteye etkisi daha ayrıntılı bir şekilde incelenmek istenmiş ve dispersiyon, emülsiyon ve polimer çözeltileri gibi birçok malzemenin Newtoniyen davranıştan sapmaları; dolayısıyla, kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki lineer ilişkinin bozulduğu görülmüştür. [18].

Viskozite, kayma sırasındaki enerji transferi olarak incelenirse, (3.5) no'lu denklem tanımlı, dağılan toplam enerjiyi ifade eder. Akış sadece enerji dağılımı mekanizması olarak ifade edildiği sürece $\tau/\dot{\gamma}$ oranı sabit kalacak ve orantı sabiti η olacaktır [31].

Ancak, enerji, akış sırasında bazı faktörler nedeniyle kaybedilebilir. Örneğin, kil dispersiyonlarında, kil minerali floklarını kırmak ya da aralarında bağlantıları kurmak için ayrıca enerjiye gereksinim olabilir. Bu durumda, yukarıda sözü edildiği gibi, τ ve $\dot{\gamma}$ arasındaki lineer ilişki bozulur. Akış, kayma gerilmesi ve kayma hızı

arasında sabit bir orana sahip olma ve viskozite kayma hızı ya da kayma zamanı ile değişir. Bu durumda genel viskozite denklemi (3.4) yeniden düzenlenerek;

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.6)$$

ifadesi elde edilir. Burada;

n : Akış davranış indeksi (efektif viskozitenin kayma hızı ile düşüşünün katsayısı),

τ_0 : Başlangıç akma gerilim değeri (yield stress)

η : Kayma gerilimine bağlı olarak değişen viskozite'dir.

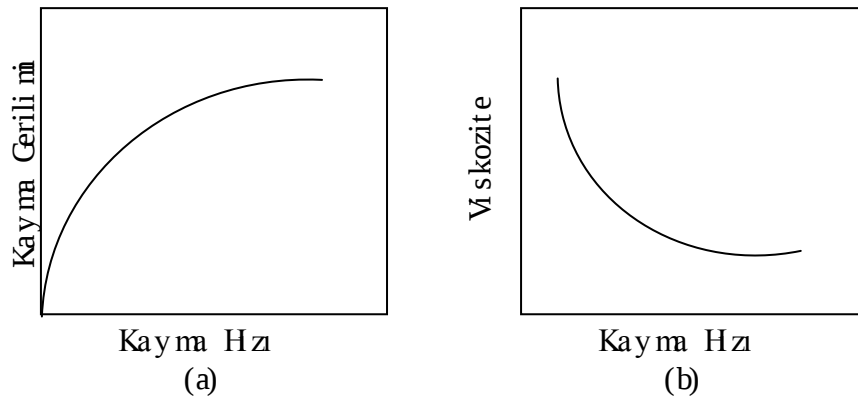
Buna göre; kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki ilişkiye bağlı olarak çeşitli akış davranışları ve kavramları ortaya atılmıştır;

A Psödoplastik Akış

Artan kayma hızı ile birlikte viskozitede azalma eğilimi gösteren maddelere “psödoplastik” veya “kayma incelmesi”, “incelen akış” (shear thinning) davranım gösteren maddeler adı verilmektedir. En çok rastlanan Newtoniyen olmayan akış çeşidi dir. Üs yasası (power-law) eşitliği ile ifade edilir;

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.7)$$

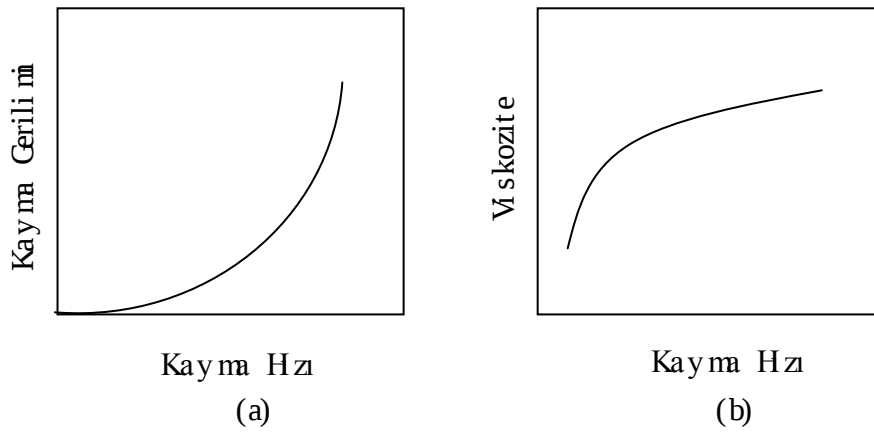
Burada, K akışkanın kıvamılık ölçüsüdür, n akış indeksi dir. Boyalar, emülsiyonlar, dispersiyonlar ve polimerik çözeltiler bu tür akışkanlara örnek verilebilir. [18, 31, 32].



Şekil 4.4 Psödoplastik Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.

B Dilatant Akış

Psödoplastik akış davranışının tersi bir davranış söz konusudur. Kayma hızının veya zamanının artmasıyla viskozitede artış görülür. Literatürde, “yoğunlaşan akış” veya “kalınlaşan akış” (shear-thickening) terimleri de kullanılabilir. Bu tip akışkanlarda akış davranış indeksi (n) 1’den büyüktür. Örneğin, vinil reçine pastaları, kuş su karışımları dilatant davranış göstermektedirler.



Şekil 4.5 Dilatant Davranışa At; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.

Dilatant akış davranışı, askıda tutulan taneciklerin sıkı dolguşmasıyla meydana gelmektedir. yüksek kayma hızlarında, sıvının büyük bir kısmı boşluklarda hapis olmakta ve tanecikler artan kayma hızı ile daha fazla bir direnç göstermektedir [18, 31, 32].

C Hastik Akış

Durgun şartlarda katı gibi bir davranış sergileyen akışkan türüdür. Akmanın başlayabilmesi için etkiyen kayma geriliminin belli bir değere ulaşması gerekir. Akmanın gerçekleşmesi için gerekli olan bu gerilim değeri “akma gerilimi” (yield stress) olarak adlandırılır ve τ_y ile gösterilir. Bu değer aşıldıktan sonra akış, Newtoniyen, psödoplastik veya dilatant davranışları gösterebilir.

Plastik davranış gösteren bir maddenin akış denklemi;

$$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (3.8)$$

ile ifade edilir. Burada; η_p , plastik viskozitedir.

Akma gerilimi değeri aşıldıktan sonra akışkanın akış eğrisi lineer bir görünüm almaktadır. Floküle olma eğilimi gösteren taneciklerden oluşan bir süspansiyon için akma gerilim değeri daha büyük olmaktadır [33].

Genel viskozite denklemi (3.4), (3.8) no'lu denklemde yerine konulursa, plastik akışkanlar için görünür viskozite şu şekilde ifade edilir;

$$\eta = \eta_p + \tau_0 / \dot{\gamma} \quad (3.9)$$

plastik akış davranışı gösteren maddeler, kendi içinde de farklı davranışlar gösterebilirler. Genel olarak bunlar; Bingham tipi plastik akışkanlar ve Casson tipi akışkanlar olarak ayrılabilirler;

a) Bingham tipi plastik akışkanlar

Kayma gerilimi ve kayma hızı arasında bir oransallık gösteren plastik akışkanlara Bingham tipi plastik akışkanlar denir.

$$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (3.10)$$

denklemi ile ifade edilir. τ_y ; akma gerilimi, η_p ; plastik viskoziteyi tanımlar.

Bingham model parametreleri, süspansiyonlar için, katı derişimi ve katı tanecik boyut dağılımı gibi karışımın değişkenleri ile ilişkilendirilebilir [33]. Akma geriliminin 0.1 Pa'dan düşük olması durumunda, süspansiyonun Newtoniye akışkan davranımı gösterdiği düşünülebilir.

Bazı plastik akış davranımı gösteren sıvılar, üç parametrelili olan Herschel-Bulkley modeline uygun akış davranımı da gösterebilmektedir. Bu model, genelleştirilmiş Bingham akışkan veya yeld-psödoplastik akışkan olarak da adlandırılabilir ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

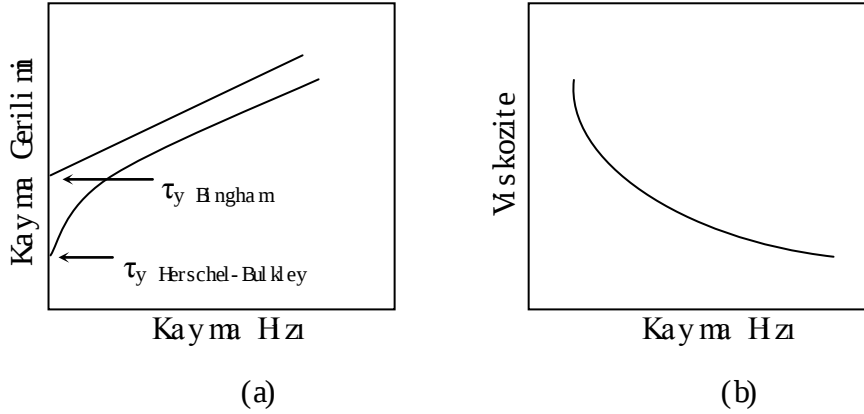
$$\tau = \tau_y + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.11)$$

b) Casson tipi plastik akışkanlar

Bu tip akışkanlar, kayma hızı ve gerilimi arasında lineer olmayan bir artış gösteren plastik akışkanlardır.

$$\tau_{l/2} = k_0 + k_1 \cdot \gamma_{l/2} \quad (3.12)$$

denklemi ile ifade edilir. Burada, k_0 ve k_1 Casson tarafından belirlenen sabitlerdir.



Şekil 4.6 Bingham Plastik Ve Herschel-Bulkley Modeline Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.

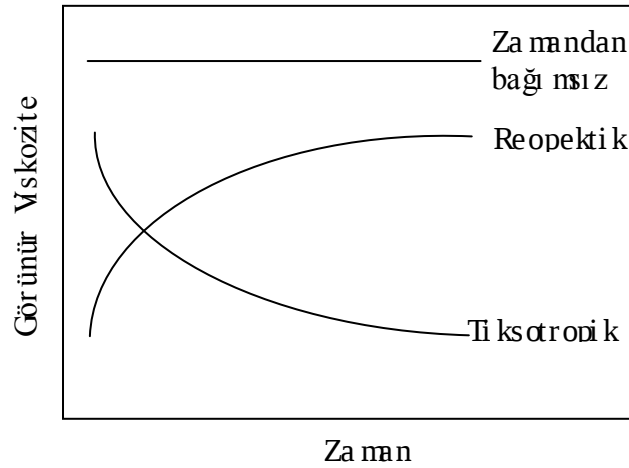
4.2.3 Zamanla bağlı akışkanlar

Kayma hızının sabit tutulması durumunda, kayma geriliminin sabit kalması her zaman mümkün değildir. Öçülen kayma gerilimi ve viskozite, kayma işleminin uygulandığı süre ile artabilir veya azalabilir. Uygulanan bir kuvvet altında (karıştırma, pompalama, çalkalama veya kayma gerilimi ile) viskozitenin zamanla düzenli bir şekilde azalma gösterdiği ve kuvvetin kaldırılması durumunda yapının tekrar eski haline geldiği akış türüne “Tiksotropi” adı verilir [18, 34, 35]. Başka bir ifadeyle, süspansiyondaki katı tanelerin çökmeye karşı gösterdikleri direncin, süspansiyonun hareketlenmesiyle azalıp durgun halde iken artması olarak da ifade edilebilir. Bunun tersi durumuna, yani, gerilim altında viskozitenin zamanla düzenli olarak arttığı ve yapının tekrar eski haline geldiği akış türüne de “Reopeksi” veya anti-tiksotropi denir. Bu durum nadiren görülür.

Tiksotropi, genelde akışkanın psödoplastik (kayma hızının artmasıyla viskozitenin azalması) davranış gösterdiği durumlarda, reopeksi ise dilatant davranış gösteren

akışkanlarda meydana gelmektedir. Bir çok madde ve bazı boya ve pastalar plastik, psödoplastik veya dilatant akış davranışı göstermeleri yanında, tiksotropik davranış da göstermektedir.

Bulk yapısı akış faktörlerinden etkilenen tüm sıvılar aslında tiksotropik davranış gösterebilirler. Çünkü tiksotropi sadece malzemelerin yapılarının bir durumdan diğer bir duruma geçişlerinin göstergesidir. Bu değişikliğe neden olan rekabet, akma geriliğinin yol açtığı zayıflama ile akış esnasındaki çarpışmaların ve Brownian hareketinin meydana getirdiği gücün bileşkesidir. Brownian hareketi, tiksotropik malzemelerde ancak akış durduğu zaman malzemenin kendini toparlaması olarak etkisini gösterebilmektedir. Tanelerin salınması ve malzeme içinde bulunan liflerin rasgele dağılımı kuvvetli bir yapı oluştururken, akışa paralel lif dizilişi ve tanelerin parçalanarak birbirinden ayrılması bulk yapıyı zayıflatmaktadır [36].



Şekil 4.7 Zamanla Bağlı Akışkanlar İçin Viskozite Eğrileri.

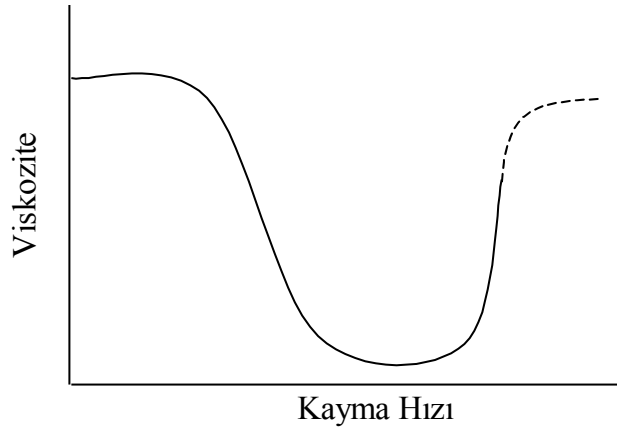
Tiksotropik bir akışkan için, sabit bir kayma hızında yapı bozunmaya uğradığında kayma gerilimi azalır. Bozunan bu yapı, gerilim kaldırılması durumunda kendiliğinden eski haline gelebilir. Farklı şekillere sahip tanecikler, tiksotropik durumun oluşmasına neden olmaktadır. Bu tür akış davranışı en fazla boyalarda olmak üzere, mayonez, mürekkep ve kil süspansiyonlarında görülebilir.

4.3 Süspansiyonların Reolojik Özellikleri

Süspansiyonların reolojik özelliklerinin bilinmesi endüstriyel uygulamalarda önem teşkil etmektedir. Çimento, boya, mürekkep, kil süspansiyonları, birçok ilaç ve temizleyici maddeler süspansiyonlara örnek sayılabilir [37].

Süspansiyonlar için genel viskozite-kayma hızı ilişkisi Şekil 4.8’de görülmektedir. Düşük kayma hızlarında Newtonien davranış, daha sonra psödoplastik ve tekrar bir Newtonien bölge oluşmaktadır. Bazı durumlarda, ilk Newtonien bölgede, düşük kayma hızlarındaki viskozite çok yüksek olmaktadır, dolayısıyla, burada bir akma gerili mi düşülebilmektedir.

Süspansiyonda, askıda tutulan madde miktarının ölçüsü olan “faz hacmi (Φ)”, partikül yüzeyi veya agregatlar üzerine etkiyen hidrodinamik kuvvetlerin reolojiye etkilerinden dolayı önemli bir kavramdır. Faz hacmi, süspansiyonların derişimini belirlemede sıkça kullanılan hacim hacim fraksiyonu olarak ifade edilir [32].



Şekil 4.8 Derişik Süspansiyonların Genel Akış Eğrisi [18].

Katı partiküllerin süspansiyonun viskozitesine etkisi ilk olarak Einstein tarafından formüle edilmiştir [38];

$$\eta = \eta_0 (1 + k \Phi) \quad (3.13)$$

Burada; η süspansiyonun viskozitesi; η_0 , askıda tutulan ortamın viskozitesi dir ve k bir sabit olmak üzere, süspansiyonun yoğunluğuna göre değerler almaktadır; seyreltik süspansiyonlar için bu değer 2.5’tir. k katsayısı, gerçek viskozite olarak tanımlanır ve katı partiküllerin spesifik katkısını gösterir.

Gerçek süspansiyonlar, genellikle konsantre olup süspansiyonu oluşturan küresel olmayan partiküller birbirleriyle ve su molekülleriyle etkileşimiçindedirler. Buna rağmen, Einstein'ın viskozite eşitliği, etkileşimyen ve çözünmeyen sert kürelerden oluşan çok özel şartlar için türetilmiştir. Böylece, gerçek süspansiyonların viskozitesinin tanımlanabilmesi için eşitlik polinomsal bir halde yeniden düzenlenmiştir [31].

A Seyreltik Süspansiyonlar

%10 ve daha düşük faz hacimli süspansiyonlar seyreltik süspansiyonlar olarak tanımlanır ve viskozite eşitliğinde $k=2.5$ 'tir. Buna göre, diğer taneciklerin etkileri ihmal edilmektedir. Tanecikler arası etkileşimin dahil edilmesi durumunda daha kompleks bir hal almaktadır.

B Derişik Süspansiyonlar

Derişik süspansiyonların teorik bakımdan incelenmesi daha zordur. Bu nedenle, diğer taneciklerin etkisini hesaba katan bir teknik uygulanmakta veya bilgisayarda modelleneler yapılarak sistemsi mule edilmektedir.

Derişik süspansiyonlar için süspansiyondaki bütün taneciklerin etkisini, ilave edilen taneciklerin etkilerini toplam olarak hesaba dahil eden bir yaklaşım olarak Einstein denklemini yeniden düzenlenmiştir.

$$d\eta = (5 \cdot \eta / 2) \cdot d\Phi \quad (3.14)$$

Burada; $d\eta$ süspansiyonun viskozitesi nde (η) faz hacimindeki küçük bir artışın ($d\Phi$) etkisi sonucu oluşan artıştır.

Psödoplastik davranış gösteren sistemlerde indirgenmiş viskoziteler, genellikle viskozite-kayma hızı eğrisinin sıfır kayma hızına ekstrapolasyonu ile veya viskozitenin sabit olduğu çok yüksek kayma hızlarında yapılacak bir ekstrapolasyon işlemi ile hesaplanmaktadır [39].

Agregat oluşturmaya katı taneciklerden oluşan derişik süspansiyonlar, genel olarak dilatant davranışı göstermektedir [18]. Dilatant davranışın özel durumları ve şiddeti

faz hacmine, tanecik boyut dağılımına ve sürekli fazın viskozitesine bağlıdır. Dilatant davranışın şiddeti, tanecik boyut dağılımının genişletilmesi ile azaltılabilir.

Süspansiyondaki katı partiküllerin miktarı artındıkça viskozite artışı ile süspansiyon plastik özellik kazanır. Dolayısıyla, dağılmış faz derişiminin artırılması bir akma gerilişinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

4.3.1 Süspansiyonların reolojisi ne etki eden faktörler

Süspansiyonların reolojisi ne etki eden faktörler genel olarak, partikül konsantrasyonu, morfolojisi, boyutu, yüzey alanı, hidratasyonu gibi tane özellikleri ile partikül etkileşimleri, partikül dinamiği ve süspansiyonun yapısı gibi faktörler olarak sıralanabilir.

Tane konsantrasyonun artması, süspansiyonun viskozitesinin artmasını sağlar ve akışı zorlaştırır. Bu olayın meydana geldiği faz hacmine maksimum dolgu fraksiyonu (Φ_m) adı verilir ve değeri tanelerin yerleşme durumuna bağlıdır. Ayrıca, tane şekli ve boyut dağılımı ile değişmektedir. Boyutu geniş bir aralıkta değişen dağılımlar, küçük tanelerin, büyük olanların arasındaki boşluklara yerleşmesinden dolayı daha büyük Φ_m değerine sahip olmaktadır. Tanelerin flokülasyonu, düşük bir maksimum dolgu fraksiyonuna yol açabilmektedir [18].

Tane boyutu, süspansiyonun viskozitesine etki eden tane konsantrasyonu, şekli ve tane etkileşimleri gibi faktörlerin katkısını daha da artırması nedeniyle, tane boyutu ve süspansiyon viskozitesi arasındaki ilişkinin doğrudan formüle edilmesi zordur. Yapılan çalışmalarda, viskozitenin tane boyutu ile ters orantılı olduğu görülmüştür. Aynı şekilde, boyut dağılımı da süspansiyonun viskozitesine etki etmektedir. Killerle yapılan deneysel çalışmalar sonucu, tane boyutu artması ile akış parametrelerinin azaldığı gözlenmiştir [31]. Genellikle, killerin kalınlıkları sabit olmaktadır ve değişebilir katyonların cinsine, ortamın pH'sına ve hidrodinamik kuvvetlere bağlı olarak değişmektedir [31].

Katı bir tanenin yüzeyi, süspansiyonun akmaya karşı direnç gösterdiği bölgedir. Smektit partiküllerinin yüzey alanları genellikle kenar ve basal yüzey alanları olarak tanımlanırlar. Bentonit gibi ince ve rijit tabakalardan oluşan taneler, akış yönünde kesme kuvvetleri boyunca yönlendikleri zaman akmaya karşı gösterdikleri dirençten

dolayı süspansiyonun viskozitesi azalır [31]. Sepiyolit tipi killerde ise, sepiyolit yapısını teşkil eden iğne şeklindeki lif kümelerinin dağılması ile süspansiyonun viskozitesini artırmakta ve yine aynı şekilde bunların kesme kuvvetleri yönüne paralel dizilmeleri ile viskozite azalabilmektedir.

Bentonit türü killerin kenar ve basal yüzeyleri ile tabakalarının arası sulu süspansiyonda hidrasyon kompleksleri oluşturabilmektedir. Kil hidrasyonu, kil tanelerinin efektif faz hacminin artması ve süspansiyon serbest suyu hacim oranının azalması ile açıklanır. Bentonitler, süspansiyondaki büyük miktarda suyu hareketsiz hale getirerek süspansiyonun viskozitesini artırmakta akış davranışı değişebilmektedir [31].

5. POLİMERLER

5.1 Giriş

1930'lerden başlayarak, özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, hızla insanlığın hizmetine giren ve gündelik yaşamı kolaylaştıran birçok ürünün temel yapı taşları olan elastik, plastik yada elyaf gibi bir takım sentetik ürünler birer polimer olup bunlar; mekanik özellikleri çoğu zaman yeterli, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert, korozyona uğramayan, düşük maliyetli ve üretimi kontrol edilebilir materyallerdir. Sentetik polimerler, doğal kauçuk ve reçinelerin yanı sıra, doğada lif halde bulunan yün, pamuk, ipek ve keten gibi bir çok doğal polimerin ihtiyaç duyulduğu alanlarda ve bunların fiziksel yada kimyasal olarak yetersiz kaldıkları noktalarda alternatif malzemeler olarak kullanılmaktadır [40, 41].

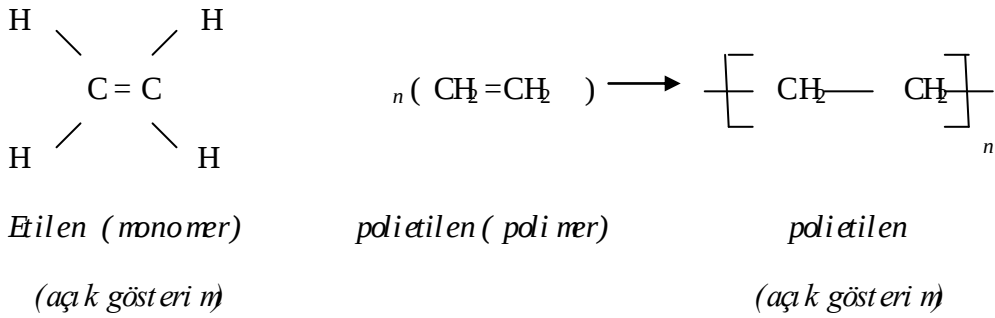
Polimer teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak kullanımı her geçen gün büyüyen sentetik polimerler, son 20 senedir cevher hazırlama işlemlerinde çeşitli amaçlar için kullanılmış ve önemli neticeler kaydedilmiştir. Özellikle, şamdi yetabir ettiğimiz çok ince boyutlu sorun yaratan malzemelerin bir sonraki proses için a macına uygun olara t erci hli yada t erci hsi z sal k ın l a st ır ıl m a s ı n d a , fl o t a s y o n u n d a v e s u s u z l a n d ır ıl m a s ı n d a s e n t e t i k p o l i m e r l e r i n r o l ü b ü y ü k t ü r [42]. Öğütmedeki etkisi ve özellikle kil mineralleriyle olan etkileşimiyle ilgili, cevher hazırlama mühendislerini doğudan ilgilendiren konularda son yıllarda yapılan bir çok çalışmadan alınan umut verici sonuçlar, sentetik polimerlerin mineral endüstrisindeki önemini hızla artırmaktadır [42, 43].

Polimerlerin cevher hazırlama işlemlerinde etkin olarak kullanılabilmesi için mineraler üzerindeki etkisini iyi bilmesi gerekmektedir. Kullanılacak polimerin yapısı ve cinsi, etkin olan fonksiyonel grubunun özellikleri, molekül ağırlığı, ısı ışık ve sıvı ortamlardaki davranışı gibi parametreler adsorpsiyon, koagülasyon yada flokülasyona dayalı cevher zenginleştirme işlemlerinin kontrollü yapılabilmesi

açısından çok önemlidir. Ayrıca zenginleştirilen cevherlerin kullanılacağı ikinci aşama olan metalurjik prosesler açısından da polimerlerin ayrı yeri vardır. Özellikle seramik teknolojisinde, yüksek ısıya dayanıklı ve bağlayıcı özelliği olan çok yüksek mol ağırlıklı polimerler özel kullanıma yönelik yeni seramik ürünlerinin reçetelerinde vazgeçilmez materyaller olmaya başlamışlardır [44-46].

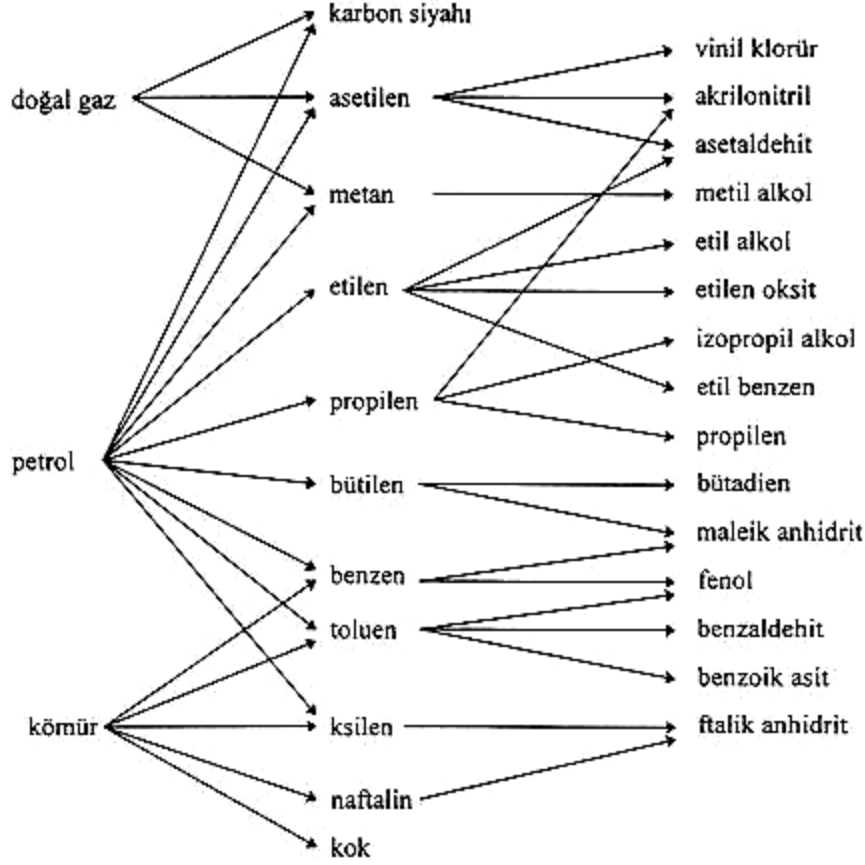
5.1.1 Polimerlerin tanımı

Çok sayıda tekrarlanan ünitenin (*monomer*'in) kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması sonucu oluşan büyük moleküllere (makro molekül) *polimer* denir [47,48]. Polimer, yunanca bir kelimeden olup birden çok anlamına gelen *-poly-* ve çok küçük parça (tanecik) anlamına gelen *-meros-* kelimelerinden türemiştir. Genel olarak polimerlerin esasları karbon ve hidrojen atomlarıdır ancak çoğu zaman yapılarına O, S, N, F, Cl, Si, Na, K gibi atomlar da katılırlar.



(*n* = tekrarlanan ünite sayısı)

Polimerlerin yapısında bulunan ve sentetik polimerlerin üretiminde kullanılan ana kimyasallar (fonksiyonel gruplar ve monomerler) genellikle petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanır. Şekil 5.1 Petrol, doğal gaz ve kömürden elde edilen bu kimyasal maddeleri toplu olarak göstermektedir [41].



Şekil 5.1 Doğal Gaz, Petrol ve Kömürden Elde Edilen Kimyasal Maddeler [41].

5.1.2 Poli merlerin sınıflandırılması ve özellikleri [40, 41, 47-79]

Poli merler, literatürde yapı ve özellik farklılıklarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar.

- Ana zinciri oluşturan atomların türüne göre *organik* veya *inorganik*, kaynaklarına göre ise *doğal* veya *sentetik* poli merler,
- Meydana geldikleri ünite sayısına göre *homopolimerler* veya *kopolimerler*,
- İletkenlik özelliklerine göre *polielektrolitler* ve *iyonomerler*,
- Sentez tepkimelerinin mekanizmasına göre *zincir büyümesi* veya *basamaklı* poli merler
- Mol ağırlıklarının büyüklükleri açısından *yüksek*, *orta* ve *düşük molekül ağırlıklı* poli merler,
- Zincirlerinin fiziksel biçimlerine göre *doğrusal*, *dallanmış* ve *çapraz bağlı* poli merler (*elastomerler* ve *termoplastik elastomerler* veya *plastomerler*)

- Isı karşısındaki davranışlarına göre *termoplastikler* veya *termosetlingler*.

A Ana Zinciri Oluşturan Atomların Türüne Göre Poli merler

Ana zinciri oluşturan atomların türüne göre poli merler *organik* veya *inorganik*, kaynaklarına göre ise *doğal* veya *sentetik poli merler* olarak basitçe şöyle sınıflandırılabilirler.

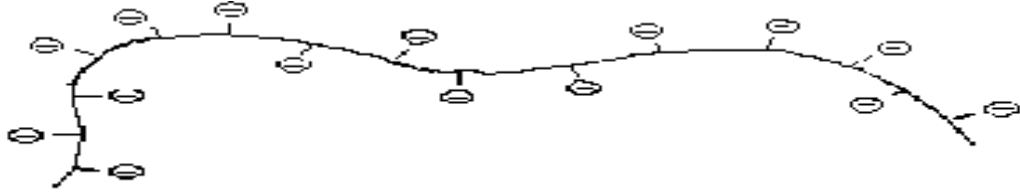
Tablo 5.1 Ana Zinciri Oluşturan Atomların Türüne Göre Poli merler [41, 48]

Organik	İnorganik
(Ana zincirleri karbon atomlarından oluşan poli merler)	(Ana zincirleri karbon olmayan atomlardan oluşan poli merler)
• Doğal ○ Nişasta ve Polisakkaritler ▪ DNA ve RNA ○ Proteinler ve Enzimler ○ Reçineler • Sentetik ○ Yapıştırıcılar (tutkal) ○ Elyaflar (lifler) ○ Plastikler ○ Kauçuklar	• Doğal ○ Kiler ▪ Seramikler ○ Kuşlar ▪ Cam • Sentetik ○ Elyaflar

C. İletkenlik Özelliklerine Göre Poli merler

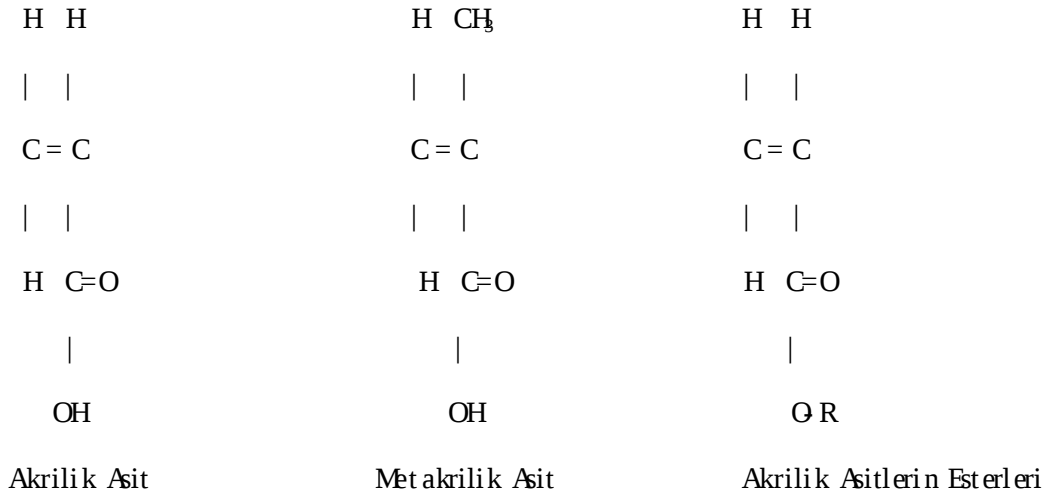
İletkenlik özelliklerine göre ise poli merler, *polielektrditler* ve *iyonomerler* olarak ikiye ayrılırlar. [41, 49]

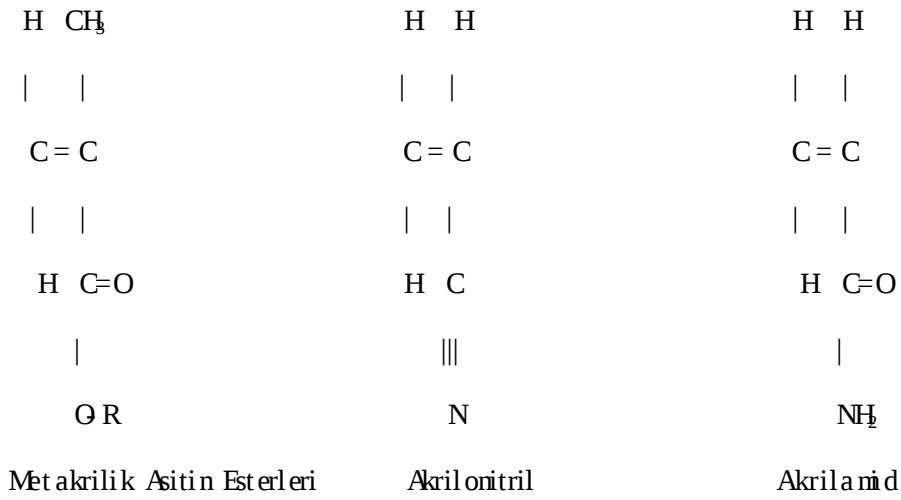
Polielektrditler, homopoli mer yapıda ve yüklü iyon sayısı çok fazla olan poli merlerdir. Uygun çözücüler içerisinde (+) ve (-) yüklü iyonlarına ayrışabilen küçük molekülü elektrolit mono merlerinden oluşurlar. Örneğin poliakrilik asit gibi bir polielektrdit suda çözündüğünde karboksil gruplarındaki hidrojenlerin katyon halinde ayrışması nedeniyle (-) yüklü karboksilat grupları oluşur. Zincir boyunca dizilen bu eksi yükler sürekli birbirlerini itecekleri için bu tür poli merler en uygun konformasyon durumunda yani uzamış hallerinde bulunurlar. Bu durum polielektrdit çözeltilerinin viskozitesini artırıcı etki yapar. [41]



Şekil 5.2 Sulu Çözeltideki Bir Polielektrditin Şematik Olarak Gösterimi [41]

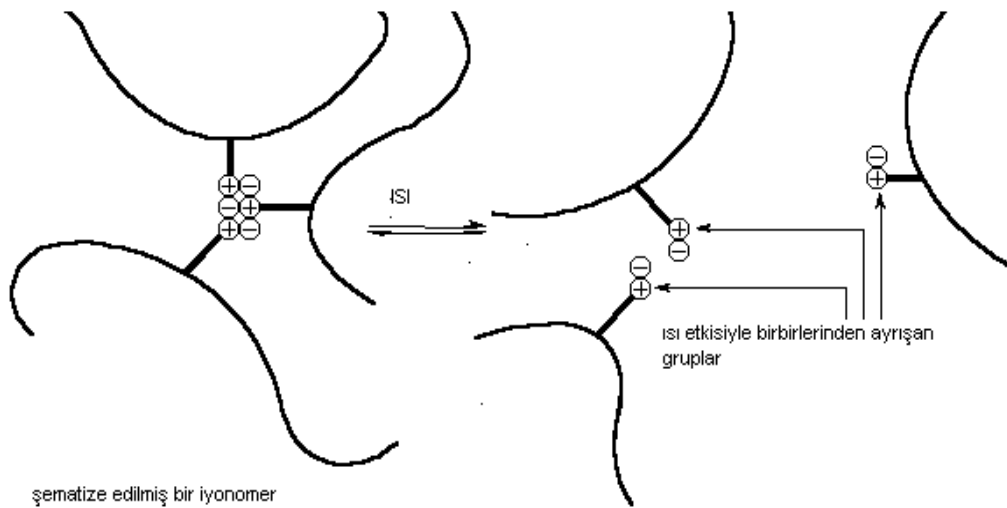
Böyle çözeltilere küçük molekülü uygun elektrditler katıldığında katyonlar eksi yükler arasındaki etkileşimi azaltır ve poli mer zincirlerini yüksüz zincirlere dönüştürerek rastgele konformasyona geçmelerini sağlar. Akrilik polimerler bu türden poli merlerdir. [41, 49]





İyononemler ise kopolimer yapıda ve yüklü iyon sayısı polielektrolitlere nazaran daha az olan polimerlerdir. Cevher hazırlanmada, çok ince malzemelerin tercihi yada tercihsiz salınmaştırılması, flotasyonu yada susuzlandırılması amacıyla iyononemler (poliakriamidler) yaygın olarak kullanılır. [42, 43] Çoğu zaman Poliasit Polibaz ve Polianfoter olarak bilinen bu polimerler literatürde

- anyonik,
- katyonik ve
- non-iyonik şeklinde adlandırılırlar. [49]



Şekil 5.3 Isı Etkisiyle Gruplarına Ayrışan Bir İyononem'in Şematik Olarak Gösterimi [41]

D Sentez Tepkilerinin Mekanizmasına Göre Poli merler [40, 41, 49, 50]

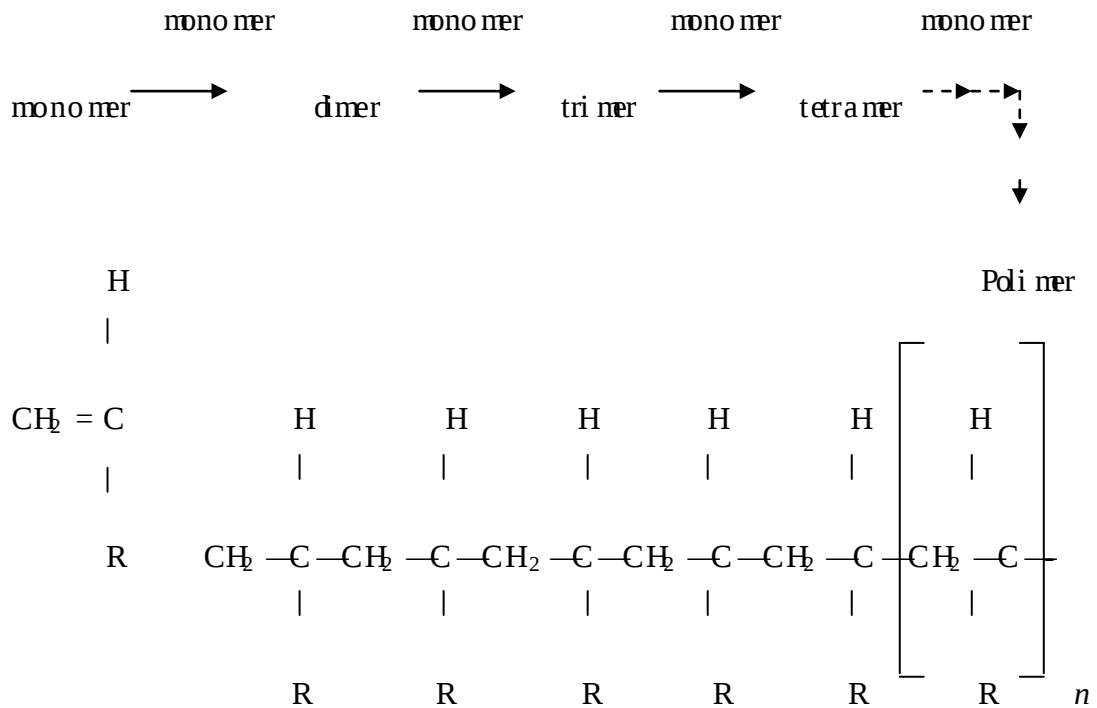
Poli merlerin ki myasal olarak sentezlenmesine poli merizasyon denir. Poli merizasyonda küçük organik moleküllerden uzun zincir ve ağ molekülleri elde edilir. Poli merizasyon sonucunda oluşan poli merlerin yapısal özellikleri metaller, cam ve seramik gibi inorganik malzemelerle karşılaştırıldığında oldukça iyidir. Poli merlerin rijitliği ve erime noktası genellikle poli merizasyonun derecesiyle ve moleküler yapının karmaşıklığıyla artar.

Poli merizasyonun sentezinde değişik ki myasal tepkilerden yararlanılır Sentez tepkilerinin mekanizmasına göre poli merler;

a) *Radikalik katılma (zincir büyümesi) poli merizasyonu ve*

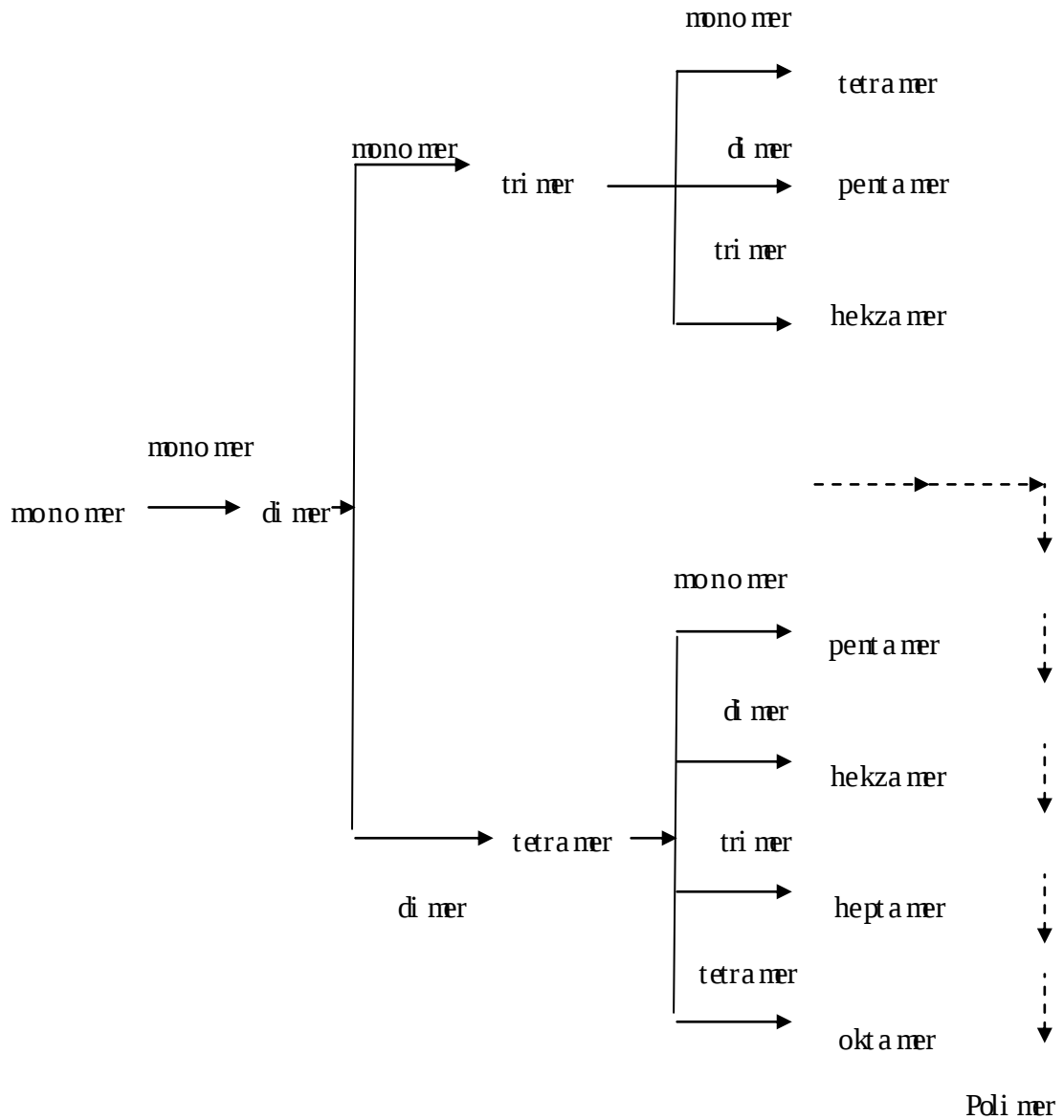
b) *Basamaklı (kondensasyon) poli merizasyon şeklinde iki temel poli merizasyon başlığı altında toplanırlar.*

Radikalik katılma poli merizasyonu 3 aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar sırasıyla, başlama, üreme ve sonlanmadır. Reaksiyonu başlatan neden uygun bir fiziksel etki (ısı yada yüksek enerjili ışınlar vb.) yada serbest radikalli bir ki myasal olabilir (organik peroksit yada hidroperoksitler, redox başlatıcılar vb.). Başlatıcı, ortamda bulunan çift bağlı bir karbon mono meriyle etkileşerek ilk mono merik aktif merkezi oluşturur. Üreme safhasında, serbest radikalli ilk mono merik aktif merkez diğer bir mono mer biri niyle birleşerek *di mere* dönüşür. Di mer bir başka mono mer molekülüyle birleşerek *tri mer*, tri mer bir mono merle daha birleşerek tetra mer verir ve bu tepkiler iri bir poli mer molekülü oluşturacak şekilde devam eder. Ortama giren bir diğer serbest radikalli ki myasal veya reaksiyonu sonlandıracak herhangi bir uygun fiziksel etki poli merizasyonun son aşamasını teşkil eder.

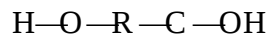


Radi kalik katıl na poli merizasyonunda mono merler hızla ve teker teker aktif poli mer zineci rene katılarak zineci büyütürler.

İki farklı fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran ($\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$ vb.) bir monomerin basamaklı polimerizasyonunda ise ilk tepki ne iki monomerin bir di mer oluşturması şeklindedir. Daha sonra di mer bir monomer molekülüyle kondensasyon tepkisine girerek trimer verebileceği gibi, bir başka di merle de birleşerek tetramere dönüşebilir. Trimerin verebileceği ileri tepkiler ise; tri mer-monomer (tetramer), tri mer-di mer (pentamer), tri mer-tri mer (hekzamer) etkileşimleri olacaktır. Bütün kondensasyon tepkileri neticesinde küçük moleküllü bazı ürünler açığa çıkar. (H_2O HCl vb.). Bu tepkileri daha basit bir izahla şöyle özetleyebiliriz

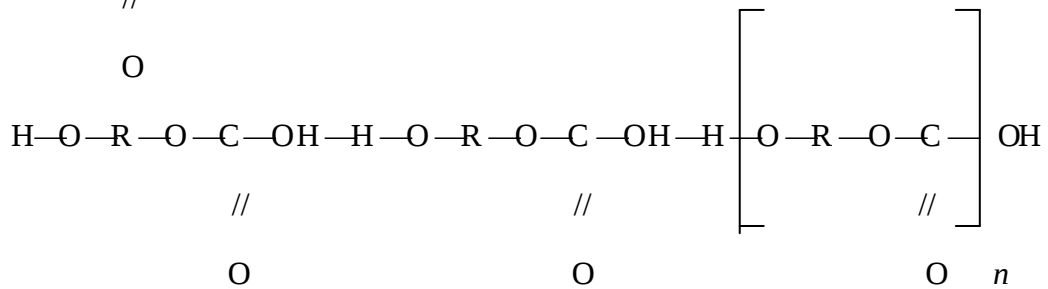


(HO—R—COOH)



//

O

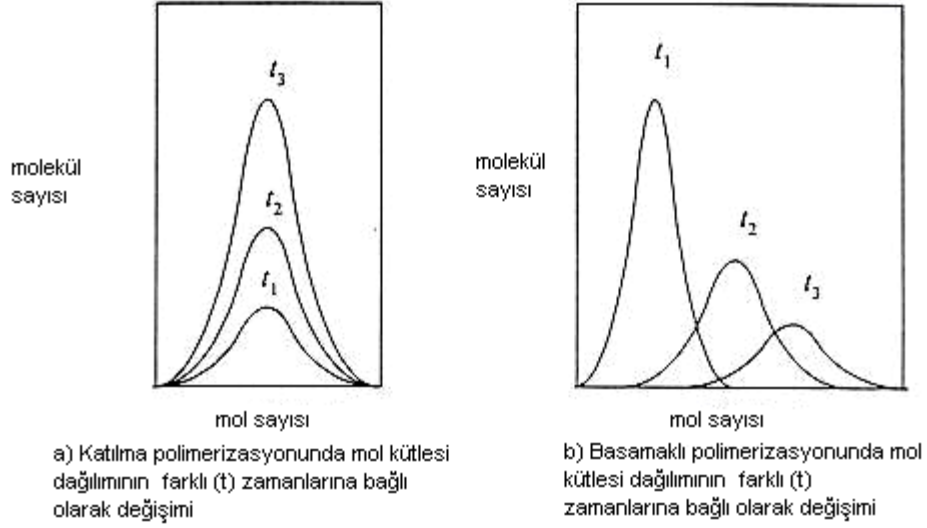


Basamaklı polimerizasyonda ise zincir büyümesi adı madım ve yavaş ilerler.

Bu iki poli merizasyon çeşidi ni tipik özellikleri açısından karşılaştıracak olursak

Tablo 5.2 Basamaklı ve Radikalik Katılma Poli merizasyonlarının Tipik Özellikleri [41]

Basamaklı poli merizasyon (kondensasyon tepkileri)	Radikalik katılma poli merizasyonu (zincir büyümesi)
Ortamda bulunan herhangi bir molekül tepki neye girerek zinciri büyütür.	Yalnız serbest radikalli monomere bir başka monomer katılırsa poli mer zinciri büyür.
Önce iki molekül tepki neye girer ve di mer oluşturur. Di mer, monomerle tepki neye girerek tri mer yada bir başka di merle tepki neye girerek tetramer oluşturur ve zincirler bu şekilde büyüme deva meder.	Monomerler hızla ve ardı ardına aktif merkezlere katılırlar.
Poli merizasyonun henüz başlarında ortamda çikış maddesi (veya monomer) kal maz, poli merizasyon derecesi 10 olduğunda başlangıçta alınan çikış maddesinin ancak %1 i kalır.	Monomer derişini tepki ne süresince azalır.
Poli merizasyon süresince poli merin mol kütlesi sürekli artar.	Yüksek mol kütleli poli mer, poli merizasyonun ilk anlarında oluşur ve tepki ne sonuna kadar çok fazla değışmez.
Yüksek mol kütleli poli mer eldesi için uzun poli merizasyon süresi gerekir.	Yüksek dönüşümler için uzun poli merizasyon süresi gerekir ancak bu sürenin poli merin mol kütlesine etkisi önemsizdir.
Poli merizasyon ortamdaki bütün moleküller birbirleriyle tepki neye girebilir.	Yalnız radikalik türler diğer monomerlerle veya birbirleriyle tepki neye girebilir.
Poli merizasyon süresince ortamda her büyüklükte poli mer zinciri vardır.	Poli merizasyon süresince ortamda monomer, yüksek mol kütleli poli mer ve büyüyen aktif zincirler bulunur.



Şekil 5.4 Basamaklı ve Radikalik Katılma Polimerizasyonlarıyla Elde Edilen Poli merlerin Mol Kütlesi Dağılımlarının Zamana Bağlı Olarak Değişimi [41]

Polimerizasyon derecesi (D_p) ve poli merlerin mol kütlesi (M_p): [40, 41, 49]

Polimerizasyon derecesi zincir başına düşen ortalama monomer molekülü sayısını ifade eder ve D_p ile gösterilir. D_p , doğrudan yinelenen birimsayısına karşılık gelen n 'e eşittir. Poli merlerin mol kütlesi, bir tek monomerin mol kütlesiyle polimerizasyon derecesi olan n 'in çarpımına eşittir.

$$D_p = n \quad M_p = M_m \cdot D_p = M_m \cdot n$$

Poli merlerin mol kütlesi farklı yöntemlerle bulunmaktadır. Kullanılan yöntemden elde edilecek sonuçlar poli mer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgiliyse, mol kütlesi türü de o adla anılır. Üç farklı mol kütlesi tanımlı vardır.

- Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)
- Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w)
- Viskozite ortalama mol kütlesi (M_v)

a) Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n):

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir poli mer örneğindeki moleküllerin toplam ağırlıkları w kadarsa; molekül

başına düşen moleküler ağırlık n_i ; M_i molekül ağırlığındakilerin kesri ve X_i ; M_i ağırlığındaki moleküllerin mol kesri olmak üzere

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i$$

eşitliği yazılabilir.

b) Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w):

Işık saçılması ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen molekül ağırlığıdır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı,

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

bağlantısı ile verilir. Burada c_i ve w_i sırası ile M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu ve ağırlık kesridir, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonudur (birim hacimde gram olarak).

c) Viskozite ortalama mol kütlesi (M_v):

Polimer çözeltisinin viskozitesi kullanılarak elde edilir. Bu amaçla polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Her bir konsantrasyonda çözünen moleküllerin etkisi viskoziteye etkileri

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \text{ya da} \quad \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

eşitliği ile belirlenir. Burada η_0 ve η sırasıyla çözünen ve çözeltinin viskoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşimleri nedeniyle değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltileri için elde edilen sonuçlar onların birbirleriyle etkileşimlerinden ziyade polimer moleküllerinin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünenin birim konsantrasyon başına viskoziteye etkisi

$[(\eta/\eta_0)-1]/c$ eşitliği ile verilebilir. Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin viskoziteye etkisi

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c} \right)$$

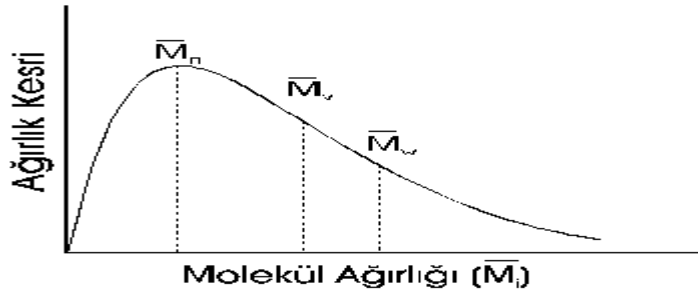
şeklinde dir. Burada, $[\eta]$ gerçek (intrinsic) viskozite değeri dir. Herhangi bir molekül ün çözeltisinin gerçek viskozitesi molekül ün şekli ve molekül er kütlesi ni belirlemede kullanılır. Herhangi bir çözgü de sentetik bir polimerin gerçek viskozitesinin mol ağırlığı na bağımlılığı

$$[\eta] = KM^a$$

eşitli ğ ile verilir. Burada M polimerin molekül er kütlesi; K ve a deneysel sabitler dir. Bu parametreler bilinen molekül er ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir. Viskozite ortalaması molekül ağırlığı için

$$\overline{M}_v = \left[w_i M_i^a \right]^{1/a}$$

eşitli ğ yazılır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile viskozite ortalaması molekül ağırlığı $a = 1$ için birbirine eşittir. Teorik olarak monodispers bir polimerde sayı ortalaması molekül ağırlığı, ağırlık ortalaması molekül ağırlığı na eşittir. Fakat polimer monodisperslikten uzaklaştıkça molekül er ağırlık ortalamaları da birbirinden uzaklaşmaya başlar. Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için $M_w > M_v > M_n$ şeklinde bir sonuç ortaya çıkar (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Heterojen Bir Molekül Ağırlığı na Sahip Polimer için Molekül Ağırlık Dağılımları [40]

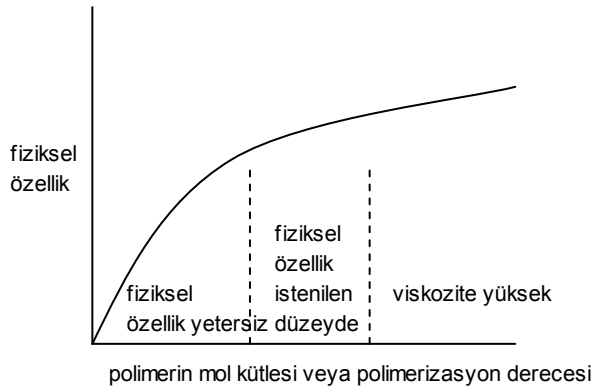
E Ml Ağırlıklarının Büyüklüklerine Göre Polimerler [41-43]

Poli merler ayrı ca ml ağırlıklarının büyüklükleri açısından ;

- *Yüksek molekül ağırlıklı poli merler* : molekül ağırlığı $14-20 \times 10^6$ olan poli merler
- *Orta molekül ağırlıklı poli merler* : molekül ağırlığı 10×10^6 olan poli merler
- *Düşük molekül ağırlıklı poli merler* : molekül ağırlığı 10^6 dan küçük olan poli merler

olarak sınıflandırılabilir. Ml ağırlığının büyüklüğü, poli merlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanı myerlerini belirten önemli bir kriterdir. Ml ağırlığının artışı, poli mer çözeltilerinin ve poli mer eriyiklerinin viskozitesini yükseltir, işlenmelerini zorlaştırır. (Şekil 5.6)

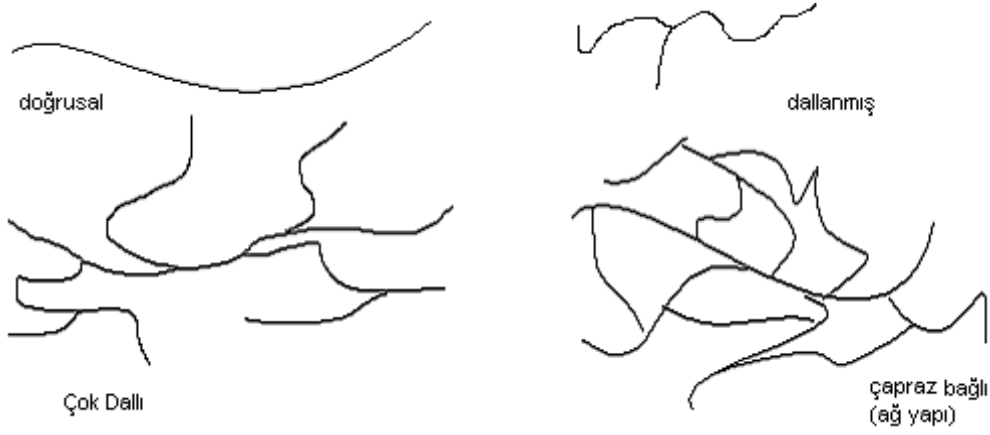
Poli mer zincirlerindeki ortalama yinelenen birim (- mer) sayısı belli bir değere ulaştığında poli merlerin yoğunluk, kırma indisi, kopma dayanımı gibi bazı fiziksel özellikleri ml kütlesinden bağımsız bir davranışa geçer



Şekil 5.6 Poli merlerin Fiziksel Özelliklerinin Ml Ağırlıklarıyla Değişimi [41]

F Zincirlerini Fiziksel Biçimlerine Göre Poli merler [40, 41, 49]

Poli merler, zincirlerinin fiziksel biçimlerine göre *doğrusal*, *dallanmış*, *çok dallı* veya *çapraz bağlı* dabilirler.



Şekil 5.7 Doğrusal, Dallanmış, Çok Dallı veya Çapraz Polimerlerin Şematik Gösterimi [40]

Zincirleri doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olan polimerlerin çözünürlük özellikleri birbirinden farklıdır. Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan polimerler genelde uygun çözücülerde çözünürler fakat aynı polimerin çapraz bağlı şekli çözünmez, ancak uygun çözücülerde şişebilir. Çapraz bağ oranı yeterince yüksek ise çözücülerden hiç etkilenmez. Elastomerler bu türden polimerlerdir.

Elastomerler aynı zamanda elastikiyet özelliğine sahip sentetik kauçuk polimerlerdir. Çekme ile yüksek oranda uzarlar ve kuvvet ortadan kalktığı anda hızla ilk boyutlarına dönerler. Elastik özellik taşıyan polimerlerin zincirleri çekme kuvveti etkisi altında çekme kuvveti yönüne paralel bir düzene geçerler ve kuvvet ortadan kalkınca entropinin en yüksek olduğu rastgele büzülmüş hallerine geri dönerler. Zincirlerin bu hareketi yapabilmeleri için ana zincirlerindeki bağlar etrafında dönmenin kolay olması gerekir. (Zincirlerin kolay dönmesi, ileride açıklanacağı gibi konformasyon yada konfigürasyon denilen zincir diziliş geometrisiyle açıklanır). Polimer zincirleri arasında oluşturulacak az orandaki çapraz bağlar, kuvvete maruz kalan zincirlerin kalıcı deformasyonunu önler. Poliizopren, polibütadien, poliizobütilen ve poliklorpen gibi polimerler çapraz bağlarla elastomer özellik kazandırılmış polimerlerdir.

Termoplastik elastomerler veya plastomerler ise, polimer zincirleri arasında kovalent karakterli çapraz bağ olmadığı halde elastomer davranış gösteren polimerlerdir. Plastomer yada elastoplastik de denilebilir. İyonomerlerin çoğu termoplastik elastomer özelliği gösteren polimerlerdir. İyonomer zincirlerinde bulunan az

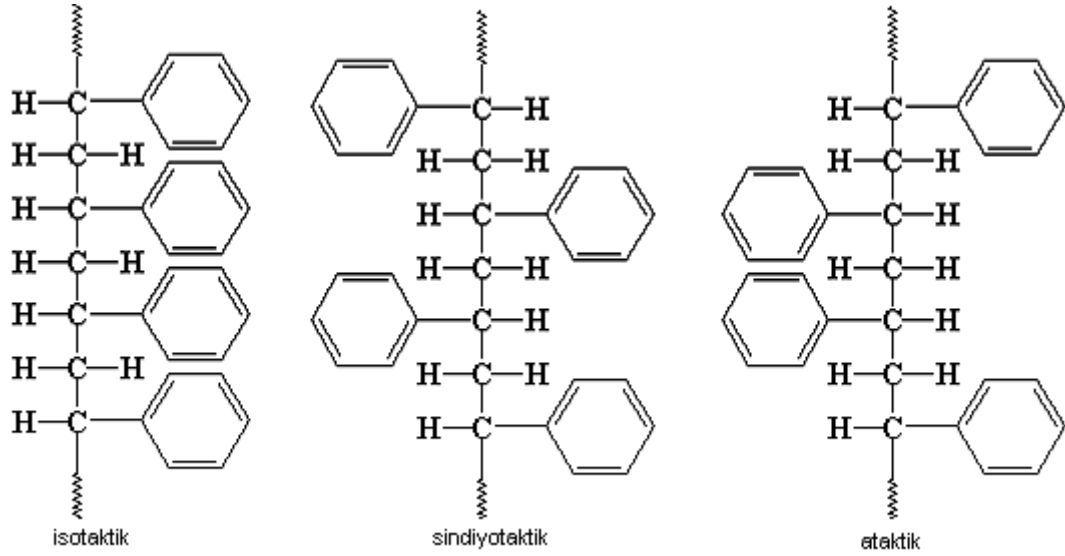
ni ktardaki yükl ü grup etkileşerek bir araya toplanır ve bağı ol dukları zincirleri de sıkı ca bir arada tutarlar.

Poli merlerin özelliklerini genelde üç şey etkiler. Bunlardan birincisi zincirlerin diziliş durumları, diğ er ikisi moleküller arasındaki çekim kuvvetleri ve poli merizasyon sırasında monomerlerin hareket serbestlikleri. Kullanım yeri ve amacına uygun poli mer eldesi için poli mer zincirlerinin diziliş durumlarının bilinmesi çok önemlidir. Poli merizasyon sırasında poli mer zincirlerindeki monomer birimlerinin zincir boyunca diziliş geometrisini yani konformasyon ve konfigürasyonlarını kontrol etmek çok kolay ol masada olası bir durumdur.

Bir monomer molekülünün, bağ kopması ol maksızın kendi eksenini etrafında değişik açılarda yönelmesine *konformasyon*, bağ kopması sonucu (atom kaybı ol mada) alacağı yeni şekillere ise *konfigürasyon* denir. Konformasyon durumunda poli mer özellikleri fazla değişmez fakat konfigürasyon durumlarında konfigürasyonun çeşidine göre poli merlerin kristallenme özellikleri farklılıklar gösterir. Taktisite, geometrik izomerlik, baş-kuyruk katılmaları değişik konfigürasyon durumlarıdır ve her bir durumun kendine özgü poli mer özelliklerini etkileyici özelliğ i vardır.

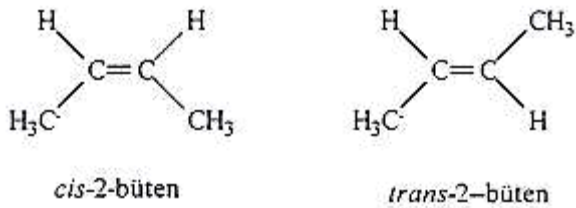
Taktisite : Poli mer moleküllerini oluşturan monomerlerin sahip oldukları –R yan gruplarının zincir boyunca dizilişlerindeki farklılıklara taktisite denir. –R yan grupları poli mer zinciri boyunca aynı yönde (*izotaktik*), zincirin bir sağı nda bir solunda (*sindiyotaktik*) ve zincirin her iki tarafında da düzensiz bir şekilde dağı l mış olabilirler (*ataktik*).

İzotaktik diziliş i yani yan gruplarının tamamının aynı yönde dizilmesi, poli mer zincirlerinin düzenli bir şekilde bir araya gelmelerine yardımcı ederek poli merlerin kristallenme yeteneğini artırır. Benzer şekilde yan grupların si metrik dizilimleri (sindiyotaktisite) sonucu yarı kristalin poli merler ve bu grupların düzensiz dizilimleriyle de (ataktisite) kristallenme yeteneğ i ol mayan poli merler oluşur.



Şekil 5.8 Poli merlerin İzotaktik, Sindiyotaktik ve Ataktik Zincir Düzilişleri [41]

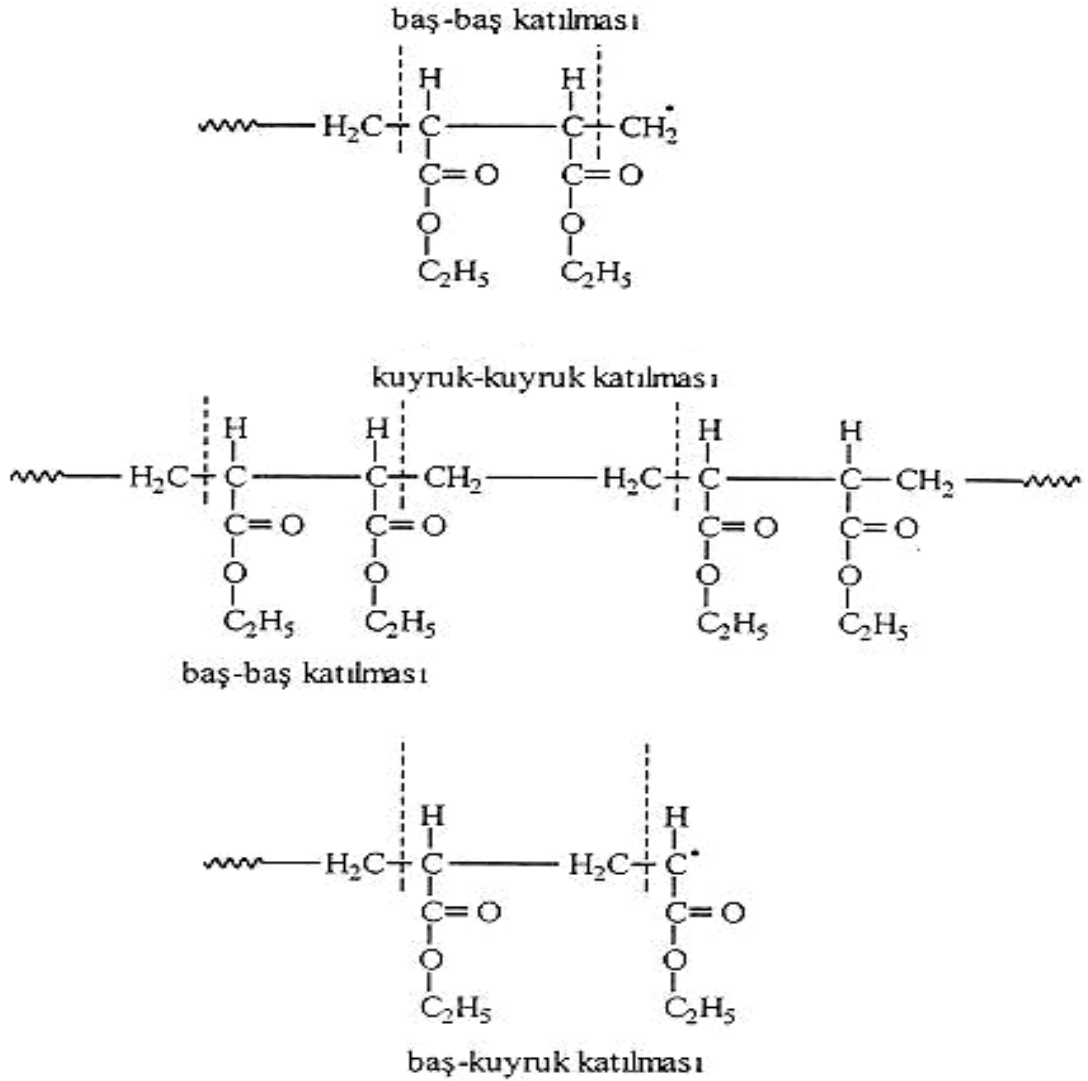
Geometrikizomerlik: *Gs* yada *trans* izomerli ğ de denilen bu yapı, bünyesinde çift bağ bul unduran mono merlerden ol uş an poli merlerde gözlenir. Çift bağ ol uş tıran her bir karbon atomundaki farklı iki atom yada grup, molekül düzlemine göre aynı konumdaysalar *cis*, zıt konumdaysalar *trans* izomerlik durumu söz konusudur. *Trans*-izomerler yapıları itibariyle kristallenmeye daha yakın olduklarından dolayı oda sıcaklığında serttirler. Bu tür poli merler elastomer amaçlı kullanılmazlar. *Gs*-izomer yapıya sahip polimerler ise zayıf si metri gösterdiklerinden kristallenmez ve oda sıcaklığında yumuşak olduklarından elastomer özellik taşırlar.



Şekil 5.9 Poli merleri Ol uş tıran Mono merlerin *Gs* – *Trans* İzomer Yapısı [41]

Baş-kuyruk katıl maları : Özellikle katıl m poli merlerinde karşılaşılan bir konfigürasyon türüdür. Bu konfigürasyonda bir mono merin dallanmış ana zincirine baş ve dallanmış kısa zincirlerine de kuyruk adı verilir. Dolayısıyla poli merizasyon sırasında mono merlerin birbirleriyle yapabilecekleri üç farklı

bağlanış şekli ortaya çıkar. Baş-baş bağlanması, kuyruk-kuyruk bağlanması ve baş kuyruk bağlanmaları.



Şekil 5.10 Poli mer O uş u mu Es nas ı nda ki M ı ht em el Kat ı l m a Dur u m l a r ı (Baş- Baş, Baş- Kuyruk ve Kuyruk Kuyruk Kat ı l m a l a r ı) [41]

G Is ı Karş ı s ı nda ki Dav ran ı ş l a r ı na G ö re Poli merler [41, 49]

Is ı karş ı s ı nda ki dav ran ı ş l a r ı na g ö re de poli merler *ter moplastikler* veya *termosettingler* olarak sınıflandırılır.

Termoplastikler (veya plastikler), plastisiteyi ısıyla artıran poli merlerdir. Bir başka deyişle ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen poli merlerdir. Bu tür poli merler doğrusal yada dallanmış zincir yapıda olabilirler. Özellikle yüksek

sıcaklıklarda van der Waals kuvvetleri daha kolaylıkla yenilebildiğinden, polimer molekülleri arasında kayma neticesi deformasyonlar olur ve basınç altında kolayca şekil değiştirip bulundukları kap yada kalıbın şeklini alırlar. Kalıplanan plastik soğuyunca rijitleşir. Polietilen, polistiren, polivinilklorür (PVC), polietilen tereftalat ve propilen bilinen en yaygın termostastiklerdir.

Termosettingler (veya reçineler) ise sıcaklıkla sertleşen, ısıya dayanıklı polimerlerdir. Zincirler arası yoğun çapraz bağ (ağ yapı) içerdikleri için serttirler ve kolay çözünmezler. Yeniden şekillendirilemezler. Ancak çok yüksek ısılarda bozunurlar. Sıcaklık sonucu oluşan hasarlar kalıcıdır. Elektrik prizleri ve tencere kulpları termosettinglere verilebilecek en basit örneklerdir (fenol-üre-melamin for maldehit türü polimerler, ebonit).

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı o polimerin kristal, yarı kristal yada amorf yapıda olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılabilirler (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında *camı geçiş sıcaklığı* (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camı geçiş sıcaklığının üstüne ısıtılması sürdürülürse, son kauçuğu mu davranıştan zamksı görünümüne, yeterince yüksek sıcaklığa kadar ısıtılınca ise yavaş yavaş sıvı halini alır. Ancak kauçuğu mu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin bir sıcaklık değeri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin amorf bir madde olan cam camı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar.

Yarı kristal polimerler de amorf polimerler gibi camı geçiş sıcaklığı altında kırılabilirler. Bu özelliklerini camı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. camı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termostastik davranışa geçerler. Eri me sıcaklığına kadar (T_e) termostastik özelliklerini değiştirmezler. Ve eri me sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tamamen kristal polimerler serttirler ve camı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler.

Polimerlerin özellikleri ve kullanımı yeri camı geçiş sıcaklıklarıyla yakından ilişkilidir. Camı geçiş sıcaklığı, kullanıldığı sıcaklığın altında olan polimerden yapılmış malzemeler, dıştan maruz kaldıkları mekaniksel etkileri zincir hareketleriyle

karşılayarak enerjiyi polimer zincir örgülerinde dağıtabilirler. Örneğin alış-veriş poşetlerinin yapısında kullanılan polietilen bu tip bir polimerdir. Camı geçiş sıcaklığı yaklaşık -100°C olan polietilen yumuşama noktası üzerinde kullanıldığından dolayı, katlanma, buruşturma, bükme gibi mekaniksel etkilerden etkilenmez. Diğer yandan ayran-yoğurt kaplarının yapısında kullanılan polistirenin camı geçiş sıcaklığı 100°C ve plastik su şişelerini yapısında kullanılan polietilen tereftalat'ın (PET) camı geçiş sıcaklığı 80°C dolaylarında olduğundan, her iki polimerin kullanımsıcaklıkları camı geçiş sıcaklıklarının altındadır. Dolayısıyla bu polimerlerden yapılmış malzemeler birkaç kez avuç içinde bükülmeyle kolayla kırılabilirler.

Camı geçiş sıcaklığının anlamı ayrıca serbest hacim kavramı ile de yorumlanabilir. Polimerin kırılma yapısından yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin etraflarında eğilip-bükülme hareketlerini yapabilecek kadar yeterli hacim ihtiyacları vardır. Serbest hacmin sayısal değeri toplam polimer örneği hacminin %2,5 ine ulaştığı zaman polimer zincirleri eğilip bükülme hareketi yapabilirler. Bu yaklaşımla camı geçiş sıcaklığı, serbest hacmin toplam polimer hacminin %2,5 ine tekabül ettiği sıcaklık olarak tanımlanır.

Polimerlerdeki dallanma kristalite oranı, taktisite, polimerizasyon çeşidi, ölçüm yöntemi ve ölçüm sırasındaki ısıtma yada soğutma gibi faktörler camı geçiş sıcaklığını etkiler. Bu nedenden dolayı aynı polimer örneğinin kesin bir camı geçiş sıcaklığından bahsedilemez. Ama ölçülen değerler kabul edilebilecek toleranslarda birbirlerine yakındır.

6 KAOLENLERİN SANİTER (VİTRİFİYE) TÜRÜ SERAMİKLERİN YAPIMINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİ BELİRLİYEN ÖZELLİKLERİ

6.1 Giriş

Seramik malzemelerinin üretim süreçleri önemli benzerlikler gösterirler. Her şeyden önce hammaddelerin öğütülmesi, zenginleştirilmesi ve homojen hale getirilmesi gerekir. Geleneksel seramikler diye tabir edilen, ana hammaddesi kil-kaolen olan ve beyazlığın kesinlikle şart olduğu banyo gereçleri (lavabo, küvet, klozet-pisuar, fayans, karo), mutfak gereçleri (tabak, fincan ve porselenler) ve elektrik izolatör malzemeler ile bazı hastane-laboratuvar gereçleri gibi malzemelerin önceden hazırlanan özel reçetelerine göre homojen hale getirilmiş bu hammadde karışımları su ve elektrolit¹ yardımıyla çamur haline (plastik hale) getirilerek döküm² yoluyla şekillendirilir ve pişirilirler. Böyle malzemeler genel olarak saniter veya vitrifiye seramikleri olarak adlandırılır [51, 52].

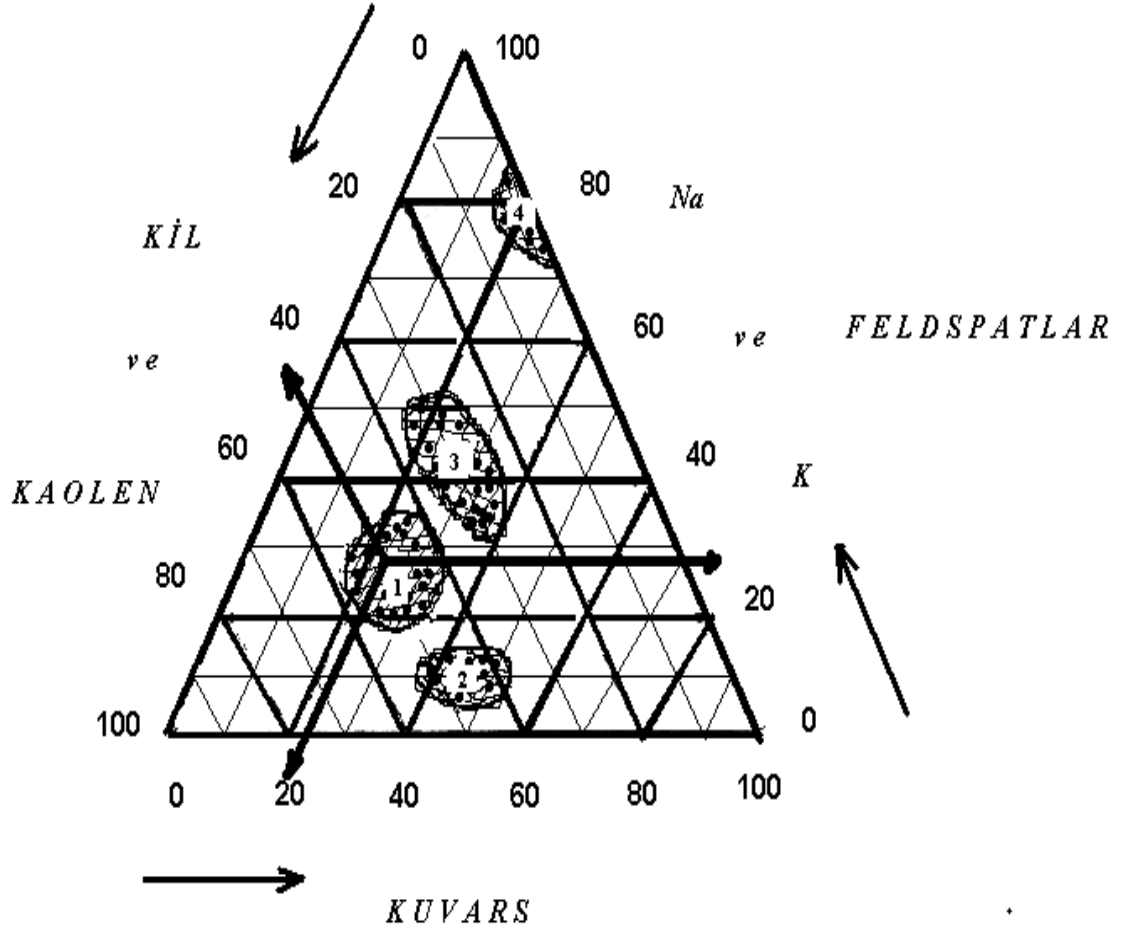
Hammaddelerin reçete içindeki kullanım miktarlarını belirleyen ve Şekil 6.1’de verilen kil-feldspat-kuvars diyagramına göre ideal saniter reçetesi ortalama %50 kil-kaolen karışımı (ort kil %30-35, kaolen %15-20), %25 feldspat ve %25 kuvars karışımıyla elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Reçete içinde kil ve kaolenin kesin olarak hangi oranlarda kullanılabileceği ise bu hammaddelerin sahip oldukları bir takım kimyasal, mineralojik ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişen döküm özellikleriyle belirlenir. Bu özellikler, elde bulunan her bir kil ve kaolentürü için ayrı ayrı belirlenir ve yapılan hesaplamalar sonrası özel reçeteler oluşturulur.

Bu bağlamda, döküm yoluyla şekillendirilerek pişirilen, yani yukarıda sayılan saniter malzemelerin yapımında kullanılacak kaolenlerin kimyasal, mineralojik ve fiziksel

¹ Elektrolitler, çamuru oluşturan partiküllerin sahip olduğu kenar yada yüzey yüküne etki ederek çamurun akıcılığını değiştiren kimyasallardır.

² Fayans, karo ve bazı küçük izolatör malzemeler ile bazı laboratuvar gereçleri çoğu zaman kuru olarak preslenerek bisküvi tabletler haline getirilir ve gerekli beyazlık bu bisküvi tabletlerin üzerine pişme öncesi ya da bazı hallerde ikinci pişmeden önce sırdökülerek sağlanır.

özelliklerinin istenilen düzeyde olması döküm özelliklerini doğrudan etkilediği için önemlidir. Aksi takdirde dökümü olmayan kaolenlerin saniter yapısında kullanılması çok zor veya sorunludur [54].



Şekil 6.1 Hrtz'e Göre Çizilen (Kıl & Kaolen – Kuvars - Na & K Fel dspat) Üçgen Dı gram (1. Saniter ve sert porselen bölgesi, 2. Feldspatlı akçini bölgesi, 3. Yumuşak porselen bölgesi, 4. Dental (diş) seramikleri bölgesi)

Saniter malzemelerin yapısında sınırlı miktarlarda kullanılan bazı kaolenlerin reçetelerde, belirlenen oranlardan daha fazla kullanılmalarını engelleyen en önemli dezavantajları şunlardır [54].

- Killere nazaran daha az plastisiteye sahip olmaları : Tane yapısı ve boyutu ile ilgili olan bu fiziksel özellik doğrudan döküm özelliklerini de etkilemektedir. (Plastisite konusu ilerleyen bölümlerde detaylı olarak ele alınacaktır.)

- b) Plastik özellikteki killere nazaran kuru bağlanma dayanımlarının (KBQ kuru kırılma mukavemeti) çok az veya yetersiz olması : Tanelerin genellikle parçalanmış, tamşekli olması ve tane iriliğinin yine killere nazaran daha fazla olması nedeniyle tabakalarının arasına giren suyu kolayca ve çabucak alıcı kalıplara vermesi tane paketlenmesini tanımlanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle tanelerin birbirine tamamen bağlanmaması massenin kuru mukavemetinin zayıf ve yetersiz olmasına neden olmaktadır.
- c) Bazı hallerde, oluşum yeri ve sürecine bağlı olarak, kaolen oluşumları esnasında veya sonrasında bünyeye giren bazı safsızlıkların bulunması (kimyasal ve mineralojik yapıdan kaynaklanan bu özellikte doğrudan döküm özelliklerini etkilemektedir.)
- d) Elde edilecek çamurların akışkanlığını sağlayan elektrolit (yada benzeri uygun katkıları) sarfiyatlarının yüksek olması : Bazı kaolenler çok fazla elektrolit sarfiyatına neden olarak üretim maliyetini artırıcı rol oynarlar. Oysa bu durumda killerde çok fazla karşılaşılmaz. Elektrolit sarfiyatını yükselten önemli faktör, çamurun tiksotropi değeridir. Bazı durumlarda uygun viskoziteye gelmiş çamur için bu noktaya kadar harcanan elektrolit miktarı, tiksotropi değerinin çok yüksek olması halinde olması gereken seviyeye çekilmesi esnasında bu sürece kadar harcanan miktardan yaklaşık olarak % 50 ve daha fazla olmaktadır.

Kaolenler, aşağıda sayılan şu nedenlerden dolayı da saniter ürünlerin yapımında daha fazla kullanılmak için özellikle tercih edilir [54].

- a) Massenin beyazlatıcısıdır ve beyaz olmayan killerin renklerini örtüp kapatır ve masseye beyazlık vererek killerle birlikte massenin iskeletini teşkil ederler.
- b) Kıl ve feldspatlara nazaran daha fazla alümina (Al_2O_3) içerdikleri için ve daha fazla Al_2O_3 daha fazla mullit oluşturacağı için oluşan iğnemi yapıdaki bu mullitler massede erimeyen kuvars taneleri için bağlayıcı bir sızan etkisi yaratacaktır ve pişen malzemenin mukavemetini arttıracaktır.

³ Modern uygulamalarda bu aşamada uçuculaşan organik polimer bağayıcılar katkı olarak kullanılır.

- c) Miktarı çoğaldığı nispette massenin pişme sıcaklığını yükseltir ve ısı değişimlerinden etkilenmez. Dolayısıyla sinterleşmeyi daha iyi olmasını sağlar.
- d) Killere nazaran daha iri taneli oluklarından, massenin porozitesini yükseltirler. Bu sayede kuru ve pişme küçültmeleri azalır. Bu da, reçetelerde kullanılacak hammadde oranlarının daha kolay ve gerçekçi hesaplanmalarına yardımcı olacak ve fazla hammadde sarfını engelleyecektir.

Kaolenler seramik yapı mında önemli bir hammadde olmalarına rağmen, seramikteki kullanımyeri ve amacına göre sahip oldukları farklı kimyasal, mineralojik ve fiziksel özellikleri nedeniyle ticari olarak sınıflandırılarak satılırlar. Örneğin, saniter (vitrifiye) kaoleni, duvar karosu-fayans-çimentokaoleni, sırlık kaoleni gibi. Yukarıda açıklanmaya çalışılan avantaj ve dezavantajlar bu ticari sınıflandırmayı zorunlu kılacak seramik yapı mındaki kullanımyerini ve özelliklerini belirler. Kaolenlerin saniter yapı mında kullanılmalarını belirleyen ve sahip olması gereken kimyasal, mineralojik ve fiziksel özellikleri kısa başlıklar altında şöyle özetleyebiliriz.

6.1.1 Kimyasal özellikler [26, 51, 54]

Kimyasal bileşim açısından kaolenlerde aratılan en önemli özellik saf olmasıdır. Saf kaolende $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1,18 civarında olduğu göz önüne alındığında bu orandan daha fazla olan değerler kaolen içerisindeki Al_2O_3 miktarının olması gerekenden daha az ve dolayısıyla saflıktan uzak olduğunu belirtir. Ayrıca saniter killeri ve kaolenlerinde Fe_2O_3 oranının %1'in altında olması, diğer killerde ise %3'ün altında olması şartı aranmaktadır. Demir, kil ve kaolende pişme rengini koyulaştırıp ateşe karşı dayanıklılığını, yani refrakterliğini azaltmaktadır. Toprak alkali oksitlerin (MgO CaO) oranı da %1'in altında olmalıdır. Bu oran yüksek olduğu takdirde yapıda kalker, dolomit, anortit veya montmorillonit varlığı anlaşılır. Kaolenlerde bulunan alkali oksitlerin (Na_2O K_2O) oranı da %1'in altında olmalıdır. %1'in üzerindeki alkali oksit içeriği, kil içinde mika, feldspat ve sodyum potasyumu bir tuzun bulunduğunu göstermektedir. Alkali oksit fazlalığı, ateşe dayanıklılığı azaltır ve pres filtrelerde kil yada kaolenin süzülme işlemlerini zorlaştırır [2, 9].

⁴ Ergime sıcaklığı altında malzemelerin pişirilmesi teknikleri olarak "sinterleme" olarak bilinir ve malzemelerin yoğunlaşması, toz parçacıklarının birleşmesi, kayması, gözeneklerin kapanması ve malzemenin bütölerek çekmesi bu süreç sırasında oluşur.

Ayrıca kızdırma kaybı (ateş zayıatı) denilen parametre de kaolen bünyesindeki hi groskopi k ve kristal suyun miktarını belirler. Kızdırma kaybı değerinin olması gerekenden daha az ya da fazla olması, düz mantıkl a düşünöl ecek ol unursa ki myasal bileşi mi çi ndeki bileşi klerin dağılı mını doğrudan etkileyeceği i çin öne mli dir.

6.1.2 Mineral ojik özellikler [51]

Ki myasal özellikler bölümünde anlatılan gerekçeler nedeni yle mineral ojik bileşi min ayrı ca bilinmesi zorunl udur. Çünkü ki myasal analiz yalnız başı na sadece hammaddede i çerisindeki met al ve al kali oksitlerin miktarını verir, ancak bu oksitlerin mineral ojik olarak ne şekilde yapı da bulunduğunu belirt nez. Ayrıca ki myasal analizden başka hammaddede i çerisinde onu teşkil eden kaolen dışı kil mineralleri, yabancı mineraller, Na- Kfeldspatlar, serbest kuvars ve ana kaolen mineralinin yüzdesi öne mli dir.

Mineral ojik analiz yöntemleri arasında kil ve kaolen ve di ğer seramik hammaddeleri i çin en sık kullanılan yöntemler;

- Xışını spektrometresi (XRF) ve Xışını difraktometresi. (XRD) ile mineral tayini
- Ki myasal bileşi mi bilinen hammaddenin rasyonel analizi çıkarılarak mineral miktarlarının saptanması,
- Termal analiz yöntemi (D. T. A. Termogravimetri)

A Xışınları yöntemi

Bu yöntemle mineralin kristal yapısını nincelenmesi ile mineral ojik bileşimi saptanır. çok kısa dalga boyuna sahip bir Xışını de meti analiz edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın de meti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye has difraksiyon paterni elde edilir. Daha sonra, bileşi mi daha önceden belirlenmiş olan di ğer standart minerallerde elde edilen paternlerle karşılaştırılarak numunenin mineral ojik içeriği belirlenir. Bu yöntem çok pahalı ve zahmetli oldu ğu i çin ancak zorunlu hallerde uygulanır [51].

B Rasyonel analiz yöntemi [51]

Seramik üreticileri tarafından yaygın olarak tercih edilen yöntemdir ve basittir. Kimyasal bileşimi önceden saptanmış hammaddede içerisindeki mineral dağılımını kabaca hesaplamak için bu minerallerin sahip olduğu bileşiklerin rasyonel faktörlerinden (moleküler ağırlıklardan) faydalınılır. Örneğin kimyasal analizi aşağıda verilen bir kaolen cevherinin rasyonel analizi şu şekilde hesaplanır.

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ti O ₂	Ca O	Mg O
(%A)	(%B)	(%C)	(%D)	(%E)	(%F)
Na ₂ O	K ₂ O	K K (Serbest H ₂ O)			
(%G)	(%H)	(%I)			

Hammaddede içerisinde bulunması muhtemel ana mineraller olan serbest kuvars dışında Na ve K feldspatlar, kil ve kaolenlerin hepsinin mineralojik formüllerinde Si O₂, Al₂ O₃ bileşikleri ortaktır. Kil ve kaolenlerde ayrıca H₂ O ve feldspatlarda Na₂ O ve K₂ O bileşikleri vardır.

Bunların mol ağırlıkları;

$$\text{Si O}_2 = 60 \text{ g/mol}$$

$$\text{Al}_2 \text{ O}_3 = 102 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}_2 \text{ O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\text{Na}_2 \text{ O} = 62 \text{ g/mol}$$

$$\text{K}_2 \text{ O} = 94 \text{ g/mol}$$

olduğuna göre söz konusu minerallerin mineralojik formlerine göre mol ağırlıkları;

$$\text{Kuvars (Serbest silis): Si O}_2 : 60 \text{ g/mol}$$

$$\text{Na- Feldspat : Na}_2 \text{ O Al}_2 \text{ O}_3 \cdot 6 \text{ Si O}_2 : 524 \text{ g/mol}$$

$$\text{K- Feldspat : K}_2 \text{ O Al}_2 \text{ O}_3 \cdot 6 \text{ Si O}_2 : 556 \text{ g/mol}$$

$$\text{Kil cevheri (Kaolen) : Al}_2 \text{ O}_3 \cdot 2 \text{ Si O}_2 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O : 258 g/mol olduğu görülmüştür.}$$

Hesaplamalara önce alkalilerden başlanır. Mineralojik bileşimde yer alan feldspat değerleri şu şekilde saptanır.

1. Na Fel dşpat miktarı :

524 Na Fel dşpatta 62 Na₂O varsa;
 x_1 " (G) Na₂O vardır. O halde,

$$x_1 = \%[(G \times 524 / 62)] \text{ Na Fel dşpat}$$

Bulunan bu Na Fel dşpat kendi bünyesindeki Al₂O₃ ve SiO₂ de beraberinde getireceği için

a) 524 Na Fel dşpatta 102 Al₂O₃ varsa;
 $x_1 = [(G \times 524 / 62)]$ " y_1 Al₂O₃ vardır. Böylece,

$$y_1 = \%[(x_1) \times 102 / 524] \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ ve,}$$

b) 524 Na Fel dşpatta 6 x 60 = 360 SiO₂ varsa;
 $y_1 = [(x_1) \times 102 / 524]$ " z_1 SiO₂ vardır. Böylece,

$$z_1 = \%[(y_1) \times 360 / 524] \text{ SiO}_2 \text{ olarak bulunur.}$$

2. K Fel dşpat miktarı : (aynı şekilde hesaplanır)

$$x_2 = \%[(G \times 556 / 62)] \text{ K Fel dşpat}$$

$$y_2 = \%[(x_2) \times 102 / 556] \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ ve,}$$

$$z_2 = \%[(y_2) \times 360 / 556] \text{ SiO}_2 \text{ olarak bulunur.}$$

Fel dşpatlara bağlı olarak gelen Al₂O₃ ve SiO₂ değerleri toplanır.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Na Fel dşpattan gelen	y_1	z_1
K Fel dşpattan gelen	y_2	z_2
Toplam	$(y_1 + y_2)$	$(z_1 + z_2)$

3. Kıl ya da Kaolen miktarı :

Bu hesaplama Al₂O₃ hesabıyla başlanılır. Önce ki niyasal analiz Al₂O₃ değerinden fel dşpatlardan gelen Al₂O₃ değeri çıkarılır.

Ki myasal analizden gelen	Al_2O_3	%B
Feldspatlardan gelen	Al_2O_3	$(y_1 + y_2)$

Aradaki fark $y_3 = B - (y_1 + y_2) Al_2O_3$ olarak bulunur.

Buradan,

258 Kıl cevheri (Kaolen)	102 Al_2O_3 varsa;
x_3 "	$y_3 Al_2O_3$ vardır. O halde,

$x_3 = \%(y_3 \times 258 / 102)$ Kıl cevheri (Kaolen) vardır.

Bulunan bu Kıl cevheri (Kaolen) kendi bünyesindeki SiO_2 de beraberinde getireceği için

$z_3 = \%(y_3 \times 120 / 258) SiO_2$ olarak bulunur.

4. Serbest silis miktarı :

Serbest silis miktarını hesaplamak için feldspatlara ve kıl cevherine (Kaolene) bağlı olarak gelen SiO_2 değerleri toplanır, Ki myasal analizdeki SiO_2 değerinden çıkarılır.

	SiO_2
Ki myasal analizden gelen	%A
Na Feldspattan gelen	z_1
K Feldspattan gelen	z_2
Kıl cevherinden (Kaolenden) gelen	z_3

Toplam $z_4 = A - (z_1 + z_2 + z_3)$ olarak bulunur.

Bu sonuçlara göre bulunan bütün değerler toplanır. ve 100 den çıkarılır. Kalan fark hammadde içinde bulunması muhtemel kalker, marın, dolomit gibi kıl-kaolen dışı minerallerin toplam yüzdesi olacaktır.

$x_1 = \%(G \times 524 / 62)$ Na Feldspat
$x_2 = \%(G \times 556 / 62)$ K Feldspat
$x_3 = \%(y_3 \times 258 / 102)$ Kıl cevheri (Kaolen)
$z_4 = A - (z_1 + z_2 + z_3)$ Serbest silis

Fark: $\%100 - (x_1 + x_2 + x_3 + z_4)$: Hammadde içinde bulunması muhtemel kalker, marın, dolomit gibi kıl-kaolen dışı minerallerin toplam yüzdesi.

Bu hesaplama yöntemi daha basit olan rasyonel analiz faktörü ile de yapılabilir. Şöyleki;

$$\begin{aligned} 8,451 \times \% \text{Na}_2\text{O} &= \% \text{Na fel dpat} \\ 0,194 \times \% \text{Na fel dpat} &= \% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (Na fel dpat a bağı)} \\ 0,687 \times \% \text{Na fel dpat} &= \% \text{SiO}_2 \text{ (Na fel dpat a bağı)} \\ 5,915 \times \% \text{K}_2\text{O} &= \% \text{K fel dpat} \\ 0,183 \times \% \text{K fel dpat} &= \% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (K fel dpat a bağı)} \\ 0,647 \times \% \text{K fel dpat} &= \% \text{SiO}_2 \text{ (K fel dpat a bağı)} \\ 2,530 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3 &= \% \text{Kıl cevheri (Kaolen)} \\ 0,465 \times \% \text{Kıl cevheri (Kaolen)} &= \% \text{SiO}_2 \text{ (Kıl cevheri ne (Kaolene) bağı)} \end{aligned}$$

C. Termal analiz (D.T.A, Termogravimetri) yöntemi

D.T.A yöntemi, hammaddenin ısıtılıp soğutulması ile gösterdiği davranışlara bağlı olarak mineral karakterizasyonunu belirlemek için sık başvurulan yöntemlerden biridir. Sistemin esası, numunenin ısı etkisiyle ağırlık kaybı ve entalpi değişimi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişiminin gözlenmesidir [51].

D.T.A yönteminde test edilecek numune ile referans kabul edilen inert bir başka malzemeye (genelde kalsine edilmiş kaolen veya α Al_2O_3 tercih edilir.) ayrı ayrı kapalı ortamlarda birlikte ısıtılırlar ve aralarındaki sıcaklık farkı kaydedilir. Böylece numunenin referans inert malzemeye göre sıcaklık farkının ileride veya geride oluşuna göre, numune içinde oluşan ısı reaksiyonlarının endotermik veya ekzotermik olduğu gözlenir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında pikler şeklinde kaydedilir.

Bir reaksiyon ısı veriyorsa ekzotermik, ısı alıyorsa endotermiktir. Organik maddelerin yanması, yeni kristal fazların oluşumu veya amorf maddelerin kristallenmesi ekzotermik bir reaksiyondur. Kıl ve Kaolenlerde su kayıpları (bünye tarafından absorbe edilmiş su ve kristal suyunun kayıpları) kristal yapının bozulması, CO_2 ve SO_3 kayıpları ise endotermik kayıplardır [51].

Her mineralin ısıtma düzeni içinde yapısında oluşan değişiklik bu mineralin karakteristiği olup, pik sıcaklıkları, pik alanları ve pik şekillerinin tamamı ile numunede bulunan mineral cinsi ve bazı hallerde miktarları belirlenebilir. Ancak numune birkaç mineralden oluşmuş ve karakteristik pikler üst üste çakışmışsa veya hammadde içinde bulunması muhtemel diğer minerallerin ana yüzdeye göre oranı %1-2 den az ise bunların vereceği pikler yeteri kadar belirgin olmayacağı için bu

yöntem sınırlı kalabilir. Bu durumda daha net sonuçlar için Xışınları difraksiyon tekniğı uygulanmalıdır [51, 54].

6.1.3 Fiziksel özellikler [51, 53, 54]

Saniter yapı mnda kullanılacak kaolenlerin sahip ol ması gereken fiziksel özellikleri üç başlık altında toplayabiliriz. Bunlar;

- a. Döküm öncesi fiziksel özellikler
- b. Döküm sırasındaki fiziksel özellikleri (Reolojik özellikleri)
- c. Döküm sonrası fiziksel özellikler

A Döküm öncesi fiziksel özellikler

1. Tane boyut dağılımı [54]

Seramikte kullanılan killerde su emme, pişme rengi, kuruma ve pişmede büzülme miktarı, camaşma sıcaklığı aralığı, ham ve pişme mukavemetleri tane şekli ve boyutuna göre değişir. Dökümde kullanılacak kaolenlerin sahip ol ması gereken boyut dağılımı mümkün mertebe;

- Tamam – 63 mikron,
- % 50-70'i 2 mikrondan daha ince taneli olmalıdır. Tane boyutu incel di ke paketlenme yoğunluğu daha sağlıklı olacaktır.

2. Ham halde pişme rengi (Pişme testi)

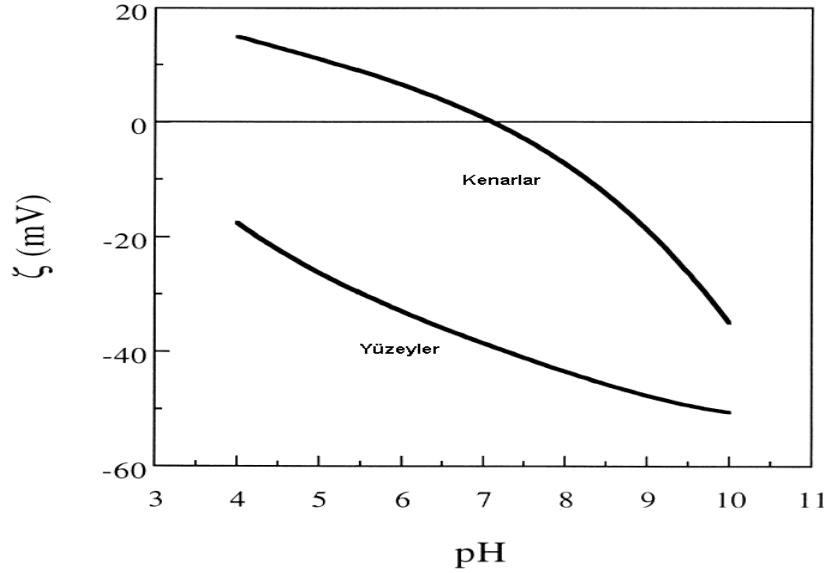
Kaolenlerin ham halde pişme rengi beyaz ya da beyaza çok yakın olmalıdır. Aksi takdirde bu kaoleni içerisinde bazı safsızlıkların (TiO_2 ve Fe_2O_3 gibi) ol ması gereken sınırdan daha fazla olduğu anlaşılır [51].

3. Hlastisite (Hlastik akış hali)

Kil ve kaolenlerin plastiklik özelliğı, bu hammaddeleri oluşturan taneciklerinin ince levhacılar şeklinde ve tabakalı yapıda ol malarından kaynaklanır [51, 57]. Tanelerin şekli, boyutu ve tabakalarını oluşturan iyonlarının dizilişinden dolayı taneciklerinin sahip olduğu yüzey ve kenar yüklerinin büyüklüğüne göre değişen bu özellik, kil yada kaolenlerin özellikle suyla yapılan çamurlarında taneciklerin hareketini belirleyici faktörlerdir [51, 53, 57].

Killerin kaolenlerden türediğı ve tane boyutu ile şekillerinin kaolenlerde nazaran farklı olduğu daha önceki bölümlerde (bölüm 2 de) belirtilmişti. Kil ve kaolenlerin

tabakalarını oluşturan iyonların dizilişinden dolayı taneciklerin sahip olduğu yüzey ve kenar yükleri (zeta potansiyelleri, ζ) pH ile değişiklik gösterir. Şekil 6.2 de bu değişimin nasıl olduğu görülmektedir [55, 56].



Şekil 6.2 Kil ve Kaolen Taneciklerinin pH ya Bağlı Olarak Değişen Kenar ve Yüzey Yükleri [55, 56]

Yüksek katı içeriğiyle oluşturulan seramik çamurlarının istenilen akış halini alabilmesi için taneciklerin sahip olduğu yükler, sisteme ilave edilen elektrolitler yardımıyla (pH'nin değişmesi sonucu) değiştirilir ve genel de bütün tanelerin (-) yük kazanmaları sağlanır [55, 56]. (-) yük kazanmış olan bütün bu taneler birbirlerini itecekleri için dispersiyonun oluşmasını sağlarlar.

Kil yada kaolen taneciklerinin su ile yapılan yüksek katı içeriikli çamurlarının plastik bir akış hali alabilmesi ayrıca, tabakalı yapıda olan bu taneciklerin arasındaki bazı iyonların su iyonlarıyla yer değiştirilmesi neticesinde oluşur. Tabakaların arasına giren su iyonları, taneciklerin birbiri üzerinden kaymasına ve verilen şekli (çamurun karıştırılması esnasında) almasına neden olur. Nasıl ki ıslak olan iki cam birbiri üzerinde kayarsa kil ya da kaolen taneleri de su içindeki süspansiyonlarında birbirleri üzerinden böyle kayarlar. Bu nedenle oluşan bu kayma işlemi kil ve kaolenlerinin su içerisinde plastik bir akış almasına neden olur [51, 57].

Ayrıca su içerisinde plastik akış hali kazanan kil ve kaolen çamurlarının alçı kalıplara dökümü ve bu kalıpların çamur bünyesindeki suyu emmeleri sonucu oluşan

plastik hale gelen yarı nemli bünye, kurutulduktan sonra mukavemet kazanır. Seramikte bu duruma ham mukavemet ya da bir başka deyişle kuru bağlama dayanım denir. Bu durumu açıklayan en güzel örnek yine ıslak olan iki camın davranışdır. Islak olan bu iki cam birbirinden ayırmak ne kadar güç ise yarı nemli hale gelen plastik haldeki bu bünyeyi oluşturan taneler de kuruma süresince tabakalarının arasına giren suyu tamamen kaybetmemiş olacağı veya suyun buharlaşması süresinde birbirleriyle daha çok kaynaşacağı için bünye mukavemet kazanır [51].

Ancak kaolenler tabakalarının arasına aldıkları suyu alçı kalıplara verirken çok fazla direnmezler ve çok daha az nemli halde bünye oluştururlar. Zira oluşan bu bünyenin kırılma mukavemeti de az olur. Tane şekli, boyutu ve taneciklerin bünye içindeki paketlenmeleriyle ilişkili olan bu özellik kaolenlerden daha fazla plastik olan killerde farklılıklar gösterir. Kaolenlerden daha küçük taneli ve köşelerinden kırılmış olan bu killerin plastisite ve mukavemetleri yukarıda açıklanmaya çalışılan nedenlerden dolayı kaolenlere nazaran daha yüksektir. [51]

Ayrıca seramik çamurlarında kullanılacak su oranı kritiktir. Çünkü gereğinden fazla su, alçı kalıplarının ömrünü kısaltır ve bünyenin pişmesi sırasında istenmeyen pişme hatalarına yol açar. Bu nedenden dolayı seramikteki anlamıyla plastisite aynı zamanda, az miktar suda çok fazla katı malzenenin uygun plastik akışı sağlayabilmesidir. [51, 57]. Yani bir kil ya da kaolen ne kadar az suda olması gereken akışkanlığa ulaşıyorlarsa o kadar plastiktir.

4. Döküme elverişlilik (Akıcılık testi)

Kaolenlerin döküm yoluyla şekillendirilmesi gereken saniter malzemelerin ya da benzeri diğer malzemelerin üretiminde kullanılabilirliği için belki de en başta gelen zorunluluk döküme elverişli olup olmalarıdır. Bazı kaolenlerin yada öğütülmüş kaolenlerin genelde dökümü olmaz ya da yetersiz olur [54].

Döküme elverişlilik akıcılık testi ile anlaşılır. Bunun için en basit yöntem nemli bilinen ya da tamamen kurutulmuş bir kaolen numunesinden belirli bir miktar alınarak yine daha önceden miktarı belirlenmiş olan su içerisine yavaşça ve karıştırarak yedirilir. Su – kaolen karışımı olan bu çamurdaki kaolen suya tamamen doyduktan sonra Na_2SiO_3 yada benzeri bir elektrolit yardımıyla yoğunlaşmış bu çamura tekrar akışkanlık kazandırılır. Eğer çamur akışkanlık kazanırsa bu kaolen

döküm elverişlidir denebilir. Ancak tamolarak döküm elverişli olabilmesi için su içindeki katı konsantrasyonun % 60 lardan daha fazla olması gerekir. Elektrolit ilavesiyle bu değere yaklaşılr yada geçilirse o kaolen döküm elverişli olarak kabul edilir. [51]

B Döküm sırasındaki fiziksel özellikleri (Reolojik özellikleri)

Akışkanların hareketini ortaya koyan yasalar (Newton yasası) kil-kaolen süspansiyonlarının (dolayısıyla seramik çamurlarının) akış karakteristiklerinin tanımlanmasında farklılık gösterirler. Newton kanunlarının geçerli olduğu koşullarda viskozite eşitlikleri için kullanılan sabitler ve akışkanlık tanımlamaları kil - kaolen süspansiyonlarının viskozite eşitliklerinde kullanılmaktadır [53, 58-60]. Kil-kaolen süspansiyonlarının akış hareketlerinde kil ya da kaolenin yapısı, oluşturulan çamurun su oranı gibi parametrelere bağlı olarak ifade edilen akış eşitlikleri ve viskozite sabitleri söz konusudur. Newton yasasındaki eşitliklerden farklı olan bu viskozite değerleri; görünür viskozite olarak tanımlanmaktadır [59, 60]

Üretilecek malzeme eğer döküm yoluyla şekillendirilerek pişirilen saniter türü bir seramik malzeme ise bu malzemenin kolay şekil alabilmesi için, hazırlanan reçetede ki katı malzemeler (veya bireysel olarak kil yada kaolen) belirli bir miktar su içerisinde Na_2SiO_3 veya Na_2CO_3 türü elektrolitlerin de yardımıyla alçı kalıplara dökülebilecek bir çamur, yani plastik hale haline getirilir. Dökümü yapılacak kaolen çamurunun görünür viskozitesinin maksimum 5 poise olması gerekir [54, 62].

Uygulamada istenen son şekle göre daha sonra, şekillendirme aşaması için çamur özel şekilli ve poroz yapıdaki alçı kalıplara dökülür ve bünyesindeki su alçı kalıplar vasıtasıyla emilerek bünyeden uzaklaştırılır. Yeterli süre sonunda nihai şeklini alarak yarı nemli halde alçı kalıplardan çıkarılan malzeme bu aşamadan sonra plastikliği sağlamak için katılan maddelerin de bünyeden tamamen atılarak yoğunlaşması ve sinterleşmesi için pişirilir.

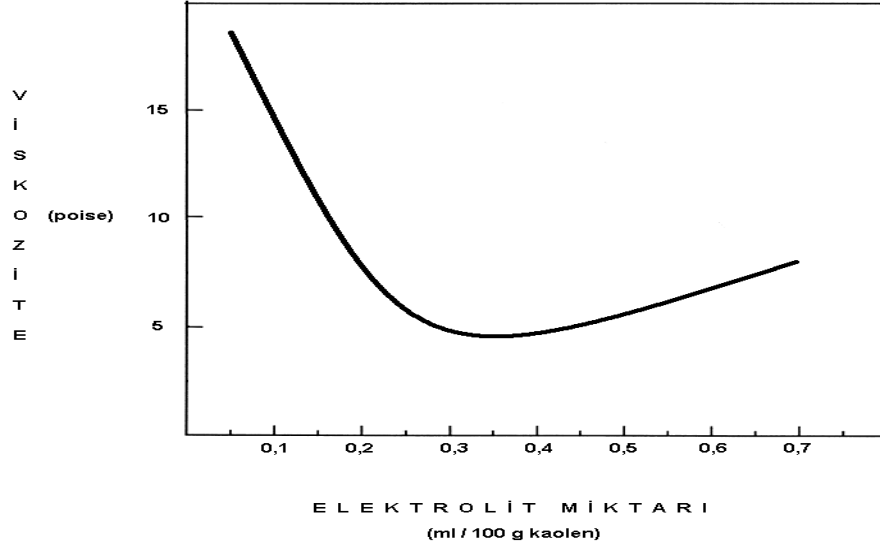
1. Döküm konsantrasyonu (P. K. O) ve elektrolit miktarının saptanması

Döküm konsantrasyonunu veya diğer bir deyişle maksimum katı konsantrasyonunu elektrolit ile miktarını saptamak amacı ile gerçekleştirilen işlemler kısaca şöyle sıralanabilir [51, 62].

- Önce kaolen numunesi 110 °C taki etüvde 24 saat boyunca kurutulur ve ardından kurutulmuş olan bu numuneden dörtleme yoluyla alınan bir miktar numune %65-72 katı içerecek şekilde hesaplanan suyun içerisine oda sıcaklığında (20-24 °C ta) yavaş yavaş yedirilerek, mikserde akıcı bir çamur haline getirilinceye kadar 0,2 cc'lik elektrolit ilaveleriyle birlikte 700 d/d da karıştırılır.
- Bütün bu işlemler süresince harcanan elektrolit miktarı ml cinsinden kaydedilerek çamurun akışkanlık değerinin değişimi gözlenir.
- Katı malzemenin tamamı, hesaplanan suyun içerisine yedirildikten sonra karıştırıcı mikserin hızı 850 d/d ya çıkarılır ve 30 dakika boyunca hiçbir elektrolit ilavesi yapılmadan karıştırma işlemine devam edilir.
- Süre sonunda viskozitesi ölçülmeye müsait hale gelmiş olan bu akıcı çamur 30 dk boyunca dinlenmeye alınır ve ardından 5'er dk'lık tekrar karıştırma sonrasında viskozite ölçümlerine geçilir.
- 0,2 cc lik elektrolit ilavelerinin yapıldığı 5 dakikalık karıştırma işlemleri boyunca viskozitelerindeki düşüşler gözlenir ve bütün ölçümler titizlikle kaydedilir.
- Eğer önceden başlangıçta belirlenen katı konsantrasyonunda viskozite istenilen 5 poise noktasına düşürülemiyor veya bu noktaya geldikten sonra olması gerekenden daha fazla tiksotropik oluyorsa bu durumda sisteme 5'er cc'lik su ilaveleri yapılarak aynı işlemler tekrar edilir.
- Viskozitenin istenilen 5 poise noktasına gelişinden sonra elektrolit ilavesiyle yeniden yükselişe geçtiği noktada artık elektrolit ilavesi yapılmaz ve testlere son verilerek bütün bu işlemler boyunca harcanan katı malzeme, su ve elektrolit miktarları ayrı ayrı toplanarak o kaolenin sahip olduğu döküm konsantrasyonu ve elektrolit ihtiyacı belirlenir.

(Elektrolit ihtiyacı, [ml / 100 g katı malzeme] olarak ifade edilir.)

Viskozite ile elektrolit miktarı arasındaki ilişki Şekil 6.3 te verilmiştir.



Şekil 6.3 Viskozite ile Elektrolit Miktarı Arasındaki İlişki [51]

2. Tiksotropi ve Yaşlanma

Maksimum döküm konsantrasyonunda, optimum elektrolit miktarıyla hazırlanan döküm çamurlarının tiksotropi ve yaşlanma değerlerinin önceden bilinmesi gerekir. Tiksotropi, viskozitesi 5 poise getirilmiş çamurun bu andan itibaren 5 dakika süresince (veya biraz daha uzun yada kısa süre) dinlendirilmesi sonrasında ölçülen 2. ci ölçümün ilk ölçüm değeri olan 5 poise'e göre farkıdır. Tiksotropinin maksimum +5 olması istenir. Yani hazırlanan çamurun viskozitesi tiksotropi ile birlikte maksimum 10 poise olması gerekir [54]. Aksi takdirde dökümü için olması gereken şart sağlanamamış olur. Elektrolit katkısıyla tiksotropi değişmiyorsa katı konsantrasyonunu su ile düşürmek gerekir.

Yaşlanma ise, viskozitesi olması gereken seviyeye (5 poise) getirilmiş olan çamurun ilk viskozite değeri ile birkaç gün ya da bazı hallerde birkaç hafta sonrasındaki viskozite değeri arasındaki farktır. Yaşlanması gözlenecek olan çamurlar kapaklı camkavanozlara konulur ve 25-35 °C sıcaklığındaki su banyosunda belirlenen süre yada süreler boyunca bekletilir. Genelde bekleyen çamurun viskozitesi gün geçtikçe artar. Bunun nedeni çamuru oluşturan kil - kaolen yada diğer tanelerin zamanla kendi aralarında etkileşmesi sonucu yahut serbest çökme durumunun oluşmasıdır [54]. Tanelerin sahip olduğu yük nedeniyle zaman içerisinde bu taneler birbirlerini tahrik ederek farklı yönlerde yönlennmelerine sebep olacaktır. Bu yönlennmeler zincirleme olarak gelişeceği için çamurun viskozitesi değişecektir.

Yaşlanma değişiminin gözlenmesinin amacı, çamur akışkanlığının muhtemel bir azalışında elektrolit ile tekrar olması gereken seviyeye getirilebilirliğini anlamak içindir [54]. Çamurun belirlenen süre sonrasında artan viskozitesi nedeniyle veya elektrolit kabul etmesi sonucu yeterli akışkanlığa getirilemesi durumunda sisteme su ilavesi yapılarak katı konsantrasyonunu düşürmek kaçınılmaz olacaktır.

Elektrolit türü ve miktarı, çamuru oluşturan tanelerin de özellikleriyle birleşerek tiksotropi ve yaşlanma değerini değiştirebilir [53]. Çok tiksotropik çamurlar alçı kalıplara dökülme sırasında zor akmakta ve kalıplardan çıkan malzemenin kalıplara yapışmasına neden olmaktadır. Hç tiksotropik olmayan çamurlar da kalıplarda çok zor kalınlık almakta ve döküm hızını düşürmektedir. Bu nedenden dolayı tiksotropinin varlığı az da olsa gereklidir. Döküm çamurlarında viskozite ve tiksotropinin özelliklerine bağlı olarak ortaya çıkan döküm hataları ile ilgili değerlendirilmeler Tablo 6.1 de verilmektedir.

Tablo 6.1 Akışkanlık Karakteristiklerinin Dökümle ilişkisi [53].

Akış Karakteristiği	Döküm hataları
Akışkanlık çok yüksek	Düşük döküm verimi Çatlama-sarılma
Akışkanlık çok düşük	Kötü akışkanlık Sıkışma-yapışma
Tiksotropi çok yüksek	Kötü akıcılık Sarkma-gevşeme- yavaş kuruma
Tiksotropi çok düşük	Düşük döküm verimi Zor şekil alma Çatlama-sarılma Kalıptan çıkan malzeme kırılma

Ayrıca kritik su oranında uygun bir akışın sağlanması (viskozite ve tiksotropinin istenilen düzeylerde olmasını sağlamak) için yapılması gereken müdahaleler Tablo 6.2 de açıklanmaya çalışılmıştır [61].

Tablo 6.2 Kritik Su Oranında Uygun Bir Akışın Sağlanması için Yapılması Gereken İşlemler [61].

Viskozite	Ti ksotropi	Elektrolit Miktarı	Katı miktarı (Kıl yada Kaolen)
Çok yüksek	Çok yüksek	Artırılmalı	-
	Yok	-	Azaltılmalı
	Çok düşük	Azaltılmalı	Azaltılmalı
İstenilen düzeyde	Çok yüksek	Artırılmalı	Artırılmalı
	Yok	-	-
	Çok düşük	Azaltılmalı	Azaltılmalı
Çok düşük	Çok yüksek	Artırılmalı	Artırılmalı
	Yok	-	Artırılmalı
	Çok düşük	Azaltılmalı	

3. Döküm hızı (Kalınlık alma)

Döküm hızı; alçı kalıplara dökülen çamurun kalıplarda aldığı et kalınlığının zamanla bağlı olarak değişimidir. Çamur kalıplara döküldükten sonra hızla kalıplar tarafından suyu emilir ve oluşacak bünye belirli bir hızda et kalınlığı alır [51, 54].

Döküm hızı tayini için fincan şeklindeki (Ø60 x 55 mm) poroz yapıli özel alçı kalıplar kullanılır. Yan yana dizilen bu kalıplara dökülen çamurlar belirli süre aralıklarında (örneğin 5'er dakikayla) tekrar boşaltılır ve o süreye kadar çamurun kalıplarda ne kadar et kalınlığı aldığı ölçülür. Ölçme işlemi, kalıbın içinde kalan çamurun kalıptan kolayca çıkacak hale kadar kuruması sonrası oluşan bünyenin etüvde tamamen kurutulması sonrası kumpas yardımıyla yapılır. Kalınlık her yerde aynı olmayacağı için ölçülen değerlerin aritmetik ortalaması alınır. Farklı süreler için ayrı ayrı kalıplara dökülüp çıkarılan bünyelerin ölçülen kalınlıkları daha sonra mm^2/dk cinsinden grafiğe geçilir ve çizilen doğrunun eğimi ($\tan \alpha$) döküm hızını verir. Bu eğimle ne kadar büyükse kalınlık alma o derece hızlıdır.

Kaolenlerin kalınlık almaları (döküm hızları) killere nazaran yaklaşık 2 kat daha fazladır. Döküm hızının yüksek olması yarı nemli bünyenin alçı kalıplardan daha çabuk çıkması ve prosesin hızlanması demektir [54].

C Döküm sonrası fiziksel özellikler

1. Kuruma ve pişme sonucu oluşan küçülmeler

Saniter malzemeler alçı kalıplardan çıktıktan sonra kurutma ve pişme neticesi belirli bir oranlarda küçülürler. Bu oranlar reçetede kullanılan feldspat, kil ve kaolen miktarı ile su miktarına bağlı olarak değişiklik gösterirler. Feldspatlardan kaynaklanan küçülme bünyenin pişmesi sırasında alkallerinin erimesi neticesinde oluşur. Kil ve kaolenler ise yine bünyenin pişmesi sırasında kristal sularını kaybederlerken küçülmeye neden olurlar. Kalıplardan çıkan ham bünyenin kurutulması esnasında ise kullanılan suyun buharlaşması neticesinde küçülme oluşur [54].

Kil ve kaolenlerden kaynaklanan küçülme kıyaslanacak olursa, ham halde killerin kaolenlerden daha fazla küçüldükleri söylenebilir. Bunun nedeni, kil taneciklerinin tabakaları arasında hapsettiği su miktarının kaolen taneciklerinden daha fazla olmasıdır [51, 54]. Pişme sonrası (1230 °C), kil ve kaolenler bireysel olarak hemen hemen aynı oranlarda küçülürler.

Küçülme değerlerinin bulunması için hazırlanan çamurlar küçülme plakaları denilen özel boyutlandırılmış (130 x 65x 15 mm) alçı kalıplara dökülür. 12 saatlik süre sonunda alçı kalıplardan alınan yarı nemli bünye üzerine aralarında 100 mm'lik mesafe bulunan iki işaret konulur. İşaretlenmiş olan bu numuneler etüvde (110 °C) kurutulduktan sonra dijital bir kumpas ile işaretli olan bu iki nokta arası ölçülür. Bu işlempişme sonrası da tekrarlanır ve malzemenin ne kadar küçüldüğü belirlenir.

Küçülme değerleri şu şekilde hesaplanır;

$$\% \text{Kuru küçülme} = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$$

$$\% \text{Pişme (Toplu) küçülme} = [(L_0 - L_2) / L_0] \times 100$$

$$L_0 = \text{Ham uzunluk (mm)}$$

$$L_1 = \text{Kuru uzunluk (mm)}$$

$$L_2 = \text{Pişme sonrası uzunluk (mm)}$$

2. Kuru mukavemet (Kuru bağlama dayanımı, KBD)

Reçetenin oluşturulması sırasında kil ve kaolen miktarının hangi oranda kullanılacağını belirleyen en önemli parametrelerden biri de kuru mukavemet değeridir. Genel olarak killerin kuru mukavemetleri kaolenlerden daha yüksektir. (Bunun nedeni önceki kil ve kaolenler ile ilgili genel bilgiler bölümünde açıklanmıştır.)

Kuru mukavemetin belirlenmesi için hazırlanan çamurlar yine bu işlem için özel olarak boyutlandırılmış (200 x 20 x 15 mm) alçı kalıplara dökülür. 12 saatlik süre sonunda kalıplardan yarı nemli olarak alınan mukavemet çubukları etüvde kurutulduktan sonra kırma cihazlarında aralarında (L) kadar mesafe bulunan mesnetler üzerine konarak kırma işlemine tabi tutulur ve mukavemet değerleri hesaplanır.

Hesaplamalar şu şekilde yapılır.

$$\text{Mukavemet (kg/cm}^2 \text{)} = [(3F \times L) / (2bh^2 \times 10)]$$

$$F = \text{Kırılma yükü (kgf)}$$

$$L = \text{Mesnet aralığı (cm)}$$

$$b = \text{Çubuk genişliği (cm)}$$

$$h = \text{Çubuk kalınlığı (cm)}$$

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda; 3 farklı bölgeden temin edilmiş kaolen numuneleriyle çalışılmıştır. Öncelikle bu numunelerin sahip oldukları fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiş, ardından söz konusu kaolen numunelerinin dökümle şekillendirilen seramik ürünlerinin yapımında kullanılabilirliğini belirleyen reolojik ve döküm özelliklerinin (döküm konsantrasyonu, kırılma mukavemeti [kuru bağlama dayanımı- KBD], optimum elektrolit miktarı, döküm hızı, ham ve pişme küçülmeleri [kuru ve toplu küçülmeleri]) yanı sıra zamana bağlı olarak değişen viskozitelerindeki tiksotropi ve yaşlanma özellikleri saptanmıştır. Bu testler süresince, öncelikle seramik sanayinde cam suyu olarak bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir elektrolit türü olan Na_2SiO_3 (sodyum silikat) ve polimer bazlı bazı sentetik polimerler (polielektrolitler) kullanılarak yukarıda sayılan döküm özelliklerinin nasıl bir değişim gösterdikleri tespit edilmiştir. Elde edilen veriler çerçevesinde bu polielektrolitlerin Na_2SiO_3 'e göre avantaj ve dezavantajları saptanmıştır.

7.1 Malzeme ve Yöntem

7.1.1 Malzeme

Yapılan döküm testleri süresince, Tablo 7.1 de özellikleri verilen ve Ortex firması ile Abacı Kimya'dan temin edilen anyonik polielektrolitler ile polielektrolit olmayan Na_2SiO_3 kullanılmıştır. Polimer içerikleri ve kimyasal bileşimleri birbirlerinden farklı olan bu polielektrolitler, mevcut durumlarında pipetle kullanılabilecek kadar yoğun olduklarından dolayı kullanımdan önce polielektrolitler içerisindeki etkin madde içeriği %25 olacak şekilde saf su ile seyreltilmişlerdir. Seyreltme işlemleri sonucu 1, 10 ila 1, 20 g/cm^3 yoğunluk değerlerine ulaştıkları gözlenen bu polimerler kolaylıkla pipetle kullanılacak hale gelmişlerdir.

Deneylerde, Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler AŞ tarafından farklı bölgelerden temin edilen Ukrayna, İngiltere ve Bulgaristan kökenli kaolen numuneleri kullanılmıştır (Tablo 7.2).

Tablo 7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Na_2SiO_3 ve Anyonik Polielektrolitlerin Saptanan Özellikleri

Ticari adı: Camıyü, Dispersant Kimyasal adı: Sodyumsilikat (Na_2SiO_3) Görünüş : Sarımsı renkli sıvı Çözünürlük : Suda çözünür Yoğunluk (20°C) : $1,38 \text{ g/cm}^3$ Seyreltilmiş Yoğunluk : $1,36 \text{ g/cm}^3$ pH : 13 Seyreltilmiş haldeki pH 12,25	Ticari adı: Dolapix G6 (Ortex firması) Molekül ağırlığı (GPC'ye göre): 5000 (*GPC jel permeabilite kromatografisi) Etikeli madde (polimer) içeriği : %25 Görünüş : Sarımsı renkli sıvı Çözünürlük : Suda çözünür Yoğunluk (20°C) : $1,15 \text{ g/cm}^3$ Seyreltilmiş Yoğunluk : $1,15 \text{ g/cm}^3$ pH : 9 – 9,5 Seyreltilmiş haldeki pH 9,15
Ticari adı: Dolapix SPC-7 (Ortex firması) Molekül ağırlığı (GPC'ye göre): 7000 (*GPC jel permeabilite kromatografisi) Etikeli madde (polimer) içeriği : %45 Görünüş : Sarımsı renkli sıvı Çözünürlük : Suda çözünür Yoğunluk (20°C) : $1,45 \text{ g/cm}^3$ Seyreltilmiş Yoğunluk : $1,20 \text{ g/cm}^3$ pH : 13 Seyreltilmiş haldeki pH 12,20	Ticari adı: Aquatreat AR-602-N (Abacı KİMYA) Kimyasal adı: Poli akrilik asit'in Na tuzu, Na- Poli akrilat (Na-PAA) Molekül ağırlığı (GPC'ye göre): 5000 (*GPC jel permeabilite kromatografisi) Etikeli madde (polimer) içeriği: %44–46 Görünüş : Sarımsı renkli sıvı Çözünürlük : Suda çözünür Yoğunluk (20°C) : $1,30 \text{ g/cm}^3$ Seyreltilmiş Yoğunluk : $1,14 \text{ g/cm}^3$ pH : 7 – 8 Seyreltilmiş haldeki pH 7,90

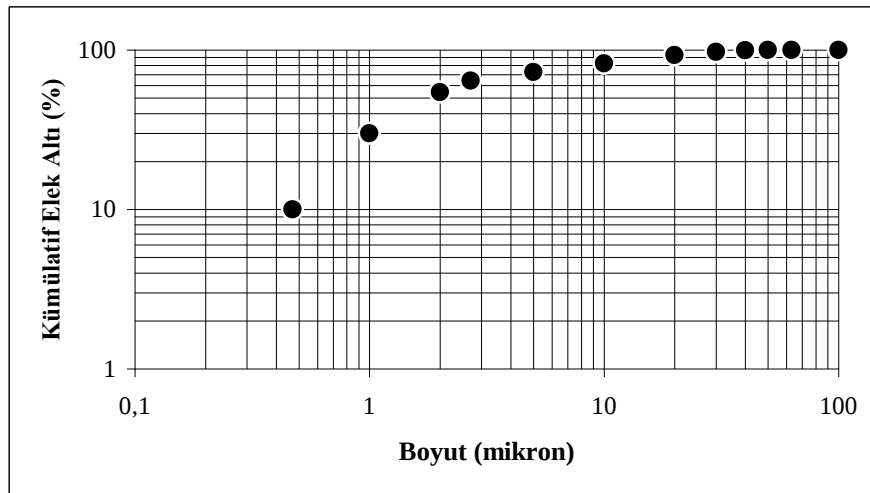
Zenginleştirme tesislerinde % 50 pulp yoğunluğunda dağıtıldıktan ve hidroslon bataryalarından geçirildikten sonra tiki nerlerde koyulaştırılıp 1 cm çap ve 2-4 cm uzunluğundaki makarnalar halinde filtrelenerek maksimum %10 nem içerecek şekilde kurutulmuş olan numuneler, 30 kg lık torbalar içerisinde Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler AŞ Geliştirme Müdürlüğü laboratuvarlarına getirilmiş ve bütün deneyler burada gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kaolenler

NUMUNENİN KODU	NUMUNENİN ÜRETİLDİĞİ BÖLGE
ESK-410	Ukrayna Kaoleni
CG-31	İngiliz Kaoleni
K-2	Bulgar Kaoleni

A) Numunelerin fiziksel özellikleri

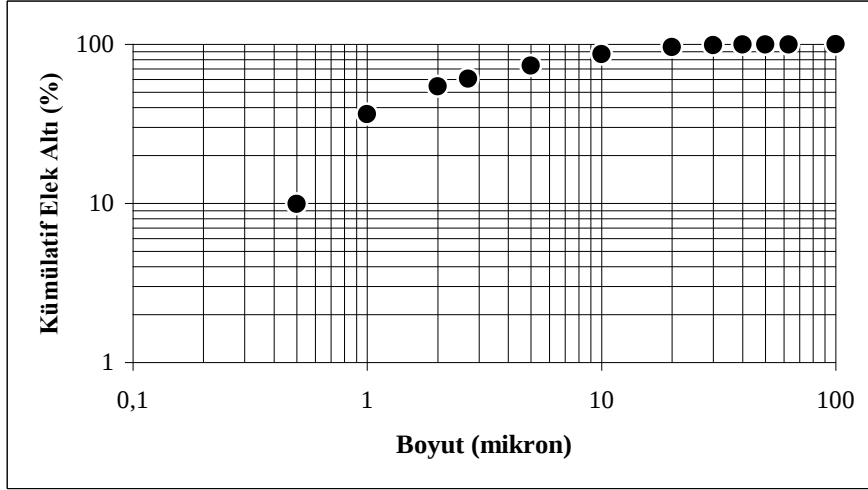
Deneysel Çalışmalarda kullanılan numunelerin fiziksel özelliklerini tespit etmek amacıyla Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler AŞ laboratuvarlarında, Malvern Mastersizer (versiyon 2.15) ci hazı ile yapılan ölçümler sonucunda, numunelerin tane boyut dağılımları ve spesifik yüzey alanları bulunmuştur. ESK-410, CG-31 ve K-2 kodlu numunelerin boyut dağılımları sırası ile, Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te verilmekte olup, bu numunelerin bazı boyutsal özellikleri ile özgül yüzey alanları ise sırasıyla Tablo 7.3, Tablo 7.4 ve Tablo 7.5 te gösterilmektedir.



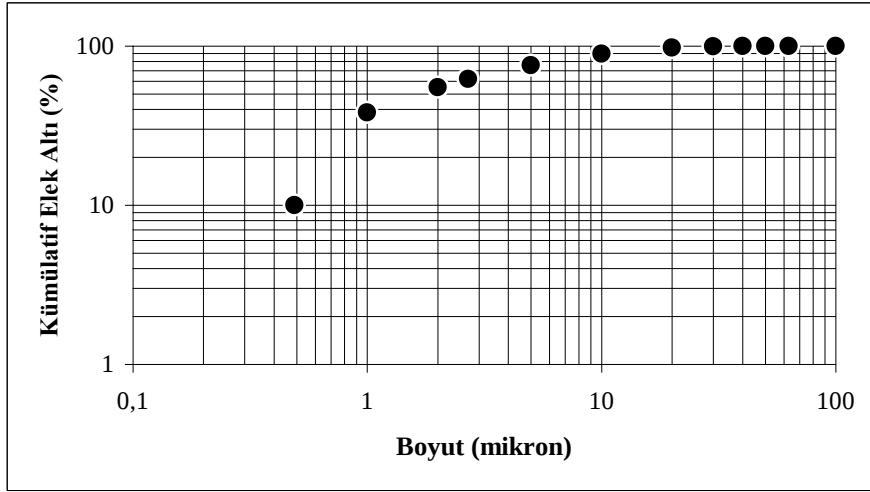
Şekil 7.1 ESK-410 Numunesinin Boyut Dağılımı

Tablo 7.3 ESK-410 Numunesinin Boyut Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanı

Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	5.61 (m ² /g)
d ₁₀ Boyutu (mikron)	0.47
d ₅₀ Boyutu (mikron)	1.27
d ₉₀ Boyutu (mikron)	16.51
+63	% 1,00 (max)
-2,7	% 66,90

**Şekil 7.2** CG-31 Numunesinin Boyut Dağılımı**Tablo 7.4** CG-31 Numunesinin Boyut Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanı

Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	5.06 (m ² /g)
d ₁₀ Boyutu (mikron)	0.50
d ₅₀ Boyutu (mikron)	1.64
d ₉₀ Boyutu (mikron)	12.42
+63	% 1,00 (max)
-2,7	% 58,00



Şekil 7.3 K2 Numunesinin Boyut Dağılımı

Tablo 7.5 K2 Numunesinin Boyut Özellikleri ve Özgül Yüzey Alanı

Özgül Yüzey Alanı (m^2/g)	5.29 (m^2/g)
d_{10} Boyutu (mikron)	0.49
d_{50} Boyutu (mikron)	1.57
d_{90} Boyutu (mikron)	10.23
+63	% 1,00 (max)
-2,7	% 68,20

B) Numunelerin kimyasal özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan 3 adet kaolen numunesinin kimyasal kompozisyonunu tespit etmek amacıyla, Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler A.Ş. Geliştirme Müdürlüğü kimya laboratuvarında kimyasal analizler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6 Kaolen Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

KODU	K K %	Si O ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Ti O ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Ca O %	Mg O %	Na ₂ O %	K ₂ O %
ESK-410	12,64	47,80	36,30	0,72	0,51	0,32	0,16	0,20	1,20
CG-31	11,60	47,90	35,90	0,08	0,73	0,23	0,32	0,27	2,79
K-2	11,85	49,10	34,15	0,52	0,76	0,24	0,28	0,23	1,07

K K Kızdırma Kaybı

Q Numunelerinin mineralojik özellikleri

DeneySEL çalışmalarda kullanılan tüm kaolen numuneleri bünyelerinde çeşitli empüriler bulundurduğundan dolayı saf olmayan bir bileşime sahiptirler. Saf kaolende Si O₂/ Al₂ O₃ oranı 1,18 civarındadır. Bu oran, ESK-410'da 1,32, CG-31'de 1,33 ve K-2'de ise 1,44 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan numunelerin saf kaolen olmadığı, bünyelerinde Na ve K feldspat ile kuvars'ın yanında bir miktar kaolen dışı kil mineralleri veya kil dışı başka minerallerin olduğu anlaşılmaktadır.

Numunelerin mineralojik özelliklerinin tespiti için iki farklı yöntem başvurulmuştur. Bunlardan birincisi kimyasal analiz sonuçlarından faydalanan rasyonel analiz ve diğeri ise DT A yöntemi dir.

Rasyonel analiz ile, numunelerin sahip olduğu Na ve K feldspatlar ve kuvars gibi kaolen harici ana minerallerin yüzdeleri yaklaşık olarak hesaplanırken, bileşimde eser miktarlarda bulunduğu sanılan diğer kil yada kil dışı mineraller ise toplam yüzde den çıkarılarak saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.7'de verilmiştir.

Tablo 7.7 Kaolen Numunelerinin Rasyonel Analiz Sonuçları

KODU	Kaolen %	K- Fel dpat %	Na- Fel dpat %	Kuvars %	Diğer %
ESK-410	87,70	7,10	1,69	1,26	2,26
CG-31	83,10	14,20	2,28	0,09	0,34
K-2	82,50	6,33	1,52	5,30	3,94

Farklı mineralojik bileşime sahip kaolenlerin içerdikleri kaolen dışı diğer kil minerallerinin miktarsal olarak az yada çok oluşuna bağlı olarak numunelerinin fiziksel özellikleri farklılık gösterebileceği gibi, elektrolit ihtiyaçları ve buna bağlı olarak değişen reolojik davranışları da şüphesiz değişiklik gösterecektir. Bu bağlamda, Tablo 7.7 den de anlaşılacağı gibi, numunelerde kaolen hariçinde Na ve K feldspatlar, kuvars ve bir miktar diğer empirütelerin (ESK-410, %2,26; CG-31, %0,34 ve K-2, %3,94) olduğu görülmektedir. Bu empirütelerin neler olabileceği hakkında bilgi edinmek amacıyla yapılan termal analizde (DTA yöntemi) ise, bir sonuç alınamamıştır.

Ek. A1, Ek. A2 ve Ek. A3 te ESK-410, CG-31 ve K-2 kaolenlerine ait DTA grafikleri sunulmuştur. Bu sonuçlara göre her 3 numunenin de analiz sırasında verdiği pikler, karakteristik kaolen pik sıcaklıklarına çok yakın olmakla beraber, süreleri ve genişlikleri de göz önüne alındığında bu numunelerin birer kaolen numunesi olduğu tespit edilmiştir.

Kaolen numunelerinin döküm özelliklerini saptamak amacıyla, Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. Tic. AŞ ye ait Geliştirme Müdürlüğü laboratuvarlarında bulunan IKA Labortechnik RW-25 marka kil ve kaolen açma mikserleri kullanılmış ve bu mikserlerde belirli katı konsantrasyonlarında hazırlanan çamurların viskoziteleri ise Brookfield RTV (Recorder No: FF-RV) marka viskozi metre yardımıyla 20 Rpm'de 3 no'lu sarkaç (spindle) ile ölçülmüştür. Daha sonra, hazırlanan bu çamurlar; ham mukavemet (200x20x15 mm), ham ve pişme küçülme plakaları (130x65x15 mm) ile döküm hızı tayini için fincan şeklindeki (Ø60x55 mm) poroz yapılı özel alçı kalıplara dökülmüştür. Ortalama 15 saat bu özel alçı kalıplarda bekletildikten sonra yarı nemli hale gelmiş halde olan bu deney numuneleri, gereken sürenin sonunda kalıplardan dikkatlice çıkarıldıktan sonra 110 °C ta 24 saat kurumaya bırakılıp gerekli testler yapılmıştır. Ham mukavemet çubuklarının sağlanışını ölçmek için H Heidolph Schwabach 25- G marka kırma ci hazı, ham ve pişme küçülme ile fincanların kalınlık alna değerleri ise dijital bir kumpas yardımıyla belirlenmiştir. Ayrıca numunelerin pişirilmesi işlemleri için laboratuvar ölçekli kül fırını kullanılmıştır. Malzemelerin tartı işlemleri ise Mettler PJ-4000 marka ± 0.1 g hassasiyetli (max. 20 kg) elektronik tartım cihazında gerçekleştirilmiştir.

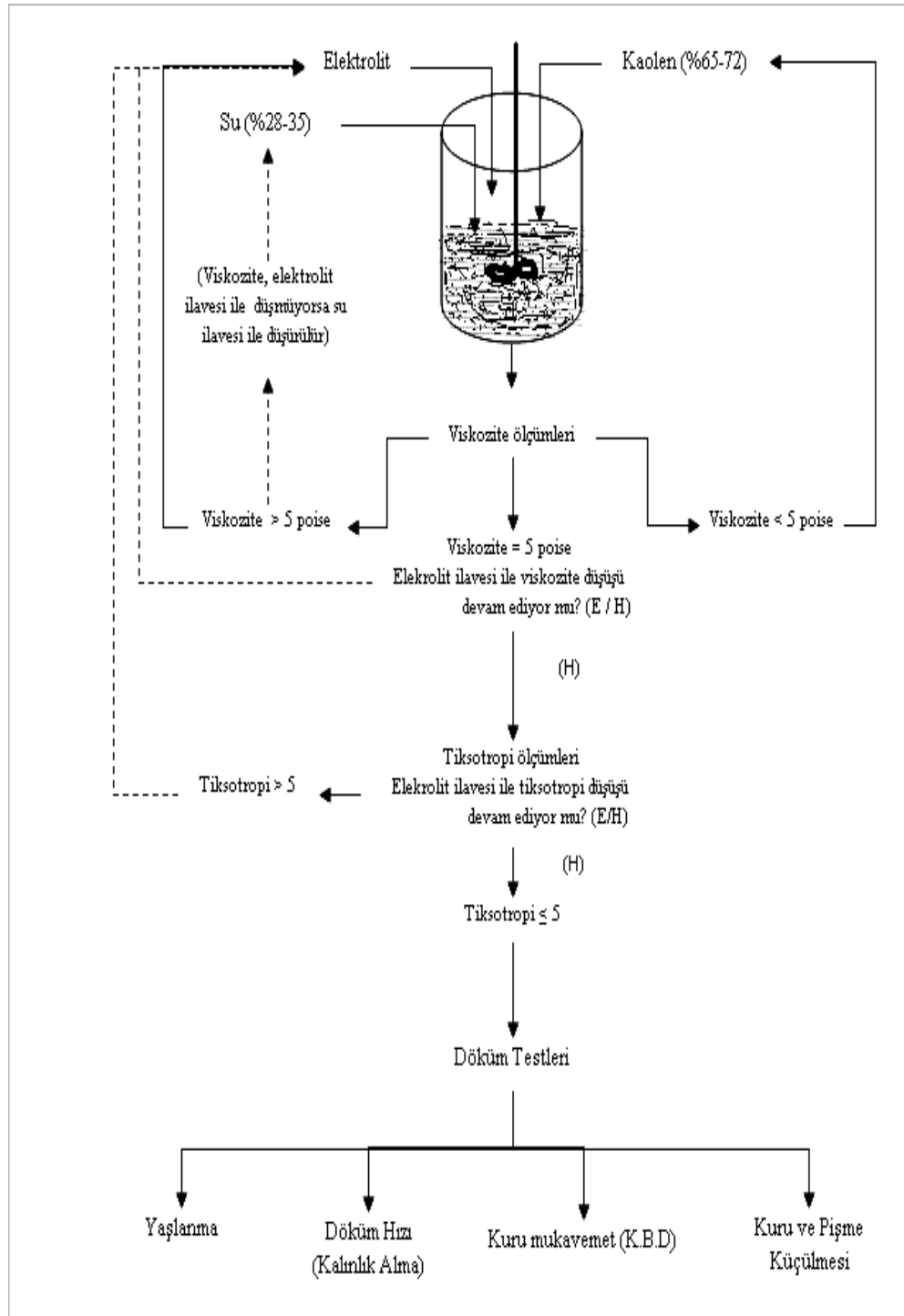
7.1.2 Yöntem

3 farklı bölge üretimi olan kaolen numunelerinin, seramik sanayinde dökümle şekillendirilen ürünlerin yapısında, Na_2SiO_3 ve polimer bazlı diğer elektrolitlerle redoks ve fiziksel özelliklerinin nasıl bir değişim gösterdiğini belirlemek amacıyla yapılan döküm testleri için gerçekleştirilen işlemler aşağıda verilmiştir.

Maksimum %10 ci varlarında nemli olan makarnalar halindeki kaolen numuneleri 110°C taki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş ve döküm testleri için hazır hale getirilmiştir. Kurutulan bu numunelerden dörtleme yoluyla alınan ve 2 mm'lik bir elek ve bir de kaşık yardımıyla kuru olarak dağıtılan numuneler %65-72 katı içerecek şekilde hesaplanan suyun içerisine oda sıcaklığında ($20-24^\circ\text{C}$) yavaş yavaş yedirilerek, mikserde akıcı bir çamur haline getirilinceye kadar elektrolit ilavesiyle 700 d/d da karıştırılmıştır. Bütün bu işlemler süresince harcanan elektrolit miktarını cinsinden kaydedilerek çamurun akışkanlık değerinin değişimi gözlenmiştir (Şekil 7.4).

Katı malzemenin tamamı, hesaplanan suyun içerisine yedirildikten sonra karıştırıcı mikserin hızı 850 d/d ya çıkarılmış ve 30 dakika boyunca hiçbir elektrolit ilavesi yapılmadan karıştırma işlemine devam edilmiştir. Süre sonunda viskozitesi ölçülmeye müsait hale gelmiş olan bu akıcı çamur 30 dk boyunca dinlenmeye alınmış ve ardından 5'er dk'lık tekrar karıştırma sonrasında viskozite ölçümlerine geçilmiştir.

Döküm konsantrasyonunu belirlemek amacıyla %65 ila %72 arasında farklı katı oranlarında yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan çamurların en az 2'şer defa, her bir elektrolit ve kaolen türü için ayrı ayrı viskozite ölçümleri yapılmıştır. Döküm konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan bu viskozite ölçümlerinde, viskozitesi ölçülebilir hale getirilen çamurların 30 dk'lık dinlenme süreleri sonrasında 0,2 cc'lik elektrolit ilavelerinin yapıldığı 5 dakikalık karıştırma işlemleri boyunca viskozitelerindeki düşüşler gözlenmiş ve bütün ölçümler titizlikle kaydedilmiştir. Viskozitenin yeniden yükselişe geçtiği noktada artık elektrolit ilavesi yapılmış ve testlere son verilerek viskozite-elektrolit miktarı ilişkisini gösteren eğriler oluşturulmuştur.



Şekil 7.4 Maksimum Döküm Konsantrasyonunun Tespiti için Yapılan İşlemler

Daha sonra, yapılan bütün ölçümler sonrasında elde edilen bu eğrilerden faydalananarak farklı katı konsantrasyonlarında ve değişik elektrolit miktarlarında hazırlanan çamurlar; ham halde kırılma mukavemeti, 110 °C'deki kuru ve 1230 °C'deki pişme küçülmeleri ile döküm hızı (kalınlık alınma) değerlerinin tespiti için

poroz yapıdaki özel alçı kalıplara dökül müş ve bulunan değerler her bir elektrolit türüne göre kıyaslanmıştır.

7.2 Deneysel Parametrelerin İncelenmesi

7.2.1 Elektrolit türü ve miktarının katı konsantrasyonuna etkisi

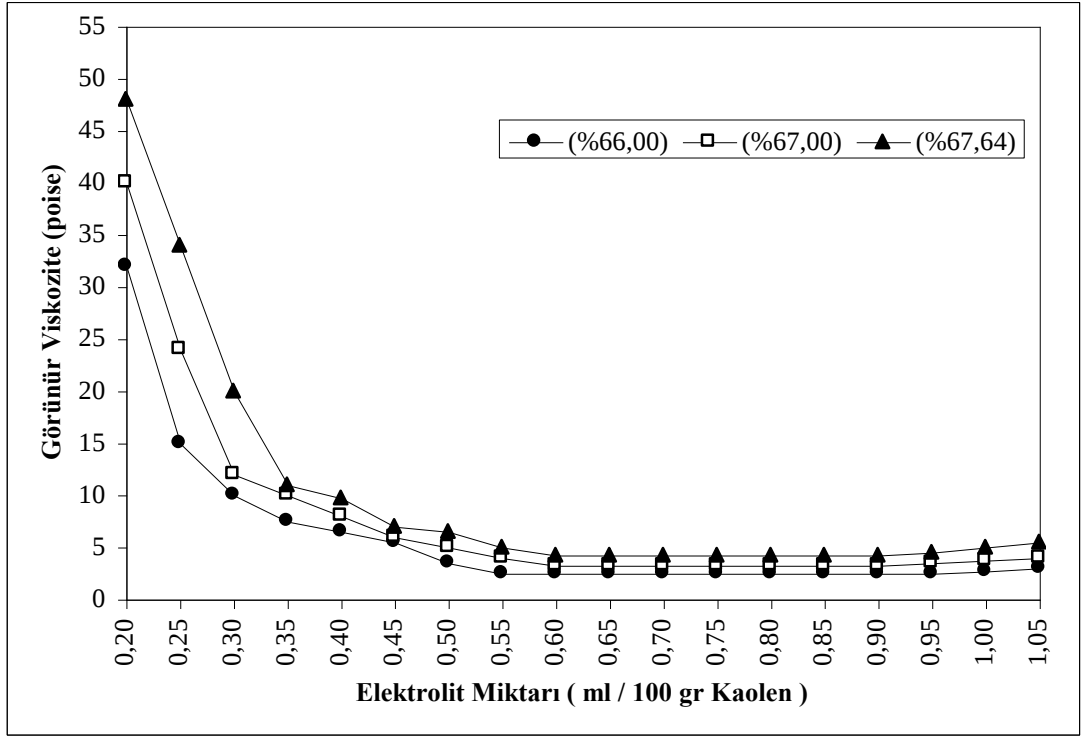
Maksimum döküm konsantrasyonlarını (PKO) belirlemek için yapılan döküm testlerinde, öncelikle uygun elektrolit türü ve miktarı tespit edilmiştir. ESK-410 (Ukrayna), CG-31 (İngiliz) ve K-2 (Bulgar) kaolenleri ile Tablo 7.1 de özellikleri verilen dört farklı ki myasal kullanılarak gerçekleştirilen reolojik çalış malar da, her bir kaolen ve elektrolit türü için, ayrı ayrı ve en az 2'şer defa olmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu reolojik deney çalış malarında, her bir kaolen ve elektrolit türü için farklı katı konsantrasyonlarında hazırlanan çamurların maksimum döküm konsantrasyonlarının saptanması çalış malarında elde edilen sonuçlar aşağı da verilmiştir.

A) ESK-410 Ukrayna Kaoleni ile yapılan çalış malar

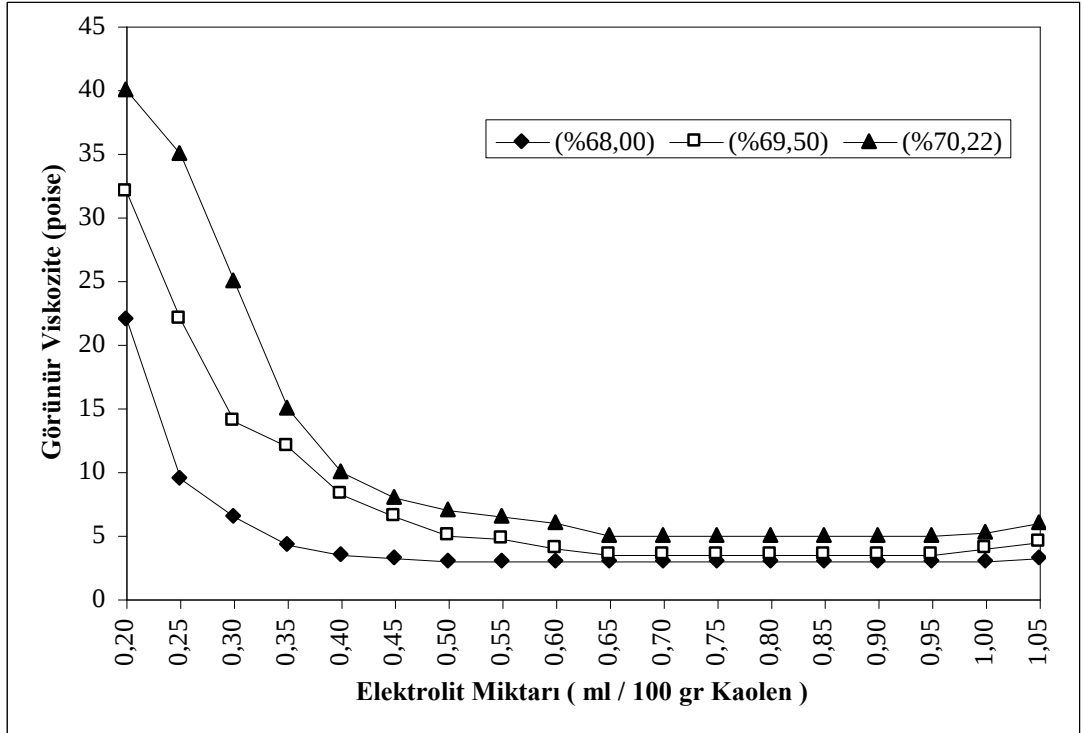
ESK-410 Ukrayna kaoleni ile gerçekleştirilen çalış maların sonuçları, Şekil 7.5-7.8' de verilmiştir. İlgili şekillerden izleneceği üzere; çalış ılan tüm pulpte katı oranlarında gerek Na_2SiO_3 gerekse diğer polielektrolitler viskozite düşürücü olarak etkin görev yap maktadırlar. İlave edilen elektrolit miktarına bağlı olarak, karış ımın viskozitesi düş mektedir. Şekil 7.9' da, ESK-410 kaoleni ile her 4 elektrolitin etkileş imini mukayese etmek amacıyla, maksimum döküm konsantrasyonlarında hazırlanmış karış ımlarda ölçülen viskozite değerlerindeki değ iş imler elektrolit miktarına bağlı olarak topl u hal de gösterilmiştir.

Şekil 7.9' dan izleneceği üzere; ESK-410 kaoleninde döküm için uygun şartları sağlayan (5 poise viskozite değeri) en yüksek döküm konsantrasyonuna SPC-7 türü elektrolit ile (%70,65), en düşük döküm konsantrasyonuna ise yaygın olarak bilinen ve kullanılan Na_2SiO_3 türü elektrolit ile ulaşılmıştır (%67,64).

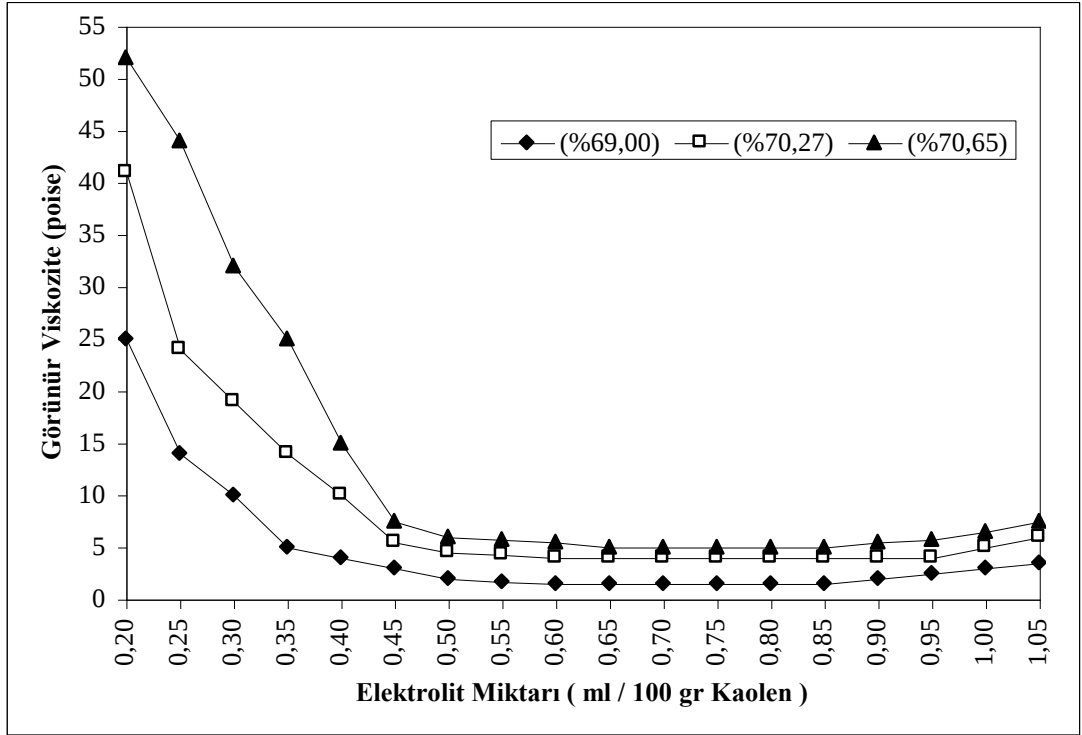
Diğ er iki elektrolit türü olan G-6 ve NaPAA ile de yüksek sayılabilecek döküm konsantrasyonlarına ulaşılmıştır (%70,22 ve %70,42).



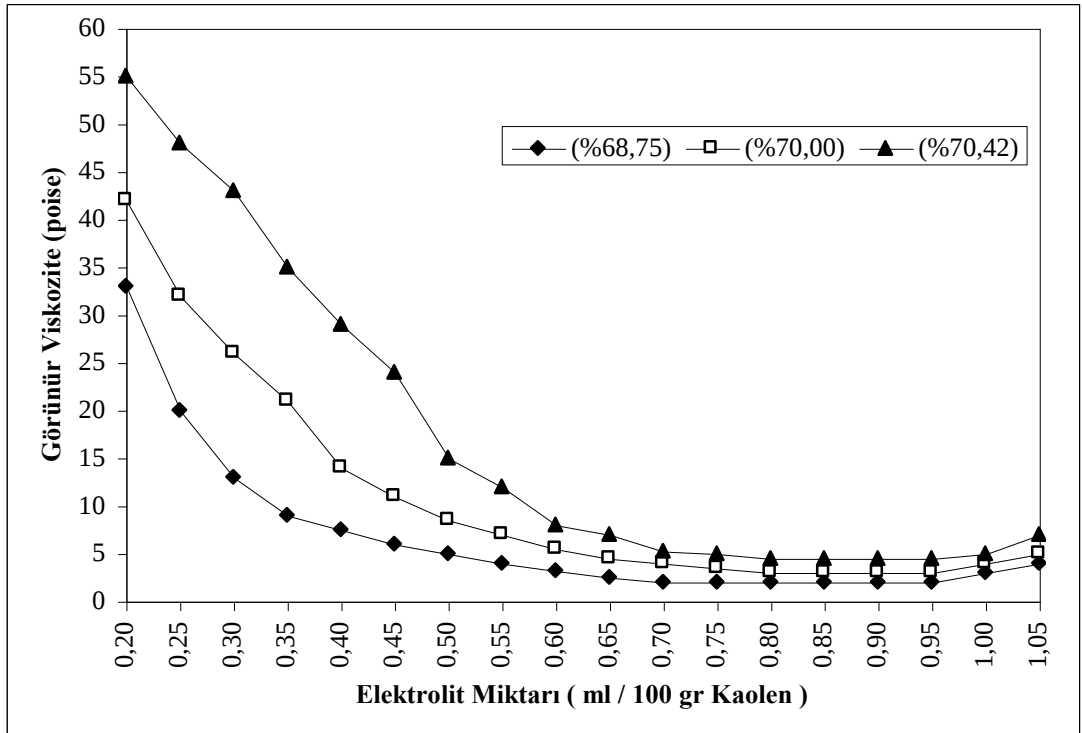
Şekil 7.5 ESK-410 Kaoleni'nin Na₂SiO₃ ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



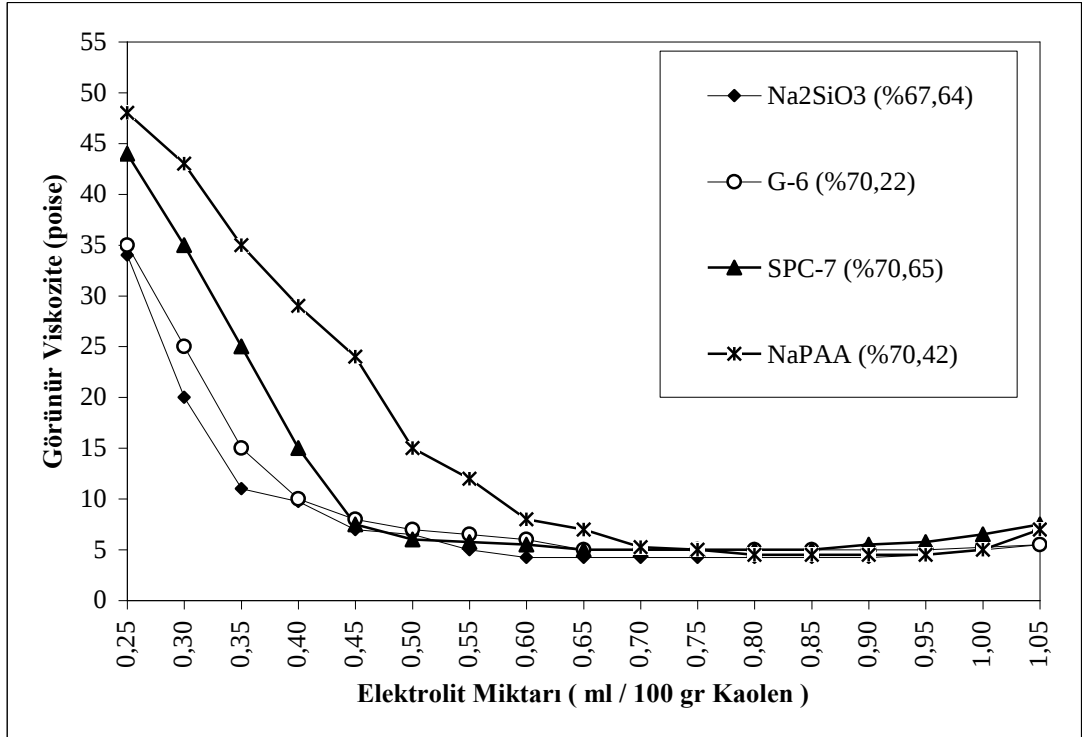
Şekil 7.6 ESK-410 Kaoleni'nin G-6 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



Şekil 7.7 ESK-410 Kaoleni'nin SPG-7 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



Şekil 7.8 ESK-410 Kaoleni'nin NaPAA ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



Şekil 7.9 ESK-410 Kaoleni ni n Maksi mum Katı Konsantrasyonlarında Elektrolit G ns ve Miktarına Bağlı Olarak Viskozite Değişim Sonuçları

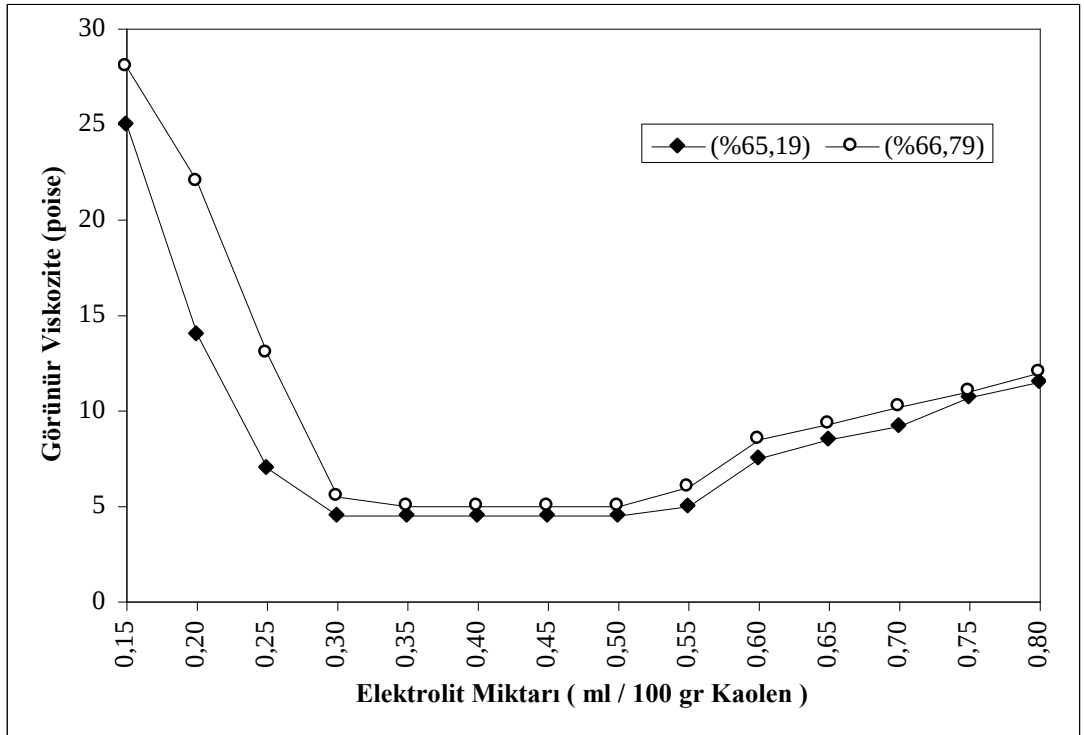
Bu sonuçlardan açıkça görülmektedir ki, maksimum döküm konsantrasyonu açısından polimer bazlı bu üç elektrolit türü de ESK-410 kaoleni için polimer olmayan Na₂SiO₃ e nazaran çok daha etkilidir.

Klasik olarak kullanılan ve çok yaygın olarak bilinen Na₂SiO₃ türü bu elektrolit ile arzu edilen yüksek döküm konsantrasyonlarına ulaşılmasını ana sebebi, ileri ki bölümlerde daha detaylı olarak ele alınacak olan ve yapılan testler sırasında gözlenen tiksotropi değerinin diğer elektrolit türlerine nazaran çok yüksek olmasıdır. Nitekim polimer bazlı diğer elektrolit türleri ile yapılan çalışmalarda dikkat çeken en önemli nokta bu polimerlerin her üç kaolen cinsinde de neredeyse yok denecek kadar az tiksotropi oluşumuna sebep olmalarıdır.

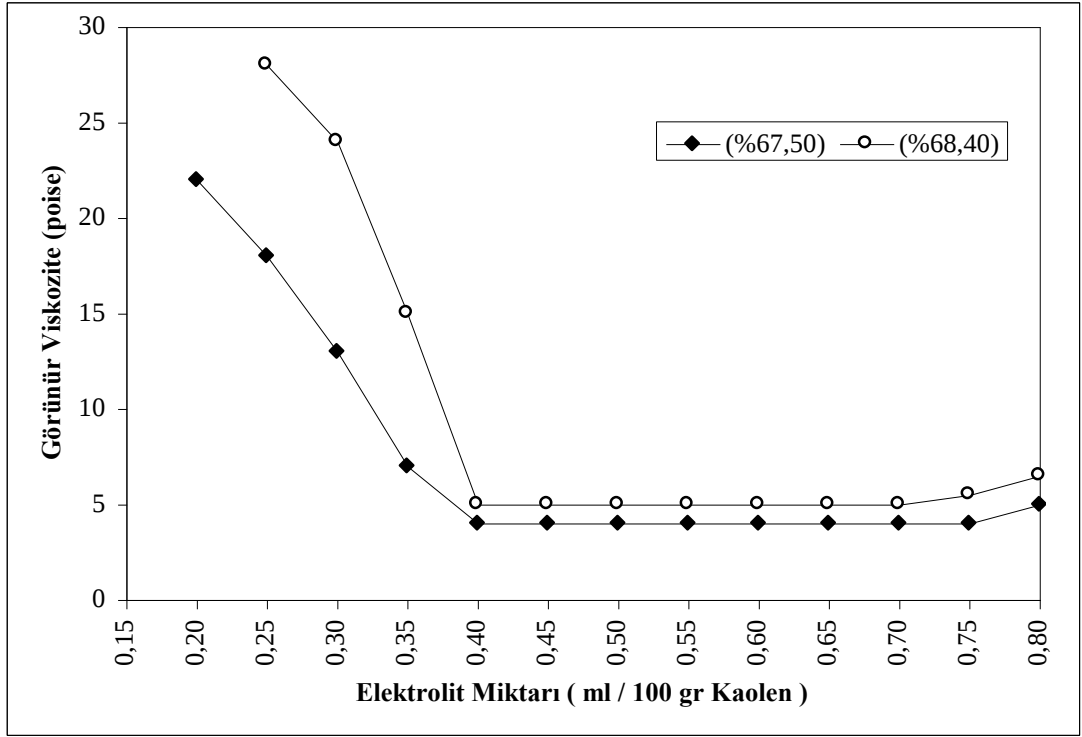
Ayrıca Şekil 7.9’den izlenebilecek önemli diğer bir husus ta, uygun döküm şartlarına (5 poise) ulaşılması için harcanan elektrolit miktarlarıdır. 100 gram kaolen için harcanan elektrolit miktarları Na₂SiO₃ ile 0,55 ml, G-6 ve SPC-7 ile 0,65 ml ve NaPAA ile 0,75 ml olarak saptanmıştır.

B) CG-31 İngiliz Kaoleni ile yapılan çalış malar

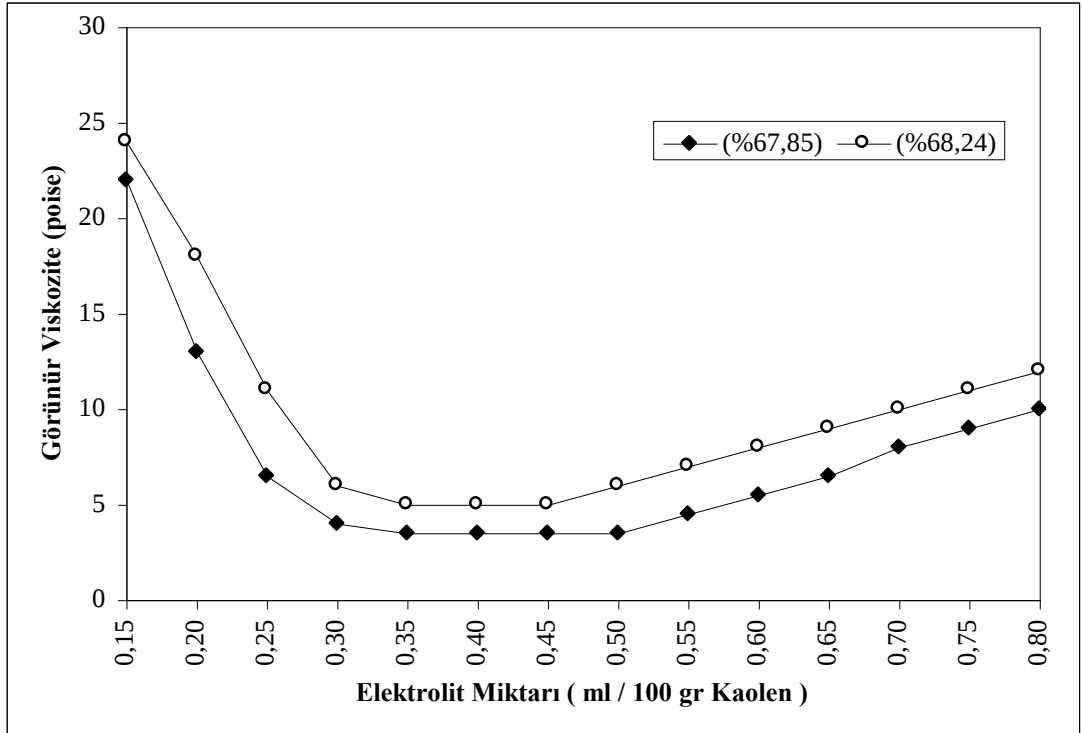
CG-31 İngiliz kaoleni ile gerçekleştirilen alış malar a ait sonuçlar şekil 7.10 – şekil 7.13'te veril miştir. İlgili şekillerden izleneceği üzere, çalışılan tüm pulpte katı oranlarında gerek Na_2SiO_3 gerekse diğer polielektrolitler viskozite düşürücü olarak yine etkin görev yapmaktadırlar. İlave edilen elektrolit miktarına bağlı olarak, karış mın viskozitesi dş mektedir. şekil 7.14'te, her 4 elektrolitin etkileşini mkayese etmek amacıyla, maksimum döküm konsantrasyonlarında hazırlanmış karış mlar da ölçülen viskozite değerleri, elektrolit miktarına bağlı olarak topl u hal de gösteril miştir.



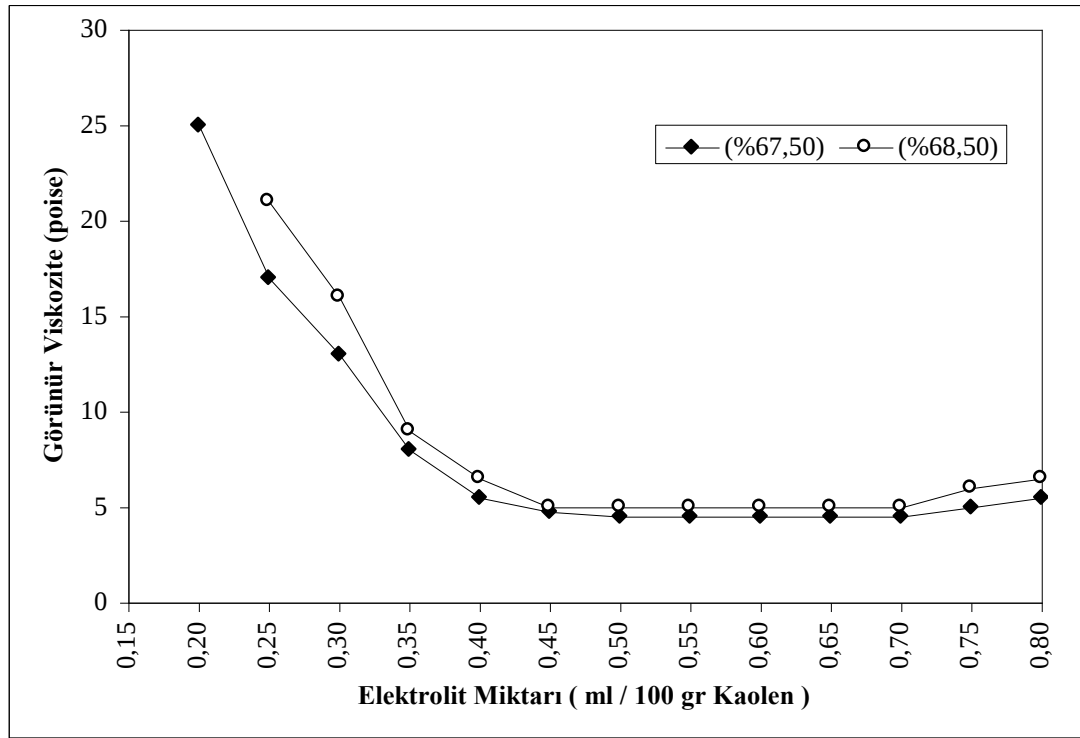
şekil 7.10 CG-31 Kaoleninin Na_2SiO_3 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



Şekil 7.11 CG-31 Kaoleni nin G-6 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



Şekil 7.12 CG-31 Kaoleni nin SPG-7 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



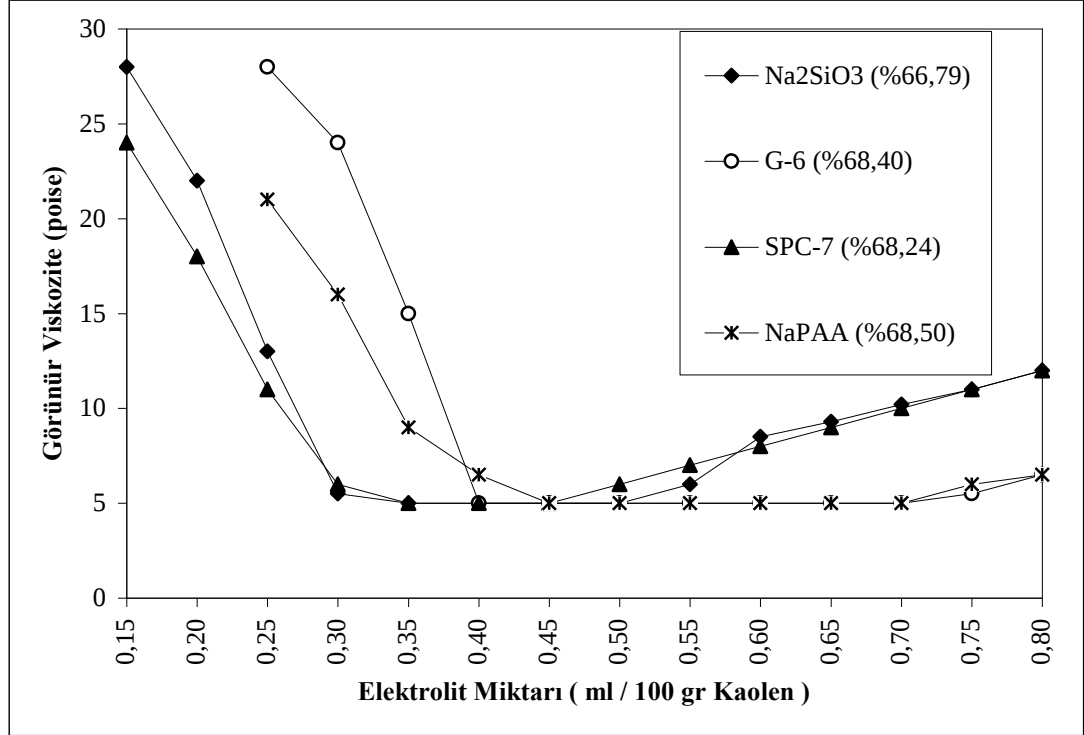
Şekil 7.13 CG-31 Kaoleninin NaPAA ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları

Şekil 7.14'ten izleneceği üzere; CG-31 kaoleninde döküm için uygun şartları sağlayan en yüksek döküm konsantrasyonuna NaPAA (%68, 50) türü polielektrolitin yanı sıra diğer polimer bazlı elektrolitler olan G-6 (%68, 40) ve SPG-7 ile (%68, 24) ulaşılmıştır. En düşük döküm konsantrasyonuna ise yine yaygın olarak bilinen ve kullanılan Na_2SiO_3 türü elektrolit ile ulaşılmıştır (%66, 79).

Bu sonuçlardan da açıkça görülmektedir ki maksimum döküm konsantrasyonu açısından polimer bazlı bu üç elektrolit türü CG-31 kaoleni içinde Na_2SiO_3 e nazaran etkilidir.

Ancak bu pozitif etki, aynı polielektrolitlerin ESK-410 kaoleni ile ulaşılan %70'li döküm konsantrasyonları rakamlarına göre kıyaslandığında çok fazla önem arz etmediği anlaşılmaktadır. Bu polielektrolitler ESK-410 kaoleni bünyesinde Na_2SiO_3 e nazaran yaklaşık 3 puan gibi döküm konsantrasyonu artışına sebep olurlarken CG-31 kaoleninde yaklaşık 1,5 puan gibi ESK-410 dan daha düşük ve sınırlı olan bir aralıkta döküm konsantrasyonu artışına sebep olmuşlardır.

Bu sonuçlardan da açıkça görülmektedir ki maksimum döküm konsantrasyonu açısından polimer bazlı bu üç elektrolit türü CC-31 kaoleni içinde Na_2SiO_3 e nazaran etkilidir.



Şekil 7.14 CC-31 Kaoleni nin Maksimum Katı Konsantrasyonlarında Elektrolit Gns ve Miktarına Bağlı Olarak Viskozite Değişim Sonuçları

Ancak bu pozitif etki, aynı polielektrolitlerin ESK-410 kaoleni ile ulaşılan %70'li döküm konsantrasyonları rakamlarına göre kıyaslandığında çok fazla önem arz etmediği anlaşılmaktadır. Bu polielektrolitler ESK-410 kaoleni bünyesinde Na_2SiO_3 e nazaran yaklaşık 3 puan gibi döküm konsantrasyonu artışına sebep olurlarken CC-31 kaoleni nde yaklaşık 1,5 puan gibi ESK-410 dan daha düşük ve sınırlı olan bir aralıkta döküm konsantrasyonu artışına sebep olmuşlardır.

Şekil 7.14'ten hareketle saptanabilecek bir diğer önemli nokta da, yine uygun döküm şartlarına (5 poise) ulaşılması için harcanan elektrolit miktarlarının arzu edilen en yüksek katı konsantrasyonlarına ulaşılırkenki tüketim miktarları arasındaki ilişkidir. 100 gram kaolen için harcanan yaklaşık elektrolit miktarları Na_2O_3 ve SPC-7 elektrolitleri için 0,35 ml iken G-6 ve NaPAA türü elektrolitler için sırasıyla 0,4 ml ve 0,45 ml ci varlarıdır. ESK-410 kaoleni nden farklı olarak CC-31 de gözlenen bir başka durum viskozitenin elektrolit miktarlarının kısa bir artışıyla tekrar yükselişe geçmesidir. Bu durum CC-31 kaoleni nin elektrolit ihtiyacının sınırlı olabileceğini

ortaya koymaktadır. Na_2SiO_3 ve SPC-7 elektrolitleri ile toplamda 0,5 ml lik kullanımlar sonrası viskozite artışı sebep olurlarken, G-6 ve NaPAA elektrolitleri ile 0,70 ml kullanımı sınırından sonra benzer artış durumu gözlenmiştir.

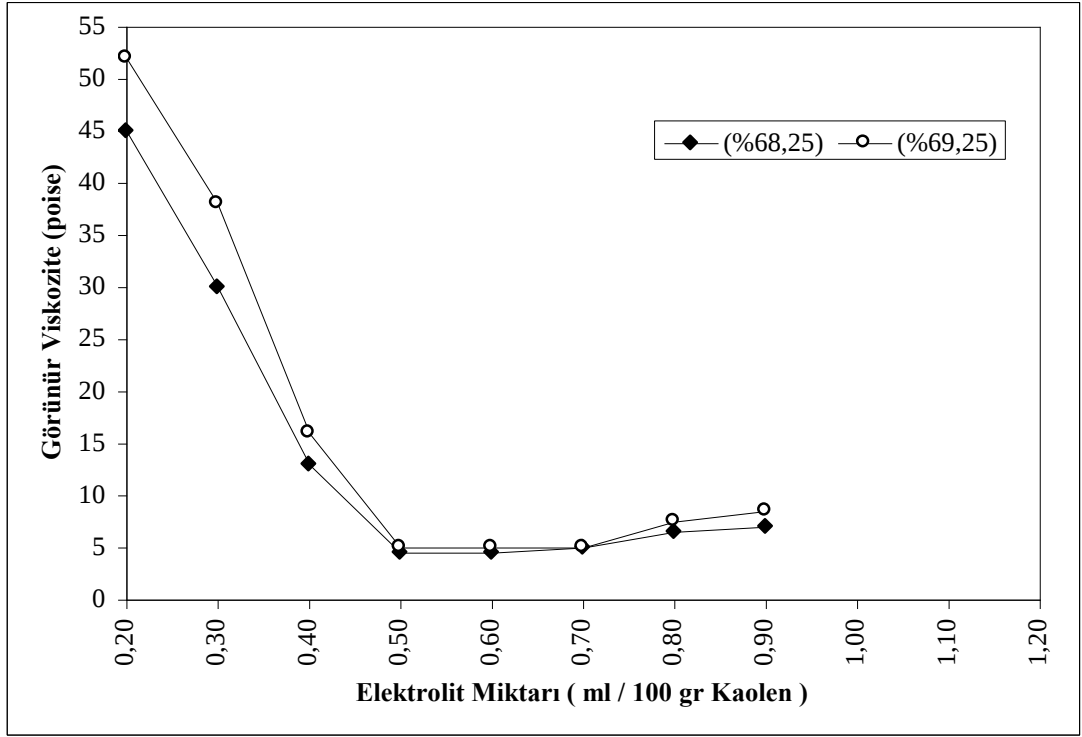
CG-31 kaoleni için çalışılan elektrolitler arasında en uygun olanın G-6 veya NaPAA türü elektrolit olduğu söylenebilir. Çünkü gerek en yüksek döküm konsantrasyonlarına, gerekse en uzun elektrolit kullanımı aralığına sahip olan elektrolitler bunlardır. Diğer iki elektrolit türüne göre tek dezavantajları, minimum viskoziteye ulaşmak için harcanan miktarların bu elektrolitlerden biraz daha fazla olmasıdır.

Ayrıca CG-31 kaoleniinde de, çalışılan tüm elektrolitlerle yapılan karışımların tiksotropi değerleri önemsiz denecek kadar az olduğu gözlenmiştir.

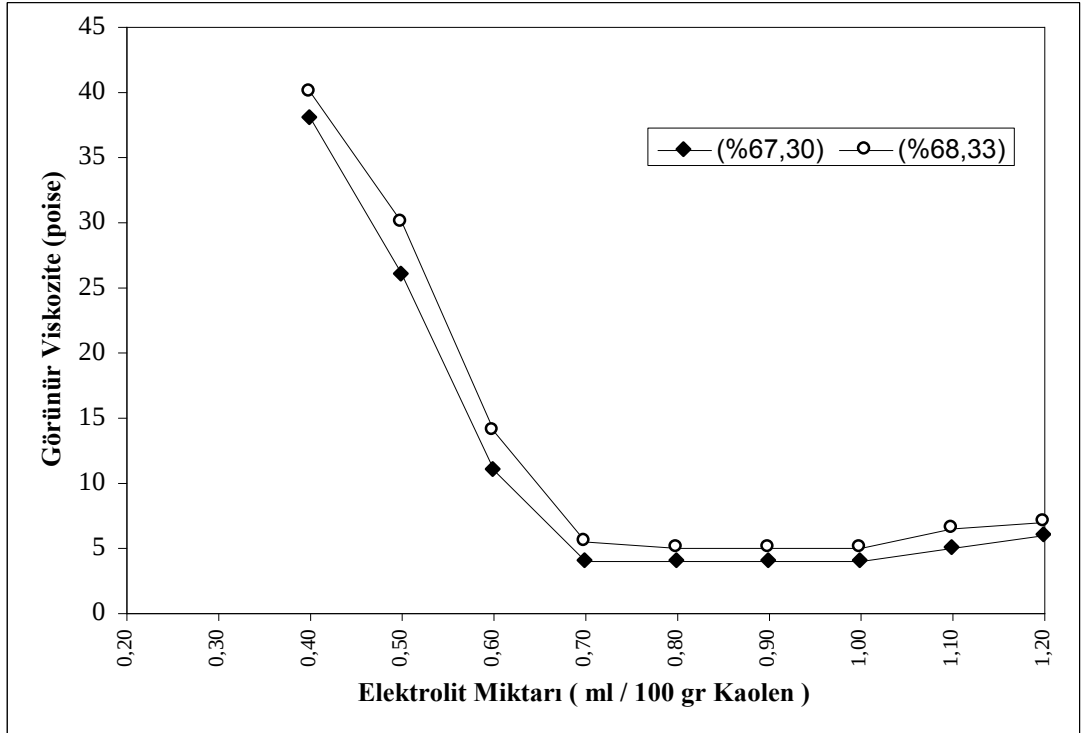
Q K-2 Bulgar Kaoleni ile yapılan çalışmalar

Çalışılan iki kaolen numunesinde olduğu gibi, K-2 kaoleni için de aynı testler uygulanmış ve her bir kimyasal için maksimum döküm konsantrasyonlarını tespit edebilmek amacıyla değişen katı konsantrasyonlarında karışımlar hazırlanarak viskozite-elektrolit miktarı ilişkileri saptanmıştır. Şekil 7.15 - Şekil 7.18 de sunulan bu sonuçlara göre çalışılan tüm pulpte katı oranlarında gerek Na_2SiO_3 gerekse diğer polielektrolitler viskozite düşürücü olarak yine etkin görev yapmaktadırlar. İlave edilen elektrolit miktarına bağlı olarak, karışımın viskozitesi düşmektedir. Şekil 7.19’da, her 4 elektrolitin etkileşimini mukayese etmek amacıyla, maksimum döküm konsantrasyonlarında hazırlanmış karışımlarda ölçülen viskozite değerleri, elektrolit miktarına bağlı olarak toplu halde gösterilmiştir.

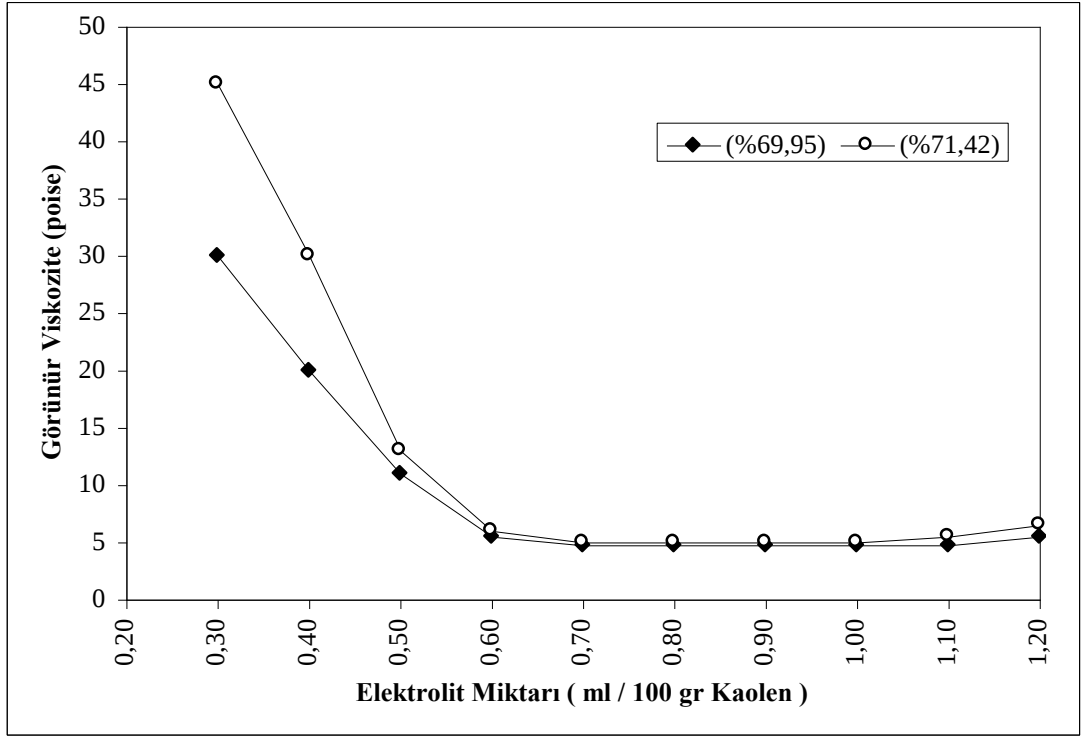
Şekil 7.19’ dan izleneceği üzere; K-2 kaoleniinde de dökümü için uygun şartları sağlayan en yüksek döküm konsantrasyonuna ESK-410 da olduğu gibi SPC-7 (%1,42) türü polielektrolit ile ulaşılmıştır. Bu kaolende en düşük döküm konsantrasyonuna ise diğer iki kaolen cinsinden farklı olarak G-6 türü polielektrolit ile (%8,33) ulaşılmıştır.



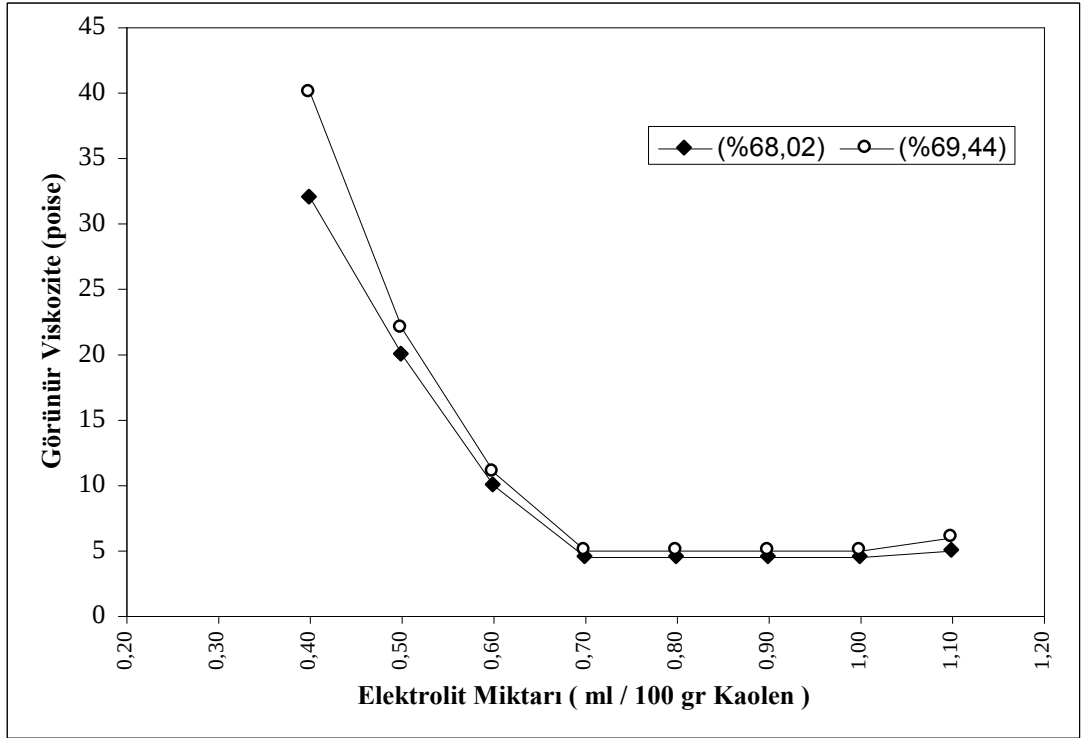
Şekil 7.15 K-2 Kaoleninin Na_2SiO_3 ile Değişen Farklı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



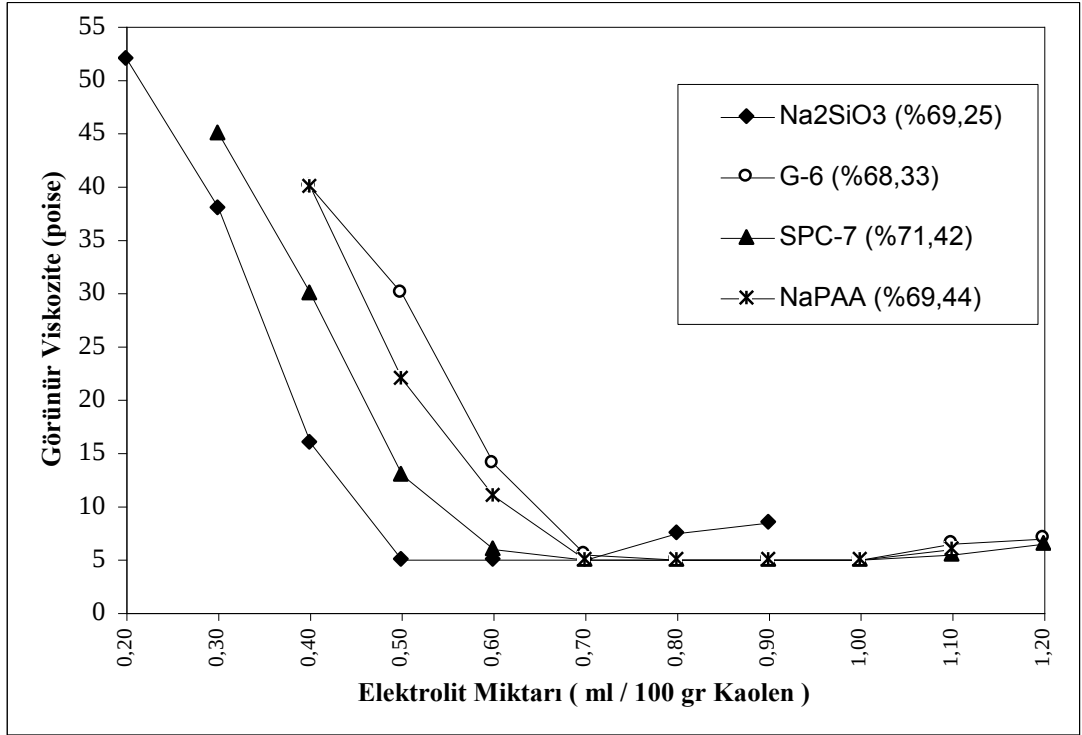
Şekil 7.16 K-2 Kaoleninin G-6 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



Şekil 7.17 K-2 Kaoleninin SPG-7 ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



Şekil 7.18 K-2 Kaoleninin NaPAA ile Farklı Katı Konsantrasyonlarında Viskozite Değişimi Sonuçları



Şekil 7.19 K-2 Kaoleni nin Maksi mum Katı Konsantrasyonlarında Elektrolit Gns ve M ktarına Bağlı Olarak Viskozite Değişim Sonuçları

Dışer iki elektrolit ile bulunan maksi mum döküm konsantrasyonları ise birbirine çok yakındır (Na_2SiO_3 %69,25 ve NaPAA %69,44). Aralarındaki tek fark, Na_2SiO_3 ile ulaşılan mni mum viskozite için harcanan elektrolit m ktarının (0,5 ml), NaPAA ve diğer elektrolitlere (~ 0,70 ml) nazaran önemli denebilecek oranda az olmasıdır. Ancak Na_2SiO_3 ile 0,7 ml lik kullanımdan sonra viskozitenin yeniden artışı durumu göz önüne alındığında bunun bir avantaj olarak kabul edilemeyeceği, aksine, diğer elektrolitlerin 1 ml civarlarına kadar çamur içindeki istikrarlı konumlarını sürdüremediği durumuyla kıyaslandığında dezavantajlı olduğu söylenebilir. Ancak böyle bir sonuca ulaşabilmek için bu elektrolitin K-2 kaoleni ne ait diğer döküm özelliklerindeki değişimin kolektif olarak incelenmesi ve yorumlanması gerekir.

Sonuç olarak, K-2 kaoleni nin maksi mum döküm konsantrasyonuna ulaşabilmesi açısından en uygun elektrolit SPC-7 türü polimer bazlı elektrolittir.

7.2.2 Elektrolit türü ve m ktarının KBD' na etkisi

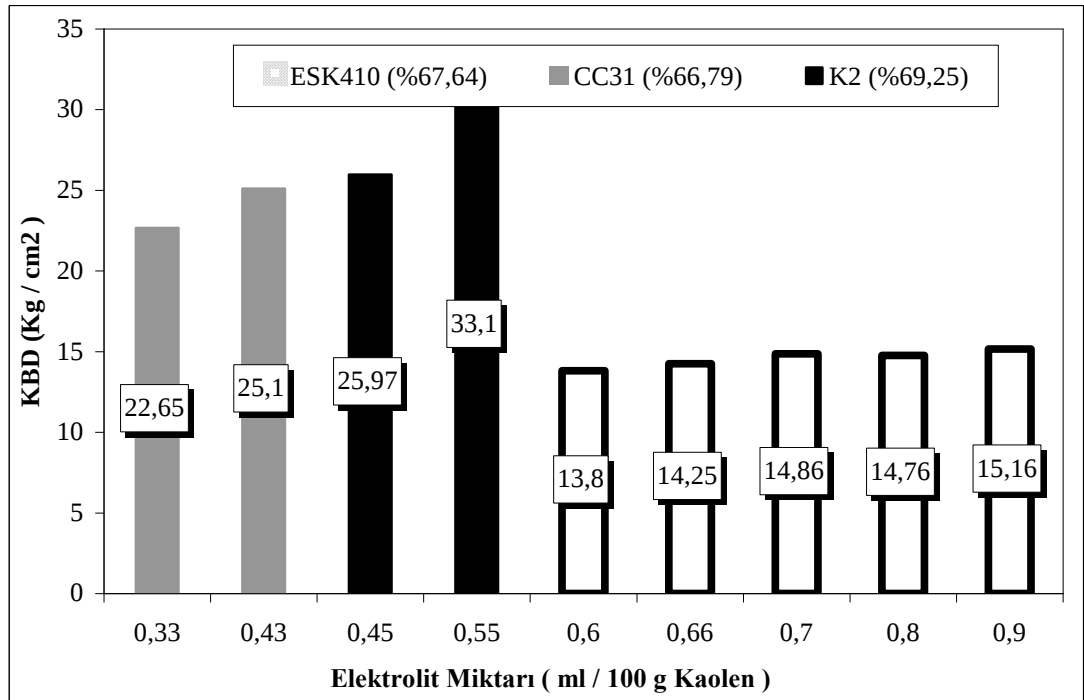
Özel şekilli alçı kalıplara dökümü yapılacak hale gelen ve dökümü yapılan çamurların, kalıplarda suyunu kaybederek şekil almaları neticesi oluşan ham bünyelerin sahip olduğu mukavemetler, kaolen cinsine ve bu kaolenlerle oluşturulan

çamurlar içerisindeki elektrolit türü ve miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle, her bir elektrolit türü için önceden tespit edilmiş maksimum döküm konsantrasyonları çerçevesinde kaolen numunelerine ait ham bünyelerin kuru bağlama dayanımları (KBD) ham halde kırılma mukavemeti) dört elektrolit türü ve bunların farklı miktarlarda kullanımıyla ayrı ayrı belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar elektrolit cinsine göre aşağıda verilmiştir. Ayrıca tüm döküm konsantrasyonlarında, elektrolit cins ve miktarlarına bağlı olarak değişen kuru bağlama dayanım sonuçları Ek B1- B12’de verilmiştir.

A) Na_2SiO_3 ile yapılan çalışmalar

3 kaolent türüyle maksimum döküm konsantrasyonlarında değişik Na_2SiO_3 miktarları kullanılarak tespit edilen mukavemet değerleri Şekil 7.20’de toplu halde verilmiştir. Şekil 7.20’den izleneceği üzere; çalışması yapılan üç kaolen ile ayrı ayrı elde edilen ham bünyelerin sahip olduğu kuru mukavemetler elektrolit miktarının artışıyla artmış olup, artış miktarları kaolenlerin cinsine göre farklılıklar göstermiştir.

ESK-410 kaoleni ile %67,64 katı konsantrasyonunda farklı Na_2SiO_3 miktarlarıyla elde edilen ham bünyelerin kırılma mukavemetleri aynı elektrolit türü için diğer kaolenlere nazaran yaklaşık %50 oranında daha azdır. %0,6 ml’lik bir elektrolit varlığında elde edilen mukavemet değeri 13,8 kg/cm² iken, bünyesinde 100 g kaolen için 0,9 ml elektrolit içeren kaolen çamurundan elde edilen ham bünyenin mukavemet değeri ancak 15,6 kg/cm² değerine ulaşabilmiştir. %50’lik elektrolit artışıyla yaklaşık olarak %12 civarlarında mukavemet artışı göz önüne alınırsa bu kaolen için Na_2SiO_3 kullanmanın doğru olmayacağı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 7.20 ESK-410, CG-31, ve K-2 Kaolenlerinin Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Na_2SiO_3 Miktarına Bağlı Olarak KBD Değişimi

CG-31 kaoleni için Na_2SiO_3 elektrolitinin etkisi ESK-410 dan daha etkin olduğu söylenebilir. Ancak bu etkinliğin gerçek sebebi elektrolitten mi yoksa mineralojik yapının farklılığından mı kaynaklanmış olabileceği, araştırılması gereken bir başka konudur. CG-31 kaoleni için Na_2SiO_3 kullanımı, ESK-410 a nazaran daha etkin bir sonuç verdiği saptanmıştır.

CG-31 kaoleninde % 66,79 katı konsantrasyonuyla % 0,33 ml lik elektrolit harcanması neticesi oluşan mukavemet 22,65 kg/cm² iken, yalnızca %3 oranında elektrolit artışıyla (%0,43 ml) bu değer %10 lar civarında artış göstererek 25,1 kg/cm² değerine ulaşmıştır. Bilindiği gibi CG-31 kaoleninde Na_2SiO_3 ile yapılan döküm konsantrasyonu belirleme çalışmalarında bu kaolenin kabul ettiği maksimum elektrolit ihtiyacı %0,5 seviyeleri olduğu için yüksek elektrolit içerikli başka dökümler yapılamamış ve çalışmanın bu bölümü sınırlı kalmıştır.

Na_2SiO_3 ile en yüksek KBD sonuçlarını veren kaolen K-2 olup, bu kaolenle %69,25 katı konsantrasyonunda %0,45 ve %0,55 ml lik iki ayrı elektrolit içerikleri ile yapılan çamurlardan elde edilen ham bünyelerin mukavemetleri sırasıyla 25,97 ve 33,1 kg/cm² dir. Bu kaolende Na_2SiO_3 ile yalnızca %25 dolaylarındaki elektrolit artışı ile %30 civarlarında mukavemet artışı olduğu gözlenmektedir. K-2 nin mineralojik

içerik farklılığından kaynaklandığı tahmin edilen yüksek sayılabilecek bu mukavemet değerleri, sadece Na_2SiO_3 açısından ele alındığında, bu elektrolit türü ile çalışılan diğer iki kaolen cinsinden elde edilen sonuçlar kıyaslanırsa, elektrolit türünün bireysel olarak kaolenlerde farklı etkiler yarattığı sonucuna ulaşılabilir.

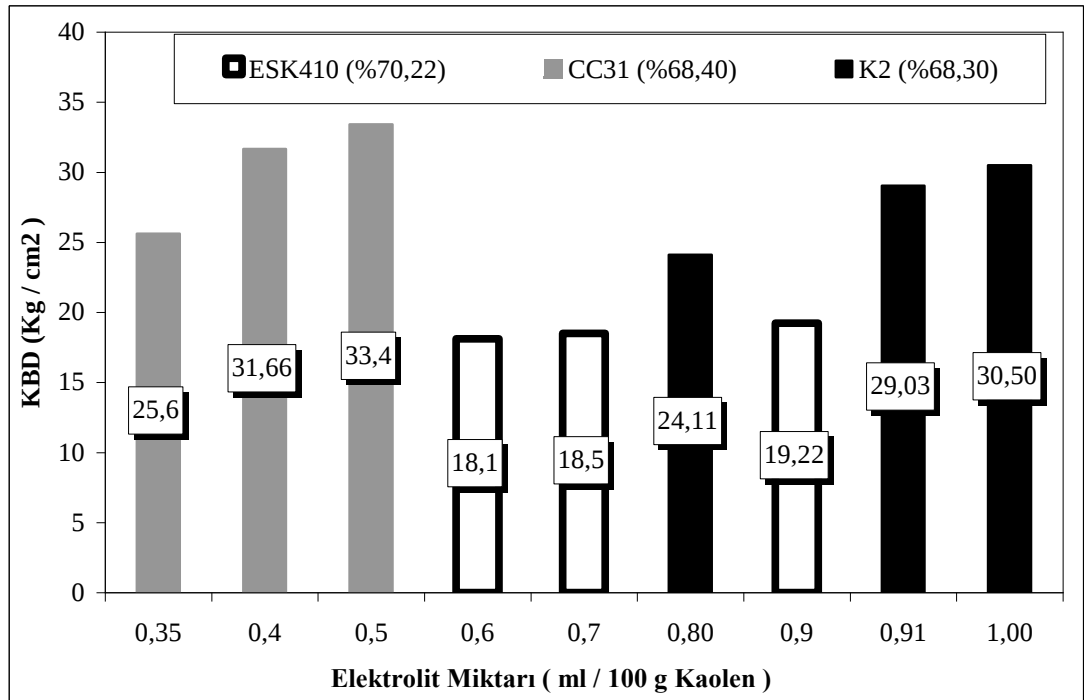
B) G-6 ile yapılan çalışmalar

Değişik Na_2SiO_3 miktarları kullanılarak her üç kaolen türüyle maksimum döküm konsantrasyonlarında elde edilen mukavemet değerleri Şekil 7.21’de toplu halde verilmiştir. Şekil 7.21’den izleneceği üzere; 33,4 kg/c m² ile en yüksek KBD değeri %68,40 katı içeriği ve %0,50 ml lik elektrolit kullanımıyla CC-31 kaoleninde saptanmıştır. K-2 ve ESK-410 kaolenleri için (katı konsantrasyonları ve elektrolit içerikleri göz önüne alınmaksızın) bulunan yine en yüksek mukavemet değerleri ise sırasıyla 30,50 ve 19,22 kg/c m² dir.

Ancak, kaolenlerin sahip olduğu farklı döküm konsantrasyonları ve bu konsantrasyonların müsaade ettiği elektrolit ihtiyaçları arasındaki farklılıklar göz önüne alındığında, tespit edilen bu değerlerin tam olarak neyi ifade ettiklerini saptamak için, elektrolit türü ve miktarları yönünden kaolenleri kendi aralarında mukayese etmek daha doğru bir yaklaşımdır.

Bu bağlamda; ESK-410 kaoleni için %67,64 döküm konsantrasyonlarında %0,6 ve 0,9 ml lik elektrolit içeriklerinde elde edilen ham mukavemet değerleri sırasıyla 18,1 ve 19,22 kg/c m² dir. ESK-410 açısından polimer bazlı G-6 elektroliti ile Na_2SiO_3 mukavemet değerleri kıyaslandığında, minimum elektrolit içerikleriyle (%0,60 ml) Na_2SiO_3 için 13,8 kg/c m² olarak bulunan değer, G-6 elektroliti ile 18,1 kg/c m² olarak saptanmıştır. Bu değerler göz önüne alındığında aradaki fark yaklaşık olarak %25 olduğu görülebilir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken husus, ESK-410 kaoleni için iki elektrolit türü arasındaki döküm konsantrasyonları farkıdır. Na_2SiO_3 ile %67,64 konsantrasyonunda döküm yapılabilirken G-6 ile bu değer %70,22 dir. İki elektrolit ile aynı elektrolit miktarları arasındaki yaklaşık %25 olan mukavemet farkları, katı konsantrasyonunun artışından kaynaklanabilir.

Ayrıca, her iki elektrolit türü de ESK-410 bünyesinde %50 lik daha fazla kullanılması durumunda mukavemet artışlarının ~%12 (Na_2SiO_3), ~%10 (G-6) gibi düşük oranlarda sınırlı kalması dikkat çeken bir başka konudur.



Şekil 7.21 ESK-410, CG-31, ve K-2 Kaolenlerinin Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında G-6 Miktarına Bağlı Olarak KBD Değişimi

CG-31 kaoleni için G-6 ile yapılan çalışmalar sonucu kaydedilen sonuçlar, Na_2SiO_3 e nazaran biraz daha iyidir. Şöyle ki; bu kaolen için harcanan %0,35 ml'lik G-6 elektrolit ilavesi sonucu elde edilen mukavemet değeri 25,6 kg/cm² iken Na_2SiO_3 ile bu değer 22,65 kg/cm² dir. Aralarındaki fark ~%15 dir. %0,35 ml'lik G-6 kullanımı, %0,43'lük Na_2SiO_3 kullanımı ile hemen hemen aynı sonucu vermiştir. CC-31 kaoleni için G-6 elektrolitinin kullanımı miktarı %0,7 ml değerlerine kadar mümkün olduğu için G-6 ile ayrıca %0,4 ve 0,5 ml elektrolit içeren iki deneme daha yapılmış ve sırasıyla 31,66 - 33,40 kg/cm² mukavemet değerleri elde edilmiştir. Elektrolit miktarı %0,35 ml den %0,5 ml ye çıkarken mukavemet değerinin yaklaşık 30 oranında artmasına neden olmuştur.

Ancak burada da dikkat edilmesi gereken bir başka önemli husus, farklı elektrolit türlerinden kaynaklandığı sanılan KBD değerlerindeki bu olumlu artışların elektrolit türlerindeki farklılıktan mı, yoksa artan katı konsantrasyonlarından mı kaynaklandığıdır (Na_2SiO_3 ile %66,79 ve G-6 ile %68,40).

K-2 kaoleni için G-6 ile yapılan deneyler sonucu elde edilen bulgular Na_2SiO_3 e göre çok fazla bir değişim göstermemiştir. Aralarındaki ana farklardan biri, elektrolit kullanımı miktarları arasındaki farklardır. Nitekim G-6 ile harcanan elektrolit

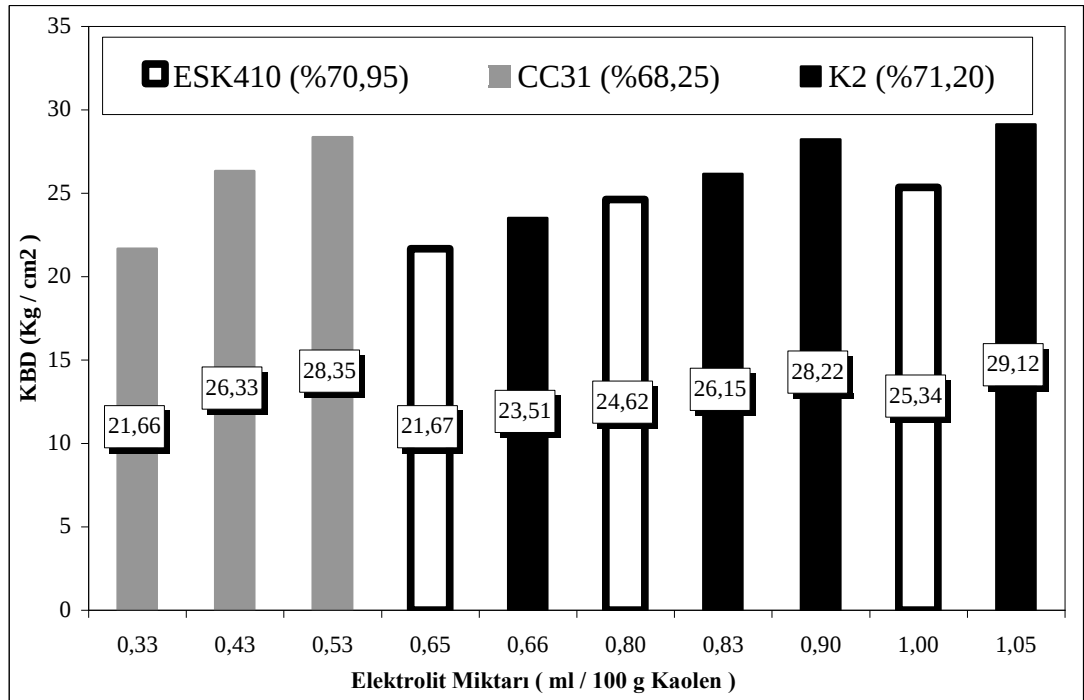
miktarları %0,8-1 ml aralığında iken, Na_2SiO_3 te bu miktarlar %0,50-0,70 ml aralığındadır. Diğer önemli fark, katı konsantrasyonları arasındaki farklardır (katı konsantrasyonları G-6 ile %68,3 iken Na_2SiO_3 ile %69,25 tir). Mukavemet değerleri fazla bir değişiklik arz etmeyen bu iki kaolen türünde katı konsantrasyonu 1 puan kadar düştüğü halde elektrolit ihtiyaçları arasındaki yaklaşık %50 lik artışlar mevcuttur.

Q SPC-7 ile yapılan çalışmalar

Değişik SPC-7 polielektrolit miktarları ile her üç kaolen için maksimum döküm konsantrasyonlarında tespit edilen mukavemet değerleri Şekil 7.22’de verilmiştir. Şekil 7.22’den izleneceği üzere; 3 kaolen cinsi için de, diğer elektrolitlerle elde edilen KBD değerleri çok önemli farklılıklar göstermektedir. Burada en fazla dikkat çeken husus, SPC-7 nin ESK-410 kaoleni üzerindeki performansıdır. Nitekim SPC-7 ile ESK-410 kaoleninin %0,65 ml ve %1 ml elektrolit miktarlarıyla 21,67 ve 25,34 kg/cm^2 mukavemet değerleri tespit edilmiştir.

Diğer elektrolit türleriyle %0,9 ml lik tüketimler sonucu elde edilen 15,16 ve 19,22 kg/cm^2 mukavemet değerlerine kıyasla SPC-7 ile sadece %0,65 ml lik kullanım neticesi 21,67 kg/cm^2 mukavemet değerine ulaşılması çok önemli bir gelişmedir.

Ayrıca buradan çıkarılabilecek en önemli sonuç, elektrolit miktarı sabit kalsa bile katı konsantrasyonundaki artışın mukavemet değerindeki artışına yansımasıdır. Nitekim bu durum %0,60-0,65 ml lik elektrolit kullanımları sınırında ayrıntılı olarak ele alınacak olursa, ESK-410 kaoleni için Na_2SiO_3 ile %67,64 olan katı konsantrasyonu ile 13,8 kg/cm^2 olan mukavemet değerinin, G-6 ile %70,22 olan katı konsantrasyonu ile 18,1 kg/cm^2 ’a çıkması, ve son olarak SPC-7 ile %70,95 olan katı konsantrasyonunda 21,67 kg/cm^2 ye ulaşması katı konsantrasyonundaki olası artışların KBD değerlerine olumlu olarak yansıdığı sonucunu çıkarılabileceği engelsizdir. Ancak elektrolit farklılıklarından kaynaklanan mukavemet artışları katı konsantrasyonlarından kaynaklanan artışlara nazaran çok daha fazla belirgin ve yüksektir.



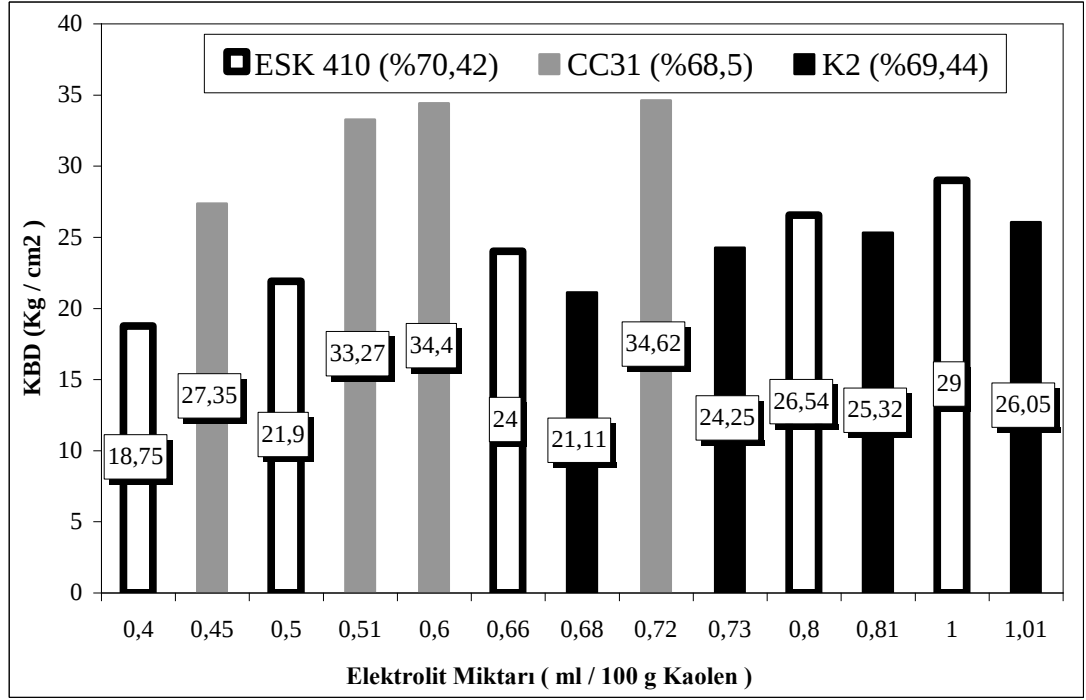
Şekil 7.22 ESK-410, CG-31, ve K-2 Kaolunlarının Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında SPC-7 Miktarına Bağlı Olarak KBD Değişimi

SPC-7 elektroliti ile CG-31 ve K-2 kaolunlarına ait KBD değerleri önceki elektrolitlere nazaran bariz farklılıklar göstermemesi ne rağmen ESK-410 kaolun için az önce yorumlanan açıklamalar burada geçerliliğini çok fazla korumamışlardır. Özellikle K-2 kaolun için bu husus çok daha belirgindir. Çünkü SPC-7 ile 71,20 katı konsantrasyonuna ulaşan K-2 kaolunlarının KBD değerleri daha fazla yükselmemiş, hatta bir miktar düşmüştür. Ancak bu durum az önceki varsayımın çürütülmesi için pek güçlü bir kanıt değildir. Şayet ulaşılan maksimum mukavemet değerleri göz önüne alınırsa K-2 ve CG-31 kaolunları için bu değerler ulaşabilecekleri değerler olabilir. Bu durum ayrıca elektrolit bazında değerlendirildiğinde o elektrolit ile ulaşılabilen maksimum mukavemet değerlerine ulaşıldıktan sonra, artık katı konsantrasyonundaki muhtemel bir artışın mukavemet değerinde beklenen benzer artışı tetikleyemediği sonucunu doğurabilir.

D) NaPAA ile yapılan çalışmalar

Değişik NaPAA polielektrolit miktarları ile her üç kaolun için maksimum döküm konsantrasyonlarında tespit edilen mukavemet değerleri Şekil 7.23'te verilmiştir. Şekil 7.23'ten izleneceği üzere; bu polielektrolitin kaolunların mukavemet

değerlerine olan etkisi diğer polielektrolitlere nazaran önemli farklılıklar göstermiştir.



Şekil 7.23 ESK-410, CG-31, ve K-2 Kaolenlerinin Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında NaPAA Miktarına Bağlı Olarak KBD Değişimi

Ayrıca, SPG-7 türü polielektrolite ait çalışma sonuçlarından çıkarılan, ve katı konsantrasyonu ile elektrolit miktarının artışına rağmen CC-31 ve K-2 kaolenlerindeki mukavemet artışlarının sınırlı kalmasının nedeni olarak gösterilen mukavemet değerlerinin tavan sınırının olabileceği şüphesi NaPAA elektrolitiyle bir derece kanıtlanmıştır. Çünkü Şekil 7.23 den görüleceği üzere, üç kaolen cinsinde de artan elektrolit miktarına rağmen mukavemetlerdeki artış ivmesinin yavaşladığı, böylece söz konusu elektrolit ile mukavemetlerin tavan sınırlarına ulaşılmış olabileceği söylenebilir.

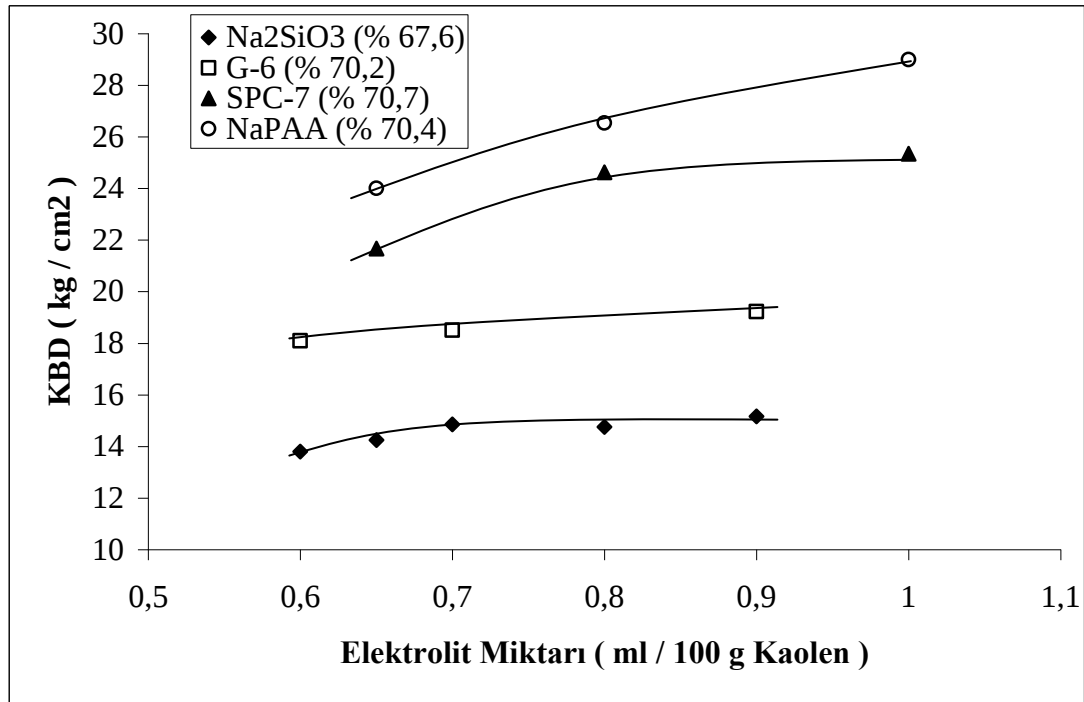
Kaolen bazında çalışma sonuçları daha dikkatli ve etraflıca incelendiğinde, NaPAA'nın ESK-410 üzerindeki performansı diğer elektrolit türlerine nazaran daha iyi olduğu durumu ortaya çıkmaktadır. Bu elektrolitin ESK-410 kaoleni üzerindeki etkisi, diğer elektrolitlerle ortak tüketim miktarı olan 0,66 ml lik tüketim miktarı göz önüne alındığında NaPAA'nın ESK-410 bünyesinde etkin bir mukavemet artışına sebep olduğu görülebilir. 0,66 ml lik kullanımsı sonrası elde edilen mukavemet Na_2SiO_3 ile 14,25 kg/cm^2 ve SPG-7 ile 21,67 kg/cm^2 olan bu değer NaPAA ile 24

kg/cm² ye ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre NaPAA'nın ESK-410 kaoleni üzerindeki etkinliği kuru mukavemetler açısından son derece olumludur.

Yukarıda, kaolenlerin maksimum döküm konsantrasyonlarında her bir elektrolit türü ve bunların farklı miktarlarda kullanımlarıyla saptanan kuru mukavemet değişimlerine ait sonuçlar elektrolit türüne göre alt başlıklar altında yorumlanmaya çalışılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, her bir kaolen için maksimum döküm konsantrasyonlarında elektrolit tür ve miktarlarına göre aşağıda verilen şekilde toplu halde özetlenebilir.

E) ESK-410 Ukrayna Kaoleni ile elde edilen sonuçlar

ESK-410 Ukrayna kaoleniinde her bir elektrolit türü ve bunların farklı miktarlarda kullanımıyla elde edilen, Şekil 7.24'te toplu halde verilen çalışma sonuçlarına göre en düşük KBD değerleri, maksimum döküm konsantrasyonu en düşük olan Na₂SiO₃ (%67,6) ile elde edildiği anlaşılmaktadır. 100 g kaolen için 0,6 ml Na₂SiO₃ kullanımı neticesi 13,8 kg/cm² olarak tespit edilen kuru mukavemet değeri, 0,9 ml Na₂SiO₃ ilavesi neticesince ancak 15,16 kg/cm² ye ulaşmıştır.



Şekil 7.24 ESK-410 Kaoleni için Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Elektrolit Tür ve Miktarına Bağlı Olarak KBD Değişimleri.

Bu kaolen cinsinde benzer maksimum döküm konsantrasyonlarına sahip diğer üç polielektrolit türü ile elde edilen kuru mukavemetler içinde en yüksek değere NaPAA

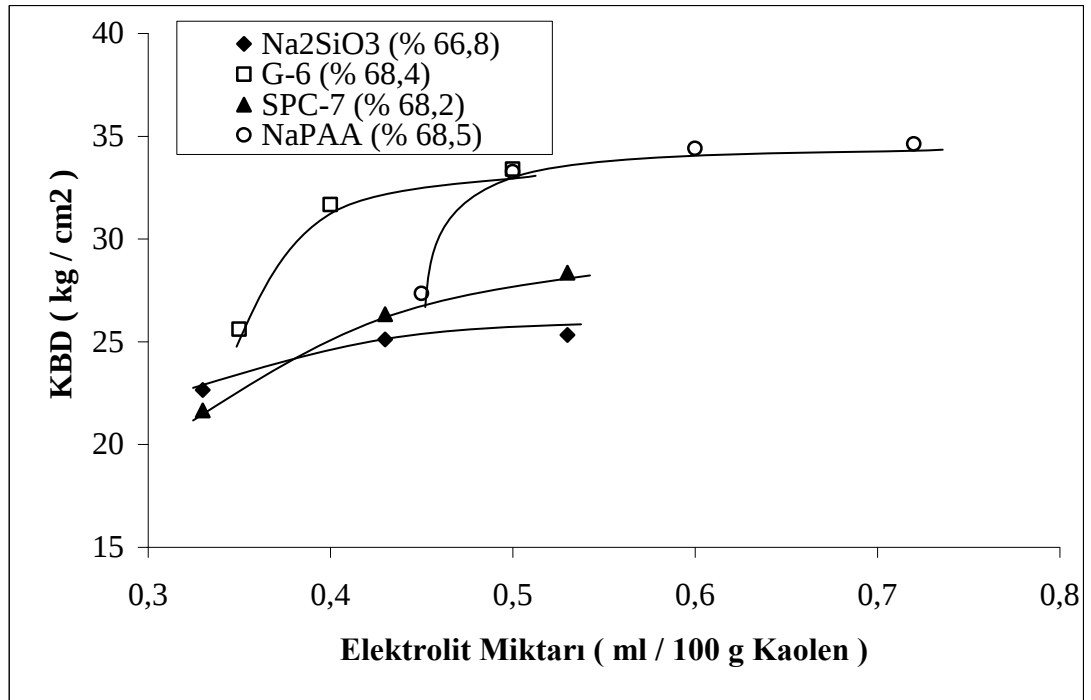
ile ulaşılmıştır. Bu polielektrolit ile % 70,4 olan maksimum döküm konsantrasyonuyla 100 g kaolen için 0,66 ml tüketim sonucu 24 kg/cm² kuru mukavemet değeri tespit edilmiştir. Fakat SPC-7 (%70,7) ve G-6 (%70,2) polielektrolitleriyle aynı miktarlarda tüketim sonucu ise sırasıyla 21,67 ve 18,3 kg/cm² mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. NaPAA ile 100 g kaolen için 1 ml tüketim sonucu en yüksek kuru mukavemet değerine (29 kg/cm²) ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Bu sonuçlara göre kuru mukavemetler açısından NaPAA'nın ESK-410 kaoleni üzerindeki etkinliği açıkça ortadadır. Gerek elektrolit miktarının artışıyla elde edilen kuru mukavemet değerlerindeki artış ivmesi yönünden, gerekse Na₂SiO₃'e kıyasla %100 lere varan mukavemet değerleri farkı göz önüne alındığında bu kaolen cinsi için NaPAA polielektrolitini tercih edilmesi doğru bir seçim olacaktır.

F) CG 31 İngiliz Kaoleni ile elde edilen sonuçlar

CG-31 İngiliz kaoleninde her bir elektrolit türü ve bunların farklı miktarlarda kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar toplu halde Şekil 7.25'te görülmektedir. Bu sonuçlara göre en düşük KBD değerleri ESK-410 kaoleninde olduğu gibi yine maksimum döküm konsantrasyonu en düşük olan Na₂SiO₃ (%66,8) ile elde edildiği anlaşılmaktadır. 100 g kaolen için 0,33 ml Na₂SiO₃ kullanımı neticesi 22,65 kg/cm² olarak tespit edilen kuru mukavemet değeri, 0,53 ml Na₂SiO₃ ilavesi neticesince ancak 25,3 kg/cm² ye ulaşmıştır.

Bu kaolen cinsinde benzer maksimum döküm konsantrasyonlarına sahip diğer üç polielektrolit türü ile elde edilen kuru mukavemetler içinde en yüksek değere yine NaPAA ile ulaşılmıştır. Bu polielektrolit ile % 68,5 olan maksimum döküm konsantrasyonuyla 100 g kaolen için 0,45 ml tüketim sonucu 27,35 kg/cm² kuru mukavemet değeri tespit edilmiştir. Fakat G-6 (%68,4) ve SPC-7 (%68,2) polielektrolitleriyle aynı miktarlarda tüketim sonucu ise yaklaşık olarak sırasıyla 32 ve 26 kg/cm² mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. NaPAA ile 100 g kaolen için 0,6 ml ve 0,72 ml'lik tüketimler sonucu en yüksek kuru mukavemet değerlerine (34,4 ve 34,62 kg/cm²) ulaşıldığı ve elektrolit miktarının artışına bağılı olarak bu değerlerdeki artış ivmesinin giderek yavaşladığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.25 CG-31 Kaoleni için Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Elektrolit Türü ve Miktarına Bağlı Olarak KBD Değişimleri.

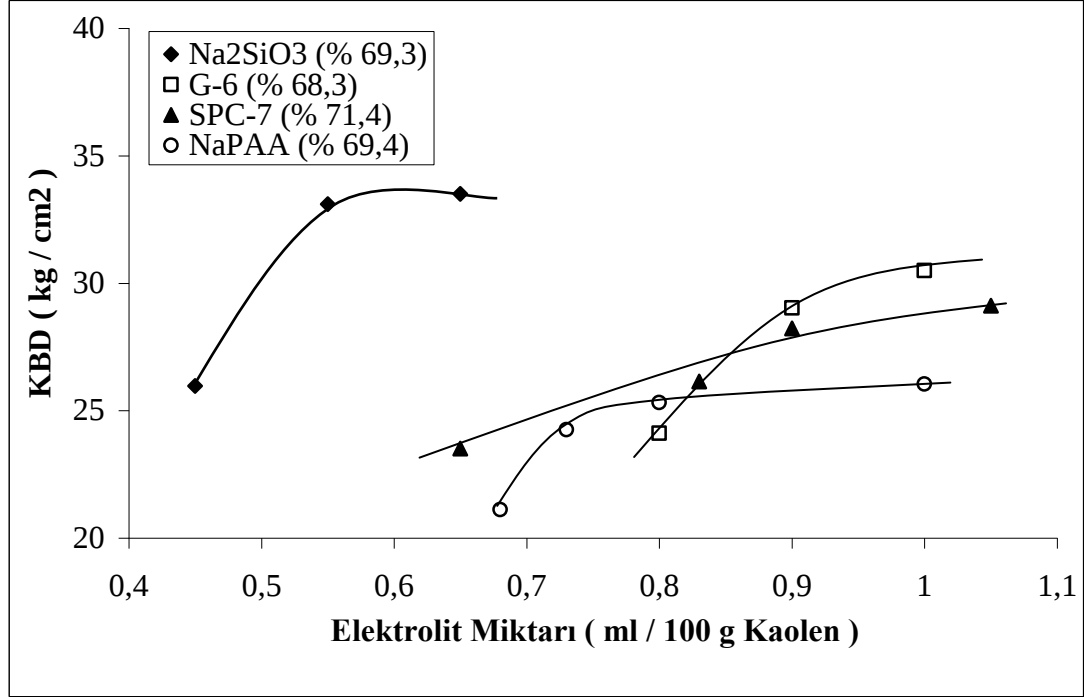
Bu sonuçlara göre NaPAA ve diğer iki polielektrolitin Na₂SiO₃'e kıyasla CG-31 kaoleni üzerinde de oldukça etkin olduğu ortadadır. Bir seçim yapmak gerekirse, ESK-410 kaoleni içinde olduğu gibi bu kaoleni cinsi içinde maksimum kuru mukavemet değerleri açısından NaPAA'ın tercih edilmesi yerinde bir karar olacaktır.

G) K-2 Bulgar Kaoleni ile elde edilen sonuçlar

K-2 Bulgar kaoleni için her bir elektrolit türü ve bunların farklı miktarlarda kullanılmasıyla elde edilen toplu sonuçlar ise Şekil 7.26'da görülmektedir. Bu sonuçlara göre en yüksek KBD değerleri ESK-410 ve CG-31 kaolenlerinden farklı olarak maksimum döküm konsantrasyonunun %69,3 olarak saptandığı Na₂SiO₃ ile elde edildiği anlaşılmaktadır. 100 g kaolen için 0,45 ml Na₂SiO₃ kullanımı neticesi 25,97 kg/cm² olarak tespit edilen kuru mukavemet değeri, 0,65 ml Na₂SiO₃ ilavesi neticesinde yaklaşık 34 kg/cm² değeri ne ulaşarak bir maksimum vermiştir.

Bu kaoleni cinsinde farklı maksimum döküm konsantrasyonları değerlerine ulaşılan diğer üç polielektrolit türü ile elde edilen kuru mukavemetler içinde en yüksek değere G-6 ile ulaşılmıştır. Bu polielektrolit ile %68,3 olan maksimum döküm konsantrasyonu ile 100 g kaolen için 1 ml'lik tüketim sonucu 30,50 kg/cm² kuru mukavemet değeri tespit edilmiştir. Aynı miktarda elektrolit ilavesi ile SPC-7

(%71,4) polielektroliti ile yaklaşık olarak 28 kg/cm² ve NaPAA (%69,4) polielektrolitiyle ise 26 kg/cm² mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. Bu kaolen cinsinde de her üç polielektrolit türü ve Na₂SiO₃ ile, elektrolit miktarının artışına bağlı olarak kuru mukavemet değerlerindeki artış ivmesinin giderek yavaşladığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.26 K-2 Kaoleninin Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Elektrolit Türü ve Miktarına Bağlı Olarak KBD Değişimleri.

Bu sonuçlara göre Na₂SiO₃'ün polielektrolitlere kıyasla K-2 kaoleni üzerinde oldukça etkin olduğu açıkça görülmektedir. ESK-410 ve CG-31 kaolenlerinden farklı olarak bu kaolen cinsi için maksimum kuru mukavemet değerleri açısından Na₂SiO₃'ün kullanılması doğru bir seçim olacaktır.

7.2.3 Diğer döküm özelliklerinin değişimi

A) Döküm hızı değişimleri (Kalınlık alma değerleri)

Döküme hazır hale getirilmiş kaolenlerin kalıplarda et kalınlığı alma hızlarının elektrolit cinsine göre nasıl bir değişim gösterdiğini tespit etmek amacıyla ile gerçekleştirilen çalışmalara ait sonuçlar Tablo 7.8 de toplu olarak sunulmuştur. Ayrıca Ek C1-C12'de ise, üç farklı kaolen numunesinin Na₂SiO₃ ve 3 adet polielektrolit varlığında zamana bağlı olarak kalınlık alma değişimi sonuçları

verilmiştir. Tablo 7.8’de toplu halde verilen döküm hızları, ekte verilen kalınlık alma değışi eğrilerinin eğimlerinden ($\tan \alpha$) saptanmıştır.

Bu sonuçlara göre, ESK-410 ve CG-31 kaolenlerinin en hızlı kalınlık almalarını sağlayan elektrolit Na_2SiO_3 iken, K-2 kaoleni için NaPAA’dır. En yavaş kalınlık alma değerleri ise ESK-410 için NaPAA, CG-31 için G-6 ve K-2 için Na_2SiO_3 ’tır.

Tablo 7.8 ESK410, CC31 ve K2 Kaolenlerinin Na_2SiO_3 , G-6, SPG-7 ve NaPAA ile Tespit Edilen Döküm Hızları

Elektrolit Türü	Döküm Hızı (mm^2/dk)		
	ESK-410	CG-31	K-2
<u>Na_2SiO_3</u>	1,347	1,241	0,457
<u>G-6</u>	1,114	0,706	0,483
<u>SPG-7</u>	1,136	0,826	0,472
<u>NaPAA</u>	0,951	0,719	0,754

Kalınlık alma değerinin hızlı olması, akıcı çamurların bünyesinde bulunan suyun kalıplar tarafından daha hızlı emildiğini, yavaş olması ise yavaş emildiğini açıklar. Genel olarak döküm hızının (kalınlık alma değerinin) hızlı olması istenir. Ancak, suyun bünyeden hızla uzaklaşması, tanelerin paketlenmesini engelleyeceği için kuru mukavemeti istenilen değerlerde olması engelleyebilir. Nteki kuru mukavemet değerleri yüksek olan plastik özellikteki killerin döküm hızlarının kaolenlere nazaran yaklaşık 2 kat daha az olduğu durumu göz önüne alındığında bu düşüncenin haklılığı geçerlilik kazanabilir. Bu durumda döküm hızının kuru mukavemetler üzerindeki etkisini daha iyi değerlendirmek amacıyla, kuru mukavemet verilerinin birlikte değerlendirilmesi gerekir.

CG-31 ve ESK-410 kaolenleri için en düşük kuru mukavemet değerlerinin Na_2SiO_3 , en yüksek mukavemet değeri ise K-2 ile elde edilmektedir. Na_2SiO_3 ile döküm hızı en yavaş olan ama mukavemeti en fazla olan kaolen K-2 ve döküm hızı en yüksek olup mukavemeti en düşük olan kaolenler ise ESK-410 ve CG-31 kaolenleridir.

Benzer şekilde, NaPAA ile ESK-410 kaoleni nin mukavemet değeri en yüksek ve döküm hızı ise en düşük, K-2 kaoleni nin mukavemet değeri ise yine aynı elektrolit ile en düşük ve döküm hızı en yüksektir. Ayrıca CC-31 kaoleni nin mukavemet değeri G-6 ile en yüksek ve döküm hızı ise en düşüktür.

B) Kuruma ve pişme sonucu oluşan küçülmeler

ESK-410, CC-31 ve K-2 kaoleni nin Na_2SiO_3 , G-6, SPG-7 ve NaPAA ile kuruma ve pişme sonucu oluşan küçülmelere ait sonuçlar Tablo 7.9'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre ESK-410 kaoleni için en az kuru küçülme Na_2SiO_3 , en fazla kuru küçülmeler ise polimer bazlı polielektrolitlerle elde edilmiştir. Pişme sonrası elde edilen toplu küçülmelerde en az küçülme sadece NaPAA polielektroliti sağlamıştır.

Tablo 7.9 ESK410, CC31 ve K2 Kaoleni nin Na_2SiO_3 , G-6, SPG-7 ve NaPAA ile Kuru ve Pişme Sonucu Oluşan Küçülme Değerleri

Elektrolit Türü	ESK410		CC31		K2	
	K K (%)	T K (%)	K K (%)	T K (%)	K K (%)	T K (%)
<u>Na_2SiO_3</u>	0,90	10,70	1,44	11,63	1,70	10,46
<u>G-6</u>	1,20	10,65	1,82	11,45	1,82	9,68
<u>SPG-7</u>	1,20	10,67	1,70	12,70	1,70	9,64
<u>NaPAA</u>	1,20	9,04	1,69	10,30	1,48	8,96

K K: Kuru Küçülme

T K: Toplu (Pişme) Küçülmesi

CC-31 kaoleni için en az kuru küçülme yine Na_2SiO_3 , en fazla kuru küçülme ise G-6 polielektroliti sağlamıştır. Pişme sonrası elde edilen toplu küçülmelerde en az küçülme yine sadece NaPAA polielektroliti ile elde edilmiştir.

K-2 kaoleni için en az kuru küçülme NaPAA polielektroliti sağlarken, en fazla kuru küçülme G-6 polielektroliti kullanılarak elde edilmiştir. Pişme sonrası elde edilen toplu küçülmelerde ise en az küçülme yine sadece NaPAA polielektroliti ile elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre ortaya çıkan tek ve ortak düzenli etki, en az toplu küçülme etkisiyle NaPAA polielektroliti kullanılan bünyelerde elde edilmiştir.

Q Tiksotropi ve yaşlanma değişimleri

Üç kaolen numunesinin dört elektrolit cinsiyle ayrı ayrı maksimum döküm konsantrasyonlarında hazırlanan karışımlarının uygun döküm viskozitesi ne geldikten 5 dk sonraki tiksotropi değerleri ile 5 günlük süreç içerisinde tespit edilen yaşlanma değişimi sonuçları toplu olarak Tablo 7.10 da verilmiştir.

Tablo 7.10 ESK410, CC31 ve K2 Kaolenlerinin Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Na₂S₂O₃, G-6, SPG-7 ve NaPAA ile Tiksotropi ve Yaşlanma Değişimi

Kaolen Cinsi	Elektrolit Cinsi	Döküm Viskozitesi + Tiksotropi (poise)	Yaşlanma Değişimi		
			1. Gün Viskozitesi	3. Gün Viskozitesi	5. Gün Viskozitesi
ESK 410	Na ₂ S ₂ O ₃	5,0 + 4,5	6,0	8,5	11,5
	G-6	5,0 + 1,5	5,0	5,5	7,5
	SPG-7	5,0 + 1,5	5,5	6,5	7,5
	NaPAA	5,0 + 1,0	6,75	8,0	8,5
CC-31	Na ₂ S ₂ O ₃	5,0 + 1,0	5,25	5,25	5,75
	G-6	5,0 + 0,5	6,5	6,75	9,0
	SPG-7	5,0 + 1,0	5,25	6,75	8,75
	NaPAA	5,0 + 1,0	5,5	5,75	6,75
K-2	Na ₂ S ₂ O ₃	5,0 + 1,5	6,25	7,5	9,5
	G-6	5,0 + 1,5	7,5	8,5	10,0
	SPG-7	5,0 + 2,5	5,5	6,25	7,0
	NaPAA	5,0 + 2,0	5,5	7,25	8,25

Bu sonuçlara göre bütün kaolenlerin tiksotropi ve yaşlanma değerlerinin kabul edilebilen sınırlar içerisinde kaldığı, fakat ESK-410 kaoleninin Na_2SiO_3 ile tiksotropi değerinin polimer bazlı diğer elektrolitlere göre oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yine ESK-410 kaoleninin Na_2SiO_3 ile 5 günlük süre sonunda kabul edilebilen yaşlanma sınırının biraz üzerine çıktığı tespit edilmiştir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1 Sonuçlar

1. Çalışması yapılan üç değişik bölgeye ait ESK-410 (Ukrayna), CG-31 (İngiltere) ve K-2 (Bulgaristan) kodlu kaolen numunelerinin sahip olduğu özgül yüzey alanları ile SiO_2 ve Al_2O_3 içerikleri açısından aralarında çok fazla farklılıklar olmadığı, ancak boyut dağılımları ve mineralojik bileşimleri açısından farklılıklar gösterdikleri saptanmıştır.

Özgül yüzey alanları :

ESK-410 = 5,61 m²/g, CG-31 = 5,06 m²/g ve K-2 = 5,29 m²/g

SiO₂ ve Al₂O₃ içerikleri :

ESK-410 = %47,80-36,30, CG-31 = %47,90-35,90 ve K-2 = %49,70-34,15

Boyut dağılımları :

ESK-410 = $d_{10}: 0,47\mu$, $d_{50}: 1,27\mu$, $d_{90}: 16,51\mu$, $-2,7\mu$: %66,90

CG-31 = $d_{10}: 0,50\mu$, $d_{50}: 1,64\mu$, $d_{90}: 12,42\mu$, $-2,7\mu$: %58,00

K-2 = $d_{10}: 0,49\mu$, $d_{50}: 1,57\mu$, $d_{90}: 10,23\mu$, $-2,7\mu$: %68,20

Kaolen içerikleri :

ESK-410 = %87,70 - CG-31 = %83,10 ve K-2 = %82,50

2. Molekül ağırlıkları (Ma), etkili madde-polimer içerikleri (Em), yoğunlukları (d), pHları ve kimyasal içerikleri yönünden farklı özelliklere sahip olan ve deneysel çalışmalarda kullanılan anyonik karakterli polielektrolitlerin, kaolenlerin fiziksel ve redoks özellikleri üzerinde (döküm konsantrasyonu, kuru bağlama dayanımı (KBD) döküm hızı, kuru ve pişme küçültmeleri, tiksotropi ve yaşlanma) oldukça etkin oldukları saptanmıştır.

- G-6 = Ma: 5000, Em: %25, d: 1,15 g/cm³, pH: 9,15
- SPG-7 = Ma: 7000, Em: %45, d: 1,45 g/cm³, pH: 12,20
- NaPAA = Ma: 5000, Em: %44-46, d: 1,30 g/cm³, pH: 7,90

3. Na_2SiO_3 ve üç değişik polielektrolit kullanılarak farklı yörelere ait ESK-410, CG-31 ve K-2 kodlu kaolenlerin uygun fiziksel özellikte seramik hammaddesi haline getirilebilirliklerini saptamak amacıyla yapılan çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır. Ayrıca, elde edilen optimum sonuçlar Tablo 8.1-8.3'te toplu halde gösterilmiştir.

a) Kaolen numunelerinin elektrolit bazında saptanan en yüksek döküm konsantrasyonları; ESK-410 ve K-2 kaolenlerinde SPC-7 türü polielektrolit, CG-31 kaoleninde ise NaPAA türü polielektrolit kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen maksimum döküm konsantrasyonu değerleri ise;

- ESK-410 kaoleni için SPC-7 türü polielektrolit ile %70,65
- CG-31 kaoleni için NaPAA türü polielektrolit ile %68,50
(ayrıca G6 polielektrolitiyle %68,40 ve SPC-7 polielektrolitiyle ise %68,24)
- K-2 kaoleni için SPC-7 türü polielektrolit ile %71,42 olarak saptanmıştır.

Söz konusu maksimum döküm konsantrasyonlarına ulaşılırken 100 g kaolen için tüketilen optimum polielektrolit miktarları ise;

- ESK-410 kaoleninde SPC-7 türü polielektrolit ile 0,65 ml
- CG-31 kaoleninde NaPAA türü polielektrolit ile 0,45 ml,
(ayrıca G6 polielektrolitiyle 0,40 ml ve SPC-7 polielektrolitiyle 0,35 ml)
- K-2 kaoleninde ise yine SPC-7 türü polielektrolit ile 0,70 ml

olarak saptanmıştır. CG-31 kaoleni ile gerçekleştirilen çalışmalarda her üç polielektrolit ile de benzer maksimum döküm konsantrasyonu değerlerine ulaşılırken, (~%68,38) minimum elektrolit tüketimi, molekül ağırlığı en fazla olan SPC-7 polielektroliti ile gerçekleşmiştir.

Tablo 8.1 ESK-410 Kaoleni nin Elektrolit Türüne Göre Saptanan Döküm Özelliklerini n Toplu Hal de Gösterimi

ESK-410 (Ukrayna Kaoleni)	Elektrolit Türü											
Döküm Özellikleri	Na ₂ S O			G-6			SPG-7			NaPAA		
<i>Max. Döküm Konsantrasyonu (%)</i>	67,64			70,22			70,65			70,42		
<i>Optimum Elektrolit Miktarı Aralığı (ml/100 g Kaolen)</i>	0,55-1,00			0,65-0,95			0,65-0,85			0,75-1,00		
<i>Elektrolit Miktarı.- KBD (ml/100g)-(Kg/cm²)</i>	0,60-13,80 0,90-15,16			0,60-18,10 0,90-19,22			0,65-21,67 1,00-25,34			0,8-26,54 1,00-29,00		
<i>Döküm Hızı (mm²/dk)</i>	1,35			1,11			1,14			0,95		
<i>Kuru ve Toplu Küçülmeler (%)</i>	0,90		10,70	1,20		10,65	1,20		10,67	1,20		9,04
<i>Yaşlanma 1-3-5 günler (poise)</i>	6,0	8,5	11,5	5,0	5,5	7,5	5,5	6,5	7,5	6,75	8,0	8,5
<i>Döküm Viskozitesi +Tiksotropi (5 dk)</i>	5,0 + 4,5			5,0 + 1,5			5,0 + 1,5			5,0 + 1,0		

Tablo 8.2 CG-31 Kaoleni nin Elektrolit Türüne Göre Saptanan Döküm Özelliklerinin Toplu Halde Gösterimi

CG-31 (İngiliz Kaoleni)	Elektrolit Türü											
Döküm Özellikleri	Na ₂ S O			G 6			SPG-7			NaPAA		
<i>Max. Döküm Konsantrasyonu (%)</i>	66,79			68,40			68,24			68,50		
<i>Optimum Elektrolit Miktarı Aralığı (ml/100 g Kaolen)</i>	0,35-0,50			0,40-0,70			0,35-0,45			0,45-0,70		
<i>Elektrolit Miktarı.- KBD (ml/100g)-(Kg/cm²)</i>	0,33-22,65 0,53-25,33			0,35-25,60 0,50-33,40			0,33-21,66 0,53-28,35			0,45-27,35 0,72-34,62		
<i>Döküm Hızı (mm²/dk)</i>	1,24			0,71			0,83			0,72		
<i>Kuru ve Toplu Küçülmeler (%)</i>	1,44		11,63	1,82		11,45	1,70		12,70	1,69		10,30
<i>Yaşlanma 1-3-5 günler (poise)</i>	5,3	5,3	5,8	6,5	6,8	9,0	5,3	6,8	8,8	5,5	5,8	6,8
<i>Döküm Viskozitesi +Tiksotropi (5 dk)</i>	5,0 + 1,0			5,0 + 0,5			5,0 + 1,0			5,0 + 1,0		

Tablo 8.3 K2 Kaoleni nin Elektrolit Türüne Göre Saptanan Döküm Özellikleri nin Toplu Hal de Gösteri mi

K 2 (Bul gar Kaol eni)	Elektrolit Türü											
Döküm Özellikleri	Na ₂ S O ₃			G 6			SPG 7			NaPAA		
<i>Max. Döküm Konsantrasyonu (%)</i>	69, 25			68, 33			71, 42			69, 44		
<i>Opti num Elektrolit Miktarı Aradı ğı (ml/100 g Kaol en)</i>	0, 5-0, 70			0, 8-1, 00			0, 7-1, 00			0, 7-1, 00		
<i>Elektrolit Miktarı.- KBD (ml/100g)-(Kg/c m²)</i>	0, 45-25, 97 0, 65-33, 50			0, 80-24, 11 1, 00-30, 50			0, 66-23, 51 1, 00-29, 12			0, 68-21, 11 1, 00-26, 05		
<i>Döküm Hızı (mm²/dk)</i>	0, 46			0, 48			0, 47			0, 75		
<i>Kuru ve Toplu Küçül meler (%)</i>	1, 70		10, 46	1, 82		9, 68	1, 70		9, 64	1, 48		8, 96
<i>Yaş lanma 1-3-5 günler (poise)</i>	6, 25	7, 5	9, 5	7, 5	8, 5	10, 0	5, 5	6, 25	7, 0	5, 5	7, 25	8, 25
<i>Döküm Viskozitesi +Tiksotropi (5 dk)</i>	5, 0 + 1, 5			5, 0 + 1, 5			5, 0 + 2, 5			5, 0 + 2, 0		

b) Maksimum döküm konsantrasyonlarında, polielektrodit tür ve miktarının kuru bağlama dayanımına (KBD) etkisinin saptanması çalışmaları;

- ESK-410 kaoleni için NaPAA türü polielektrodit ile %70,42 döküm konsantrasyonunda 100 g kaolen için 1 ml polielektrodit konsantrasyonunda 29,00 kg/cm² kırılma mukavemeti değerine ulaşılmıştır
- CG-31 kaoleni için yine NaPAA türü polielektrodit ile %68,50 döküm konsantrasyonunda 100 g kaolen için 0,72 ml polielektrodit konsantrasyonunda 34,62 kg/cm² kırılma mukavemeti değerine ulaşılmıştır.
- K-2 kaoleni için ise G-6 türü elektrodit ile %68,33 döküm konsantrasyonunda 100 g kaoleni için 1 ml polielektrodit konsantrasyonunda 30,50 kg/cm² kırılma mukavemeti değerine ulaşıldığı saptanmıştır. Ayrıca, K-2 kaoleni için Na₂SiO₃ ile %69,25 döküm konsantrasyonunda 0,65 ml kullanılarak 33,50 kg/cm² kırılma mukavemeti değerine ulaşılmıştır.

Bu saptamalardan açıkça görülmektedir ki, ESK-410 ve CG-31 kaolenlerinde en yüksek kuru bağlama dayanım (kırılma mukavemeti) değerlerine NaPAA türü polielektrodit ile ulaşılırken, K-2 kaoleninde polielektroditlerden farklı olarak Na₂SiO₃ ile ulaşılmıştır.

Ayrıca Tablo 8.1-8.3 te verilen toplu sonuçlardan izleneceği üzere, optimum elektrodit miktarı sınırları içerisinde elektrodit miktarı artışı ile maksimum döküm konsantrasyonları sabit kalırken, kırılma mukavemeti değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

c) Kaolen numunelerinin maksimum döküm konsantrasyonlarında farklı elektrodit kullanımlarıyla hazırlanan karışımların döküm hızlarının (alçı kalıplarda birim zamanda aldıkları et kalınlıklarının) saptanması çalışmaları; en yüksek döküm hızı; ESK-410 ve CG-31 kaolenleri için sırasıyla 1,35 mm²/dk ve 1,24 mm²/dk ile Na₂SiO₃ kullanımıyla, K-2 kaoleni için ise 0,75 mm²/dk ile NaPAA polielektroditleriyle tespit edilmiştir. En düşük döküm hızları ise, ESK-410 kaoleni için 0,95 mm²/dk ile NaPAA polielektroditleriyle, CG-31 kaoleni için 0,71 ve 0,72 mm²/dk değerleriyle G-6 ve NaPAA polielektroditleriyle ve K-2 kaoleni içinse sırasıyla 0,46 - 0,47 ve 0,48

mm²/dk değerleriyle Na₂SiO₃ ile, SPG-7 ve G-6 polielektrolitleriyle elde edildiği saptanmıştır.

d) Maksimum döküm konsantrasyonlarında hazırlanan karışımlardan elde edilen ham bünyelerin kuru ve pişme küçülmesi değerlerinin saptanması çalışmaları, en az kuru küçülme; ESK-410 kaoleni % 0,90 ve CG-31 kaoleni % 1,44 değerleriyle Na₂SiO₃ ile, K-2 kaoleni ise % 1,48 değeri ile NaPAA polielektrolitiyle sağlanmıştır. Minimum pişme küçülme değerleri ise ESK-410 kaoleni % 9,04, CG-31 kaoleni % 10,30 ve K-2 kaoleni % 8,96 değerleri ile sadece NaPAA polielektroliti ile elde edilmiştir.

e) Maksimum döküm konsantrasyonlarında hazırlanan karışımların yaşlanma ve tiksotropi değerlerine olan etkileri açısından ise, sadece Na₂SiO₃'ün etkisi ESK-410 kaoleni kabul edilen sınırların biraz üzerinde kaldığı ve diğer tüm polielektrolitlerin her üç kaolen numunesinde de kabul edilen sınırlarda kaldığı saptanmıştır.

f) Maksimum döküm konsantrasyonlarında hazırlanan karışımlardan elde edilen 1230 °C'ta pişmiş bünyelerin renk, homojenlik ve çatlaklık gibi gözlemsel özellikleri incelendiğinde genel olarak bütün kaolen numunelerinin beyaz olarak piştiği; fakat, ESK-410 ve CG-31 kaolenlerinde sadece NaPAA ile elde edilen pişmiş numuneler üzerinde elektrolit miktarındaki fazlalıklara bağlı olarak olduğu tahmin edilen (önemsiz sayılacak kadar az miktarda) sarımtırak lekelerin gözlemlendiği tespit edilmiştir. Genel olarak tüm kaolen numunelerinde, Na₂SiO₃ ve diğer polielektrolitler kullanılarak elde edilen bünyelerin pişirilme neticesinde elde edilen beyaz bünyelerin renk dağılımlarının ise homojen olduğu saptanmıştır.

Pişmiş bünyelerin çatlaklık durumları incelendiğinde ise, sadece ESK-410 kaoleni Na₂SiO₃ ve diğer üç polielektrolit türü ile elde edilen bünyelerin son derece çatlak olduğu, en fazla çatlaklığın Na₂SiO₃ kullanılan bünyelerde olduğu gözlemlenmiştir. CG-31 ve K-2 kaolenleriyle bütün elektrolit cinsleriyle genel olarak çatlaksız pişen yada önemsiz sayılacak derecede az çatlak içeren bünyeler elde edildiği saptanmıştır.

Kaolenlerin döküm özellikleri üzerinde optimum sonuçların alındığı polielektrolitler toplu olarak Tablo 8.4'te verilmiştir.

Tablo 8.4 Kaolenlerin Döküm Özellikleri Üzerinde Optimum Sonuçları Veren Polielektrolitler

Döküm Özellikleri	ESK 410	CG 31	K 2
<i>Max. Döküm Konsantrasyonu (%)</i>	SPG 7	NaPAA - G 6 ve SPG 7	SPG 7
<i>Max. Kuru Mukavemet (KBD)</i>	NaPAA	NaPAA	G 6 ve SPG 7
<i>Max. Döküm Hızı (m²/dk)</i>	G 6 - SPG 7	SPG 7	NaPAA
<i>Min. Kuru ve Toplu Küçülmeler (%)</i>	NaPAA	NaPAA	NaPAA
<i>Min. Yaşlanma</i>	G 6 - SPG 7	SPG 7 - NaPAA	SPG 7 - NaPAA
<i>Min. Tiksotropi (5 dk)</i>	NaPAA	G 6	G 6

Tablo 8.4'ten izleneceği üzere, kaolenlerin tümünde maksimum döküm konsantrasyonlarına ulaşılan ortak polielektrolit sadece SPG-7 iken, minimum kuru ve toplu küçülme etkisine sahip olan ortak polielektrolit ise sadece NaPAA türü polielektrolittir. Bunların dışında her üç kaolende de ortak optimum etkiye sahip polielektrolit olmadığı ve ağırlıklı olarak SPG-7 ile NaPAA polielektrolitlerinin G-6 polielektrolitine nazaran daha fazla optimum sonuçlar verdiği saptanmıştır.

SPG-7 polielektrolitiyle her üç kaolende de maksimum döküm konsantrasyonlarına ulaşılmasının ve diğer döküm özelliklerinde de genel olarak etkin sonuçlar alınmasının nedeni, diğer polielektrolitlerden daha yüksek molekül ağırlığına (Ma : 7000) sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında tespit edilen verilerin yorumlanmasıyla aşağıda özet halinde verilen sonuçlara ulaşılabilmektedir.

- Uygun döküm viskozitesine (5 poise) ulaşılrken, pulpte katı oranlarının kaolende ve elektrolit türüne göre önemli değişkenlikler gösterdiği ve döküm konsantrasyonunun tespiti aşamasında o kaolene ait en uygun elektrolit türünün önceden tespit edilmesi gerektiği saptanmıştır. Ayrıca kullanılan anyonik

polielektroditlerin Na_2SiO_3 'a nazaran kaolenlerin döküm konsantrasyonlarını yükseltmede daha etkin oldukları gözlenmiştir.

- Döküm konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak kuru mukavemet değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Diğer yandan kuru mukavemetlerin artışında elektrolit türü ve miktarının da oldukça etkin olduğu ve en yüksek mukavemet değerlerinin polielektroditlerle ulaşılan yüksek döküm konsantrasyonlarında elde edildiği saptanmıştır.
- Polielektroditlerle hazırlanan karışımlardan elde edilen bünyelerin kuru mukavemet değerleri ile döküm hızları arasında bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Döküm hızı düşük olan karışımlardan elde edilen bünyelerin kuru mukavemetlerinin, döküm hızı yüksek olan karışımlardan elde edilen bünyelerin kuru mukavemetlerine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır.
- Elde edilen bünyelerde, kuru halde ve pişme sonrası oluşan toplu küçülmelerin elektrolit türüne göre önemli farklılıklar göstermediği fakat polielektrolitlerle hazırlanan karışımlardan elde edilen bünyelerin daha az küçülmeyle maruz kaldıkları saptanmıştır.
- Polielektroditlerle elde edilen karışımların tiksotropilerinin oldukça düşük, yaşlanmalarının ise yavaş olduğu gözlenmiştir. Karışım viskozitelerinin zamana bağlı olarak artması, polielektroditlerle elde edilen akış türünün reopeksi (anti-tiksotropi) olduğunu ortaya koymuştur.

8.2 Öneriler

Polielektrolitlerin kaolenler üzerindeki etki mekanizmalarının saptanabilmesi için, aşağıda belirtilen konularda detaylı araştırmalar yapılması yararlı olacaktır.

1. Düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polielektrolitlerin (anyonik-katyonik) kaolenler üzerindeki adsorplanma mekanizmalarının ortam pH'sına bağlı olarak tespiti ve adsorpsiyon türü ile derecesinin saptanması.
2. Kaolenlerin, düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polielektrolitler varlığında zeta potansiyel profillerinin oluşturularak, taneciklerin sahip olduğu yük dengesinin polielektrolitlerle nasıl bir değişim gösterdiğinin tespiti.
3. Değişik yölerden temin edilecek (mineralojik kompozisyonları birbirinden farklı olan) kaolenlerin, içerdikleri mineral kompozisyonlara bağlı olarak polielektrolitlerin döküm özellikleri üzerindeki etkilerinin tespiti.
4. Yüksek pulpte katı oranlarında, düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polielektrolitler kullanılarak hazırlanan kaolen süspansiyonlarının reolojisi üzerinde kayma hızı ve gerilmesi ne bağlı olarak tiksotropi değişimlerinin incelenmesi.
5. Yüksek pulpte katı oranlarında, bilinen klasik elektrolitler (Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 vb) ve değişen molekül ağırlıklarına sahip polielektrolitler kullanılarak (ve bunların kombinasyonları olarak kullanılmalarıyla) hazırlanacak kaolen süspansiyonlarının döküm özelliklerinin incelenmesi, özellikle kuru mukavemet değerlerindeki değişimin iyice anlaşılabilmesi için bu süspansiyonların alçı kalıplara dökümü sonrası elde edilecek ham bünyelerdeki tane paketlenmesinin SEM analizleriyle yorumlanması.
6. Polielektrolitlerle elde edilecek yüksek pulpte katı oranlarındaki kaolen süspansiyonlarının reolojisinin pH ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değişiminin incelenmesi.

KAYNAKLAR

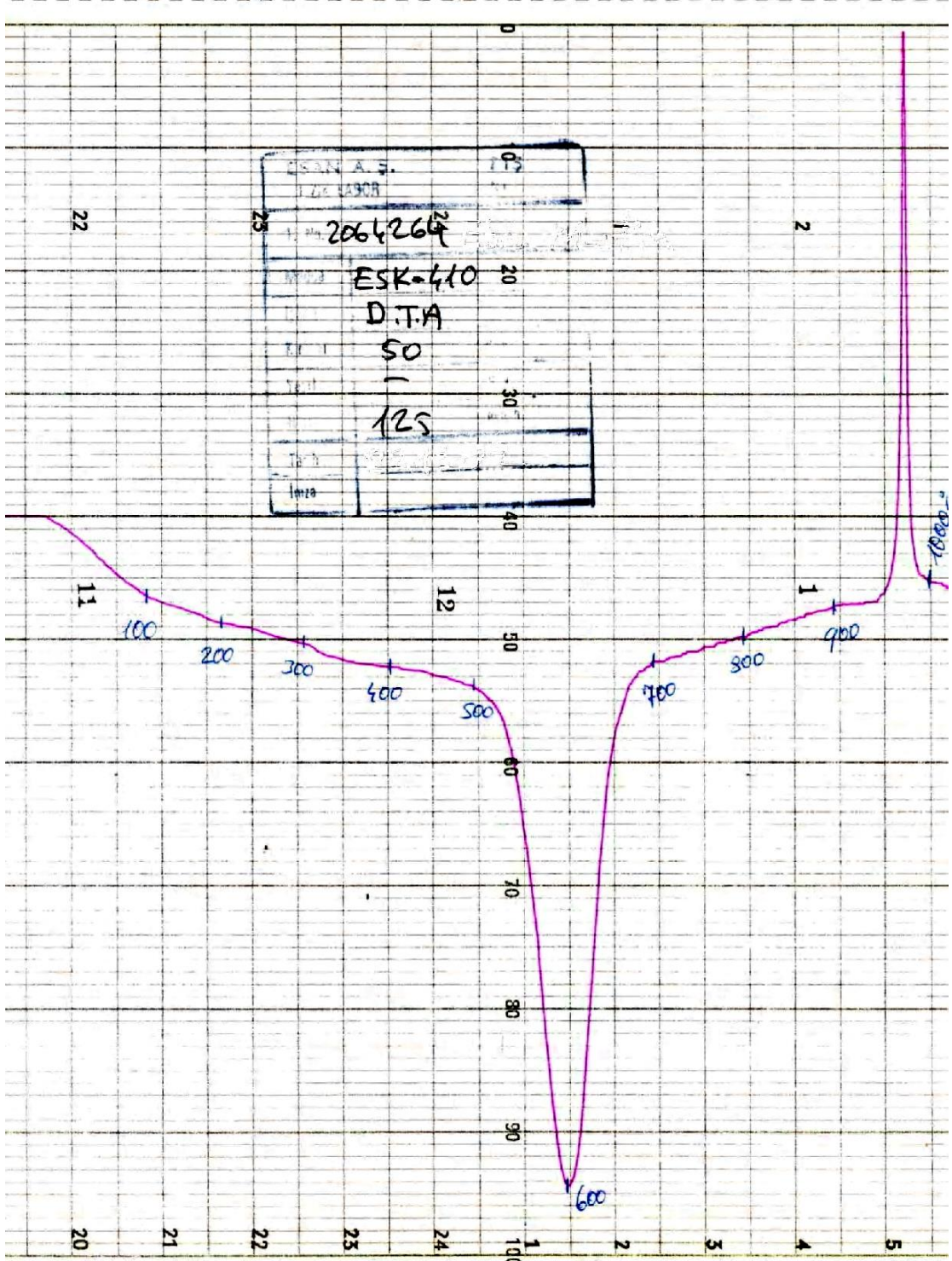
- [1] **Kunbasar, I.**, 1977. “Silikat Mineralleri”, İTÜ Maden Fakültesi, Sayı: 1098.
- [2] **Özer, M.**, 2002. “Ultrasonik Titreşimin Kıl Çöktürmesinde Etkisinin İncelenmesi ve Klasik Çöktürme Yöntemleri İle Karşılaştırılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Bozdoğan, İ.**, 1990. “Bazı Bentonit Türü Killerin Teknolojik Karakteristiklerinin Belirlenmesi”, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [4] http://sils1.cses.vt.edu/ME/CSES3124/VR_exports/.
- [5] **Toydemir, N.**, 1976. “Seramik Yapı Malzemeleri”, *İTÜ Kütüphanesi Dök. No:* TP. 807. T69 1976
- [6] **DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu**, 1995 “Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu”, *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu.*, Ankara: DPT, Eylül 1995
- [7] **Önal, G., Yüce, A.E., Özpeker, I., Güney, A.**, 1999. “Endüstriyel Mineraller Envanteri”, *İ. M. B & YMGV*, İstanbul.
- [8] **Ateşok, G. ve Önal, G.**, 1994. “Cevher Hazırlama El Kitabı”, *YMGV Yayınları*, İstanbul.
- [9] **Özkol, S.**, 1993. “Kaolen Zenginleştirme”, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi *Madencilik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, sayı: 1, sayfa: 67-75.
- [10] **Akar, A.**, 1987. “Endüstriyel Hammaddeler ve Zenginleştirme Yöntemleri”, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Yayınları*, İzmir
- [11] **Sayın, Ş. A.**, 1995. “Kaolinit İçeren Kıl Yataklarının Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi”, *7. Ulusal Kıl Sempozyumu*, Ankara.
- [12] **Atak, S.**, 1990. “Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması”, *İTÜ Vakfı*, No: 34, İstanbul.
- [13] **Önal, G.**, 1994. “Cevher Hazırlama 2” *İTÜ Maden Fakültesi Yayınları*, İstanbul.
- [14] **Güven, N.**, 1992b. “Molecular aspects of clay-water interactions”, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R. M., CMS Workshop Lectures, Vol.4, USA 2-61.

- [15] **Heinemz, P. C.**, 1986. "Principles of colloid and surface chemistry", Eds. Lagowski, J.J., Vol.9 Marcel Dekker Inc, New York
- [16] **Colic, M, Franks, G V, Hsher, M.L, Lange, E E**, 1997. "Effect of counterion size on short range repulsive forces at high ionic strenghts", *Langmuir*, 13, 3129-3135.
- [17] **Van Ophen, H**, 1992. "Particle associations in clay suspensions and their rheological implications", in *Clay- Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N, Pollastro, R M, CMS Workshop Lectures, Vol.4 USA 192-200.
- [18] **Barnes, H A, Hutten, J.E, Wälters, K**, 1989. "An Introduction to Rheology", *Rheology Series-3, Hsevier Science*, Amsterdam
- [19] **Lucham P.E, Rossi, S**, 1999. "The colloidal and rheological properties of bentonite dispersions", *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43-92
- [20] **De Kretser, R G, Scales, P.J, Boger, D V**, 1998. "Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Eng. Asp.*, 137, 307-318.
- [21] **Abend, S, Lagaly, G**, 2000. "Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions", *Applied Clay Sci.*, 16, 201-227.
- [22] **Ece, ÖL, Güngör, N, Aemdar, A**, 1999. "Influences of electrolytes, polymers and a surfactant on rheological properties of bentonite- water systems", *J. Inclusion Phenomena and Microcyclic Chem*, 33, 155-168.
- [23] **Mssiana, T, Adell, A**, 2000. "On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability", *J. Colloid and Interface Sci.*, 230, 150-156.
- [24] **Low P.E**, 1993. "Interparticle forces in clay suspensions: Flocculation, viscous flow and swelling", in *Clay- Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N, Pollastro, R M, CMS Workshop Lectures, Vol.4 USA 158-171.
- [25] **Rand, B, Melton, I.E**, 1977. "Particle interactions in kaolinite suspensions. 1. Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homi onic sodium kaolinite suspensions", *J. Colloid Interface Sci.*, 60, 308-320.
- [26] **Yuan, J, Murray, H H**, 1997. "The i mportance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins", *Applied Clay Sci.*, 12, 209-219.
- [27] **Mögel, H.J, Rendtel, P, Schafer, R**, 1993. "Influence of shear ti me, mechanical stress and addition of different electrolytes on the rheological behaviour of kaolinsuspensions", in *III. Euro- Ceramics*, Eds. Duran, P., Fernandez, J.F, V2, Spain, 1009-1014.

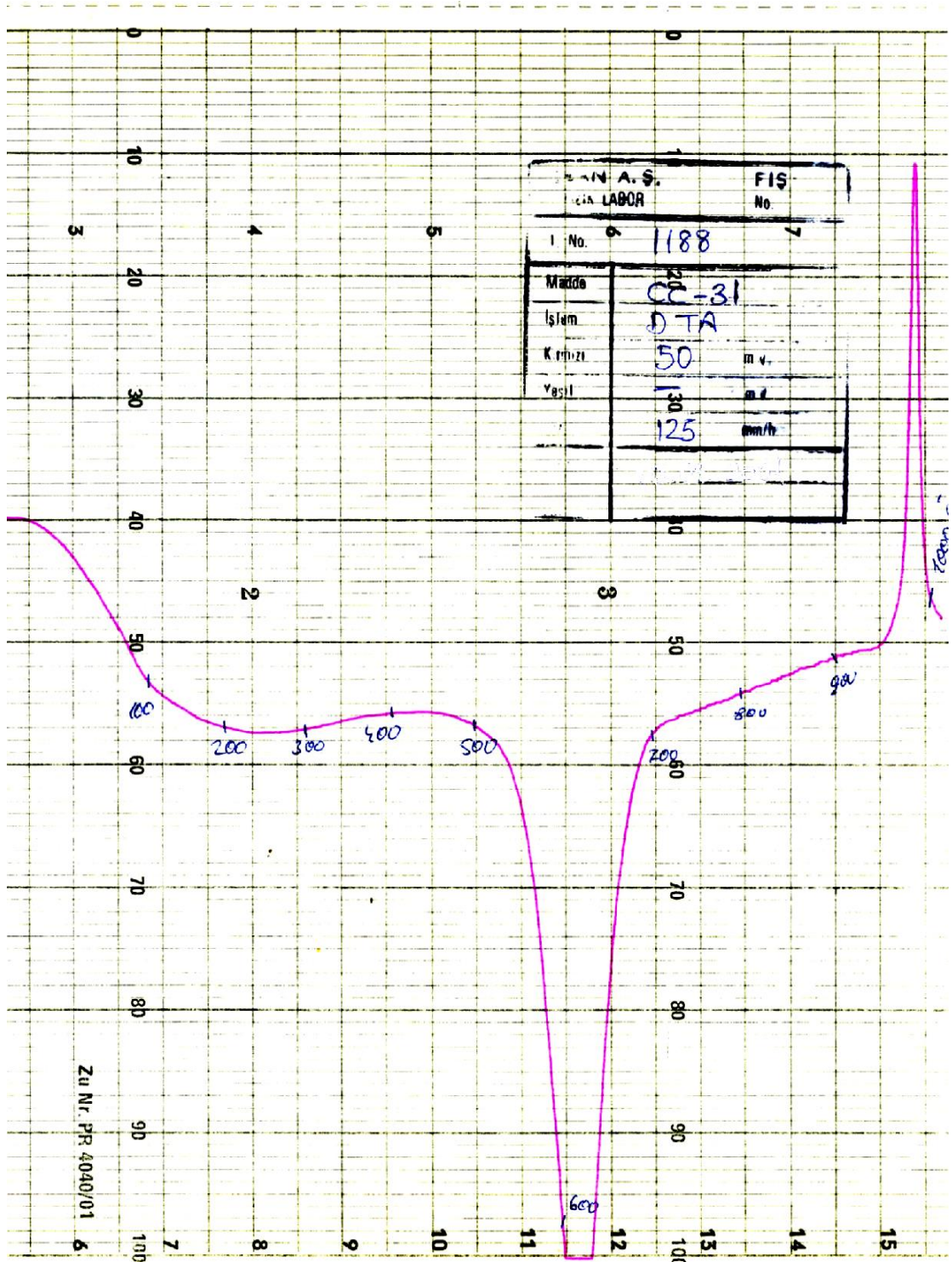
- [28] **Simonton, T C, Komarneni, S, Roy, R**, 1988. "Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite", *Applied Clay Sci.*, **3**, 165-176.
- [29] **Conway, B E**, 1981. "Ionic hydration in chemistry and biophysics", Elsevier Science, Amsterdam
- [30] **Harris, J**, 1977. "Rheology and non-Newtonian flow", **Longman**, London.
- [31] **Aemdar, A**, 2001. "Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik ve koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik tuzların etkisi", *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Yavuz, R**, 1996. "Linyit-su karışımlarının incelenmesi", *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] **Erich, F R**, 1956. "Rheology, theory and applications", Vol. 1-5, Academic Press, New York
- [34] **Barnes, H A**, 1997. "Thixotropy – a review", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **70**, 1-33.
- [35] **Murray, H H**, 1975. "Applied rheology", *Proceedings of the Porcelain Enamel Institute, Technical Forum*, **37**, 1-9.
- [36] **Mewis, J.**, 1979. "Thixotropy: A general review", *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **6**, 1-20.
- [37] **Barnes, H A**, 1980. "Dispersion rheology", Royal Soc. Of Industrial Division, London.
- [38] **Güven, N**, 1992a. "Rheological aspects of smectite suspensions", in *Clay- Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N, Pollastro, R M, CMS Workshop Lectures, Vol. **4** USA 77-120.
- [39] **Bair, G WS**, 1969. "Elementary rheology", Academic Press, London.
- [40] http://w3.balikesir.edu.tr/~taner/dersler/polimer_kimyasi/
- [41] **Saçak, M**, 2000. "Polimer Kimyası", *Gazi Kitabevi*- Ankara 2002
- [42]. **Ateşok, G**, 1987. "Polimerlerin Cevher Hazırlamadaki Yeri ve Önemi", *Madencilik Dergisi Sayı : 3*, Eylül 1987, cilt XXVI, pp. 15-2
- [43] **Ateşok, G**, 1987 "Adsorption of Polymers", İTÜ Mining Faculty, Mineral Proc. Dept.
- [44] **Chernetskaya, M D, Kuznetsova, I. G, and Khrapova I. M**, 2002. "Use of Alumozane Oligomers as Binders in The Production of Aluminotride Ceramics.", *Glass and Ceramics* Vol. **59**, pp 61 – 62, 2002
- [45] **Poptoshev, E**, 2001. "Polyelectrolyte Mediated Interactions Between Glass and Cellulose Surfaces." *PhD Thesis*, YKI, Stockholm

- [46]. **Dahlgren, M A G, Claesson, P. M, Audebert, R**, 1995. “How Polyelectrolytes Behave at Solid Surfaces.” *PhD Thesis*, Royal Institute of Technology, Stockholm
- [47] **Basan, S**, 2001. “Polimer Kimyası”, *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, Sivas 2001
- [48] **Baysal, B**, 1994. “Polimer Kimyası” (Genişletilmiş 2. Baskı), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 1994 ODTÜ Ankara
- [49] <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>
- [50] **Hilmyer, F W**, 1984. “Textbook of Polymer Science”, *John Wiley & Sons Inc*, 1984
- [51] **Tanışan H H, Mete Z**, 1986. “Seramik Teknolojisi ve Uygulaması” Glt I, *Brlik Matbaası*, Söğüt – 1986
- [52] **Özel E, Ay N, Pütün E**, 1997. “Kil İçeren Döküm Çamurlarının Reolojisine Elektrolit ve Kimyasal İlavelerin Etkisi”, *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler*, Sayfa No : 109 – 111.
- [53] **Mılayoğlu U, Akar A**, 2000. “Turgutlu Şile ve Kula Kollarının Reolojik Özelliklerinin Elektrolit Katkısıyla Değişimi.”, *Yerbilimleri Dergisi* Sayı 37, Sayfa No : 151 – 159
- [54] **Türkistanlı A, Altaş A, Metin E, Kardeş F**, 2004 (Kişisel Görüşmeler) Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. Tic AŞ, İstanbul
- [55] **S B Johnson et al.**, 2000. “Surface Chemistry – Rheology Relationships in Concentrated Mineral Suspensions”, *Int. J. Miner. Process.* **58**, pp. 267–304
- [56] **S B Johnson et al.**, 1998. “Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions”, *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* **141**, pp 119–130
- [57] **Midüroğlu M**, 1999. “Tuğla Yapımında Kullanılan Hammaddelerin Özelliklerinin İncelenmesi.”, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- [58] **Van Olphen, H**, 1977. “Clay Colloid Chemistry.”, *A Wiley-Interscience Publication*, New York, pp 130 – 149.
- [59] **Worrall, W E**, 1982. “Ceramic Raw Materials, Pergamon Press, Oxford.
- [60] **Worrall, W E**, 1982. “Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier Applied Science Publishers, London
- [61] **ECC International.**, 2002. “The Basic Guide to the Rheology of Sanitaryware Casting Slips.” ECC International Press, Cornwall.
- [62] **Acarsoy, A**, 1985. “Seramik Teknolojisi.”, *Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayını*, İstanbul.

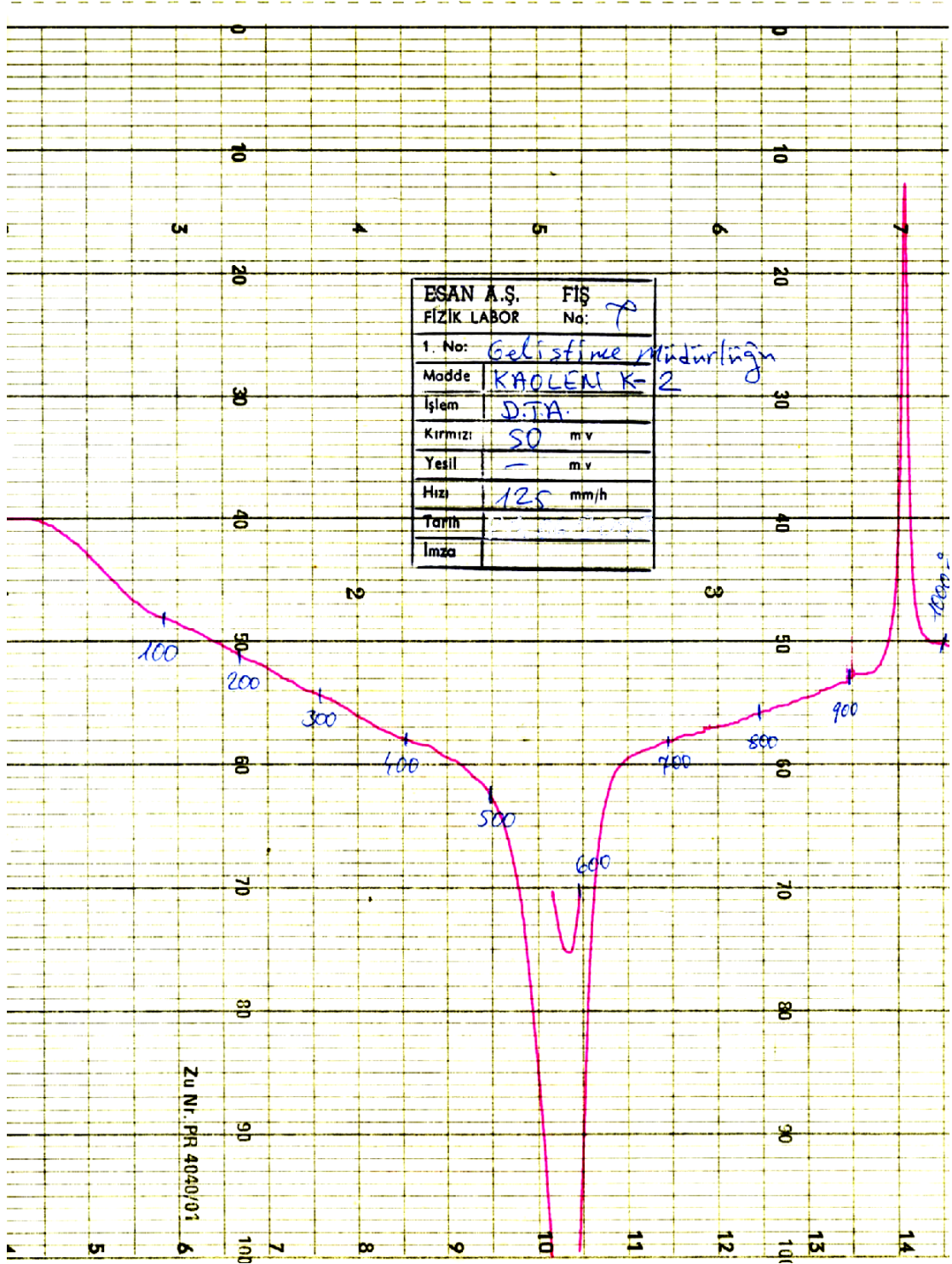
Ek A



EK A1. ESK-410 Kaolene At D.T.A Grafiği

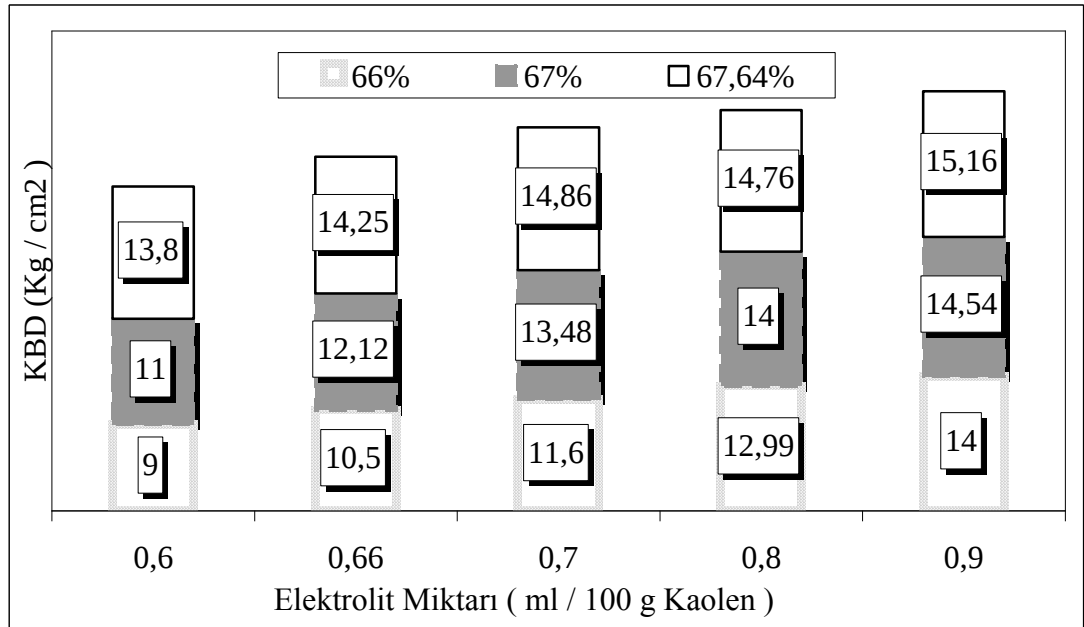


Ek A2 CG-31 Kaldırma At DTA Grafiği

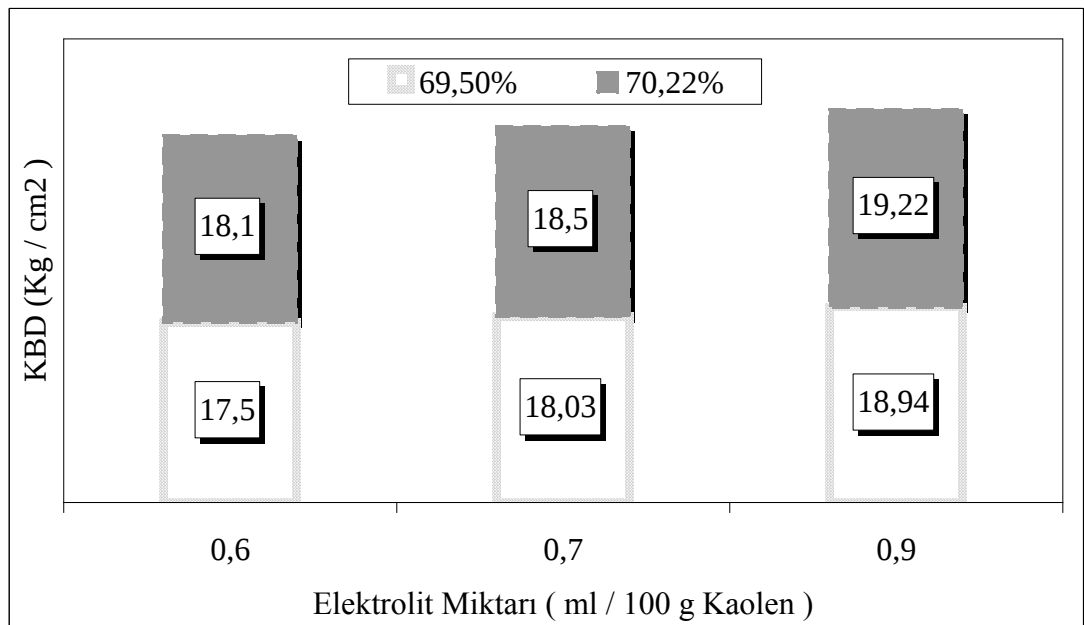


Ek A3. K2 Kaolene Ait D.T.A Grafiği

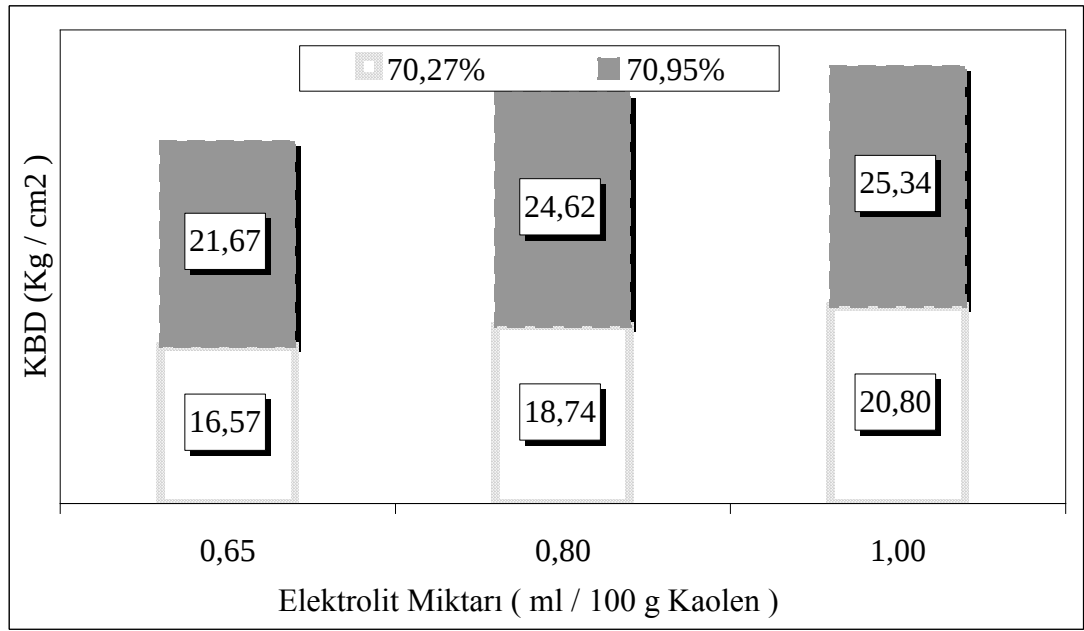
Ek B



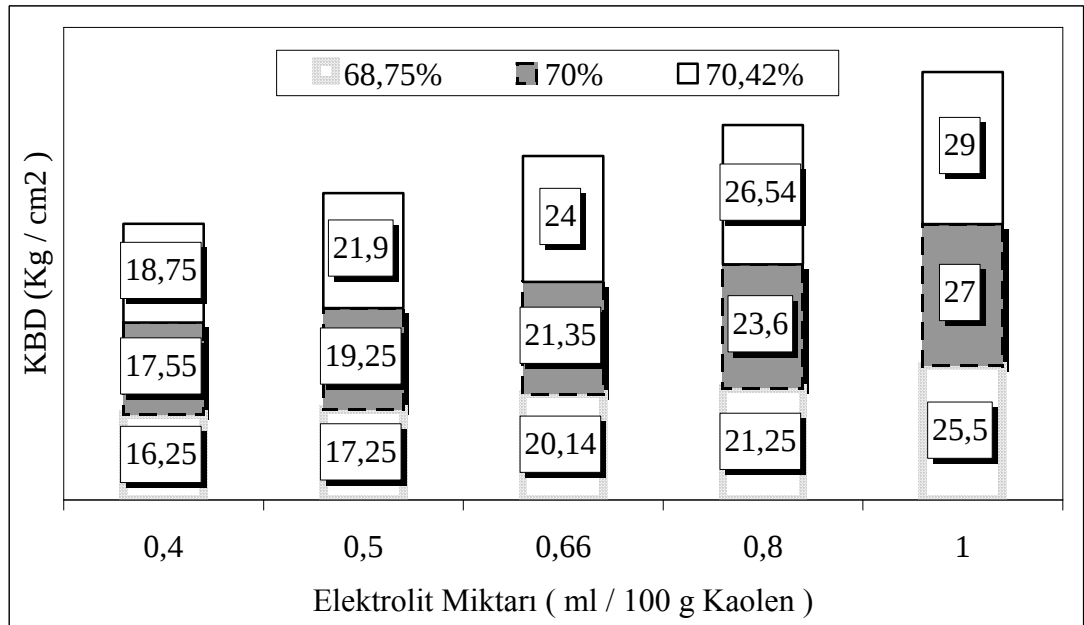
Ek B1. ESK410 Kaolene'nin Na_2SiO_3 ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



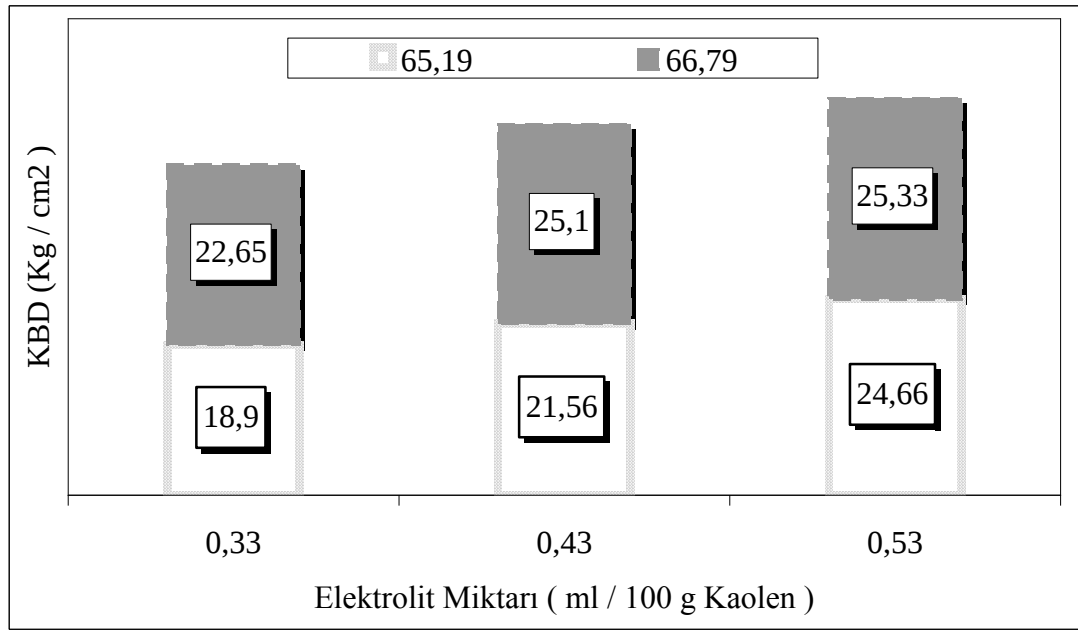
Ek B2. ESK410 Kaolene'nin G 6 Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



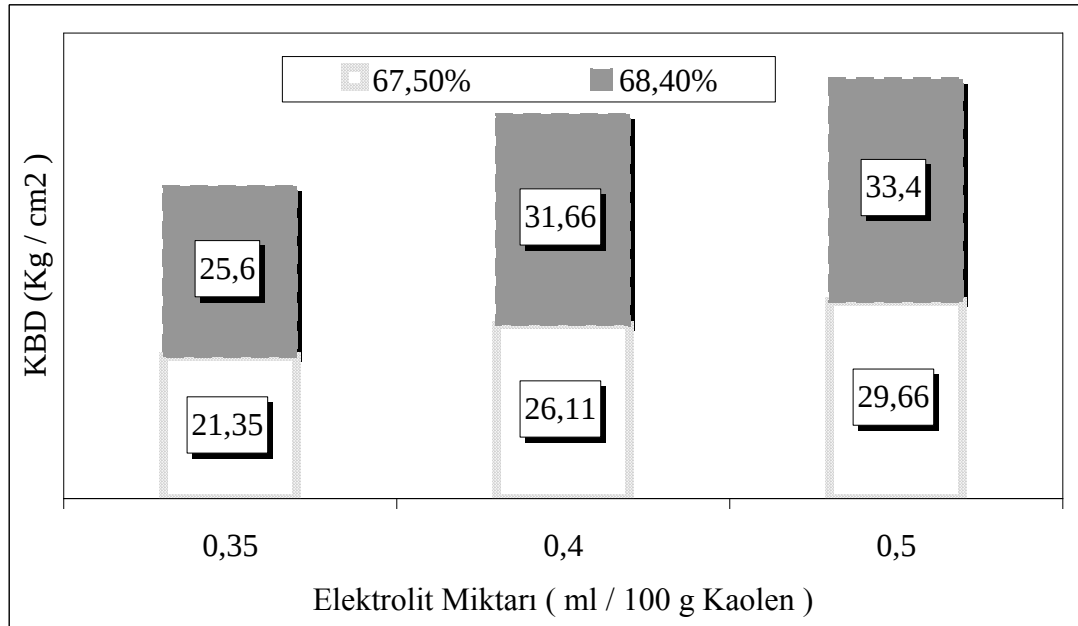
Ek B3. ESK410 Kaoleninin SPG-7 ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



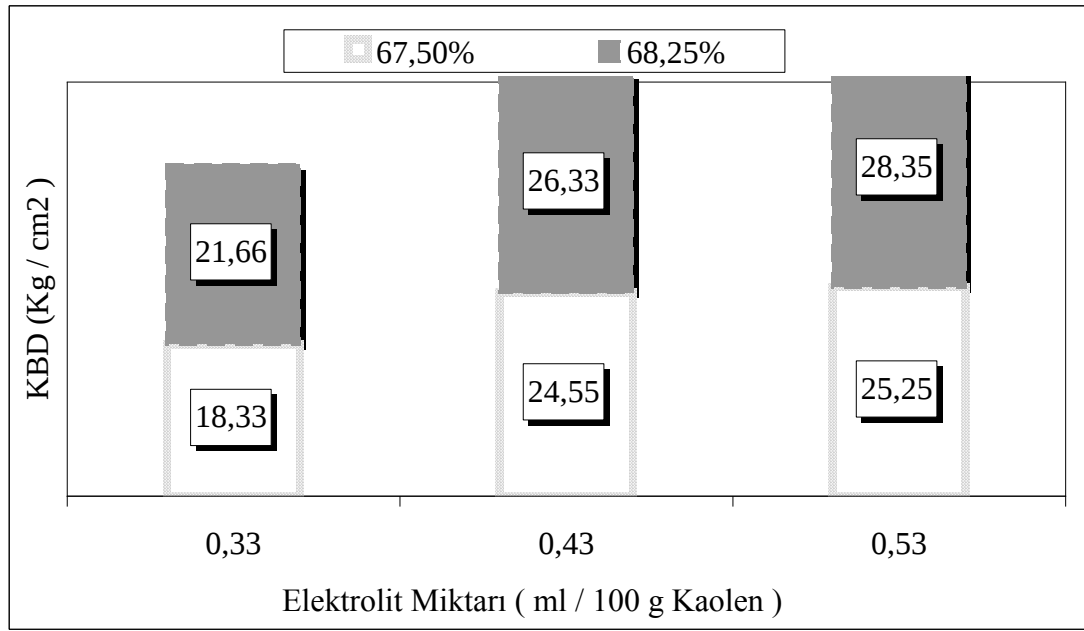
Ek B4. ESK410 Kaoleninin NaPAA ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



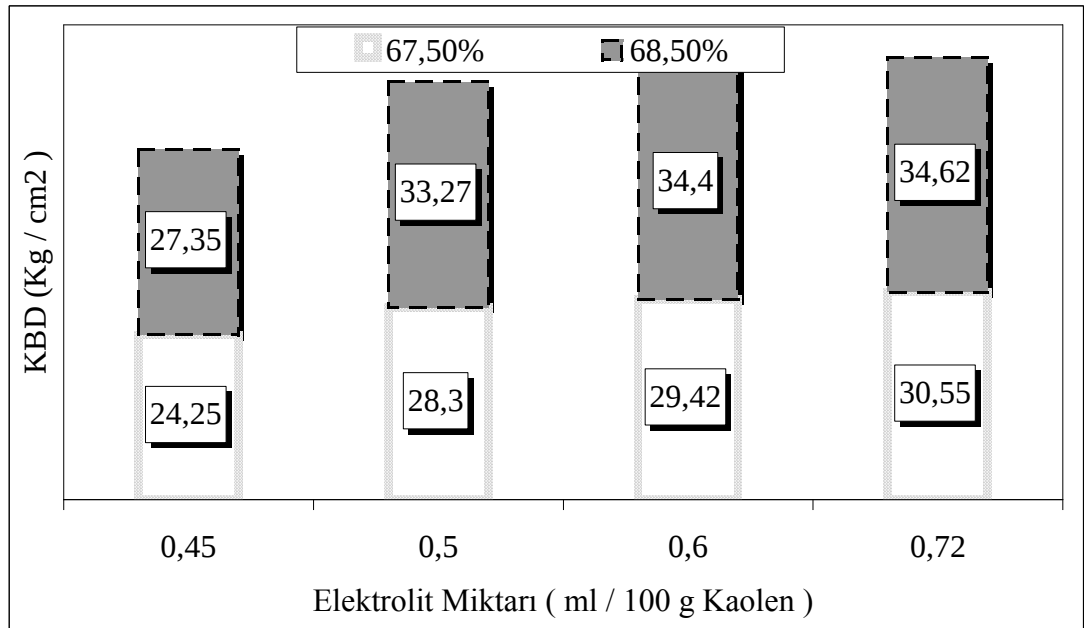
Ek B5. CC31 Kaolene'nin Na_2SiO_3 ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



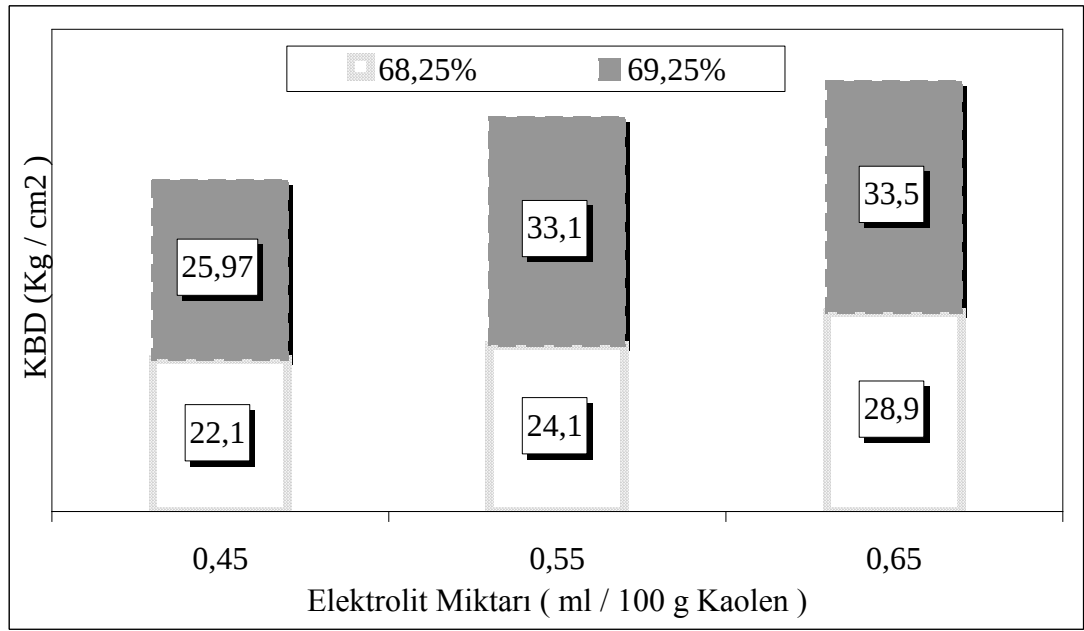
Ek B6. CC31 Kaolene'nin G6 ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



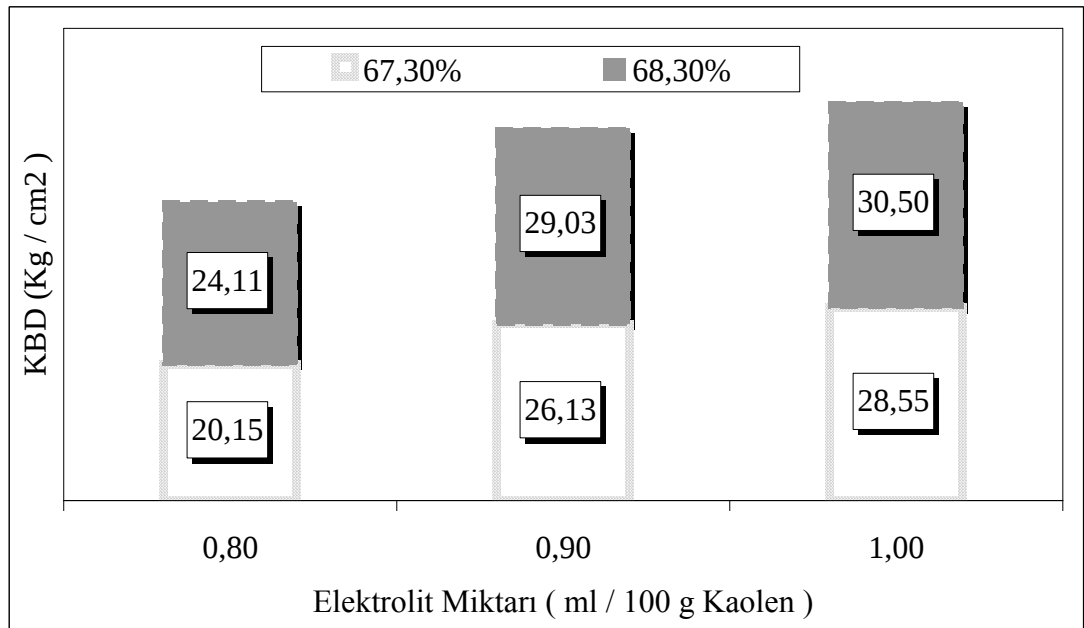
Ek B7. CC31 Kaoleninin SPG-7 ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



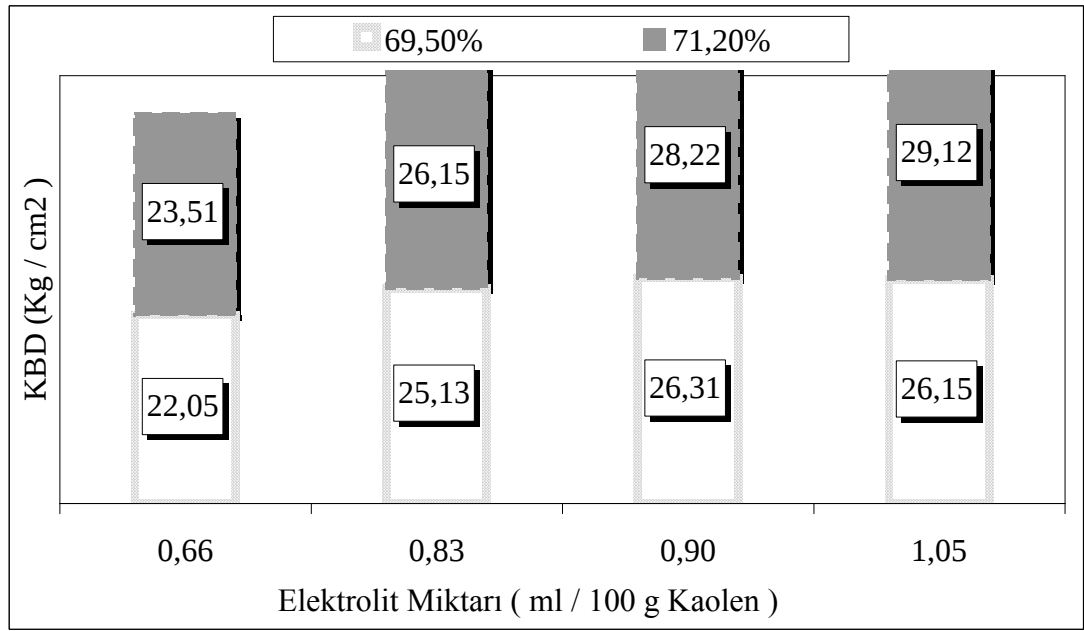
Ek B8. CC31 Kaoleninin NaPAA ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



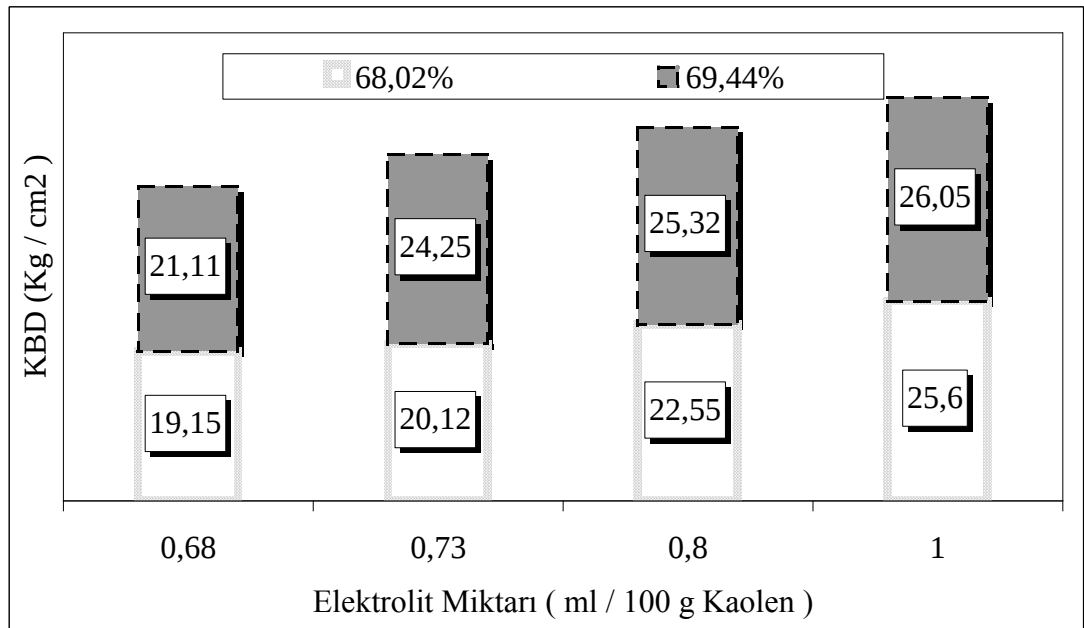
Ek B9. K2 Kaoleni'nin Na_2SiO_3 ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi



Ek B10. K2 Kaoleni'nin G-6 ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi

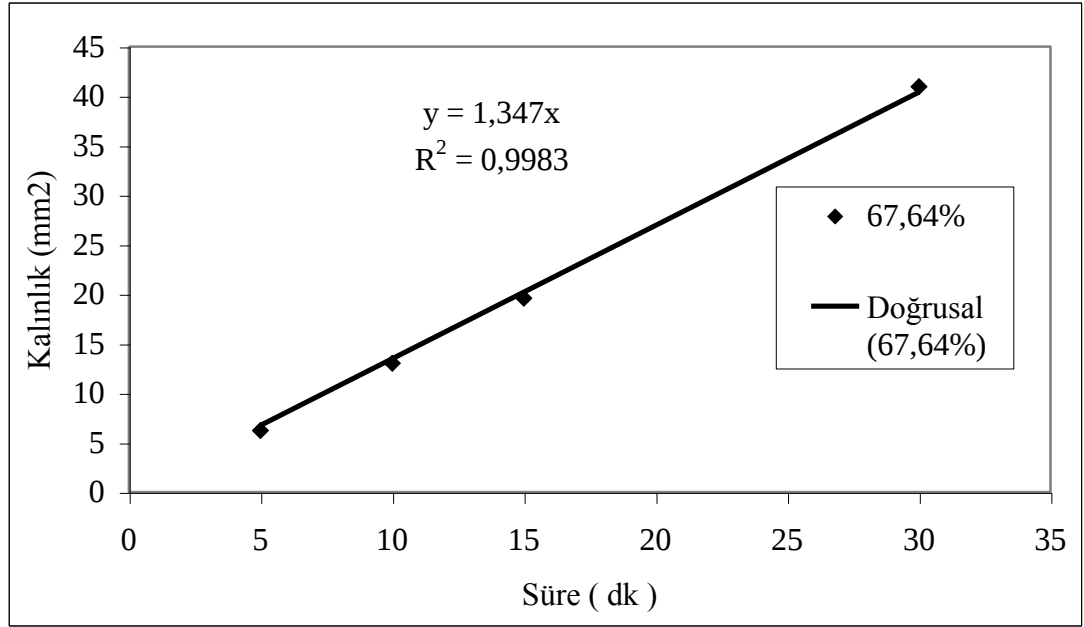


Ek B11. K2 Kaoleninin SPG-7 ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi

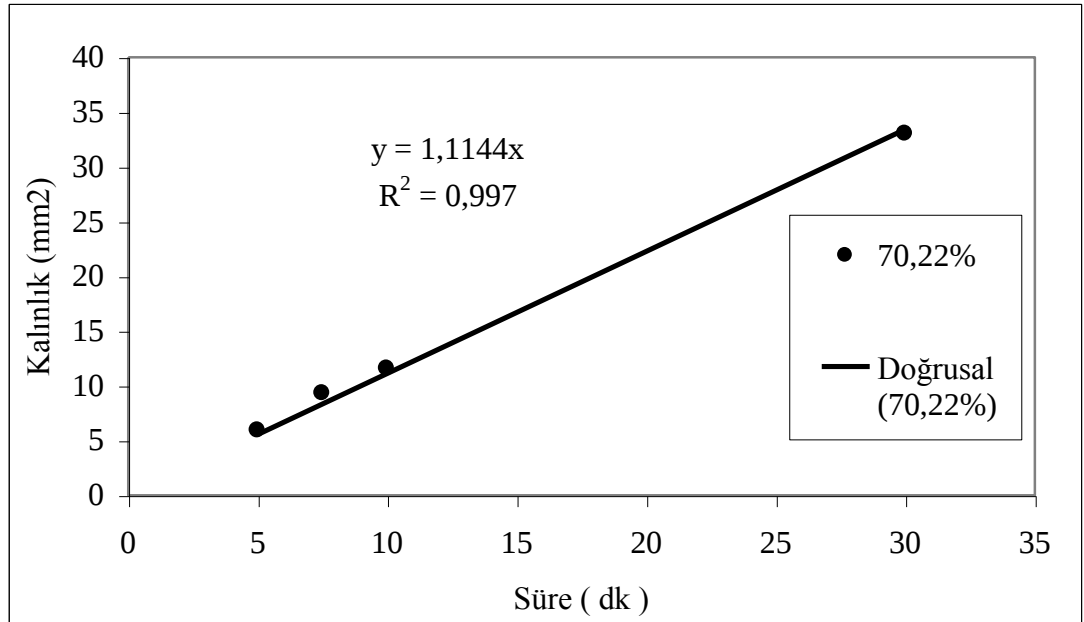


Ek B12. K2 Kaoleninin NaPAA ile Değişen Katı Konsantrasyonlarında KBD Değişimi

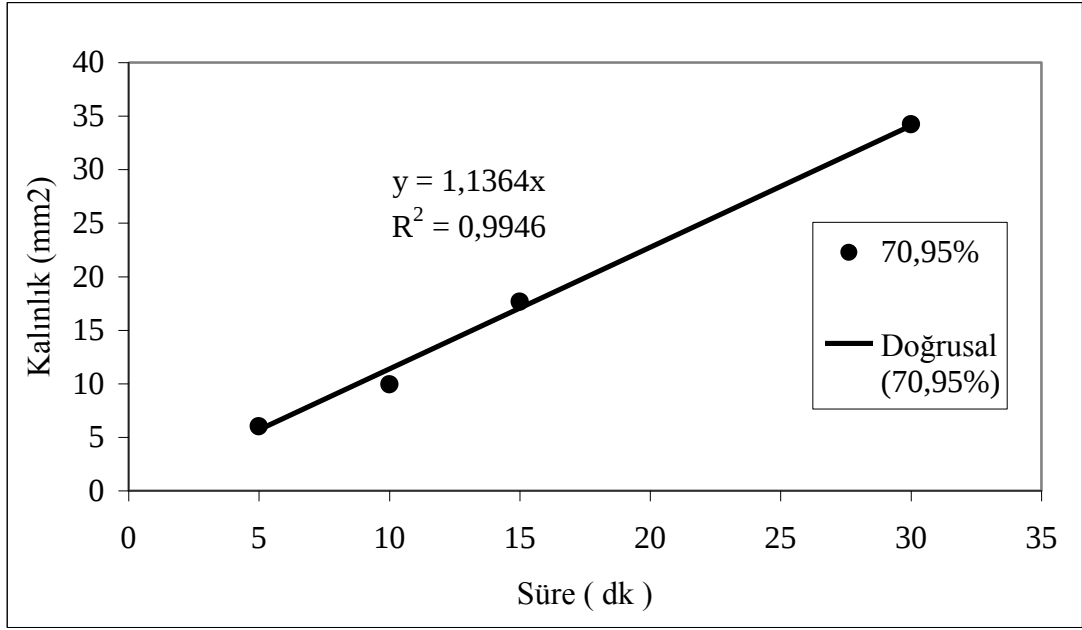
EK C



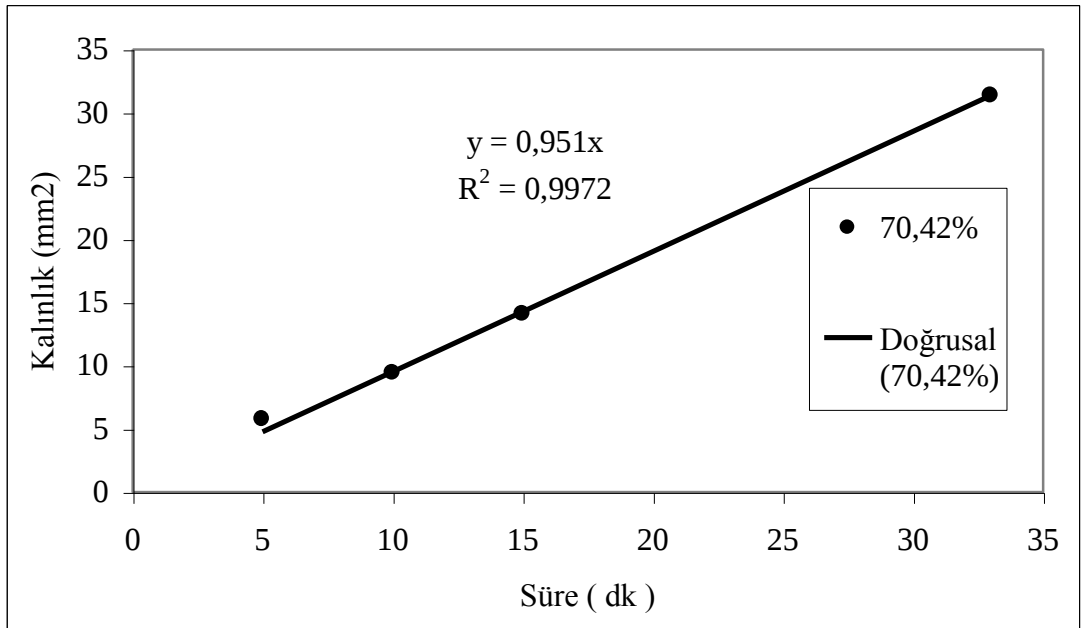
Ek C1. ESK410 Kaoleninin Na_2SiO_3 ile Zamanla Bağlı Olarak Kalınlık Alınma Değişimi



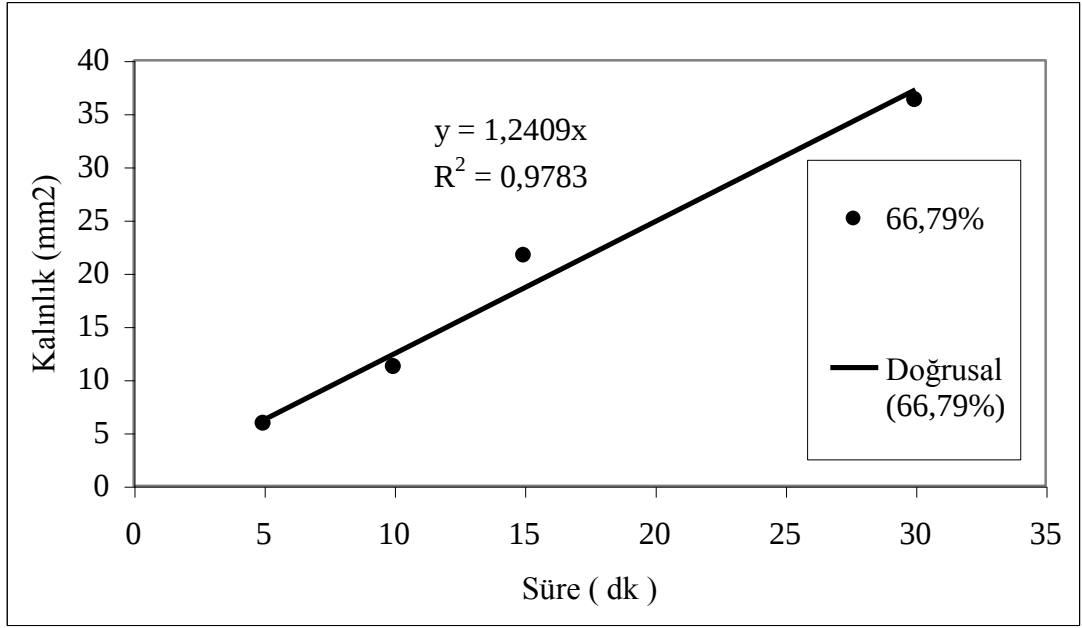
Ek C2. ESK410 Kaoleninin G6 ile Zamanla Bağlı Olarak Kalınlık Alınma Değişimi



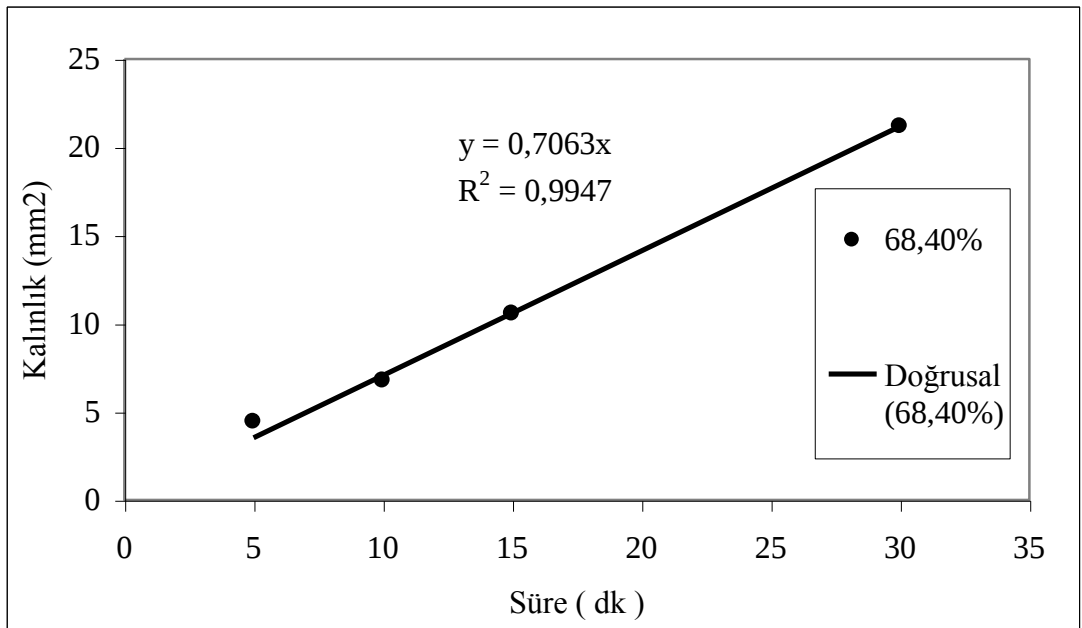
Ek C3. ESK410 Kaoleni n SPG-7 ile Zamana Bağlı Olarak Kalınlık Al ma Değişimi



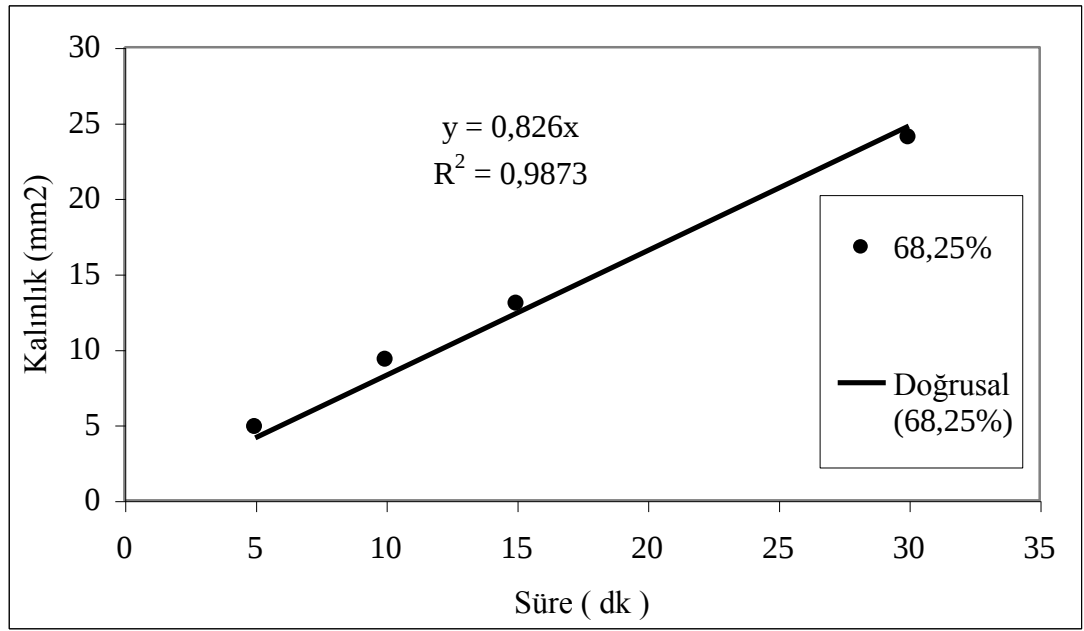
Ek C4. ESK410 Kaoleni n n NaPAA ile Zamana Bağlı Olarak Kalınlık Al ma Değişimi



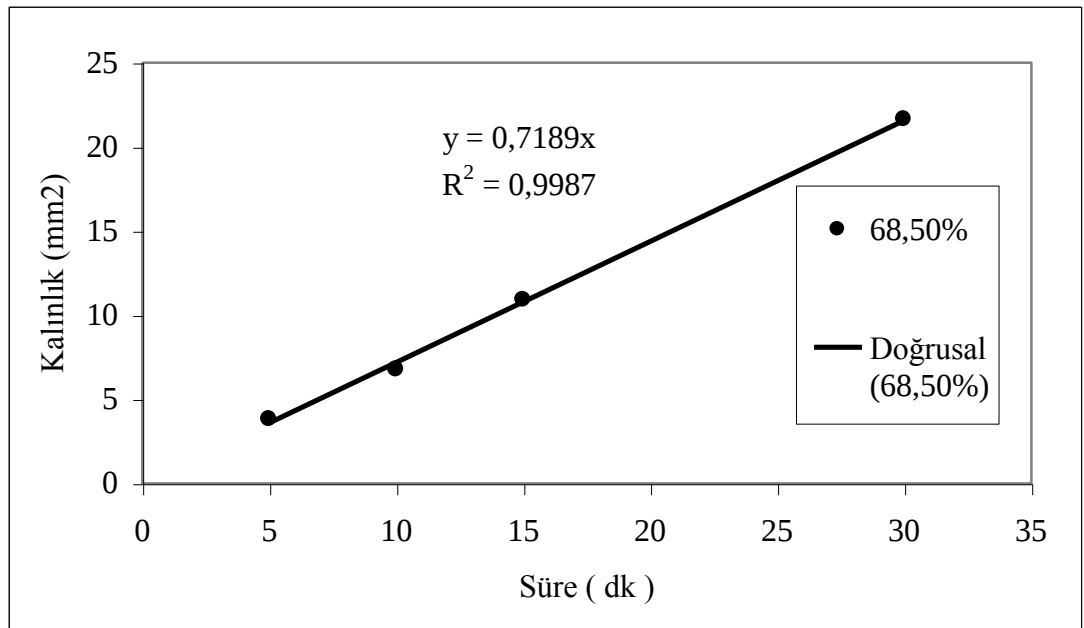
Ek C5. CC31 Kaoleni nin Na_2SiO_3 ile Zaman a Bağlı Olarak Kalınlık A lma De ği ş i m i



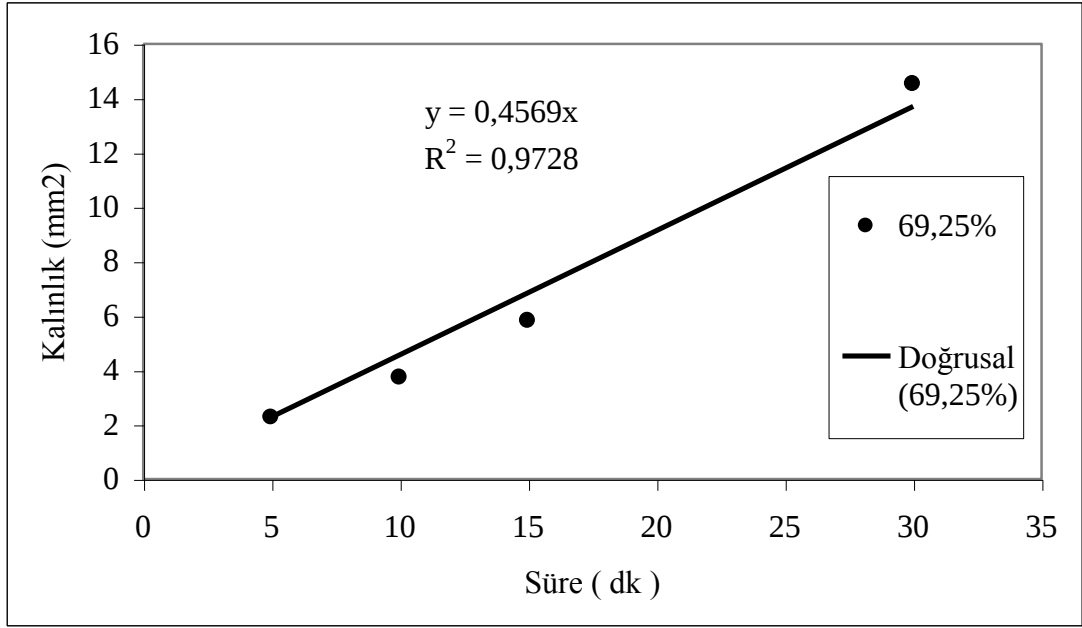
Ek C6. CC31 Kaoleni nin G6 ile Zaman a Bağlı Olarak Kalınlık A lma De ği ş i m i



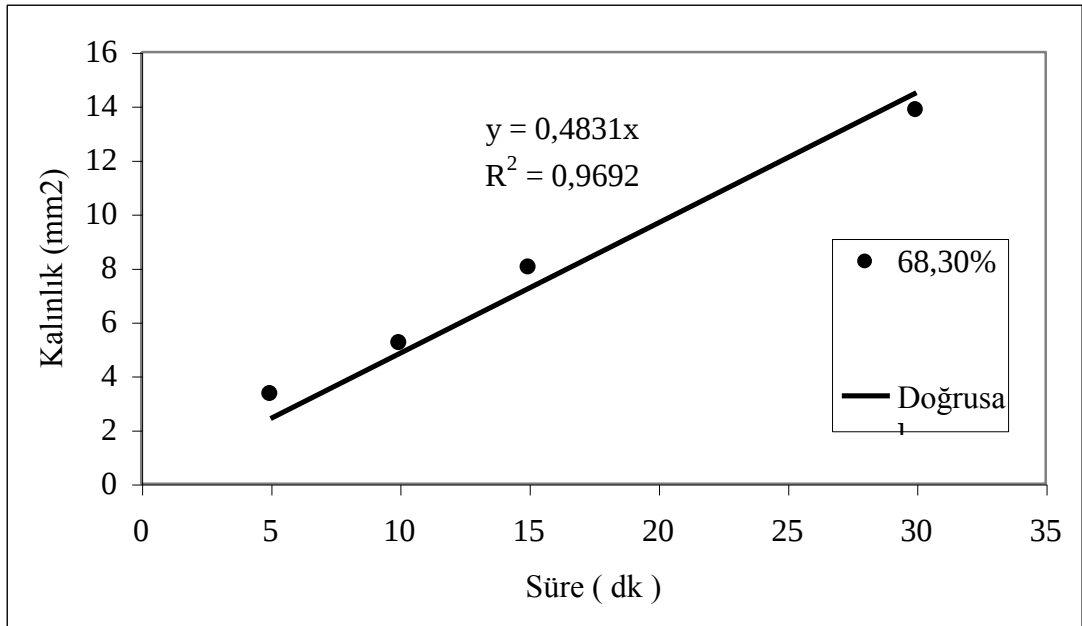
Ek C7. CC31 Kaoleni nin SPG-7 ile Zama na Ba ğlı Oarak Kalınlık A ma De ği ş i ni



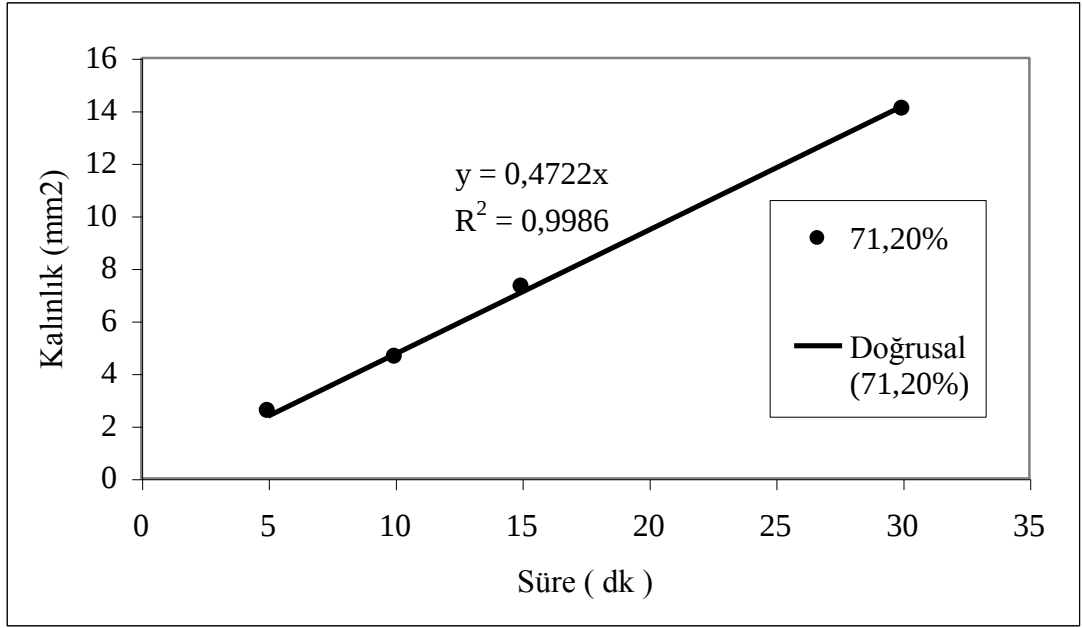
Ek C8. CC31 Kaoleni nin NaPAA ile Zama na Ba ğlı Oarak Kalınlık A ma De ği ş i ni



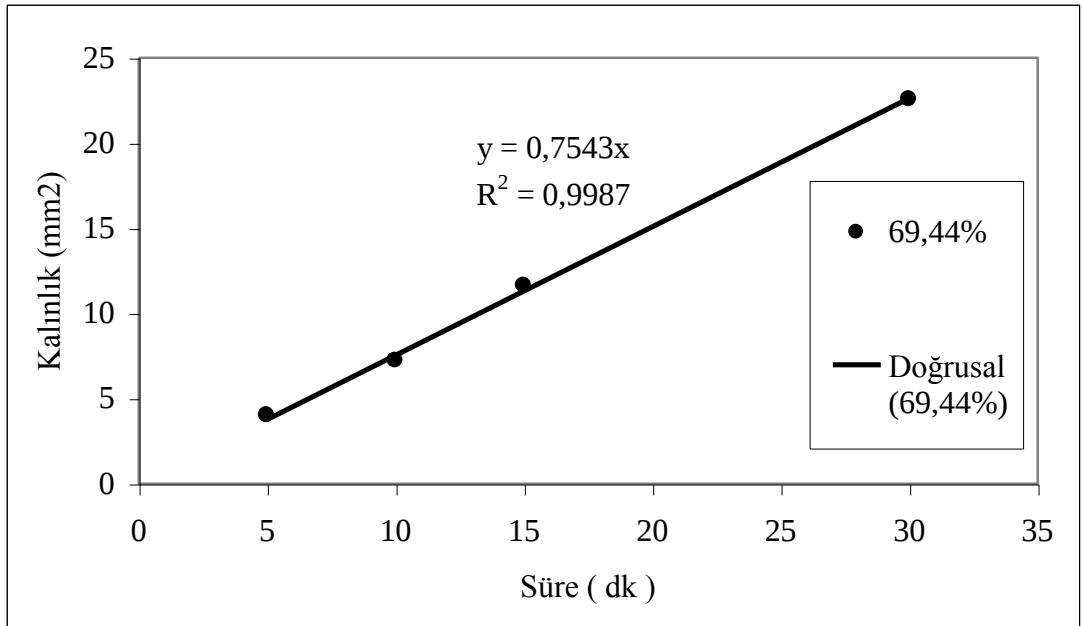
Ek C9. K2 Kaolene'nin Na₂SiO₃ ile Zamanla Bağlı Olarak Kalınlık Alma Değişimi



Ek C10. K2 Kaolene'nin G-6 ile Zamanla Bağlı Olarak Kalınlık Alma Değişimi



Ek C11. K2 Kaolene'nin SPG-7 ile Zamanla Bağlı Olarak Kalınlık Alma Değişimi



Ek C12. K2 Kaolene'nin NaPAA ile Zamanla Bağlı Olarak Kalınlık Alma Değişimi

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Salih EYGİ, 10 Mayıs 1976 yılında İstanbul’da doğdu. İlk ve orta öğrenimine İstanbul’da başlayıp Gaziantep’te noktaladıktan sonra, lise öğrenimini Adıyaman Lisesi’nden 1993 yılında “Matematik” mezunu olarak tamamladı. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü’nden 2000 yılında “Maden Mühendisi” olarak mezun oldu. 2002 yılında, İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı Cevher & Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Programı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. İyi derecede İngilizce ve kısmen Almanca bilmektedir.