

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERAMİKTE KAOLEN KULLANIMININ POLİELEKTROLİT KATKISIYLA
GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Mustafa Salih EYGİ**

Anabilim Dalı : Maden Mühendisliği

Programı : Maden Mühendisliği

TEMMUZ 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERAMİKTE KAOLEN KULLANIMININ POLİELEKTROLİT KATKISIYLA
GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Mustafa Salih EYGİ
(505042003)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Haziran 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Temmuz 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK (İTÜ)

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK (İTÜ)
Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN (İÜ)
Prof. Dr. Hayrünnisa DİNÇER (İTÜ)
Prof. Dr. Hüseyin KOCA (AÜ - Porsuk)**

TEMMUZ 2009

Yapayalnız ve dopdolu geçen gençliğime,

ÖNSÖZ

Bu tezde, önemli bir seramik hammaddesi olan kaolenin dökümle şekillendirilerek pişirilen seramik ürünlerdeki kullanım miktarının polielektrolit katkısıyla artırılması amacına yönelik olarak sistematik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmalar, bilimsel ve teknolojik olmak üzere iki ayrı özgün değere sahiptir. Tez, seçilen polielektrolitlerin çalışmalarda kullanılan kaolen numunelerinin elektrokinetik özellikleri ve adsorpsiyon davranışlarının yanı sıra reolojisi ve önemli döküm özellikleri üzerindeki etkinliğinin sistematik olarak incelenmiş olması nedeniyle bilimsel açıdan özgün bir tezdır. Elde edilen bulgular, kaolenler hakkında bundan sonra yapılacak veya bundan önce yapılmış ancak herhangi bir gelişme kaydedilemediği için askıya alınmış olan birçok çalışmaya ışık tutacak ve yeni bilimsel yaklaşımların ortaya çıkmasına vesile olacaktır. Çalışmanın teknolojik açıdan değeri ise, başta kâğıt ve seramik sektörleri olmak üzere kaolenin kullanıldığı birçok sektörü oldukça yakından ilgilendirmektedir.

Söz konusu çalışma, kısa adı TÜBİTAK olan “Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu” tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK’tan sağlanan destekle İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü bünyesindeki Reoloji laboratuvarının araştırma olanakları geliştirilmiştir. Bu nedenle başta TÜBİTAK olmak üzere, tez çalışmalarında kullanılan kaolen numunelerinin temini, ihtiyaç duyulan bazı analizlerin gerçekleştirilmesi, bilgi paylaşımı ve/veya desteğiyle bu teze maddi-manevi katkı sağlayan tüm kişi, kurum ve kuruluşlara ayrı ayrı teşekkür ederim.

Diğer yandan, Doktora öğrenimim süresince ihtiyaç duyduğum her konuda, her an engin bilgilerini istifademe sunan ve hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan saygıdeğer hocam, danışmanım ve ağabeyim Prof.Dr. Gündüz ATEŞOK başta olmak üzere, Doktora çalışmalarımı sorunsuz olarak sürdürebilmem için gereken her türlü imkânı bana sağlayan hocalarım İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof.Dr. Orhan KURAL ve Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof.Dr. Fatma ARSLAN’a ayrı ayrı sonsuz şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca, yine Doktora eğitimim süresince manevi desteklerini sürekli üzerimde hissettiğim ve zaman zaman engin bilgilerinden istifade ettiğim değerli hocalarım Prof.Dr. Mehmet Sabri ÇELİK, Prof.Dr. Ali GÜNEY, Dr. Vecihi GÜRKAN, Prof.Dr. Hayrünnisa DİNÇER, Prof.Dr. Selamet G. ERÇELEBİ, Prof.Dr. Ayhan Ali SİRKECI, Prof.Dr. Neşet ACARKAN, Prof. Dr. Şafak G. ÖZKAN, Doç.Dr. Gülay BULUT, Doç.Dr. Alim GÜL, Doç.Dr. A.Ekrem YÜCE, Yrd.Doç.Dr. Feridun BOYLU, Yrd.Doç.Dr. Olgaç M. KANGAL, Dr. Kudret Tahsin PEREK, Dr. Kenan ÇİNKU ve Dr. Muhammet Fatih CAN’a, değerli meslektaşlarım, arkadaşlarım Yük.Müh. Mustafa ÖZER, Yük.Müh. Ozan KÖKKILIÇ, Yük.Müh. Fırat BURAT, Yük.Müh. Fırat KARAKAŞ, Yük.Müh. İlker ERKAN, Yük.Müh. Gafure Ersever ve Müh. Onur GÜVEN’e, ayrıca Kimya Müh. Sezin BAKAN’a ve teknisyenler Ömer KURULU ile Adnan UYSAL’a tek tek sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ve son olarak, yaklaşık 9 yıldır sabırla, umutla ve özlemle benden güzel haberler bekleyen sevgili Aileme..

Haziran, 2009

Mustafa Salih EYGİ
Maden Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. KİL MİNERALLERİ VE KAOLEN	5
2.1 Kilerin ve Kaolenin Tanımı ve Yapısı	5
2.2 Kil ve Kaolenlerin Özellikleri	7
2.2.1 Fiziksel özellikleri	7
2.2.2 Kimyasal özellikleri	7
2.3 Kil ve Kaolenlerin Sınıflandırılması	8
2.3.1 Bates'e göre sınıflama	8
2.3.2 Grim'e göre sınıflama	10
2.3.3 Daer-Howie-Zussman sınıflaması	10
2.3.4 Degens'e göre sınıflama	10
2.4 Kil ve Kaolenlerin Kullanım Alanları	11
2.4.1 Seramik endüstrisi	11
2.4.2 Kâğıt endüstrisi	12
2.4.3 Petrol endüstrisi	13
2.4.4 Tarım endüstrisi	13
2.4.5 Döküm ve Peletleme endüstrisi	13
2.4.6 Lastik endüstrisi	13
2.4.7 Çimento endüstrisi	14
2.4.8 Diğer kullanım alanları	14
2.5 Kil ve Kaolenlerin Zenginleştirilmesi	14
2.5.1 Ön zenginleştirme	14
2.5.2 Boyut küçültme	15
2.5.3 Harmanlama	15
2.5.4 Zenginleştirme	16
2.5.5 Susuzlandırma	18
3. KİL-SU SİSTEMLERİ	25
3.1 Süspansiyonda Taneciklere Etki Eden Kuvvetler	25
3.2 Kil-Su Sistemleri	28
4. REOLOJİ	33
4.1 Genel Bilgiler	33
4.2 Sıvıların Reolojik Özellikleri	35
4.2.1 Newtoniyen akışkanlar	35
4.2.2 Non-Newtoniyen (Newtoniyen olmayan) akışkanlar	36
4.2.3 Zamana bağlı akışkanlar	39
4.3 Süspansiyonların Reolojik Özellikleri	41
4.3.1 Süspansiyonların reolojisine etki eden faktörler	42
5. POLİMERLER	45
5.1 Polimerlerin Tanımı	45
5.2 Polimerlerin Sınıflandırılması ve Özellikleri	45

6. KAOLENİN DÖKÜMLE ŞEKİLENDİRİLEN SERAMİKLER AÇISINDAN ÖNEMİ, DÖKÜM KAOLENİNDE ARANILAN ÖZELLİKLER VE KAOLEN-POLİMER ETKİLEŞİMLERİNİN SERAMİK ÜRETİMİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ	61
6.1 Dökümle Şekillendirilen Seramikler ve Dökümle Şekillendirmede Kaolenin Önemi	61
6.2 Döküm Kaoleninde Aranılan Özellikler	63
6.2.1 Kimyasal özellikler	63
6.2.2 Mineralojik özellikler	63
6.2.3 Fiziksel özellikler	68
6.3 Seramik Üretimi Açısından Kaolen-Polielektrolit Etkileşimlerinin İncelendiği Çalışmalar	76
7. MALZEME VE YÖNTEM	83
7.1 Malzeme	83
7.1.1 Kaolen numuneleri	83
7.1.2 Polielektrolitler ve Sodyum Silikat (Na_2SiO_3)	90
7.1.3 Çalışmalarda kullanılan yardımcı kimyasallar	91
7.2 Yöntem	91
7.2.1 Yerli kaolen numunelerinin zenginleştirilmesi çalışmaları	92
7.2.2 Kaolen numunelerinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları	94
7.2.3 Adsorpsiyon çalışmaları	96
7.2.4 Reoloji çalışmaları	98
7.2.5 Döküm özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları	99
7.2.6 Değişik oranlarda kaolen içeren seramik reçetelerinin hazırlanması ve döküm özellikleri ile pışme davranışlarının belirlenmesi çalışmaları	106
8. DENEYSEL BULGULAR	111
8.1 Yerli Kaolen Numunelerinin Zenginleştirilmesi ve Karakterizasyonu Çalışmaları	111
8.1.1 K-730 kodlu kaolen numunesinin zenginleştirilmesi çalışmaları	111
8.1.2 Eti-600 kodlu kaolen içeren silis kumundan kaolenin kazanılması için yapılan zenginleştirme çalışmaları	118
8.1.3 Ömerli numunesinin zenginleştirilmesi çalışmaları	120
8.1.4 Zenginleştirilen yerli kaolen numunelerinin karakterizasyonu çalışmaları	124
8.2 Kaolen Numunelerinin Elektrokinetik Özelliklerinin Belirlendiği Çalışmalar	126
8.2.1 Numunelerin pH profillerinin çıkarılması çalışmaları	126
8.2.2 Numunelerin pH'ya ve elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak Zeta potansiyel değişimlerinin incelendiği çalışmalar	126
8.3 Adsorpsiyon Çalışmaları	130
8.3.1 Polielektrolit kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması çalışmaları	130
8.3.2 Polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının gözlemlendiği çalışmalar	132
8.4 Numunelerin Reolojik Özelliklerinin Belirlendiği Çalışmalar	139
8.5 Numunelerin Döküm Özelliklerinin Belirlendiği Çalışmalar	145
8.5.1 Elektrolit türü ve miktarının kaolen döküm konsantrasyonu ve viskozitesi üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalar	145
8.5.2 Elektrolit türü ve miktarının kaolen döküm hızı, kuru dayanım ve küçülme miktarı üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalar	149

8.6 Değişik Oranlarda Kaolen İçeren Seramik Reçetelerinin Döküm Özellikleri ve Pişme Davranışlarının İncelendiği Çalışmalar	150
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	153
KAYNAKLAR.....	165
EKLER	171
ÖZGEÇMİŞ	195

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Kil Minerallerinin Kimyasal Bileşimi (Engelhardt'a göre).....	8
Çizelge 2.2 : Degens'e Göre Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.	10
Çizelge 5.1 : Ana Zinciri Oluşturan Atomların Türüne Göre Polimerler (Baysal, 1994; Saçak, 2008).....	47
Çizelge 5.2 : Basamaklı ve Radikalik Katılma Polimerizasyonlarının Tipik Özellikleri.	52
Çizelge 6.1 : Akışkanlık Karakteristiklerinin Döküm ile İlişkisi (Ryan and Radford, 1987; Malayoğlu ve Akar, 2000).	74
Çizelge 6.2 : Kritik Su Oranında Uygun Bir Akışın Sağlanması için Yapılması Gereken İşlemler (Ryan and Radford, 1987; ECC International, 2002).	75
Çizelge 7.1 : Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kaolen Numuneleri ve Üretim Bölgeleri.	83
Çizelge 7.2 : K-730 Kodlu Numunenin Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.....	85
Çizelge 7.3 : Eti-600 Kodlu Numunenin Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.....	85
Çizelge 7.4 : Ömerli Numunesinin Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.....	85
Çizelge 7.5 : Yerli Kaolen Numunelerinin Kimyasal İçerikleri (Tuvenan).....	85
Çizelge 7.6 : İthal Kaolen Numunelerinin Kimyasal İçerikleri.....	88
Çizelge 7.7 : İthal Kaolen Numunelerinin Boyut Dağılımı.	88
Çizelge 7.8 : İthal Kaolen Numunelerinin Önemli Fiziksel Özellikleri.....	89
Çizelge 7.9 : Çalışmalarda Kullanılan Polielektrolitler ile Sodyum Silikat'ın Özellikleri	90
Çizelge 7.10 : Değişik Oranlarda Kaolen İçeren Seramik Reçetelerinin Hazırlanması Sırasında Kullanılan Diğer Hammaddeler.	108
Çizelge 7.11 : Hazırlanan Seramik Reçetelerinin Hammadde İçerikleri.	108
Çizelge 8.1 : K-730 Kodlu Tuvenan Kaolenin Boyut Gruplarına Bağlı Olarak Kimyasal İçeriği.	112
Çizelge 8.2 : K-730 Kodlu Kaolenin Süreye Bağlı Olarak Mekanik Dağıtmaya Tabi Tutulması Sonrasında Elde Edilen Boyut Dağılım Sonuçları.	112
Çizelge 8.3 : K-730 Kodlu Kaolenin Çekiçli Kırıcıyla Kırılması ve Sonrasında Süreye Bağlı Olarak Mekanik Dağıtmaya Tabi Tutulması ile Elde Edilen Boyut Dağılım Sonuçları.....	114
Çizelge 8.4 : K-730 Kodlu Kaolenin Süreye Bağlı Olarak Öğütülmesi Sonrası Elde Edilen Boyut Dağılımı ve Kimyasal İçerik Sonuçları.....	115
Çizelge 8.5 : K-730 Kodlu Kaolenin Mekanik Dağıtma, Öğütme ve Eleme Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar.....	118
Çizelge 8.6 : K-730 Kodlu Kaolenin Mekanik Dağıtma, Öğütme ve Eleme Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Elde Edilen Birleştirilmiş Sonuçlar.	118

Çizelge 8.7 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Boyut Gruplarına Bağlı Olarak Kimyasal İçeriği.....	119
Çizelge 8.8 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar.	120
Çizelge 8.9 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Elde Edilen Birleştirilmiş Sonuçlar.....	120
Çizelge 8.10 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumundan Kazanılan Yüksek Fe ₂ O ₃ İçerikli Kaolene Yapılan Manyetik Zenginleştirme Çalışmalarına Ait Sonuçlar.....	120
Çizelge 8.11 : Ömerli Numunesinin Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.....	121
Çizelge 8.12 : Ömerli Numunesinin Mekanik Dağıtma İşlemleri Sonrası Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.	122
Çizelge 8.13 : Ömerli Numunesinin Suda Bekletme ve Dağıtma İşlemleri Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Alınan Sonuçlar.	123
Çizelge 8.14 : Ömerli Numunesine Uygulanan Zenginleştirme İşlemlerinin Birleştirilmiş Sonuçları.	123
Çizelge 8.15 : Ömerli Numunesinin Manyetik Zenginleştirme Sonuçları.	124
Çizelge 8.16 : Zenginleştirilen Yerli Kaolen Numunelerinin Nihai Boyut Dağılımları.	125
Çizelge 8.17 : Zenginleştirilen Yerli Kaolen Numunelerinin Nihai Kimyasal İçerikleri.	125
Çizelge 8.18 : Zenginleştirilen Yerli Kaolen Numunelerinin Önemli Fiziksel Özellikleri.	125
Çizelge 8.19 : ESK-430 Kodlu Kaolen ile Hazırlanan Süspansiyonlarda Silikat - Polikarbonat Bileşiği Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Meydana Gelen Akış Davranışlarının Karşılaştırılması (Model Katsayıları ve Modele Uyumluluk (R ²) Değerleri) (PKO: %66).	140
Çizelge 8.20 : Optimum Elektrolit Tüketimiyle (Γ _{max}) %66 PKO'da Hazırlanan Kaolen Süspansiyonlarında, Elektrolit Türüne Bağlı Olarak Meydana Gelen Akış Davranışlarının Karşılaştırılması (Model Katsayıları ve Modele Uyumluluk (R ²) Değerleri).	144
Çizelge 8.21 : Elektrolit Türünün Kaolen Döküm Özellikleri Üzerindeki Etkisi..	146
Çizelge 8.22 : Elektrolit Türünün Değişik Oranlarda Kaolen İçeren Seramik Reçetelerinin Döküm Özellikleri Üzerindeki Etkisi.	150
Çizelge 8.23 : Elektrolit Türünün Değişik Oranlarda Kaolen İçeren Seramik Reçetelerinin Pişme Özellikleri Üzerindeki Etkisi.	151
Çizelge 9.1 : İthal Kaolen Numunelerinin SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , A.Z ve Kaolen İçerikleri.	153
Çizelge 9.2 : Yerli Kaolen Numunelerinde SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , A.Z ve Kaolen İçeriklerinin Zenginleştirme İşlemleri Öncesine Göre Değişimi. ..	154
Çizelge 9.3 : Kaolen Numunelerinin Önemli Boyut Özellikleri, Özgül Yüzey Alanı ve Katyon Değişim Kapasitesi Değerleri.	155
Çizelge 9.4 : Kaolen Numunelerinde pH'ya ve Elektrolit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Tespit Edilen Zeta Potansiyel Değerleri.	156
Çizelge 9.5 : Polielektrolitlerin Kaolen Numunelerindeki Maksimum Adsorpsiyon ve Maksimum Zeta Potansiyeli Değerlerinin Karşılaştırılması.....	158

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 : Kaolen Mineralinin Atom Düzeni ve Tabakalarının Şematik Olarak Gösterimi (Url-1, 2004).....	6
Şekil 2.2 : Kaolenin Yıkılarak Zenginleştirilmesine ait Akım Şeması.....	17
Şekil 3.1 : (a) Tanecik-Su Ara Yüzeyinde Varsayılan Tabakalar Modeli, (b) Tanecik Yüzey Potansiyelinin Uzaklığa Bağlı Olarak Değişimi (Güven, 1992a).....	26
Şekil 3.2 : Tanecikler Arasındaki Uzaklığa Bağlı Olarak Etkileşim Enerji Diyagramları (Van Olphen, 1992).....	27
Şekil 3.3 : Tabaka Yapılı Kil Tanecikleri Arasındaki Muhtemel Dizilimler (Van Olphen, 1992).....	30
Şekil 3.4 : Farklı Elektrolit Konsantrasyonlarında Kil Süspansiyonlarının pH'ya Göre Akma Gerilimi Diyagramı ve Tanecik Etkileşimleri (C: Elektrolit Konsantrasyonu) (Low, 1993).....	31
Şekil 4.1 : Hooke'a Göre Katı Bir Bloktaki Deformasyonun Şematik Gösterimi (Barnes ve diğ., 1989).....	33
Şekil 4.2 : Newton'a Göre Viskozite Tarifinin Şematik Gösterimi (Harris, 1977).....	34
Şekil 4.3 : Newtoniyen Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.	36
Şekil 4.4 : Psödoplastik Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.....	37
Şekil 4.5 : Dilatant Davranışa Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.....	38
Şekil 4.6 : Bingham Plastik ve Herschel-Bulkley Modeline Ait; (a) Akış Eğrisi, (b) Viskozite Eğrisi.....	39
Şekil 4.7 : Zamana Bağlı Akışkanlar İçin Viskozite Eğrileri.....	40
Şekil 4.8 : Derişik Süspansiyonların Genel Akış Eğrisi (Barnes ve diğ., 1989).	41
Şekil 5.1 : Etilen Monomerlerinden Oluşan Polietilen Makro Molekül (n=tekrarlanan ünite sayısı) (Saçak, 2002)	45
Şekil 5.2 : Doğal Gaz, Petrol ve Kömürden Elde Edilen Kimyasal Maddeler (Saçak, 2002).	46
Şekil 5.3 : A ve B Gibi İki Farklı Monomerden Oluşan Bir Aşırı Kopolimer (Saçak, 2002).	48
Şekil 5.4 : Sulu Çözeltideki Bir Polielektrolitin Şematik Olarak Gösterimi (Saçak, 2002).	48
Şekil 5.5 : Akrilik Bazlı Polimerler.	49
Şekil 5.6 : Isı Etkisiyle Gruplarına Ayrışan Bir İyonomer (Saçak, 2002).	49
Şekil 5.7 : Radikal Katılma Polimerizasyonunda Zincir Büyümesi (Saçak, 2002)	50
Şekil 5.8 : Basamaklı Polimerizasyonda Zincir Büyümesi (Saçak, 2002).	51
Şekil 5.9 : (a) Basamaklı ve (b) Radikal Katılma Polimerizasyonlarıyla Elde Edilen Polimerlerde Mol Kütlesi Dağılımının Zamana Bağlı Olarak Değişimi (Saçak, 2002).	52
Şekil 5.10 : Heterojen Bir Molekül Ağırlığına Sahip Polimer için Molekül Ağırlık Dağılımları (Saçak, 2002).	55
Şekil 5.11 : Polimerlerin Fiziksel Özelliklerin Mol Ağırlıklarıyla Değişimi (Saçak, 2002)	55
Şekil 5.12 : Doğrusal, Dallanmış, Çok Dallı veya Çapraz Polimerlerin Şematik Gösterimi (Saçak, 2002).....	56

Şekil 5.13 : Polimerlerin İzotaktik, Sindiyotaktik ve Ataktik Zincir Dizilimleri (Saçak, 2008).	58
Şekil 5.14 : Polimerleri Oluşturan Monomerlerin Cis – Trans İzomer Yapısı (Saçak, 2008).	58
Şekil 5.15 : Polimer Oluşumu Esnasındaki Muhtemel Katılma Durumları (Saçak, 2008).	59
Şekil 6.1 : Hintz'e Göre Çizilen (Kil & Kaolen – Kuvars - Na & K Feldspat) Üçgen Diyagramı (Eygü, 2005).	62
Şekil 6.2 : Kil ve Kaolen Taneciklerinin pH'ya Bağlı Olarak Değişen Kenar ve Yüzey Yükleri (Johnson ve diğ., 1998 ve 2000).	69
Şekil 6.3 : Viskozite ile Elektrolit Miktarı Arasındaki İlişki (Eygü, 2005)	73
Şekil 7.1 : K-2 Kaoleninin Elek Altı Eğrisi.	88
Şekil 7.2 : CC-31 Kaoleninin Elek Altı Eğrisi.	89
Şekil 7.3 : ESK-430 Kaoleninin Elek Altı Eğrisi.	89
Şekil 7.4 : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın FT-IR Spektrumları.	91
Şekil 7.5 : Zenginleştirme Çalışmalarında Kullanılan (a) Mozley Hidrosiklon, (b) Jones P40 Tipi Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırıcısı.....	93
Şekil 7.6 : Polielektrolit Miktarına Bağlı Olarak Oluşan Bulanıklık Değerleri (Standart Kalibrasyon Çözeltileri).	97
Şekil 7.7 : Maksimum Döküm Konsantrasyonu ve Optimum Elektrolit Miktarı Tespiti İçin Yapılan İşlemler.....	100
Şekil 7.8 : Döküm Çamurunun Hazırlanması.	100
Şekil 7.9 : Döküm Çamurunda Elektrolit İlavesiyle Akışkanlığın Sağlanması. ...	101
Şekil 7.10 : Viskozite Ölçüm İşlemi ve Testlerde Kullanılan Viskozimetre.	101
Şekil 7.11 : Çelik Piknometre ile Döküm Çamuru Litre Ağırlıklarının Belirlenmesi.....	102
Şekil 7.12 : Döküm Hızı Testinin Yapıldığı Alçı Kalıplar ve Döküm Hızının Belirlenmesi.	103
Şekil 7.12 : Döküm Hızı Testinin Yapıldığı Alçı Kalıplar ve Döküm Hızının Belirlenmesi (devam).	104
Şekil 7.13 : Kuru Dayanım Testinin Yapıldığı Alçı Kalıplar ve Test Örneklerinin Hazırlanması.	105
Şekil 7.14 : Kuru Dayanım Testi Örnekleri.	105
Şekil 7.15 : Kuru Dayanım Testi Örneklerinin Kırıldığı Cihaz ve Örneklerin Kırılması.	105
Şekil 7.16 : ESKAKAS, ESF501 CG ve ESQ M 63 Kodlu Hammaddelerin Boyut Dağılımları.	107
Şekil 7.17 : Pişme Dayanımı ve Pişme Renklerinin Belirlendiği (a) Kırma Cihazı, (b) Renk Ölçüm Cihazı.....	109
Şekil 8.1 : K-730 Kodlu Tuvenan Kaolenin Boyut Dağılımı.	111
Şekil 8.2 : K-730 Kodlu Kaolenin Süreye Bağlı Olarak Mekanik Dağıtmaya Tabi Tutulması Sonrasında Boyut Dağılımında Meydana Gelen Değişimler.	113
Şekil 8.3 : K-730 Kodlu Kaolenin Çekiçli Kırıcıyla Kırılması Sonrasında Süreye Bağlı Olarak Mekanik Dağıtmaya Tabi Tutulması Sonrasında Boyut Dağılımında Meydana Gelen Değişimler.....	115
Şekil 8.4 : K-730 Kodlu Kaolenin Süreye Bağlı Olarak Öğütülmesi Sonrası Oluşan Boyut Dağılımı.	116
Şekil 8.5 : K-730 Kodlu Kaolenin Mekanik Dağıtma, Öğütme ve Eleme Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarına Ait Akım Şeması.....	117
Şekil 8.6 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Boyut Dağılımı.	119
Şekil 8.7 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesine Ait Akım Şeması.	119
Şekil 8.8 : Ömerli Numunesinin Tuvenan Boyut Dağılımı.....	121

Şekil 8.9 : Ömerli Numunesinin Suda Bekletme ve Dağıtma İşlemleri Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesine Ait Akım Şeması.....	123
Şekil 8.10 : Zenginleştirilen Yerli Kaolen Numunelerinin Elek Altı Eğrileri.....	125
Şekil 8.11 : Numunelerin pH Profili.....	126
Şekil 8.12 : Numunelerin pH'ya Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.....	127
Şekil 8.13 : Numunelerin Polikarbonik Asit Sodyum Tuzu Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.....	128
Şekil 8.14 : Numunelerin Silikat-Polikarbonat Bileşiği Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.....	129
Şekil 8.15 : Numunelerin Sodyum Poliakrilat Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.....	129
Şekil 8.16 : Numunelerin Sodyum Silikat Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.....	130
Şekil 8.17 : Bulanıklık Değerlerinin Polielektrolit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi.....	131
Şekil 8.18 : Bulanıklık Değerlerinin Süreye Bağlı Olarak Değişimi.....	131
Şekil 8.19 : Kaolen Üzerine Polielektrolit Adsorpsiyonunda PKO'nun Etkisi ...	133
Şekil 8.20 : Kaolen Üzerine Polielektrolit Adsorpsiyonunda Sürenin Etkisi (PKO : %35).....	133
Şekil 8.21 : (a) Polikarbonik Asit-Sodyum Tuzu; (b) Silikat-Polikarbonat Bileşiği ve (c) Sodyum Poliakrilatın K-730, K-2, CC-31 ve ESK-430 Kodlu Kaolen Numuneleri Üzerindeki Adsorpsiyonu (PKO : %35).....	135
Şekil 8.22 : (a) Polikarbonik Asit-Sodyum Tuzu; (b) Silikat-Polikarbonat Bileşiği ve (c) Sodyum Poliakrilatın Eti-600 (-38 μ) Kodlu Kaolen Numunesi Üzerindeki Adsorpsiyonu (PKO : %15).....	136
Şekil 8.23 : (a) Polikarbonik Asit-Sodyum Tuzu; (b) Silikat-Polikarbonat Bileşiği ve (c) Sodyum Poliakrilatın Ömerli Kaoleni Üzerindeki Adsorpsiyonu (PKO : %5).....	138
Şekil 8.24 : ESK-430 Kodlu Kaolen ile Hazırlanan Süspansiyonlarda Kayma Hızına Bağlı Olarak Değişen Kayma Gerilmesi Değerlerinin Silikat-Polikarbonat Bileşiği Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi (PKO: %66).....	140
Şekil 8.25 : ESK-430 Kodlu Kaolen ile Hazırlanan Süspansiyonlarda Akış Modellerine Göre Başlangıç Akma Gerilimi Değerlerinin Silikat- Polikarbonat Bileşiği Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi (PKO: %66).....	141
Şekil 8.26 : Hazırlanan Tüm Kaolen Süspansiyonlarında Herschel Bulkley Akış Modeline Göre Hesaplanan Başlangıç Akma Gerilimi Değerlerinin Elektrolit Cinsine Göre Değişimi.....	143
Şekil 8.27 : Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Hazırlanan Döküm Çamurlarında Viskozitenin Polikarbonik Asit Sodyum Tuzu Tüketimine Bağlı Olarak Değişimi.....	147
Şekil 8.28 : Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Hazırlanan Döküm Çamurlarında Viskozitenin Silikat-Polikarbonat Bileşiği Tüketimine Bağlı Olarak Değişimi.....	147
Şekil 8.29 : Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Hazırlanan Döküm Çamurlarında Viskozitenin Sodyum Poliakrilat Tüketimine Bağlı Olarak Değişimi.....	148
Şekil 8.30 : Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Hazırlanan Döküm Çamurlarında Viskozitenin Sodyum Silikat Tüketimine Bağlı Olarak Değişimi.....	148
Şekil A.1 : K-730 Düvertepe Kaoleninin (Tuvenan) XRD Görüntüsü.....	172
Şekil A.2 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun (Tuvenan) XRD Görüntüsü.....	173

Şekil A.3 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumundaki 38 Mikron Altı Malzemenin XRD Görüntüsü.	174
Şekil A.4 : Ömerli Kaoleninin (Tuvenan) XRD Görüntüsü.	175
Şekil A.5 : K-2 Kaoleninin XRD Görüntüsü.	176
Şekil A.6 : CC-31 Kaoleninin XRD Görüntüsü.	177
Şekil A.7 : ESK-410 Kaoleninin XRD Görüntüsü.	178
Şekil B.1 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 0 mg/g, PKO: %40).	179
Şekil B.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.0 mg/g, PKO: %66).	179
Şekil B.3 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.5 mg/g, PKO: %66).	180
Şekil B.4 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.0 mg/g, PKO: %66).	180
Şekil B.5 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.5 mg/g, PKO: %66).	181
Şekil B.6 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 3.0 mg/g, PKO: %66).	181
Şekil C.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.0 mg/g).	182
Şekil C.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.1 mg/g).	182
Şekil C.3 : Sodyum Poliakrilatın K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 0.8 mg/g).	183
Şekil C.4 : Sodyum Silikatın K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 1.0 mg/g).	183
Şekil D.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun Eti-600 (-38µ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 4.3 mg/g).	184
Şekil D.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin Eti-600 (-38µ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 4.4 mg/g).	184
Şekil D.3 : Sodyum Poliakrilatın Eti-600 (-38µ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 3.2 mg/g).	185
Şekil D.4 : Sodyum Silikatın Eti-600 (-38µ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 4.0 mg/g).	185
Şekil E.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 11.8 mg/g).	186
Şekil E.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 11.2 mg/g).	186

Şekil E.3 : Sodyum Poliakrilatın Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 12.8 mg/g).....	187
Şekil E.4 : Sodyum Silikatın Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 12.0 mg/g).....	187
Şekil F.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.6 mg/g).	188
Şekil F.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.4 mg/g).....	188
Şekil F.3 : Sodyum Poliakrilatın K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.5 mg/g).....	189
Şekil F.4 : Sodyum Silikatın K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 2.5 mg/g).....	189
Şekil G.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun CC-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.5 mg/g).	190
Şekil G.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin CC-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.1 mg/g).	190
Şekil G.3 : Sodyum Poliakrilatın CC-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.4 mg/g).....	191
Şekil G.4 : Sodyum Silikatın C-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 1.5 mg/g).....	191
Şekil H.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.0 mg/g).	192
Şekil H.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.9 mg/g).	192
Şekil H.3 : Sodyum Poliakrilatın ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.1 mg/g).....	193
Şekil H.4 : Sodyum Silikatın ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 2.0 mg/g).....	193

SERAMİKTE KAOLEN KULLANIMININ POLİELEKTROLİT KATKISIYLA GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu tezde, önemli bir seramik hammaddesi olan kaolenin dökümle şekillendirilerek pişirilen seramik ürünlerdeki kullanım miktarının polielektrolit katkısıyla artırılması amaçlanmıştır. Bu çerçevede, çalışmada kullanılmak üzere 3'ü yerli ve 3'de ithal olmak üzere toplamda 6 farklı bölgeden değişik kaolen numuneleri temin edilmiş ve bunlar üzerinde anyonik karakterli 3 farklı polielektrolit (anyonik polielektrolit) ve sodyum silikat kullanılarak sırasıyla elektrokinetik, adsorpsiyon, reoloji ve döküm çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yapılan ilk analizler ve hesaplamalar sonucunda, ithal numunelerin oldukça yüksek saflıkta oldukları ve doğrudan tez çerçevesinde gerçekleştirilecek olan çalışmada kullanılabilecek özellikte birer kaolen oldukları ancak yerli kaolenlerin, yüksek kuvars içerikleri nedeniyle çalışmalar öncesinde zenginleştirilmeleri gerektiği tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen zenginleştirme çalışmalarında, ithal kaolenler kadar yüksek saflıkta yerli kaolen üretilmemiştir ancak saflık dereceleri önemli sayılabilecek oranlarda artırılarak seramik sanayiinde daha etkin olarak kullanılabilecek duruma getirilmiştir.

Elektrokinetik çalışmada, kaolenlerin pH'ya ve polielektrolit-sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda hiçbir kaolen numunesinde, gerek pH'ya gerekse de polielektrolit ve sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak sıfır yük noktası bulunamamıştır. Numunelerin zeta potansiyeli, ölçüm yapılan tüm pH değerlerinde ve polielektrolit-sodyum silikat konsantrasyonlarında sıfırdan küçük olup, ortam pH'sı ve ortamdaki polielektrolit ve/veya sodyum silikat konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerleri de mutlak değerce artış göstermiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında ise polielektrolitlerin kaolen alümina sitelerine sterik olarak adsorplandığı ancak adsorplanma miktarlarının kaolen pH'sı, özgül yüzey alanı ve boyut özelliklerine göre farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. En yüksek polielektrolit adsorpsiyonu yoğunluğu, özgül yüzey alanı en büyük ve pH'sı en düşük olan kaolende, en düşük polielektrolit adsorpsiyonu yoğunluğu ise özgül yüzey alanı en küçük ve pH'sı en büyük olan kaolende gerçekleşmiştir.

Gerçekleştirilen reolojik çalışmada, polielektrolit ve sodyum silikat kullanımıyla hazırlanan tüm kaolen süspansiyonlarının newtoniyen olmayan plastik bir akış davranışı sergiledikleri tespit edilmiştir. Kayma hızına bağlı olarak ölçülen kayma gerilmesi değerleri dikkate alınarak yapılan hesaplamalarda, süspansiyonların en çok Herschel-Bulkley akış modeline uyan bir akış davranışı sergilediği anlaşılmıştır.

Polielektrolitlerin ve sodyum silikatın kaolen numunelerinin önemli döküm özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada, en yüksek döküm konsantrasyonu değerleri döküm çamurlarında viskozite düşürücü olarak polielektrolitlerin kullanımıyla elde edilmiştir. Bu döküm çamurlarında, sodyum silikat kullanımıyla hazırlanan döküm çamurlarına kıyasla döküm hızı düşmüş, ham mukavemet değeri ve kuru küçülme miktarları artmıştır.

Ve son olarak, tüm bu çalışmalardan elde edilen bulgular doğrultusunda optimum miktarda polielektrolit ve sodyum silikat kullanılarak değişik oranlarda kaolen içeren seramikler hazırlanmış ve pişirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, kaolen içeriği ve kuru mukavemeti en yüksek seramik bünyelerin polielektrolit kullanımıyla hazırlanan döküm çamurlarından elde edildiği gözlenmiştir.

IMPROVING THE USAGE OF KAOLIN IN CERAMIC WITH THE AID OF POLYELECTROLYTE

ABSTRACT

This thesis covers an attempt to increase the addition of kaolin in ceramic recipes with the aid of polyelectrolytes. For this purpose, totally six kaolin samples including three Turkish kaolins from different deposits and three imported kaolin samples from other countries were supplied. On the slurries of kaolin samples above, detailed tests such as electrokinetic properties, adsorption, rheology and casting properties were performed in the presence of three different polyelectrolytes in anionic character (anionic polyelectrolyte) and an inorganic compound of sodium silicate.

Initial analyses and assumptions/calculations realized that the imported kaolin samples were in high purity characteristics and ready for use in the experiments while other samples from Turkey were needed to be upgraded before introducing the experiments because of the high quartz contents. Although upgrading of these kaolin samples did not result in clean products as much as imported ones, however, it is also worthy to mention that upgrading of these kaolins supplied the clean kaolin products in sufficient quality for effective usage in ceramic industry.

In electrokinetic studies, zeta potentials of the kaolin samples depending on the pH and polyelectrolyte/sodium silicate concentration were performed for better understanding of the further mechanisms on rheology. None of the varied conditions including different polyelectrolyte/sodium silicate concentration and pH did give zpc (zero point of charge). Zeta potentials of the each kaolin samples exhibit the negative surface charge in wide pH and polyelectrolyte/sodium silicate concentrations and negativity of the surfaces increase depending on the pH and polyelectrolyte/sodium silicate concentrations.

Adsorption tests revealed that adsorption of polyelectrolytes onto alumina sites in kaolin surfaces is dominated by steric hindrance forces and adsorption density of these polyelectrolytes is controlled by the several factors such as pH, specific surface area and particle size of the kaolin samples. The highest adsorption densities of the polyelectrolytes were reached by the use of kaolin samples with the highest specific surface area and the lowest pH while the lowest adsorption densities pointed to kaolin samples with the lowest specific surface area and the highest pH.

Rheological studies on slurries with different kaolin samples pointed out to non-Newtonian plastic flow behavior giving the best fitted models of Herschel-Bulkley.

Slip casting studies confirmed that reaching to the maximum casting concentrations is only possible by the use of polyelectrolytes that is used as viscosity decreasing agent and allows increasing the solids ratio in the pulps for limited viscosities. The use of polyelectrolytes resulted in lower slip casting rates but oppositely the higher dry strengths and shrinkages, when compared to sodium silicate.

Finally, ceramic muds were prepared with both polyelectrolytes and sodium silicate in optimum concentrations and were fired. All things considered, it is made clear that

the ceramic bodies carrying the highest kaolin rates and having the maximum dry strengths can be produced from the ceramic muds with polyelectrolytes.

1. GİRİŞ

Seramiğin üç ana hammaddesinden biri kildir. Seramik killeri, özellikle büyük hacim ve özel tasarımlarda üretilen lavabo, klozet ve pisuvar gibi döküm yoluyla şekillendirilen ve pişirilen seramik ürün (Saniter veya Sağlık gereçleri) reçetelerinde %40 ila 60 arasında değişen miktarlarda kullanılır. Seramik sektöründeki kalite standartları gereğince lavabo, klozet ve pisuvar gibi saniter ürünlerin fiziksel ve kimyasal korozyonlara karşı son derece dayanıklı, refrakter bir yapıda ve hijyenik bir görünüme (genelde beyaz ve tonları renklere) sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle böyle seramik ürünlerin reçetesinde ürünün refrakterliğini artıran, yüksek Al_2O_3 içeriğine sahip, pişme rengi beyaz veya beyaza oldukça yakın olan killere ihtiyaç duyulur.

Seramik killeri içerisinde bu tanıma en çok uyan kil çeşidi, mineralojik açıdan en saf kil bileşimine sahip olan kaolendir. Kaolen, feldspatların asidik ortamda alterasyonu ile yerinde oluşan birincil kil mineralidir. Kaolenlerin yüzey suları, asit yağmurları ve rüzgâr gibi doğal etkenlerle oluşum yerlerinden daha uzaklara taşınması ve bu taşınma sırasında parçalanarak yapısındaki Al^{+3} iyonu yerine bazı alkali ve toprak alkali iyonlar ile Fe^{+3} 'in girmesiyle diğer seramik killeri oluşmaktadır. Bu taşınma esnasında ayrıca kil tabakaları arasına çeşitli katyonlar girer ve tabakaların etrafı da yer yer humus veya hümkik asit gibi organik bileşiklerle kaplanarak bir film tabakası oluşur.

Mineralojik açıdan, saf bir kaolenin yapısı teorik olarak %46.54 SiO_2 , %39.5 Al_2O_3 ve %13.96 H_2O 'dur. Saflık derecesi, yapıya giren alkali ve toprak alkali iyonlar ile Fe_2O_3 , TiO_2 gibi renk verici oksitler ve organik madde içeriğine bağlı olarak düşer. Kaolen, diğer seramik killerine kıyasla en yüksek Al_2O_3 ve en düşük Fe_2O_3 ile TiO_2 içeriğine sahiptir. Bu nedenle en yüksek refrakterliğe ve en beyaz pişme rengine sahip olan seramik kili kaolendir. Üstelik döküm konsantrasyonu ve döküm hızı yüksek, kuruma ve pişme sonrası küçülme değerleri ise son derece düşüktür. Dolayısıyla, yukarıda sayılan saniter ürün reçetelerinde kaolenin yüksek oranlarda kullanılması tercih edilir. Ancak kaolen, diğer seramik killerine nazaran ham mukavemeti düşük bir kildir. Bu nedenle kaolence zengin bir seramik bünyenin pişirilmeden önceki ham mukavemeti (kuru dayanım) son derece düşük olmaktadır. Mukavemetin düşük olması demek, kalıplardan çıkarıldıktan sonra ham seramik

ürünün tesisteki kurutma odaları ve fırınlara taşınması esnasında maruz kalacağı muhtemel bir darbe ya da devrilme sonucu o ürünün zayii olması demektir ki bu durum seramik tesislerinde çok sık karşılaşılan bir durumdur.

Bu nedenle, seramik üreticileri ham mukavemeti kaolenden çok daha yüksek olan ancak başta, seramik çamurunun reolojisi olmak üzere döküm hızı ve küçülme gibi önemli döküm özelliklerini kötüleştiren ve çoğu zaman seramik ürününün pişme rengi kalitesinde bozulmaya neden olan diğer seramik killerini fazlaca kullanmak zorunda kalarak reçete içerisindeki kaolen oranını sınırlandırmaktadır. Öte yandan, kaolence zengin seramik reçeteleri ile reolojisi kolayca düzenlenebilen, katı içeriği ve döküm hızı oldukça yüksek döküm çamurları hazırlanabilmektedir. Ayrıca, elde edilen ürünlerin kuruma ve pişme sonrası küçülme değerleri düşük, beyazlık kalitesi de yüksek olmaktadır. Fakat kaolen oranı daha düşük olan döküm çamurlarında, artan kil oranına bağlı olarak tiksotropi durumu meydana gelmekte ve çamurun yaşlanma hızı artarak reolojik açıdan stabilitesi düşmektedir. Bu nedenle, su oranı artırılarak çamurun PKO değeri (döküm konsantrasyonu) düşürülmektedir. Ayrıca su, seramik üretiminde mümkün olduğunca az kullanılması istenen bir elemandır. Su oranı yüksek olan çamurların alçı kalıplarda şekil alarak ham bir ürün haline gelmesi işlemi uzamakta (düşük döküm hızı), şekillendirilen ürünün küçülme değerleri artmakta, alçı kalıpların ömrünü kısaltmakta ve bünyenin pişmesi sırasında istenmeyen pişme hatalarına yol açmaktadır. Bunun sonucu olarak, üretim süreci ve maliyetleri artmaktadır.

Kaolenlerin ham haldeki mukavemetlerinin diğer seramik killerine kıyasla düşük olmasının en önemli nedenleri plastisite ve kohezyon özelliklerinin yanı sıra özgül yüzey alanının büyüklüğü, tane şekli ve boyut dağılımındaki farklılıklardır. Kaolen dışındaki diğer seramik killerinin plastisite ve kohezyon özellikleri genelde yüksektir. Ayrıca oluşumları esnasında herhangi bir taşınmaya maruz kalmadıkları için de kaolen tane boyutları diğer seramik killerine nazaran daha iri ve tam şekilli, özgül yüzey alanı ise çok düşüktür. Plastisite, bir kilin su ile kolayca şekillendirilebilirliği, kohezyon ise bu kile verilen şeklin korunabilmesi özelliğidir. Killerin plastisite özelliği, tanelerinin tabakalı yapıda olmasından ve tabakaları arasında su moleküllerini hapsedebilme özelliğinden ileri gelir. Tanelerin şekli, boyutu, yüzey alanı, kristal yapısı, tabakaları arasındaki iyonların türü ve miktarına bağlı olarak değişen ve yüzey özellikleriyle de yakından ilişkili olan bu özellik, aynı zamanda seramik çamurlarında kil ve kaolen taneciklerinin hareketini belirleyen ve dolayısıyla çamurun reolojik özelliklerini doğrudan etkileyen bir faktördür. Seramik çamurunun hazırlanması esnasında kil tabakaları arasına giren su iyonları, taneciklerin birbiri

üzerinden kaymasını temin ederek verilen şeklin alınmasını sağlar. Oluşan bu kayma işlemi çamurun plastik bir akış hali sergilemesine neden olur ve alçı kalıba dökümünü kolaylaştırır. Kalıbın çamur bünyesindeki suyu emmesi sonucu yarı nemli ham bir seramik bünye oluşur ve bu bünye kurutulduktan sonra mukavemet kazanır (kohezyon özelliği).

Şekillendirme işlemi esnasında alçı kalıbın su emme hızı, çamur bünyesindeki plastik kil ve kaolen miktarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Genel olarak, çamurun hazırlanması sırasında kaolen tabakaları arasında hapsolan su alçı kalıplar tarafından kolayca emilir ancak diğer seramik killeri tabakaları arasında hapsolan suyu kalıba vermekte oldukça direnirler. Dolayısıyla kaolence zengin çamurlar şekillendirildiğinde çok az nemli ve bol çatlaklı bir bünye elde edilir. Zira oluşan bu ham bünyenin mukavemeti de az olur. Tane şekli, boyutu ve taneciklerin bünye içindeki paketlenmeleriyle de yakından ilişkili olan bu özellik kaolenlerden daha yüksek plastisiteye ve kohezyon özelliğine sahip olan diğer seramik killerinde farklılıklar gösterir. Dolayısıyla, kaolenlerden daha küçük taneli ve köşelerinden kırılmış olan bu killerin plastisiteleri, kohezyon özellikleri ve mukavemetleri kaolenlere nazaran daha yüksek olur.

Saniter olarak adlandırılan seramikler, hammaddelerin su içerisinde belirli oranlarda karıştırılıp akışkan bir çamur haline getirilmesinden sonra amaca uygun yöntemlerden biriyle (slip döküm, şerit döküm, basınçlı döküm vs.) şekillendirilerek üretilir. Şekillendirmenin kolay ve sorunsuz olması ise “yüksek katı yoğunluğunda ve uygun stabiliteye sahip” akıcı döküm çamurların hazırlanmasına bağlıdır. Bu da, ancak dispersant adı verilen taneleri dağıtıcı kimyasal katkıların yardımıyla sağlanabilmektedir. Örneğin sodyum silikat (Na_2SiO_3), yüksek katı yoğunluklu döküm çamurlarının elde edilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan inorganik bir dağıtıcıdır. Bunun yanı sıra, bağlayıcı ve yağlayıcı olarak kullanılan ve şekillendirmenin kolay ve sorunsuz olmasını temin eden değişik kimyasal katkıları da kullanılabilmektedir. Hazırlanan seramik çamurundaki hammaddelerin kimyasal içeriği ve mineralojik yapısına bağlı olarak değişen bu katkıların cinsi ve miktarları, yapılan ön araştırmalar neticesinde belirlenmektedir. Nitekim bu konuda literatürlere yansıyan sınırlı bilgilere göre; son yıllarda, genelde polielektrolit olarak adlandırılan ve suda çözünebilen polifosfat, polisülfonat, polikarbonat, poliakrilat ve polikarboksilat gibi yapılarında karboksil ve fosfat grubu içeren asidik karakterli bazı anyonik polimerlerin (anyonik polielektrolitler) özel amaçlı üretilen bazı seramiklerin yapımında dağıtıcı, bağlayıcı ya da yağlayıcı olarak kullanılabileceği ve birçok yönden avantaj sağlayabileceği anlaşılmaktadır. Söz konusu çalışmalarda, yukarıda

sayılan polimerik katkıların seramik çamurlarının reolojisini düzenleyerek tiksotropik özellik göstermeyen yüksek katı madde içerikli akışkan çamurların elde edilmesine olanak sağladığı ve döküm koşullarını iyileştirdiği vurgulanmaktadır. Ancak yapılan bu çalışmalar, seramik hammaddelerinin tek başına kullanımlarıyla değil de değişik reçeteler üzerinde gerçekleştirildiği için bu katkıların reçeteyi oluşturan her bir hammadde (özellikle kil ve kaolen) üzerindeki etkisini araştıran detaylı bir çalışmaya rastlanılamamaktadır.

Bu gerekçeyle, bu tez kapsamında; döküm yoluyla şekillendirilen seramiklerin yapımında kaolen kullanım oranının artırılması için kaolen döküm özelliklerinin ve mukavemetinin polielektrolit katkısıyla geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, farklı kimyasal bileşim ve molekül ağırlıklarına sahip 3 adet polielektrolitin yanı sıra 3'ü yerli ve 3'ü de ithal olmak üzere farklı bölgelere ait toplam 6 adet kaolen numunesi çalışmalarda kullanılmak üzere temin edilmiştir. Yerli kaolen numunelerinin üçü de yeterli nitelikte olmadıklarından öncelikle zenginleştirilmiştir. İthal numuneler ise mevcut halleriyle seramik sektöründe kullanılabilecek saflıkta olduklarından, hiçbir zenginleştirme işlemine gereksinim olmadan çalışmalarda doğrudan doğruya kullanılmışlardır.

2. KİL MİNERALLERİ VE KAOLEN

2.1 Killerin ve Kaolenin Tanımı ve Yapısı

Tane boyutu 2 mikrondan küçük, tabakalı yapıda, ıslatıldığında plastik hale gelen, ısıtıldığında ise sertleşen hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan kayalara genel olarak kil adı verilmektedir (Kumbasar, 1977; DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt. Kom., 2001). Kaolen de bir kil minerali olup mineralojik açıdan diğer kil minerallerine nispeten bünyesinde daha az safsızlık içermektedir.

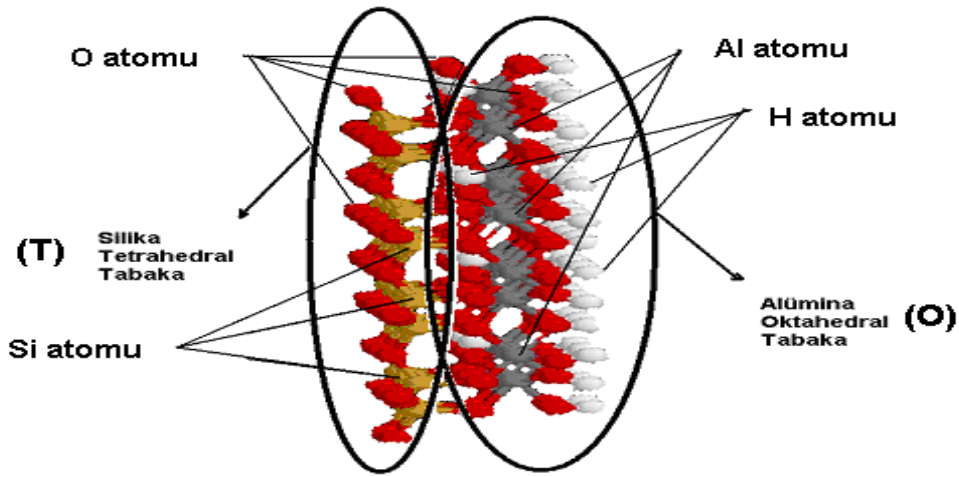
Kaolenler ve diğer kil mineralleri genel olarak granit gibi magmatik kütlelerin ayrışması sonucu oluşurlar. Magmatik kütlelerin ayrışması esnasında granitler mika, kuvars ve en az kararlı olan feldspatlara dönüşmektedir. Feldspatlarının, sıcaklık, yüksek basınç ve karbondioksit etkisi ile ayrışması sonucunda ise (alterasyon) kaolenleşme meydana gelmektedir. Bu ayrışma sırasında K_2O ve Na_2O gibi alkali oksitlerin çözünerek ortamdaki uzaklaşması sonucunda kaolenin ana minerali olan kaolinit oluşmaktadır. Kaolenler ilksel oluşumlardır. Kil mineralleri ise kaolenlerden türemiştir. Killer, zamanla kaolenlerin sıcak yer altı suları, asit yağmurları, ısı, basınç ve rüzgar gibi doğal etkilerle yeniden bozulması ve ilksel oluşum bölgelerinden daha uzaklara sürüklenerek farklı yerlerde yataklanmasıyla oluşurlar.

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 dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden 6'lı halkalar şeklinde birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tetrahedron tabakası oluşur (Bozdoğan, 1990).

Merkezinde Al iyonu, köşelerinde ise O veya OH iyonları bulunan ikinci yapıtaşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedron tabakası (O) veya diğer adıyla alümina oktahedron tabakası oluşur. Alümina tabakasına Gibsit'te denmektedir. Yük denkleğinin 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 (Bozdoğan, 1990).

Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki oksijenlerin ortaklaşa kullanılmasıyla ise kaolen mineralinin TO şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0,72 nm olan birim katmanı oluşmuştur. Yaklaşık 100'ü aşkın birim katmanın üst üste istiflenmesiyle ise kaolenit mineralleri ve bu minerallerin gelişigüzel biraya toplanmasıyla da kaolen minerali oluşmuştur. 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 tabakasından, $\text{Al}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$ birim yapısı da alümina oktahedron tabakasından gelir (Bozdoğan, 1990). Şekil 2.1 de tetrahedral ve oktahedral yapılarıyla atom düzeni şematize edilmiş kaolen minerali görülmektedir (Url-1, 2004; Eygi, 2005). Teorik olarak saf bir kaolen minerali %46.54 SiO_2 , %39,5 Al_2O_3 ve %13.96'da H_2O içermektedir (Ryan and Radford, 1987). Ancak, kaolenlerin yapısında genel olarak diğer kil mineralleri, kuvars, feldspat, kalsit, jips, pirit, organik maddeler, suda çözünen tuzlar gibi safsızlıklar bulunduğu için bu oranlar değişkenlik göstermektedir.



Şekil 2.1 : Kaolen Mineralinin Atom Düzeni ve Tabakalarının Şematik Olarak Gösterimi (Url-1, 2004; Eygi, 2005).

Kaolen katmanları arasına 2 mol fazla su girmesiyle 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 ayırt edilebilmektedir. Kaolen tanecikleri levhamsı yapıya sahipken, halloysit kristalleri iğnemsî bir yapıya (tubular) sahiptir. Bu durum kaolenin halloysite

dönüşmesi esnasında kenarlarından kıvrılarak tüp şeklini almasından kaynaklanır (Bozdoğan, 1990).

Kaolenlerden türeyen killer, ilk yataklanma bölgelerinden daha uzaklara taşınmaları esnasında kırılıp parçalanmakta ve yapılarına hidrate demir oksit, hidrate alüminyum oksit, hidrate silisyum oksit ve bazı organik safsızlıklar aldıkları için tane boyutları kaolenlere nispeten çok daha ince ve plastisiteyi yüksektir. Dolayısıyla kaolenlerin pişme rengi killere nispetle oldukça beyaz, taneleri daha düzgün şekilli ve daha iri boyutlardadır.

2.2 Kil ve Kaolenlerin Özellikleri

2.2.1 Fiziksel özellikleri

Kil ve kaolenlerin karakteristik fiziksel özellikleri; plastisite, su emme, kırılmaya karşı mukavemet, refrakterlik, kuruma (hacim küçülmesi), camlaşma (vitrifikasyon) ve renk olmakla birlikte, mineral bileşiminde bulunan tüm bileşikler bu özellikleri değişik şekillerde etkilemektedir. Bu etkiler olumlu veya olumsuz olarak aşağıda sıralanmaktadır (Özer, 2002).

- Serbest Silis: Plastisiteyi azaltır, kuruma ve pişmede büzülmeyi azaltır, kırılmaya karşı direnci azaltır (iri tane), refrakterliği azaltır.
- Alüminyum Bileşikleri: Plastisiteyi azaltır, refrakterliği artırır.
- Alkali Bileşikler (Na_2O , K_2O): Refrakterlik ve camlaşma ısını düşürür, plastisiteyi arttırabilir, kuruma ve pişme sonrası hacim küçülmelerini artırır.
- Kalsiyumlu Bileşikler: Refrakterlik ve camlaşma ısını düşürür, kurumayı kolaylaştırır, kuruma ve pişme sonrası hacim küçülmelerini artırır.
- Demirli Bileşikler: Pişme rengini bozar, refrakterliği azaltır, çiçeklenmeye neden olurlar.
- Titanlı Bileşikler: Pişme rengini bozar, refrakterliği yükseltirler.

2.2.2 Kimyasal özellikleri

Kaolenlerin ve diğer kil minerallerinin kimyasal içerikleri endüstriyel olarak kullanım alanlarını doğrudan etkilediği için bu minerallerin kimyasal bileşimlerinin saptanması en başta gelen zorunluluklardan biridir. Bu amaçla killerin bünyelerinde bulunan Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O ve ateş kaybı yüzdeleri belirlenmektedir. Çizelge 2.1’de çeşitli kil minerallerinin Engelhardt’a göre kimyasal bileşimleri verilmektedir (Özer, 2002).

Çizelge 2.1 : Kil Minerallerinin Kimyasal Bileşimi (Engelhardt'a göre).

Element	Kaolen	Halloysit	Montmorillonit	Beidellit	Nontronit	İllit
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 ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O	0.0-1.5	0.3	0.2-0.6	0.1	0.1-0.4	6.1-6.9
Na ₂ O	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 ₂ O	11.0-14.3	13.4-23.7	17.1-23.7	17.3-22.6	5.1-13.0	6.4-7.0

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 Al₂O₃ oranı %20'nin altına düşebilir. Al₂O₃ oranı %40'ın üzerinde olan killere ise, boksitleşmeye başlayan refrakter karakterli killerdir. Seramik killerde 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 kalker, dolomit, anortit veya montmorillonit varlığı anlaşılır. Killerde alkali oksitlerin (Na₂O, K₂O) 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 (Özer, 2002).

2.3 Kil ve Kaolenlerin Sınıflandırılması

Literatürde kil minerallerinin sınıflandırılmasında tam bir anlaşmaya varılamamıştır. Bunlardan en önemlisi olan ve mineralojik açıdan sınıflamanın yapıldığı Bates, Grim, Daer-Howie-Zussman ile Degens'e ait sınıflandırmalar aşağıda gösterilmektedir (Kumbasar, 1977; DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt. Kom., 2001; Özer, 2002).

2.3.1 Bates'e göre sınıflama

Kil mineralleri, mineralojik açıdan dört ana gruba ayrılarak sınıflandırılmaktadır.

I. Kaolen Grubu Kil Mineralleri

Genel formülü Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O olan Al silikatlarıdır. Bu killer ana mineral olarak kaolen içerirler. Doğada saf kaolen yatakları büyük ölçüde bulunmazlar. Fe₂O₃, SiO₂, CaCO₃ 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 verilmektedir:

Kaolen (Kaolinit)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Dikit (Dickite)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Nakrit (Nacrite)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Halloysit (Halloisite)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ateş Kili)
Levisit (Levisite)	İngiliz Ateş Kili

II. 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 taşırırlar. Çok plastik olmalarına rağmen, taşıdıkları safsızlıklar nedeni ile, pişme renkleri seramik ürünler için elverişsizdir. Gerektiği hallerde plastikliğı artırıcı olarak %1 ila %3 oranında kullanılmaktadır. Bu killerin yapısı mikalara çok benzemekte olup ayrıca su içine atıldıkları zaman şişer ve dağılırlar. Montmorillonit grubuna giren kil minerallerinin en önemlileri aşağıda verilmektedir:

Montmorillonit (Montmorillonite)	(Mg, Ca) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Baydellit (Beidellite)	(Mg, Ca) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Hektorit (Hectorite)	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Nontronit (Nontronite)	(Al, Fe) $\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

III. İllit Grubu Kil Mineralleri

Genel formülü $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan illit grubu mineralleri montmorillonit grubu killerden farklı olarak potasyum içerirler. Mika benzeri bir kildir. Potasyum miktarı mikadan az, su miktarı ise mikadan fazladır. Bu nedenle bunlara hidromika adı verilmektedir. Yeşilimsi yeşil renktedir. Plastiklik özelliğı ve uzun vitrifikasyon (camlaşma) aralığına sahip olmasının getirdiğı olumlu pişme özelliğı nedeniyle, çeşitli oranlarda seramik sanayinde kullanılmaktadır.

IV. Klorit Grubu Kil Mineralleri

Bu killer ardışıklı bir şekilde mika ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ yaprakçıklarından oluşmuşlardır. Bu grubun en önemli türü demir içeren klorit ($5(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), yani Şamozit'dir. Renkleri yeşildir. Diğer mineral ise Pennit'dir.

V. Attapulgit ve Sepiyolit Grubu Kil Mineralleri

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

2.3.2 Grim'e göre sınıflama

I. Amorf Yapıda Olanlar: Allofan Grubu

II. Kristal Yapıda Olanlar

- a. İki Tabakalı Olanlar (Kaolen ve Halloysit Grubu)
- b. Üç Tabakalı Olanlar (Montmorillonit ve Nontronit Grubu)
- c. Düzenli Tabakalı Olanlar (Klorit Grubu)
- d. Zincir Yapılı Olanlar (Sepiyolit)

2.3.3 Daer-Howie-Zussman sınıflaması

I. Kandit Grubu (Kaolen ve Halloysit)

II. İllit Grubu (İllit, Glokonit, Hidromika)

III. Smektit Grubu (Montmorillonit, Saponit, Nontronit)

IV. Vermikülit Grubu (Vermikülit)

V. Paligorskit Grubu (Sepiyolit, Attapulgit)

2.3.4 Degens'e göre sınıflama

Kil minerallerinin Degens'e göre sınıflandırılması Çizelge 2.2'de verilmiştir (DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt. Kom., 2001).

Çizelge 2.2 : Degens'e Göre Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.

Yapı	Grup	Cins
2 Tabakalı Olanlar	Kaolen Grubu a- Eş Boyutlu Olanlar b-Bir Yönde Uzamış Olanlar	Kaolen Dikit Halloysit
3 Tabakalı Olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit İllit Vermikülit, Baydellit
4 Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapıda Olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit, Attapulgit, Paligorskit

2.4 Kil ve Kaolenlerin Kullanım Alanları

2.4.1 Seramik endüstrisi

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

Seramik endüstrisi içerisinde, yapılarda kullanılan kil tuğlaları, kanalizasyon ve su boruları, yer ve duvar kaplamada kullanılan sırlı fayanslar, kaplar (küp, vazo, saksı vs.) ve refrakter malzemeler de alınabilir. Seramik endüstrisinin içine 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 killer Çin kili olarak isimlendirilir ve ana kil mineralleri kaolen veya halloysittir.

Kil ve kaolenlerin seramik sanayiinde kullanılma nedenleri aşağıda sıralanmıştır (Kumbasar, 1977; Özer, 2002; Önal ve diğ., 1999).

I. Killer

- a. Plastik oldukları için massenin kuru mukavemetini arttırırlar ve kaolenlerle birlikte iskelet görevi görürler.
- b. Sıkı olarak pişerler.
- c. En iyi kullanılış şekli üç cins veya daha fazla kilin aynı anda kullanılmasıdır ki herhangi birinin kalite değişikliğinde masseye yapacağı tesir azaltılmış olsun.
- d. %7 kadar masseye katılabilen killer mümkün olduğu kadar beyaza yakın veya hafif sarı olmalı, poroz pişmelidirler.

II. Kaolenler

- a. Massenin beyazlatıcısıdır ve massenin iskeletini teşkil ederler.
- b. Kaolen kristal suyunu 300 °C civarında kaybeder.
- c. Beyaz olmayan killerin renklerini örtüp kapattığından, masseye beyazlık vermek amacıyla katılır.
- d. Massede fazlalaştıkça pişme mukavemetini arttırır.
- e. Miktarı çoğaldığı nispette massenin pişme sıcaklığını yükseltir ve ısı değişikliklerinden etkilenmez.

- f. İri taneli kaolenler massenin porozitesini yükseltirler. Kuru küçülme azalır ve dolayısıyla çekme azalır. Küçük tanelilerde ise durum tam aksidir.
- g. Plastisitesi düşük olduğu için bağlanması ve kuru mukavemeti fazla değildir.
- h. Killer kadar büyük bir uzama katsayısına sahip olduğundan sır çatlamasında rolü vardır.

Plastik özelliği olmayan veya plastikliği az olan kile özsüz kil denmektedir. Kaolen kısmen özsüz bir kil çeşididir. Özsüz killer kalıpta çabuk su verir ve kalıba elverişsizdir, kalıp ömrünü azaltırlar. Ayrıca mukavemetleri yetersizdir. Bu nedenle kaolen kullanmanın zorunlu olduğu reçetelerde kuru mukavemet önemliyse mutlaka kaolen ile birlikte önemli miktarlarda özlü killer de kullanılmalıdır.

2.4.2 Kâğıt endüstrisi

Kâğıt endüstrisinde kullanılan kil cinsi çoğunlukla kaolendir. Kâğıt yapımında kullanılacak olan bir kaolende aranılan özellikler aşağıda kısaca verilmiştir.

Görünüş : Temiz, beyaz parçalar halinde olmalı, demir sızıntısı bulunmamalı, yumuşak ve yağlı olmalı, parçalar en çok 20 cm çapında olmalı

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 yüksek tutulmuştur. Bu şartların yerine getirilmesi ise kolaydır. Seramik endüstrisi için pişme rengi beyaz olan, kâğıt sanayii için ise hammadde rengi beyaz olup Fe_2O_3 oranı düşük kaolenler aranmaktadır. Arazide bu şartlara uygun kaolenlerin tanınması kolaydır. Kâğıt endüstrisinde kullanılan kil mineralleri boşluk doldurucu, parlak yüzey yapıcı özellikleri dolayısıyla kullanılmaktadır. Kâğıt sanayinde kullanıldığı için kâğıt bentoniti olarak adlandırılan alkali bentonitler, tamamen kuvarssız, ince taneli, beyaz renkli, topraksız, sabun kayganlığındadır (Kumbasar, 1977; Özer, 2002; Önal ve diğ., 1999).

2.4.3 Petrol endüstrisi

Petrol üretiminde rotary sondaj yöntemlerinin sağlıklı olarak yapılabilmesi için killere ihtiyaç duyulur. Matkabin çalışması esnasında sürtünmeden doğan ısının giderilmesi, yeraltında koparılan kırıntıların yeryüzüne taşınması, dönmeden dolayı tij ve matkapta meydana gelebilecek aşınmanın minimuma indirilmesi, takımın korozyon etkisinden korunması, sondaj esnasında dönme momenti değerinin düşürülmesi, takım sıkışmalarının ve sondaj sırasında geçilmiş formasyonların sondaj deliğine göçmesinin engellenmesi, yatak basıcının kontrol altında tutulması ve çamurdaki suyun formasyonlara, formasyonlardan gelen suyun da sondaj deliğine geçişine engel olmak için geçirimsiz bir pasta oluşturulması amacıyla genellikle montmorillonit grubu killere (bentonitlerle) hazırlanan sondaj çamurları kullanılmaktadır (Kumbasar, 1977; Özer, 2002; Bozdoğan, 1990).

2.4.4 Tarım endüstrisi

Toprağın verimini arttırmada killerin rolü büyüktür. Kil mineralleri eğer toprak içerisinde uygun bir oranda bulunurlarsa, toprağın tarıma elverişli bir toprak olmasını sağlar. Kil minerallerinin su tutma özelliklerinden dolayı ve iyon alışverişindeki etkinlikleri nedeniyle, bitkilerin topraktaki besin sularını kökleri aracılığı ile bünyelerine alabilmesini sağlar (Özer, 2002).

2.4.5 Döküm ve Peletleme endüstrisi

Bu endüstride genellikle montmorillonit grubu killere (bentonitler) kullanılmaktadır. Bentonitler; koloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle, dökümde kalıp malzemesi olarak kullanılan kumlara 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 yararlanılır (Özer, 2002; Önal ve diğ., 1999).

2.4.6 Lastik endüstrisi

Bu endüstride; genel olarak çok ince boyutlu, su ile jel - kolloid solüsyonu teşkil edebilen, pıhtılaştırma ve dehidrasyon etkisi olan bentonitler kullanılmaktadır. Bentonitlerin yanı sıra, maliyet düşürücü katkı malzemesi ve güçlendirici olarak sert ve yumuşak kaolenler de kullanılmakta olup (tane boyutu sert kaolen için ortalama 0.2 mikron'dan küçük, yumuşak kaolen için ise ortalama 1 mikrondan küçük olmalıdır), bu kaolenlerin sudaki pH'sı 4.5 - 5.5 arasında ve Fe, Mn ve Cu gibi elementler çok düşük sınırlar içinde olmalıdır (Özer, 2002).

2.4.7 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 kayaçlar, örneğin; killi marn, marn, kalkerli marn, marnlı kalker tercih edilir (Özer, 2002). Portland çimentosu yapımında, yaklaşık %1 oranında bentonit ilavesi mekanik mukavemeti arttırarak, prizlenme süresini azaltmaktadır. Bentonit beton ve harçlara ilave edildiği zaman plastisiteyi ve işleme kabiliyetini arttırır, çakıl ve kumun birbirlerinden ayrılıp farklı yerlerde toplanmasını önler (Önal ve diğ., 1999).

2.4.8 Diğer kullanım alanları

Killer ayrıca; tuğla ve kiremit endüstrisinde, boya sanayiinde, suyun sertliğinin giderilmesinde ve tasfiyesinde, tecrit ve su geçirmez malzeme imalinde, emaye, ilaç ve kimya sanayiinin çeşitli kollarında, yol, kanal, drenajlarının tecrit işlerinde, yağ rafinasyonunda kullanım alanı bulmaktadır (Kumbasar, 1977; Özer, 2002; Önal ve diğ., 1999).

2.5 Kil ve Kaolenlerin Zenginleştirilmesi

Maden ocaklarından üretilen kil ve kaolenlerin, genellikle bünyelerinde bulunan safsızlıklardan dolayı bir zenginleştirme işlemi ile temizlenmesi gerekmektedir. Yapılan işlemler aşağıda belirtilen kademelerden oluşmaktadır (Özer, 2002; Ateşok ve Önal, 1994).

- Ön zenginleştirme
- Boyut küçültme
- Homojenizasyon (Harmanlama)
- Zenginleştirme (kil tenörünün yükseltilmesi-safsızlıklardan arındırma veya safsızlaştırma)
- Susuzlandırma

2.5.1 Ön zenginleştirme

Ocak üretimi sırasında kil ve kaolen yataklarını sınırlayan ve zaman zaman bu sınır noktalarında malzemenin renklenmesine neden olan metal oksitli damarlar, iri organik parçaları, mikalar, toprak parçaları gibi safsızlıklar üretilen malzemeye karışabilmektedir. Bu yabancı maddeler, ocak başı ilk işlem olarak gözle ayırt edilerek triyajla uzaklaştırılmaktadır. Bununla birlikte, doğal mıknatıslar veya elektro-

magnetler kullanılarak, hammadde içine karışmış olan demir içeren manyetik parçaların uzaklaştırılması sağlanmakta, boyut küçültme işlemlerinde oluşabilecek problemler ortadan kaldırılmaktadır. Ayrılması istenen safsızlıklar sert ise, sertlik farkından yararlanılarak döner eleklerde yıkanıp boyuta göre sınıflandırılarak, hammaddeden uzaklaştırılmaktadır.

2.5.2 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 kırılmasında en çok çekiçli, çeneli ve merdaneli kırıcılar; nemli ve plastik killerin boyut küçültme işlemlerinde ise kil yongalama makinesi ve bıçaklı kırıcılar kullanılmaktadır.

2.5.3 Harmanlama

Ocaktan üretilen ve değişik damarlardan alınarak belli boyuta indirilen kil ve kaolenler değişik fiziksel ve kimyasal yapı gösterdiklerinden, bunların kullanılabilmesi 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.

I. Stoklama işlemi sırasında harmanlama

- a. Konik stoklamada, değişik karakterli hammaddeler üst üste tabakalar halinde stok edilir ve stoktan alma işlemi yandan olur.
- b. Konik stoklar yan yana stoklanır ve numune alınırken her farklı stoktan alınan numuneler yine bir konik 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.

II. 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 aktararak karıştırılması,

- b. Reclaimer yöntemi ile stoklama ve stoktan alma sırasında harmanlama
- c. Tripper bandı ile stoklama ve harmanlama
- d. Arabalı bant ile stoklama ve harmanlama

2.5.4 Zenginleştirme

İstenilen irilikte ve homojenlikte olmasına karşılık, bazı istenmeyen maddelerin bulunması veya bazı maddelerin istenilenden fazla oranda olması sebebiyle, killerin zenginleştirilmesi teknolojik bir zorunluluktur. Mesela; kil ve kaolenler içinde kuvars ve feldspat istenilenden fazla miktarlarda bulunabilir veya istenmeyen mika-titan-demir oksit ve suda çözünen sülfatlı mineraller bulunabilir. Bu amaçla değişik zenginleştirme yöntemleri kullanılarak kil ve kaolenin istenilen kimyasal bileşime getirilmesi sağlanır. Killerin zenginleştirilmesi, genel olarak kilin su ile yıkama ve mekanik dağıtma ile açılıp, boyuta göre sınıflandırılması, işlemlerini içermektedir (Akar, 1987; Ateşok 1987a; Atak, 1990; Özkol, 1993; Ateşok ve Önal, 1994; Sayın, 1995; Özer, 2002).

I. Su ile Yıkama ve Çöktürme ile Zenginleştirme

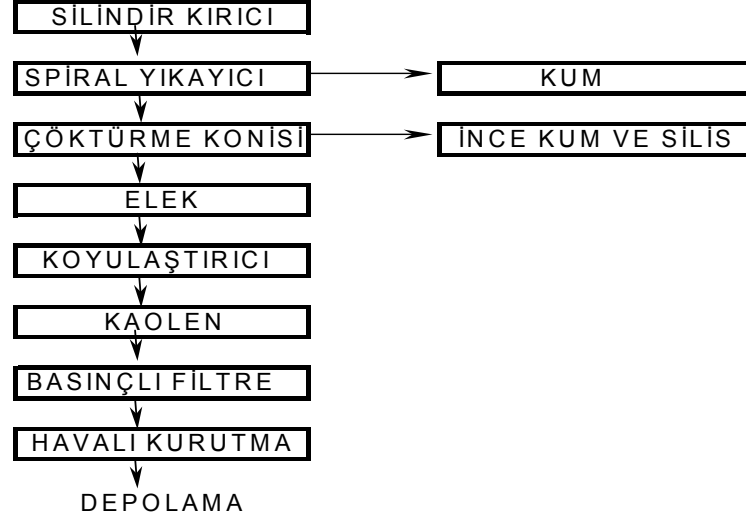
Kil ve kaolenlerin spiral yıkayıcılarda dağıtılması, kum boyutundaki tanelerin spiral ile taşınarak uzaklaştırılması ve küçük boyutlu kil-kaolen taneciklerinin konik havuzlarda ya da çöktürme havuzlarında sınıflandırılarak zenginleştirilmesi işlemlerini içeren bu yöntemin kaolenlere ait akım şeması Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

Bu yöntemin dışında, ocakta jetlerle su püskürtme yapılarak üretilen kil veya kaolenler hidrosiklonlar vasıtası ile boyuta göre sınıflandırılarak zenginleştirilmektedir. Bunun bir uygulaması Camborne (İngiltere) kil tesisinde mevcuttur (Ateşok ve Önal, 1994).

II. 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 tamburu (yıkama tamburu), 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, hidrosiklon bataryaları, santrifüj sınıflandırıcı, çanaklı santrifüj sınıflandırıcı) kullanılarak iri boyutlu malzemenin uzaklaştırılması ile hammaddenin zenginleştirilmesi sağlanmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi dağıtılarak açılan hammaddenin zenginleştirilmesinde en önemli adım olan boyuta göre sınıflandırma

işlemi günümüzde daha çok, merkezkaç kuvvetinin sınıflandırmada etkili olduğu hidrosiklon bataryaları kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Akar, 1987; Özkol, 1993; Ateşok ve Önal, 1994).



Şekil 2.2 : Kaolenin Yıkanarak Zenginleştirilmesine ait Akım Şeması.

Hidrosiklon 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. Hidrosiklon prosesine etki eden parametreler siklon çapı, besleme borusu çapı, alt konik bölümünün açısı, üst ve alt çıkış çapları, besleme basıncı ve süspansiyon yoğunluğudur.

Kil ve kaolen zenginleştirme teknolojisinde hidrosiklonlar, 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 (Sayın, 1995).

III. Manyetik Ayırıcılar Kullanarak Zenginleştirme

Kil ve kaolen içindeki manyetik duyarlılığı (permeabilitesi) yüksek olan demir ve titan gibi mineralleri ayırmak için manyetik ayırıcılar kullanılmaktadır. Yaş olarak gerçekleştirilen manyetik ayırma ile yapılan zenginleştirmede, tabii mıknatıslı veya elektro mıknatıslı tambur tipi (Gröndal) ve bantlı separatörler (Crockett)

kullanılmaktadır. Son yıllarda manyetik duyarlılığı düşük mineraller için yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcılar (Jones, Carpco) başarı ile kullanılmaktadır (Ateşok ve Önal, 1994).

IV. Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme

Teknolojik olarak killer, aminler kullanılarak flotasyon yöntemi ile zenginleştirilebilmektedir. Fakat fiziksel yöntemlerin daha basit ve ekonomik olması nedeniyle, bu yöntem çok fazla uygulama alanı bulamayıp zorunlu hallerde tercih edilmektedirler (Atak, 1990).

V. Kuru Yöntemle Zenginleştirme

Kil ve kaolen zenginleştirilmesinde kullanılan yaş yöntemlerin yanında, hammaddenin tozlaştırılması, kurutulması ve hava ile ayırmayı 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 ya da 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 (Özer, 2002; Akar, 1987).

2.5.5 Susuzlandırma

Zenginleştirme yöntemi malzemenin özelliklerine göre belirlenmekle birlikte, çok yaygın olarak su kullanılmaktadır. Elde edilen su-kil karışımının (pulp'ün) susuzlandırılarak, katı-sıvı ayırımının yapılması gerekmektedir.

Susuzlandırma yöntemleri çok genel olarak dört grup altında toplanabilir;

I. Çöktürme veya Koyulaştırma

II. Filtrasyon

III. Kurutma

IV. Yardımcı Prosesler (Flokülasyon ve Koagülasyon ile Susuzlandırma)

Susuzlandırma proseslerinde verimi 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 (Ateşok 1987a; Ateşok ve Önal, 1994).

I. Çöktürme (Koyulaştırma)

Çöktürme, pulp içindeki kil ve kaolen taneciklerinin bir çökeltme kabı içerisinde gravite kuvveti etkisiyle çökelti olarak, koyulaşmış bir çökelti ve kabın üst kısmında temiz bir su oluşacak şekilde ayrılması işlemidir. Tanelerin çökeltme hızları, serbest çökme koşullarında, tane boyutlarına bağlı olarak, Stokes (küçük boyutlarda $<0.1\text{mm}$) veya Newton ($>2\text{mm}$) yasaları ile tespit edilir. Merkezkaç kuvvetten yararlanılarak yapılan çöktürme işleminde ise, taneciklerin çökeltme hızları merkezkaç kuvvet etkisi ile artırılır (Ateşok ve Önal, 1994).

a. Gravite Çöktürmesi ve Koyulaştırıcılar (Tikinerler)

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

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

Koyulaştırıcılar, çapı 2 m’den 200 m’ye, yükseklikleri ise 1 ila 7 m arasında değişen, silindirik bir tanktan ibarettir. Pülp, 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 (Ateşok ve Önal, 1994).

Bir koyulaştırıcının iki temel fonksiyonu vardır. Bu fonksiyonlardan biri, temiz bir su elde etmektir. Diğer ise belirli bir konsantrasyonda çökelek elde edilmesidir. Temiz su eldesi için suyun yukarı doğru olan hızı her zaman partiküllerin çökeltme hızından az olmalıdır. Bu durum, koyulaştırıcı içindeki katıların çökelebilmeleri için yeterli bir alana sahip olmasını zorunlu kılmaktadır. Başarılı bir çöktürme ve temiz su elde etme kapasitesi koyulaştırıcının çapı ile ilişkilidir. Belirli bir konsantrasyonda çökelek elde edilebilmesi 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 çalışılabilmek için, yüksek kapasiteli koyulaştırıcılar imal edilmiştir.

Küçük alanlarda büyük kapasiteler elde etmek amacıyla, koyulaştırıcının kapladığı alanını büyötmektense, çökeltme yüzey alanını büyötmek ilkesi ile Lamella 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 lamella koyulaştırıcısının tesis içinde kapladığı alan, aynı çökeltme kapasitesine sahip bir konvansiyonel koyulaştırıcının %20'si kadardır. Eğimli paralel levhalar çökeltme katılarının koni şeklindeki boşalma ucuna doğru kaymasını sağlamaktadır. Böylece efektif çökeltme alanı (A_{ef}), bu paralel levhaların yatay eksenindeki izdüşümleri olmaktadır.

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

$$A_{ef} = n * A * \cos\alpha \quad (2.1)$$

α açısı pülpün levhalar üzerinde rahatça kayabilmesi için partiküllerin sürtünme açısından büyük olmalıdır. Bu açı değeri genelde 45° ile 60° arasında değişmektedir. Yapışkan malzemenin çöktürülmesi işlemlerinde bütün lamella kafesi sürekli veya aralıklı olarak titreştirilmektedir (Ateşok ve Önal, 1994).

b. Merkezkaç Kuvveti ile Koyulaştırma

Merkezkaç kuvveti, gravite kuvvetlerinden 500–3000 defa büyük bir kuvvet olup, susuzlandırma işlemlerinde bu etkiden yararlanılmaktadır. Bu yöntemde, katı sıvı ayırımı, katı ile sıvı arasındaki yoğunluk farkına dayanır. Taneler yerçekiminin bir kaç katı ivmelere maruz bırakılarak sudan ayrılırlar. Susuzlandırma ve koyulaştırma amacıyla kullanılan ve katı ayırımını 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 konikleşen bir tüpten oluşan Hidrosiklon bataryaları, santrifüj kuvvetinin etkisi ile katı-sıvı ayırımını gerçekleştiren cihazlardır (Özer, 2002).

II. 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.

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 etme imkanı vardır. 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.

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.

Bantlı tambur filtre (Belt-drum filter), vakum tambur filtre (Vacum 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 tip) ve tamburlu basınç filtre, basınçlı filtrelerden bazılarıdır. Bunlar arasında, aşağıda belirtilen avantajlardan dolayı filter presler tercih edilmektedir (Ateşok ve Önal, 1994; Özer, 2002);

- konstrüksiyonunun basit olması,
- güç ve bakım masraflarının az olması,
- küçük bir yerde geniş filtrasyon alanı vermesi,
- oldukça yüksek (15-20 kg/cm²) basınçların uygulanabilmesi,
- elde edilen kek neminin düşük olması,
- levha ve çerçevelerin sayı ve ebadının değiştirilebilir olması ve buna bağlı olarak kapasite ve kek kalınlığının değiştirilebilir olması,
- filtre ortamının kolaylıkla değiştirilebilir olması.

III. 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 ayırımından elde edilen konsantrelerin içinde kalan suyun

uzaklaştırılması, pazarlama ve taşıma maliyetleri açısından önemlidir. Kurutma işlemi çöktürme ve filtrasyona göre oldukça pahalıdır (Ateşok ve Önal, 1994).

Kil zenginleştirme tesislerinde de susuzlandırma prosesinin en son aşaması olan kurutma işleminde, sürekli ve direkt ısıtılmalı kurutma sistemleri tercih edilmektedir. Direkt kurutucu, sıcak kurutma gazları ile filtre ürünü kekin yakın temasta olduğu 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 kurutuculardandır (Özer, 2002).

IV. Yardımcı Prosesler (Flokülasyon ve Koagülasyon ile Susuzlandırma)

Koagülasyon ve flokülasyon, susuzlandırmanın iki temel yöntemi olan çöktürme ve filtrasyon operasyonlarının verimliliğini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Küçük katı taneciği 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 (salkımlaşma), adı verilmektedir. Katı ve suyun birlikte bulunduğu çeşitli cevher hazırlama sistemlerinde bu iki durum daima mevcuttur. Klasifikatörlerde, mineral tanelerinin disperse edilmesine, 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 salkımlaşma 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 salkımlar, küçük ve kompakt bir yapıda olmakta, çökelme hızları artmakta, ancak çökelme sonucu elde edilen çökelek filtrasyon işlemi için yeteri kadar poroziteye sahip olmamaktadır. Ayrıca elde edilen salkımlar 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. Nişasta, tutkal, jelâtin, 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

moleköl 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 alan da elektrokinetik potansiyeli etkileyen parametrelerdir (Ateşok 1987a ve 1987b; Ateşok ve Önal, 1994; Özer, 2002).

3. KİL-SU SİSTEMLERİ

3.1 Süspansiyonda Taneciklere Etki Eden Kuvvetler

Kil su sistemlerinin oluşturduğu süspansiyonlarda, tanecikler arasındaki etkileşimler ve bu etkileşimlerden kaynaklanan kuvvetlerin bilinmesi son derece önemlidir. Bu kuvvetleri iki grupta toplamak mümkündür (Güven, 1992a);

I. DLVO kuvvetleri

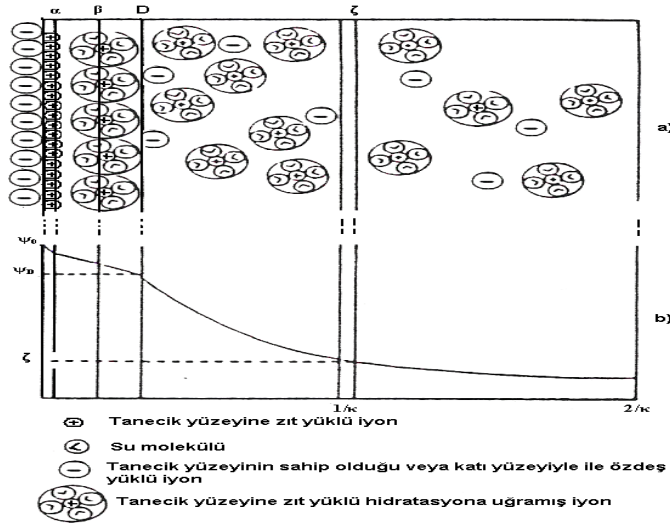
- Brownian hareketi ve difüzyon
- Elektrostatik çift tabaka itmesi
- Van der Waals çekmesi
- Born itmesi

II. DLVO harici kuvvetler

- Hidratasyon kuvvetleri
- Çekici çift tabaka kuvvetleri
- Sterik ve entropik itme kuvvetleri

Tanelerin süspansiyonda dağılımları ve reolojik davranışı 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 (Hiemenz, 1986). Bir taneciğin etrafında, yüzeyi elektriksel yük bakımından dengelemek için, yüzeye zıt yüklü iyonlar (counter-ion) 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.

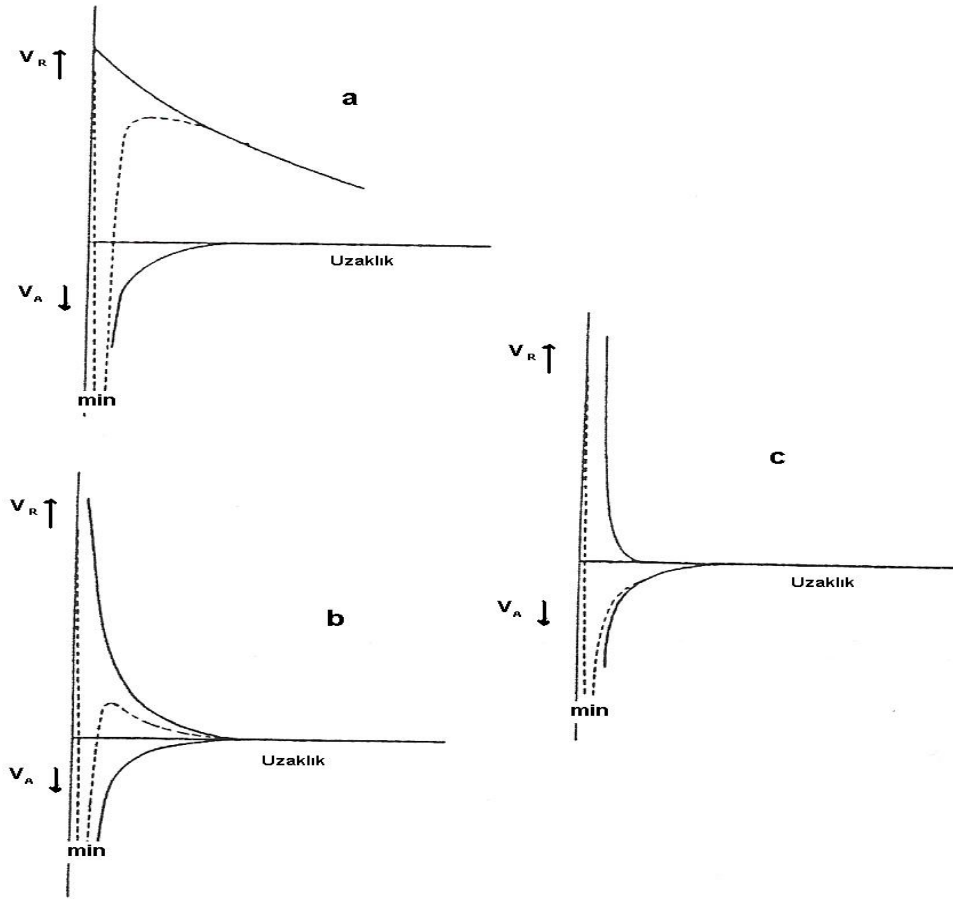


(α : Helmholtz tabakası; β : Hidrate katyon tabakası; ψ : Yüzey potansiyeli; ζ : Ölçülebilen potansiyel; $1/\kappa$: Debye mesafesi)

Şekil 3.1 : (a) Tanecik-Su Ara Yüzeyinde Varsayılan Tabakalar Modeli, (b) Tanecik Yüzey Potansiyelinin Uzaklığa Bağlı Olarak Değişimi (Güven, 1992a).

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 ise, artık van der Waals kuvvetleri, elektrostatik çift tabaka itme kuvvetlerine göre daha etkin hale gelir ve tanecikler arasında birleşmeler (koagülasyon) oluşarak bir ağ yapı kurulmasına neden olur (Hiemenz, 1986; Güven, 1992a; Colic ve diğ., 1997).

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 tabakanın 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 (Van Olphen, 1992).



(a) Düşük elektrolit konsantrasyonunda, (b) Orta konsantrasyonda elektrolit varlığında, (c) Yüksek elektrolit konsantrasyonunda (V_R : itme enerjisi; V_A : çekim enerjisi)

Şekil 3.2 : Tanecikler Arasındaki Uzaklığa Bağlı Olarak Etkileşim Enerji Diyagramları (Van Olphen, 1992).

Sistemde sürekli mevcut olan Brownian (ısıllı) 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 deforme olur ve gerilimin yeterince büyük olması durumunda ilk boyutlarına parçalanırlar. Yapının bozulması ve yeniden yapılanması zaman alır. Bu durumda tiksotropik davranış ortaya çıkar. Agregatın yeniden yapılanmasındaki itici kuvvet Brownian harekettir ve tanecik boyutundaki azalmaya bağlı olarak artmaktadır. Böylece, büyük taneciklere sahip sistemlerin viskozitesinin yeniden eski haline gelmesinin, küçük taneciklere sahip sistemlere göre daha yavaş olması beklenmektedir. Ayrıca, büyük taneciklere sahip sistemler, uygulanan kuvvet altında daha hızlı parçalanmaktadır (Barnes ve diğ., 1989).

Hidratasyon kuvvetlerinin varlığı, su içerisinde tanecikler arasındaki etkileşimlerde, kısa mesafelerde (yaklaşık 5 nm) klasik DLVO teorisindeki sapmalar sebebiyle, Israelachvili tarafından bulunmuştur. Tanecik yüzeyinde çok iyi bir şekilde yapılanan 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 (Hiemenz, 1986; Güven, 1992a ve 1992b). 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 (Güven, 1992b).

3.2 Kil-Su Sistemleri

Küçük tanecik boyutu, geniş yüzey alanı, yüzey yükü ve değişebilir katyonlara sahip olması nedeniyle kil mineralleri sulu ortamda kolloidal bir davranış gösterir. Kil süspansiyonları, dört bileşenden ibaret bir sistem olarak düşünülebilir (Güven, 1992a);

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

Bu bileşenler, kil süspansiyonlarının yapısal, elektriksel ve diğer fiziksel karakteristiklerine bağlı olarak, reolojik ve kolloidal davranışını belirler. Bunun yanı sıra, kil süspansiyonlarının akış davranışlarına birçok faktör etki etmektedir (Güven, 1992a; Lucham ve Rossi, 1999);

- Kil konsantrasyonu doğal olarak reolojik özellikleri artırır.
- Kil 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.
- Kil taneciklerinin mikro-yapısı ve mikro-gözenekler reolojik davranışını etkileyebilmektedir.
- Sıcaklığın artışı, süspansiyonun akış özelliklerini etkileyen bir başka faktördür.
- Basınçla birlikte suyun viskozitesinin artması ve kil ve suyun sıkışmasından dolayı, basınç da kil süspansiyonlarının akış özelliklerine etki eder.

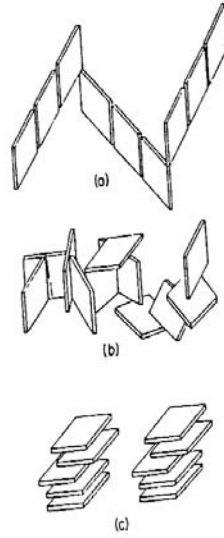
Kil mineralleri, sulu ortamda, çeşitli kuvvetler altında, birbirleri ile, su molekülleri ile ve diğer katkı maddeleriyle çeşitli şekillerde etkileşim gösterirler.

Kil-su sistemlerinde meydana gelen etkileşim tipleri ile mekanizmaları ve buna bağlı olarak reolojik davranışları, özellikle kaolin ve smektit gurubu 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 (Van Olphen, 1992).

Kil süspansiyonlarında, koloidal kil tanecikleri arasında, Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, genel olarak muhtemel üç tip etkileşim görülür (Van Olphen, 1992; Low, 1993; De Kretser ve diğ., 1998; Lucham ve Rossi, 1999; Ece ve diğ., 1999; Abend ve Lagaly, 2000; Missiana ve Adell, 2000). Bunlar;

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

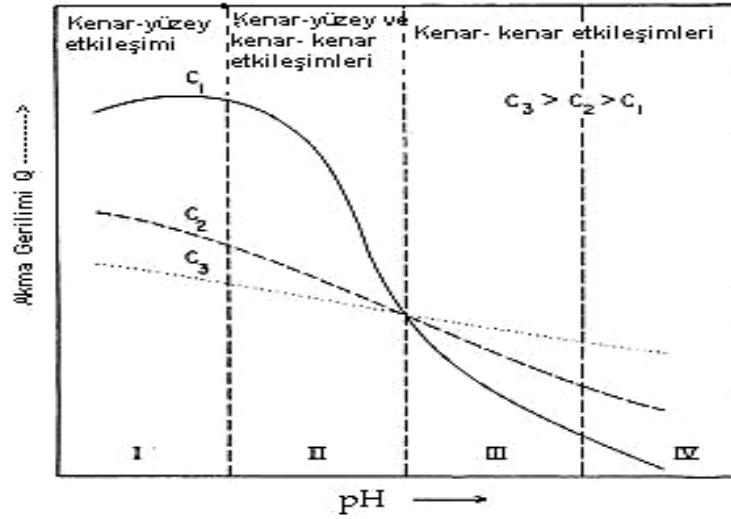


(a) kenar-kenar (KK), (b) kenar-yüzey (KY), (c) yüzey-yüzey (YY)

Şekil 3.3 : Tabaka Yapılı Kil Tanecikleri Arasındaki Muhtemel Dizilimler (Van Olphen, 1992).

Bu dizilimler, 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 katkıların adsorpsiyonu ile değiştirilmedikçe, taneciklerin zıt yüklere sahip olmalarından dolayı sistemde KY birleşmeleri oluşur. Bu nedenle, tuzsuz (elektrolitsiz) süspansiyonlarda genellikle bu tip birleşmeler görülür ve daima stabil bir haldedir. KY dizilimi durumunda “card-house” yapısı (Van Olphen, 1992) 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.

Kil-su sistemlerinde, sıfır yük noktası altındaki pH değerlerinde, kil 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 (Low, 1993; Missiana ve Adell, 2000). Kil süspansiyonlarının akış davranışları üzerinde yapılan bir çalışmada (Rand ve Melton, 1977) farklı elektrolit konsantrasyonlarında pH'ya göre akma gerilimleri diyagramı çizilmiş ve tanecik etkileşimleri açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : Farklı Elektrolit Konsantrasyonlarında Kil Süspansiyonlarının pH'ya Göre Akma Gerilimi Diyagramı ve Tanecik Etkileşimleri (C: Elektrolit Konsantrasyonu) (Low, 1993).

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 yapı oluşmuş ve dolayısıyla akma gerilim değerini yükseltmiştir. II. bölgede, pH'nın artmasıyla birlikte kenarlardaki (+) yük miktarı azalmakta, böylece çift tabaka çekme kuvveti zayıflamaktadır. 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 bozularak 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 (Low, 1993).

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 (Van Olphen, 1992).

Kaolin ve illit süspansiyonlarında, elektriksel çift tabaka kadar tanecik boyutu ve şekli de reolojik davranışlarında önemli rol oynamaktadır (Yuan ve Murray, 1997). Kaolin süspansiyonlarında artan tuz konsantrasyonu ile birlikte YY birleşmeleri hakim olmaktadır. Bu durumda, ağırlaşan ve kalınlaşan taneciklerin kolaylıkla üç boyutlu bir ağ yapı oluşturması mümkün değildir ve ağırlıklarından dolayı çökerler. Bu nedenle, başlangıç akma gerilim değerleri yüksek olmasına rağmen daha sonra düşerek sabit bir seviyeye ulaşmaktadır (Van Olphen, 1992; Mögel ve diğ., 1993). İllit süspansiyonlarının davranışı ise montmorillonite benzer, fakat tuz ilavesine karşı daha hassastır (Van Olphen, 1992).

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 (Güven, 1992a). Montmorillonitin yapısında bulunan Al^{+3} iyonları ortamda bulunan diğer katyonlarla yer değiştirmesiyle 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 dizilimlerine 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 (Simonton ve diğ., 1988; Ece ve diğ., 1999; Abend ve Lagaly, 2000).

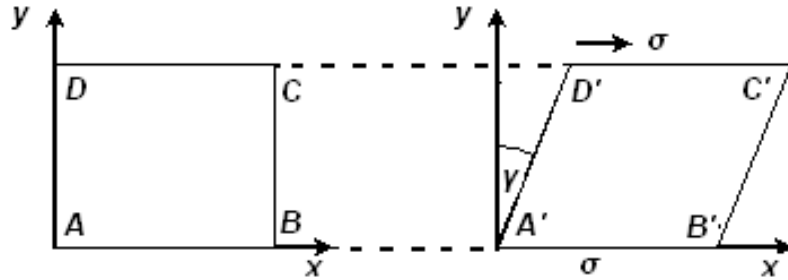
Killerde şişme derecesi, katyonun hidratasyon enerjisine bağlıdır. Dolayısıyla, hidratasyon enerjisinin, kil tabakaları arasındaki elektrostatik çekimi yenecek kadar büyük olması gerekmektedir. Fakat, çift değerlikli iyonların hidratasyon enerjilerinin tek değerlikli iyonlardan fazla olmasına (Conway, 1981) rağmen şişmeye neden olmazlar. Muhtemelen, bu iyonlar tabakaları birbirine bağlayarak koagüle olmasını sağlamaktadır (Simonton ve diğ., 1988).

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 (Barnes ve diğ., 1989).

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'de, Hooke'a göre katı bir bloktaki deformasyon şematize edilmiştir.



Şekil 4.1 : Hooke'a Göre Katı Bir Bloktaki Deformasyonun Şematik Gösterimi (Barnes ve diğ., 1989).

Hooke, ABCD pozisyonundaki katı bir maddenin bir σ gerilimi altında deformasyona uğraması sonucu Şekil 4.1'de görüldüğü gibi A'B'C'D' pozisyonuna geleceğini ileri sürmüştür. Burada, γ gerilme açısı ve G söz konusu katı maddeye ait rijitlik modülü

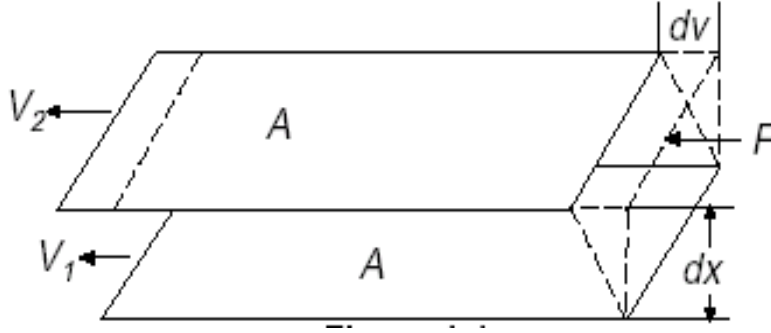
olmak üzere bu katı maddeye uygulanan σ gerilimi;

$$\sigma = G * \gamma \quad (4.1)$$

bağıntısıyla ifade edilmiştir.

Newton ise sıvıları, üst üste binmiş tabakalardan ibaret olarak düşünmüş ve sıvıların akışını bir deste oyun kâğıdının birbiri üzerinden kayarak dağılması hareketine

benzetmiştir (Harris, 1977; Barnes ve diğ., 1989). Şekil 4.2’de, Newton’a göre viskozite tarifi şematize edilmiştir.



Şekil 4.2 : Newton’a Göre Viskozite Tarifinin Şematik Gösterimi (Harris, 1977).

Burada Newton, aralarında d_x mesafesi bulunan A yüzey alanlı iki paralel tabaka arasındaki sıvının akışını açıklamaya çalışmıştır. Newton’a göre üstteki tabaka bir F kuvvetinin etkisiyle alttaki tabakaya göre d_v hızıyla hareket ettirildiğinde birim zaman sonunda alttaki tabakanın kazanacağı hız aradaki d_x mesafesiyle orantılıdır ve,

$$\gamma = d_v / d_x \quad (4.2)$$

bağıntısı ile ifade edilmiştir. Burada, γ hız gradyanı ve aynı zamanda kayma hızı veya kayma oranı (shear rate) olarak adlandırılmaktadır. Uygulanan F kuvvetinin etkisiyle τ olarak ifade edilen bir kayma gerilimi (shear stress) açığa çıkar ve Newton’a göre bu gerilim akış ile sonuçlanır.

$$\tau = F / A \quad (4.3)$$

Bu kayma gerilimi (τ) ve kayma hızı (γ) arasında, η bir katsayı olmak üzere, belli bir oran mevcuttur ki bu da;

$$\tau = \eta * \gamma \quad (F / A = \eta * d_v / d_x) \quad (4.4)$$

olarak ifade edilmiştir. İşte buradaki η katsayısına kayma viskozitesi veya basitçe viskozite adı verilir. Viskozite, bir içsel sürtünme veya akmaya karşı gösterilen direncin ölçüsü olarak da tarif edilebilir. Bu sürtünme, birbirine bitişik tabakalar arasındaki ara yüzeylerde moleküller arasındaki etkin kuvvetler tarafından ortaya çıkarılır (Harris, 1977; Barnes ve diğ., 1989; Alemdar, 2001).

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 akışkanlığının olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, bazı maddelerin sadece Hooke'nin veya Newton'un yasalarıyla açıklanamayacağı anlaşılmış ve “viskoelastisite” kavramı ortaya atılmıştır.

Buna göre, katılar, uygulanan gerilime bağlı olarak sürekli şekil değiştirmeyen, yani, belli bir gerilim sonunda nihai bir deformasyona sahip olan maddeler; sıvılar ise, uygulanan gerilim ne 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

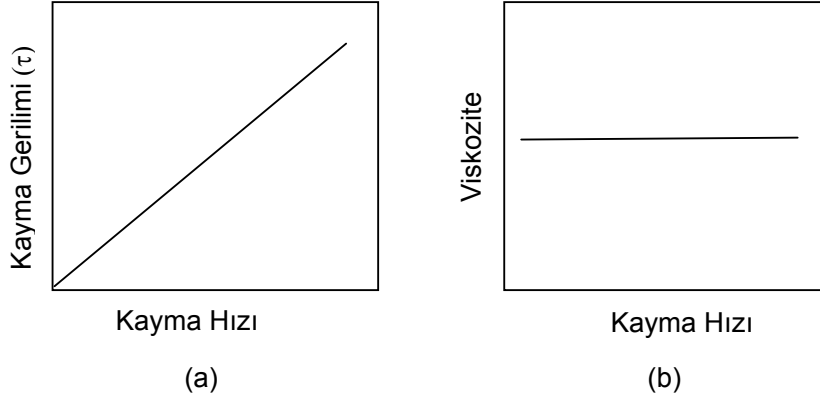
Newtoniyen akışkanlar, kayma gerilimi (τ) ile kayma hızı ($\dot{\gamma}$) arasında sabit bir orantının (η) olduğu akışkanlardır (Şekil 4.3a).

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (4.5)$$

Bu tür akışkanlar, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında şu özelliklere sahiptir (Barnes ve diğ., 1989);

- Basit kayma akışı altında oluşan gerilim, iki normal gerilim farkının sıfır olduğu kayma gerilimidir.
- Viskozite kayma hızı ile değişmez (Şekil 4.3b).
- Kayma işlemi devam ederken viskozite sabittir ve sıvıdaki gerilim, kayma işleminin kesilmesi durumunda hemen sıfıra iner. Ölçümün bir zaman aralığından 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 Newtoniyen 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 incelenme imkanı bulmuş ve dispersiyon, emülsiyon ve polimer çözeltileri gibi birçok malzemenin Newtoniyen davranıştan saptıkları; dolayısıyla, kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki lineer ilişkinin bozulduğu görülmüştür (Barnes ve diğ., 1989).

Viskozite, kayma sırasındaki enerji transferi olarak incelenirse, (4.5) no'lu denklem tanımı, 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 (Alemdar, 2001).

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 olmaz ve viskozite kayma hızı ya da kayma zamanı ile değişir. Bu durumda genel viskozite denklemi (4.4) yeniden düzenlenerek;

$$\tau = \tau_0 + \eta * \dot{\gamma}^n \quad (4.6)$$

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.

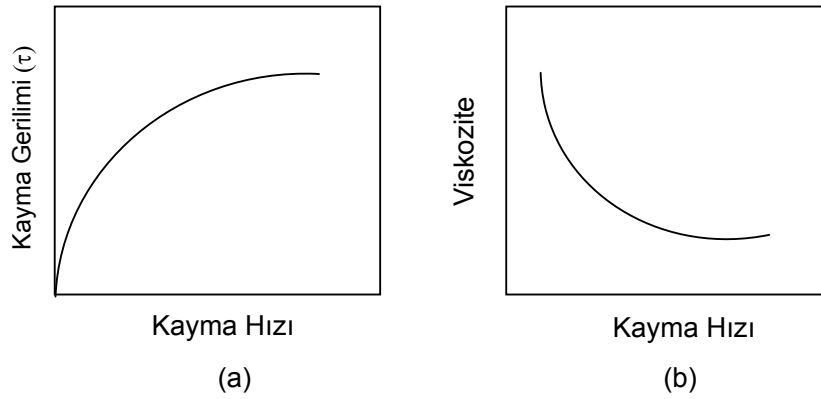
Buna göre; kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki ilişkiye bağlı olarak çeşitli akış davranışları ve kavramları ortaya atılmıştır. Bunlar psödoplastik akış (sahte plastik akış), dilatant akış ve plastik akış olarak isimlendirilmişlerdir.

I. Psödoplastik Akış

Artan kayma hızı ile birlikte viskozitede azalma eğilimi gösteren maddelere “psödoplastik” yani sahte plastik akış veya “kayma incelmesi”, “incelen akış” (shear thinning) davranımı gösteren maddeler adı verilmektedir (Şekil 4.4). En çok rastlanan Newtoniyen olmayan akış çeşididir. Üs yasası (power-law) eşitliği ile ifade edilir;

$$\tau = k * \dot{\gamma}^n \quad (4.7)$$

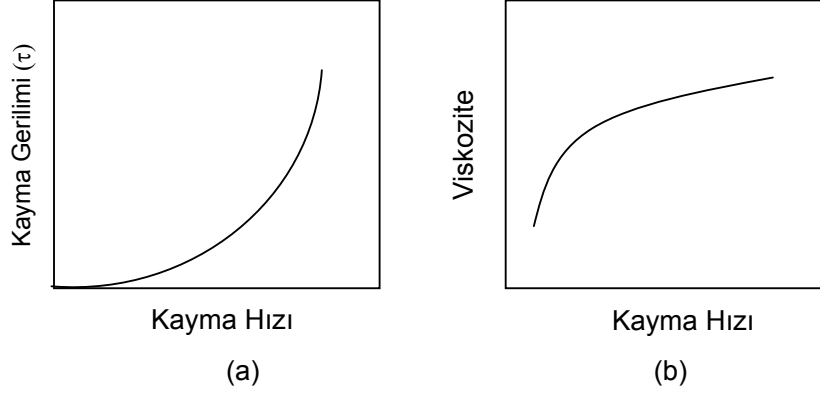
Burada, k akışkanın kıvamlılık ölçüsüdür, n akış indeksidir. Boyalar, emülsiyonlar, dispersiyonlar ve polimerik çözeltiler bu tür akışkanlara örnek verilebilir (Barnes ve diğ., 1989; Yavuz, 1996; Alemdar, 2001).



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

II. Dilatant Akış

Psödoplastik akış davranışının tersi bir davranış söz konusudur. Kayma hızının veya zamanın artmasıyla viskozitede artış görülür (Şekil 4.5). Literatürde, “yoğunlaşan akış” veya “kalınlaşan akış” (shear-thickening) terimleri de kullanılabilmektedir. Bu tip akışkanlarda akış davranış indeksi (n) 1’den büyüktür. Örneğin; vinil reçine pastaları, kum-su karışımları dilatant davranış göstermektedirler.



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

Dilatant akış davranışı, askıda tutulan taneciklerin sıkı dolgulaşmasıyla meydana gelmektedir. Yüksek kayma hızlarında, sıvının büyük bir kısmı boşluklarda hapis olmakta ve tanecikler artan kayma hızı ile daha fazla bir direnç göstermektedir (Barnes ve diğ., 1989; Yavuz, 1996; Alemdar, 2001).

III. Plastik 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_o ile gösterilir. Bu değer aşıldıktan sonra akış, Newtoniyen, psödoplastik veya dilatant davranışları gösterebilir.

Plastik davranış gösteren bir maddenin akış denklemi;

$$\tau = \tau_o + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (4.8)$$

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 (Eirich, 1956).

Genel viskozite denklemi (4.4), (4.8) no’lu denklemde yerine konulursa, plastik akışkanlar için görünür viskozite şu şekilde ifade edilir;

$$\eta = \eta_p + \tau_o / \dot{\gamma} \quad (4.9)$$

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

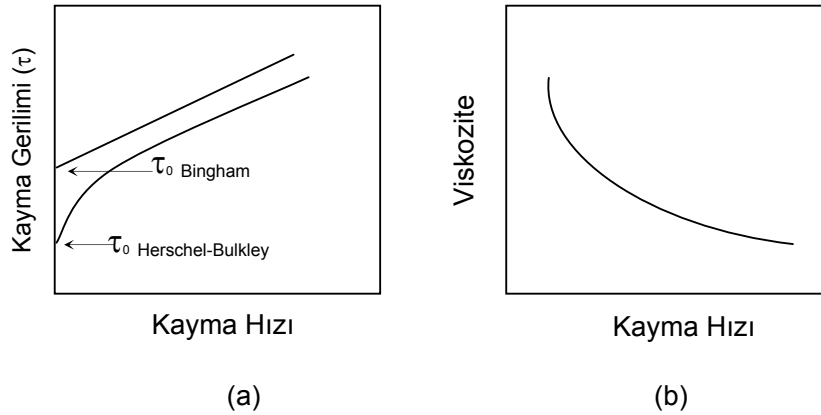
Kayma gerilimi ve kayma hızı arasında bir oransallık gösteren plastik akışkanlara Bingham tipi plastik akışkanlar denir (Şekil 4.6).

$$\tau = \tau_0 + \eta_p * \dot{\gamma} \quad (4.10)$$

denklemini ile ifade edilir.

Bingham model parametreleri, süspansiyonlar için, katı derişimi ve katı tanecik boyut dağılımı gibi karışımın değişkenleri ile ilişkilendirilebilir (Eirich, 1956). Akma geriliminin 0.1 Pa'dan düşük olması durumunda, süspansiyonun Newtoniyen 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 yield-psödoplastik akışkan olarak da adlandırılabilir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\tau = \tau_0 + k * \dot{\gamma}^n \quad (4.11)$$



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

b. Casson tipi plastik akışkanlar

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

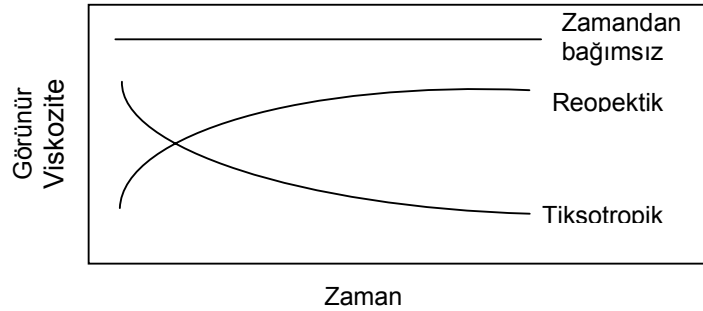
$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (k * \dot{\gamma})^{1/2} \quad (4.12)$$

denklemini ile ifade edilir.

4.2.3 Zamana bağlı akışkanlar

Kayma hızının sabit tutulması durumunda, kayma geriliminin sabit kalması her zaman mümkün değildir. Ölçülen kayma gerilimi ve viskozite, kayma işleminin uygulandığı süre ile artabilir veya azalabilir (Şekil 4.7). 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 (Murray, 1975; Barnes ve diğ., 1989; Barnes, 1997). Başka bir ifadeyle, süspansiyondaki katı tanelerin akmaya 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.



Şekil 4.7 : Zamana Bağlı Akışkanlar İçin Viskozite Eğrileri.

Tiksotropi, genelde akışkanın psödoplastik (kayma hızının artmasıyla viskozitenin azalması) davranış gösterdiği durumlarda, reopeksi ise dilatant davranış gösteren akışkanlarda meydana gelmektedir. Birçok 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 gerilimlerinin 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 salkımlaşması ve malzemedeki bulunan liflerin rasgele dağılımı kuvvetli bir yapı oluştururken, akışa paralel lif dizilişi ve tanelerin parçalanarak birbirinden ayrılması bulk yapıyı zayıflatmaktadır (Mewis, 1979).

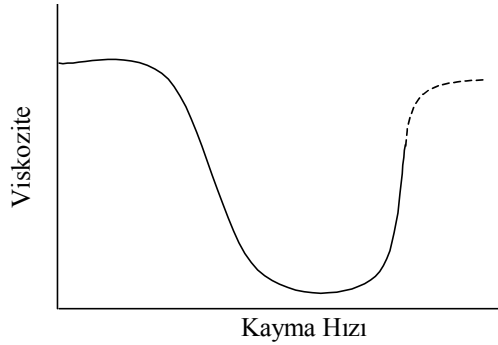
Tiksotropik bir akışkan için, sabit bir kayma hızında yapı bozunmaya uğradığında kayma gerilimi azalır. Bozunan bu yapı, gerilim kaldırılması durumunda kendiliğinden eski haline gelebilir. Farklı şekillere sahip tanecikler, tiksotropik durumun oluşmasına neden olmaktadır. Bu tür akış davranışı en fazla 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 (Barnes, 1997).

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

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 (Yavuz, 1996).



Şekil 4.8 : Derişik Süspansiyonların Genel Akış Eğrisi (Barnes ve diğ., 1989).

Katı partiküllerin süspansiyonun viskozitesine etkisi ilk olarak Einstein tarafından formüle edilmiştir (Güven, 1992b);

$$\eta = \eta_s (1 + k\Phi) \quad (4.13)$$

Burada; η , süspansiyonun viskozitesi; η_s , askıda tutulan ortamın viskozitesidir 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 etkileşim içindedirler. Buna rağmen, Einstein'ın viskozite eşitliği, etkileşmeyen ve çözünmeyen sert kürelerden oluşan çok özel şartlar için türetilmiştir. Böylece, gerçek süspansiyonların

viskozitesinin tanımlanabilmesi için eşitlik polinomsal bir halde yeniden düzenlenmiştir (Alemdar, 2001).

I. Seyretilik Süspansiyonlar

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

II. Derişik Süspansiyonlar

Derişik süspansiyonların teorik bakımdan incelenmesi daha zordur. Bu nedenle, diğer taneciklerin etkisini hesaba katan bir teknik uygulanmakta veya bilgisayarda modellemeler yapılarak sistem simule edilmektedir.

Derişik süspansiyonlar için süspansiyondaki bütün taneciklerin etkisini, ilave edilen taneciklerin etkilerinin toplamı olarak hesaba dahil eden bir yaklaşım olarak Einstein denklemi yeniden düzenlenmiştir.

$$d\eta = (5 * \eta / 2) * d\Phi \quad (4.14)$$

Burada; $d\eta$ süspansiyonun viskozitesinde (η) faz hacmindeki 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 (Blair, 1969).

Agregat oluşturmayan katı taneciklerden oluşan derişik süspansiyonlar, genel olarak dilatant davranışı göstermektedir (Barnes ve diğ., 1989). 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 artırıldıkça viskozite artışı ile süspansiyon plastik özellik kazanır. Dolayısıyla, dağılmış faz derişiminin artırılması bir akma geriliminin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

4.3.1 Süspansiyonların reolojisine etki eden faktörler

Süspansiyonların reolojisine etki eden faktörler genel olarak; tane konsantrasyonu, morfolojisi, boyutu dağılımı, yüzey alanı, hidratasyonu gibi tane özellikleri ile tane-

tane etkileşimleri, tane dinamiği ve süspansiyonun yapısı gibi faktörler olarak sıralanabilir.

Tane konsantrasyonunun 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. Dolgu fraksiyonu, tane şekli ve boyut dağılımı ile değişmektedir. Boyut dağılımı geniş bir aralıkta olan tanelerden oluşan bir süspansiyonda, küçük tanelerin büyüklerin arasındaki boşluklara yerleşmesinden dolayı daha büyük Φ_m değeri ortaya çıkmaktadır. Ancak tanelerin flokülasyonu, düşük bir Φ_m değeri oluşmasına yol açabilmektedir (Barnes ve diğ., 1989).

Yapılan çalışmalarda, viskozitenin tane boyutu ile ters orantılı olduğu görülmüştür. Ancak süspansiyonun viskozitesine etki eden tane konsantrasyonu, şekli ve tane-tane etkileşimleri gibi faktörlerin katkısını daha da artırması nedeniyle, tane boyutu ve süspansiyon viskozitesi arasındaki ilişkinin doğrudan formüle edilmesi zordur. Benzer şekilde, boyut dağılımı da süspansiyonun viskozitesine etki etmektedir. Killerle yapılan deneysel çalışmalar sonucu, tane boyutunun artması ile akış parametrelerinin azaldığı gözlenmiştir (Alemdar, 2001).

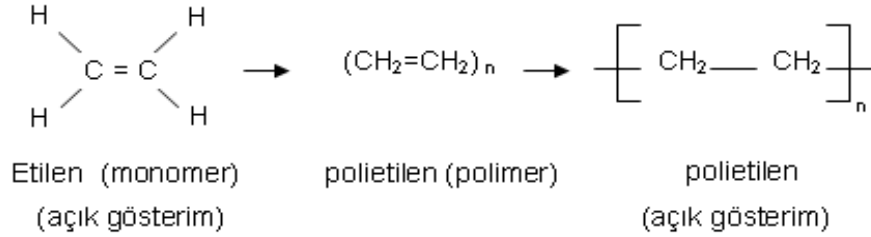
Katı bir tanenin yüzeyi, süspansiyonun akmaya karşı direnç gösterdiği bölgedir. Örneğin kaolen ve bentonit gibi ince ve rijit tabakalardan oluşan kil taneleri, akış yönünde kesme kuvvetleri boyunca yönlendikleri zaman akmaya karşı gösterdikleri dirençten dolayı süspansiyonun viskozitesi azalır (Alemdar, 2001). Sepiyolit tipi killerde ise, sepiyolit yapısını teşkil eden iğne şeklindeki lif kümelerinin dağılması süspansiyonun viskozitesini artırmakta ve yine aynı şekilde bunların kesme kuvvetleri yönüne paralel dizilmeleri ile viskozite azalabilmektedir

Killerin kenar ve basal yüzeyleri ile tabakalarının arası sulu süspansiyonda hidratasyon kompleksleri oluşturabilmektedir. Kil hidratasyonu, kil tanelerinin efektif faz hacminin artması ve süspansiyon serbest suyu hacim oranının azalması ile açıklanır. Örneğin bentonitler, süspansiyondaki büyük miktarda suyu hareketsiz hale getirerek süspansiyonun viskozitesini artırmakta ve akış davranışı değişebilmektedir (Alemdar, 2001).

5. POLİMERLER

5.1 Polimerlerin Tanımı

Çok sayıda tekrarlanan ünitenin (monomer'in) kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması sonucu oluşan büyük moleküllere (makro molekül) polimer denir (Basan, 2001; Baysal, 1994). Polimer, yunanca bir kelime 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, Si, N, F, Cl, S, Na, K gibi atomlar da katılırlar. Şekil 5.1'de, etilen monomerlerinden oluşan polietilen makro molekülünün açık formülü görülmektedir.



Şekil 5.1 : Etilen Monomerlerinden Oluşan Polietilen Makro Molekülü (n=tekrarlanan ünite sayısı) (Saçak, 2002).

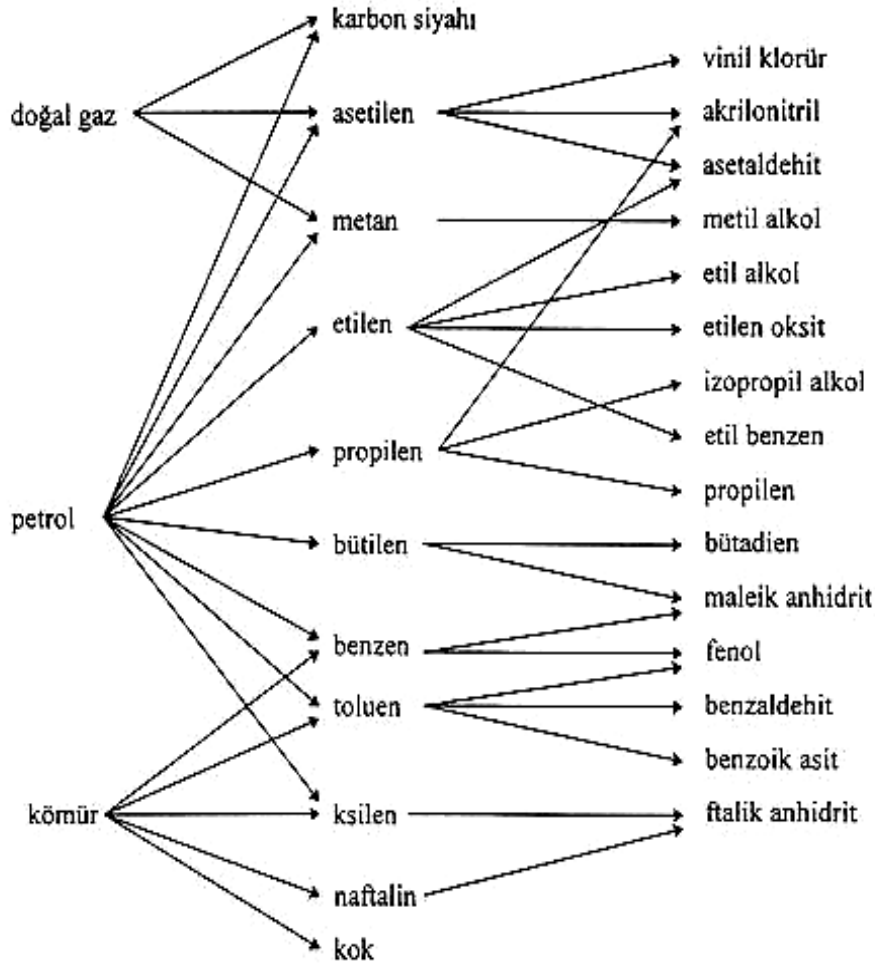
Polimerlerin yapısında bulunan ve sentetik polimerlerin üretiminde kullanılan ana kimyasallar (fonksiyonel gruplar ve monomerler) genellikle petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanır. Şekil 5.2 petrol, doğal gaz ve kömürden elde edilen bu kimyasal maddeleri toplu olarak göstermektedir (Saçak, 2002).

5.2 Polimerlerin Sınıflandırılması ve Özellikleri

Polimerler, literatürde yapı ve özellik farklılıklarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar (Baysal, 1994; Saçak, 2008; Basan, 2001).

- I. Ana zinciri oluşturan atomların türüne göre organik veya inorganik, kaynaklarına göre ise doğal veya sentetik polimerler,
- II. Meydana geldikleri ünite sayısına göre homopolimerler veya kopolimerler,
- III. İletkenlik özelliklerine göre polielektrolitler ve iyonomerler,

- IV. Sentez tepkimelerinin mekanizmasına göre zincir büyümesi veya basamaklı polimerler
- V. Mol ağırlıklarının büyüklükleri açısından yüksek, orta ve düşük molekül ağırlıklı polimerler,
- VI. Zincirlerinin fiziksel biçimlerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler (elastomerler ve termoplastik elastomerler veya plastomerler)
- VII. Isı karşısındaki davranışlarına göre termoplastikler veya termosettingler.



Şekil 5.2 : Doğal Gaz, Petrol ve Kömürden Elde Edilen Kimyasal Maddeler (Saçak, 2002).

I. Ana Zinciri Oluşturan Atomların Türüne Göre Polimerler

Ana zinciri oluşturan atomların türüne göre polimerler; ana zincirleri karbon atomlarından oluşan (organik) ve ana zincirleri karbon olmayan atomlardan oluşan (inorganik) polimerler olarak iki ayrı şekilde değerlendirilirler (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 : Ana Zinciri Oluşturan Atomların Türüne Göre Polimerler (Baysal, 1994; Saçak, 2008).

➤ Ana zincirleri karbon atomlarından oluşan polimerler (Organik)	➤ Ana zincirleri karbon olmayan atomlardan oluşan polimerler (İnorganik)
• Doğal ○ Nişasta ve Polisakkaritler ▪ DNA ve RNA ○ Proteinler ve Enzimler ○ Reçineler • Sentetik ○ Yapıştırıcılar (tutkal) ○ Elyaf (lifler) ○ Plastikler ○ Kauçuklar	• Doğal ○ Killer ▪ Seramikler ○ Kumlar ▪ Cam • Sentetik ○ Elyaf

II. Meydana Geldikleri Ünite Sayısına Göre Polimerler (Saçak, 2002)

Polimerler, meydana geldikleri ünite sayısına göre homopolimer ya da kopolimerler olarak ikiye ayrılırlar:

- Homopolimerler: Tek çeşit monomerlerden oluşan polimerlerdir (-A-A-A-A-).
- Kopolimerler : A ve B gibi en az iki çeşit monomerden oluşan polimerlerdir.

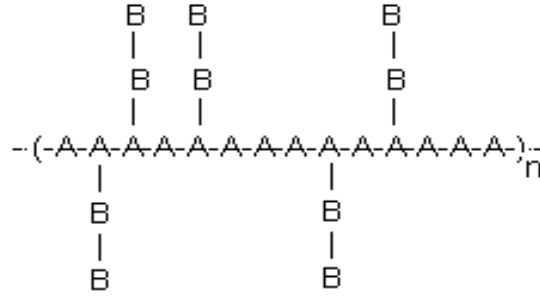
Birimlerin ana zincirde diziliş şekillerine göre rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimerleri olarak farklı isimler alır.

a. Rastgele kopolimerler: A ve B gibi iki farklı monomerden oluşan polimer zincirinde A ve B birimlerinin sıralanışında herhangi bir düzen bulunmaz (-A-A-B-A-B-B-B-A-B-).

b. Ardışık kopolimerler: A ve B gibi iki farklı monomerden oluşan polimer zincirinde A ve B birimlerinin sıralanışı ardışıktır (-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-).

c. Blok kopolimerler: A ve B gibi iki farklı monomerden oluşan polimer zincirinde A ve B birimleri blok halinde sıralanmışlardır (-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-).

d. Aşırı kopolimerler: A ve B gibi iki farklı monomerden oluşan polimer zincirinde B birimleri A ana birimli zincire bazı aşırı noktalarında birleşmiştir (Şekil 5.3).

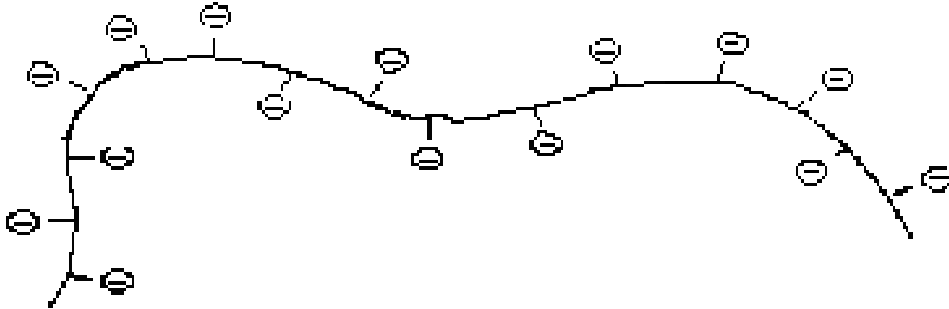


Şekil 5.3 : A ve B Gibi İki Farklı Monomerden Oluşan Bir Aşı Kopolimer (Saçak, 2002).

III. İletkenlik Özelliklerine Göre Polimerler (Saçak, 2002)

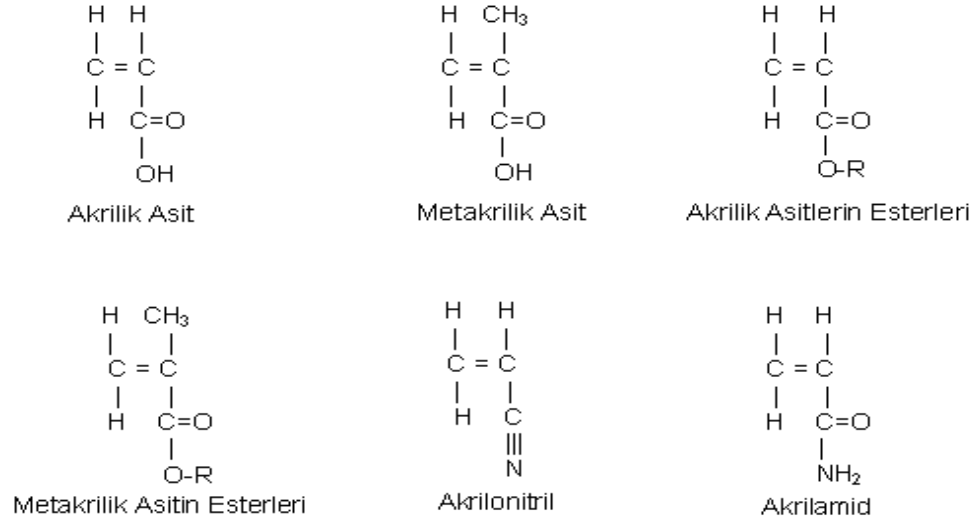
İletkenlik özelliklerine göre ise polimerler, polielektrolitler ve iyonomerler olarak ikiye ayrılırlar:

➤ Polielektrolitler; homopolimer yapıda ve yüklü iyon sayısı çok fazla olan polimerlerdir. Uygun çözücüler içerisinde (+) ve (–) yüklü iyonlarına ayrışabilen küçük moleküllü elektrolit monomerlerinden oluşurlar. Örneğin poliakrilik asit gibi bir polielektrolit 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 polimerler en uygun konformasyon durumunda yani uzamış hallerinde bulunurlar (Şekil 5.4). Bu durum polielektrolit çözeltilerinin viskozitesini artırıcı etki yapar.



Şekil 5.4 : Sulu Çözeltideki Bir Polielektrolitin Şematik Olarak Gösterimi (Saçak, 2002).

Böyle çözeltilere küçük moleküllü uygun elektrolitler katıldığında katyonlar eksi yükler arasındaki etkileşimi azaltır ve polimer zincirlerini yüksüz zincirlere dönüştürerek rastgele konformasyona geçmelerini sağlar. Akriklik bazlı polimerler bu türden polimerlerdir (Şekil 5.5).

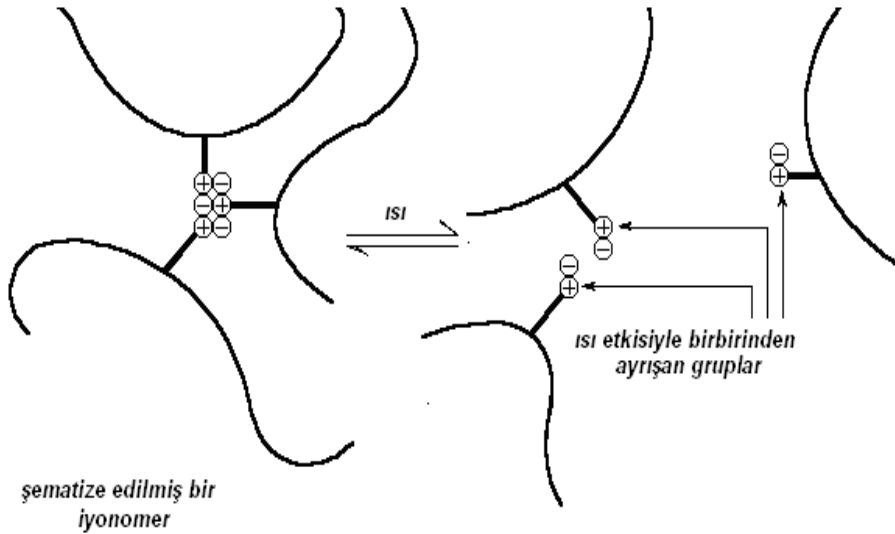


Şekil 5.5 : Akrilik Bazlı Polimerler.

➤ İyonomerler ise kopolimer yapıda ve yüklü iyon sayısı polielektrolitlere nazaran daha az olan polimerlerdir. Şekil 5.6'da, ısı etkisiyle gruplarına ayrışan bir iyonomer şematize edilmiştir.

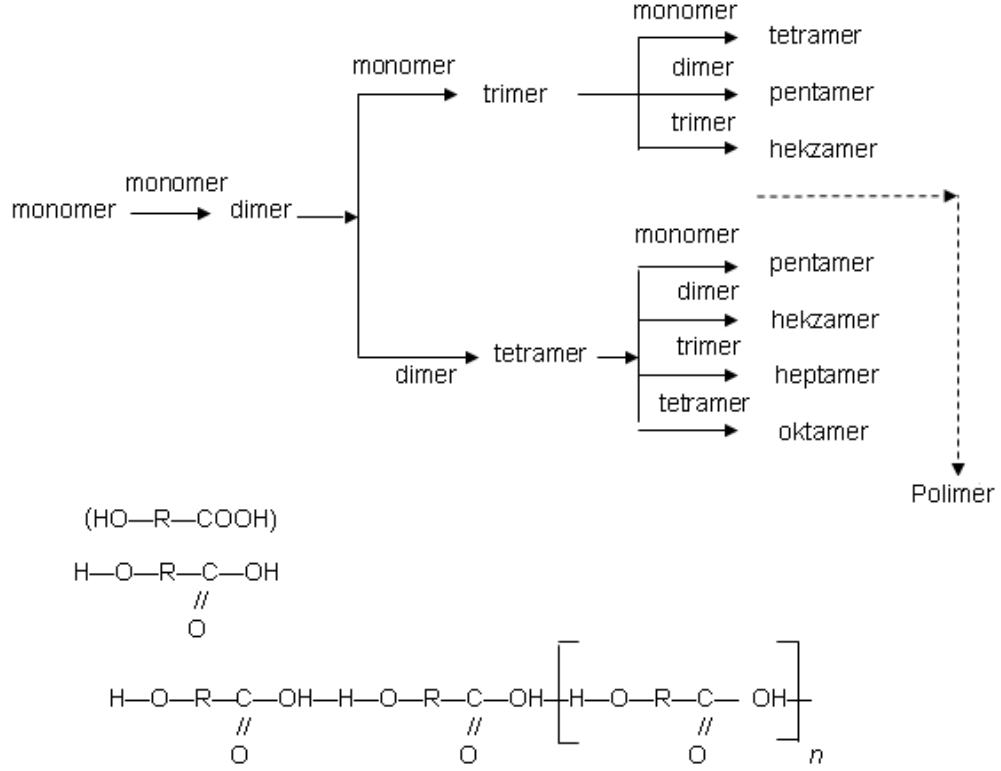
Cevher hazırlamada, çok ince malzemelerin tercihli yada tercihsiz salkımlaştırılması, flotasyonu yada susuzlandırılması amacıyla iyonomerler (poliakrilamidler) yaygın olarak kullanılır (Ateşok, 1987a ve 1987b). Çoğu zaman poliasit, polibaz ve poliamfoter olarak bilinen bu polimerler literatürde

- anyonik,
- katyonik ve
- non-iyonik şeklinde adlandırılırlar.



Şekil 5.6 : Isı Etkisiyle Gruplarına Ayrışan Bir İyonomer (Saçak, 2002).

İki farklı fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran (HO—R—COOH vb.) bir monomerin basamaklı polimerizasyonunda ise ilk tepkime iki monomerin bir dimer oluşturması şeklindedir. Daha sonra dimer bir monomer molekülüyle kondensasyon tepkimesine girerek trimer verebileceği gibi, bir başka dimerle de birleşerek tetramere dönüşebilir. Trimerin verebileceği ileri tepkimeler ise; trimer-monomer (tetramer), trimer-dimer (pentamer), trimer-trimer (hekzamer) etkileşimleri olacaktır. Şekil 5.8, bu tepkimeleri basitçe izah etmektedir.



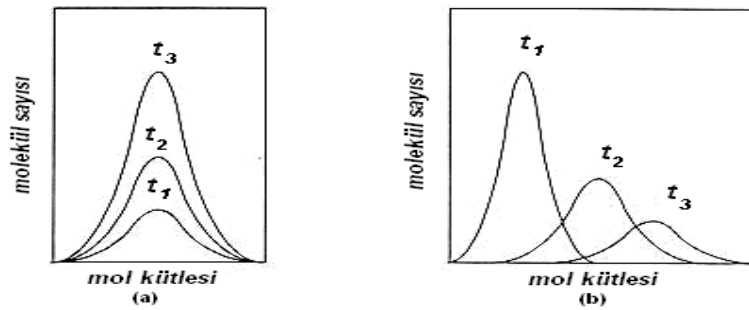
Şekil 5.8 : Basamaklı Polimerizasyonda Zincir Büyümesi (Saçak, 2002).

Bütün kondensasyon tepkimeleri neticesinde küçük moleküllü bazı ürünler açığa çıkar (H_2O , HCl vb.). Bu polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaş ilerler.

Çizelge 5.2’de, bu iki polimerizasyon çeşidi tipik özellikleri açısından karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.2 : Basamaklı ve Radikalik Katılma Polimerizasyonlarının Tipik Özellikleri.

Basamaklı polimerizasyon (kondensasyon tepkimeleri)	Radikalik katılma polimerizasyonu (zincir büyümesi)
Ortamda bulunan herhangi bir molekül tepkimeye girerek zinciri büyütür.	Yalnız serbest radikalli monomere bir başka monomer katılırsa polimer zinciri büyür.
Önce iki molekül tepkimeye girer ve dimer oluşturur. Dimer, monomerle tepkimeye girerek trimer yada bir başka dimerle tepkimeye girerek tetramer oluşturur ve zincirler bu şekilde büyümeye devam eder.	Monomerler hızla ve ardı ardına aktif merkezlere katılırlar.
Polimerizasyonun henüz başlarında ortamda çıkış maddesi (veya monomer) kalmaz, polimerizasyon derecesi 10 olduğunda başlangıçta alınan çıkış maddesinin ancak %1 i kalır.	Monomer derişimi tepkime süresince azalır.
Polimerizasyon süresince polimerin mol kütlesi sürekli artar (Şekil 5.9a).	Yüksek mol kütlesi polimer, polimerizasyonun ilk anlarında oluşur ve tepkime sonuna kadar çok fazla değişmez (Şekil 5.9b).
Yüksek mol kütlesi polimer eldesi için uzun polimerizasyon süresi gerekir.	Yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekir ancak bu sürenin polimerin mol kütlesine etkisi önemsizdir.
Polimerizasyon ortamındaki bütün moleküller birbirleriyle tepkimeye girebilir.	Yalnız radikalik türler diğer monomerlerle veya birbirleriyle tepkimeye girebilir.
Polimerizasyon süresince ortamda her büyüklükte polimer zinciri vardır.	Polimerizasyon süresince ortamda monomer, yüksek mol kütlesi polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur.



Şekil 5.9 : (a) Basamaklı ve (b) Radikalik Katılma Polimerizasyonlarıyla Elde Edilen Polimerlerde Mol Kütlesi Dağılımının Zamana Bağlı Olarak Değişimi (Saçak, 2002).

➤ Polimerizasyon derecesi (D_p) ve polimerlerin mol kütlesi (M_p): (Saçak, 2002)

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

$$D_p = n \quad M_p = M_m \cdot D_p = M_m \cdot n \quad (5.1)$$

Polimerlerin mol kütlesi farklı yöntemlerle bulunmaktadır. Kullanılan yöntemden elde edilecek sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgiliyse, mol kütlesi türü de o adla anılır. Üç farklı mol kütlesi tanımı vardır.

- a. Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)
- b. Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w)
- c. 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 polimer 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,

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \quad (5.2)$$

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,

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \sum_i w_i M_i \quad (5.3)$$

bağıntısı 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

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \text{ ya da } \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (5.4)$$

eşitliği ile belirlenir. Burada η_0 ve η sırasıyla çözünen ve çözeltinin viskoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşmeleri nedeni ile değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltileri için elde edilen sonuçlar onların birbirleriyle etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünenin birim konsantrasyon başına viskoziteye etkisi $[(\eta/\eta_0)-1]/c$ eşitliği ile verilebilir. Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin viskoziteye etkisi

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c} \right) \quad (5.5)$$

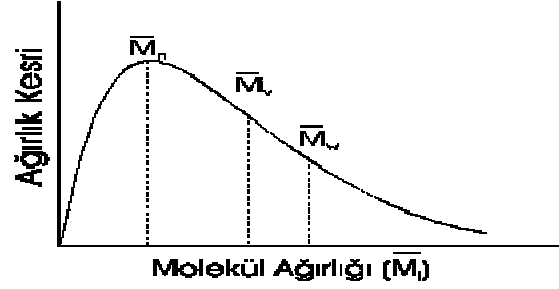
şeklinde. Burada, $[\eta]$ gerçek (intrinsic) viskozite değeridir. Herhangi bir molekülün çözeltisinin gerçek viskozitesi molekülün şekli ve moleküler kütlesini belirlemede kullanılır. Herhangi bir çözgünde sentetik bir polimerin gerçek viskozitesinin mol ağırlığına bağımlılığı

$$[\eta] = KM^a \quad (5.6)$$

eşitliği ile verilir. Burada M, polimerin moleküler kütlesi; K ve a deneysel sabitlerdir. Bu parametreler bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir. Viskozite ortalaması molekül ağırlığı için

$$\overline{M}_v = \left[\sum w_i M_i^a \right]^{1/a} \quad (5.7)$$

eşitliği 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 ağırlığına eşittir. Fakat polimer monodisperslikten uzaklaştıkça moleküler 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 5.10).



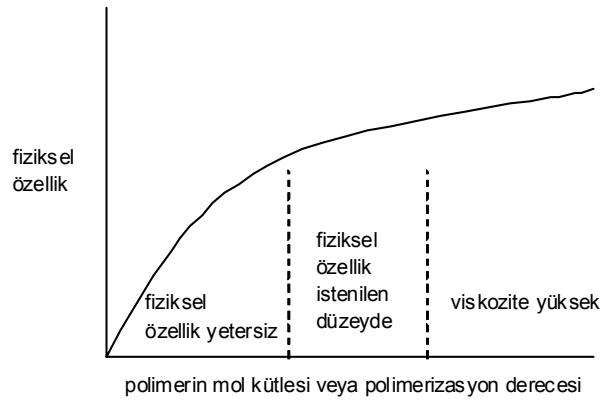
Şekil 5.10 : Heterojen Bir Molekül Ağırlığına Sahip Polimer için Molekül Ağırlık Dağılımları (Saçak, 2002).

V. Mol Ağırlıklarının Büyüklüklerine Göre Polimerler (Ateşok, 1987a ve 1987b; Saçak, 2002)

Polimerler ayrıca mol ağırlıklarının büyüklükleri açısından;

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

olarak sınıflandırılabilir. Mol ağırlığının büyüklüğü, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirten önemli bir kriterdir. Mol ağırlığının artışı, polimer çözeltilerinin ve polimer eriyiklerinin viskozitesini yükseltir, işlenmelerini zorlaştırır (Şekil 5.11).

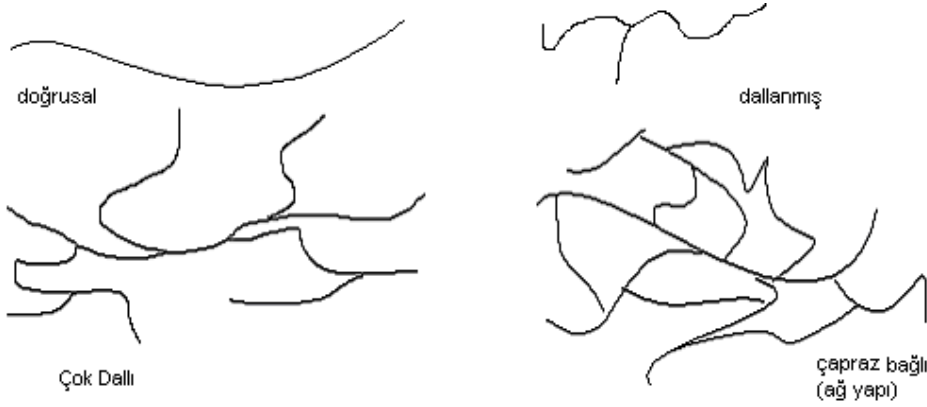


Şekil 5.11 : Polimerlerin Fiziksel Özelliklerin Mol Ağırlıklarıyla Değişimi (Saçak, 2002).

Polimer zincirlerindeki ortalama yinelenen birim (-mer) sayısı belli bir değere ulaştığında polimerlerin yoğunluk, kırma indisi, kopma dayanımı gibi bazı fiziksel özellikleri mol kütesinden bağımsız bir davranışa geçer.

VI. Zincirlerinin Fiziksel Biçimlerine Göre Polimerler (Saçak, 2002)

Polimerler, zincirlerinin fiziksel biçimlerine göre doğrusal, dallanmış, çok dallı veya çapraz bağlı olabilirler (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 : Doğrusal, Dallanmış, Çok Dallı veya Çapraz Polimerlerin Şematik Gösterimi (Saçak, 2002).

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 kalktığında 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 miktardaki yüklü grup etkileşerek bir araya toplanır ve bağlı oldukları zincirleri de sıkıca bir arada tutarlar.

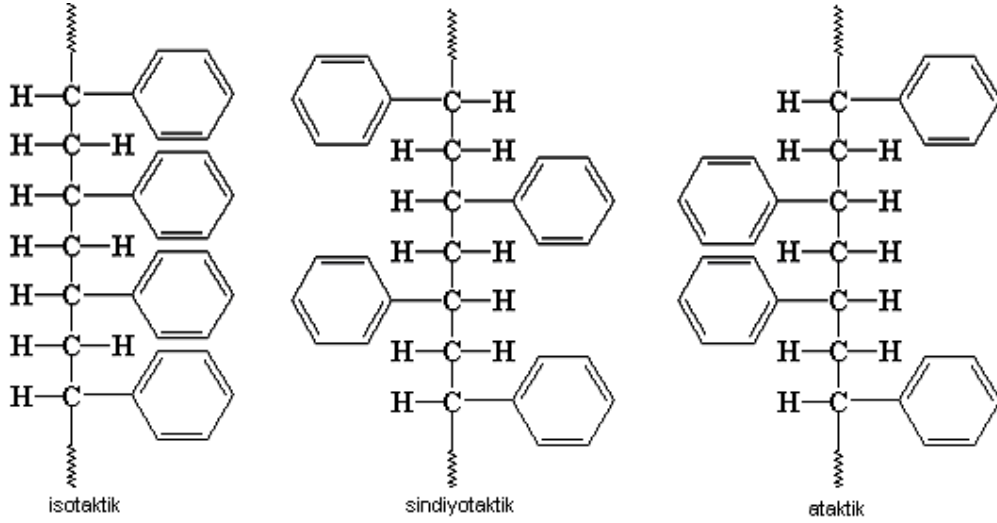
Polimerlerin özelliklerini genelde üç şey etkiler. Bunlardan birincisi zincirlerin diziliş durumları, diğer ikisi moleküller arasındaki çekim kuvvetleri ve polimerizasyon sırasında monomerlerin hareket serbestlikleri. Kullanım yeri ve amacına uygun polimer eldesi için polimer zincirlerinin diziliş durumlarının bilinmesi çok önemlidir. Polimerizasyon sırasında polimer zincirlerindeki monomer birimlerinin zincir boyunca diziliş geometrisini yani konformasyon ve konfigürasyonlarını kontrol etmek çok kolay olmasa da olası bir durumdur.

Bir monomer molekülünün, bağ kopması olmaksızın kendi eksenini etrafında değişik açılarda yönelmesine konformasyon; bağ kopması neticesi (atom kaybı olmadan) alacağı yeni şekillere ise konfigürasyon denir. Konformasyon durumunda polimer özellikleri fazla değişmez fakat konfigürasyon durumlarında konfigürasyonun çeşidine göre polimerlerin kristallenme özellikleri farklılıklar gösterir. Taktisite, geometrik izomerlik, baş-kuyruk katılmaları değişik konfigürasyon durumlarıdır ve her bir durumun kendine özgü polimer özelliklerini etkileyici özelliği vardır.

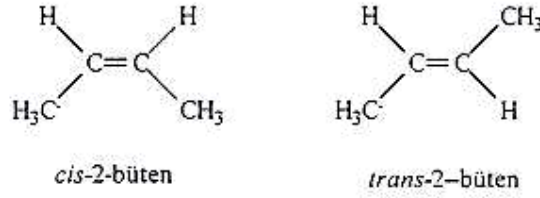
Taktisite: Polimer moleküllerini oluşturan monomerlerin sahip oldukları –R yan gruplarının zincir boyunca dizilişlerindeki farklılıklara taktisite denir. –R yan grupları polimer zinciri boyunca aynı yönde (izotaktik), zincirin bir sağında bir solunda (sindiyotaktik) ve zincirin her iki tarafında da düzensiz bir şekilde dağılmış olabilirler (ataktik).

İzotaktik dizilim, yani yan gruplarının tamamının aynı yönde dizilmesi, polimer zincirlerinin düzenli bir şekilde bir araya gelmelerine yardım ederek polimerlerin kristallenme yeteneğini artırır. Benzer şekilde yan grupların simetrik dizilmeleri (sindiyotaktisite) sonucu yarı kristalin polimerler ve bu grupların düzensiz dizilmeleriyle de (ataktisite) kristallenme yeteneği olmayan polimerler oluşur (Şekil 5.13).

Geometrik izomerlik: Cis yada trans izomerliği de denilen bu yapı, bünyesinde çift bağ bulunduran monomerlerden oluşan polimerlerde gözlenir. Çift bağı oluşturan her bir karbon atomundaki farklı iki atom yada grup, molekül düzlemine göre aynı konumdaysalar cis, zıt konumdaysalar trans izomerlik durumu söz konusudur (Şekil 5.14). Trans-izomerler yapıları itibarıyla kristallenmeye daha yatkın olduklarından dolayı oda sıcaklığında serttirler. Bu tür polimerler elastomer amaçlı kullanılamazlar. Cis-izomer yapıya sahip polimerler ise zayıf simetri gösterdiklerinden kristallenmez ve oda sıcaklığında yumuşak olduklarından elastomer özellik taşırlar.



Şekil 5.13 : Polimerlerin İzotaktik, Sindiyotaktik ve Ataktik Zincir Dizilimleri (Saçak, 2008).



Şekil 5.14 : Polimerleri Oluşturan Monomerlerin Cis – Trans İzomer Yapısı (Saçak, 2008).

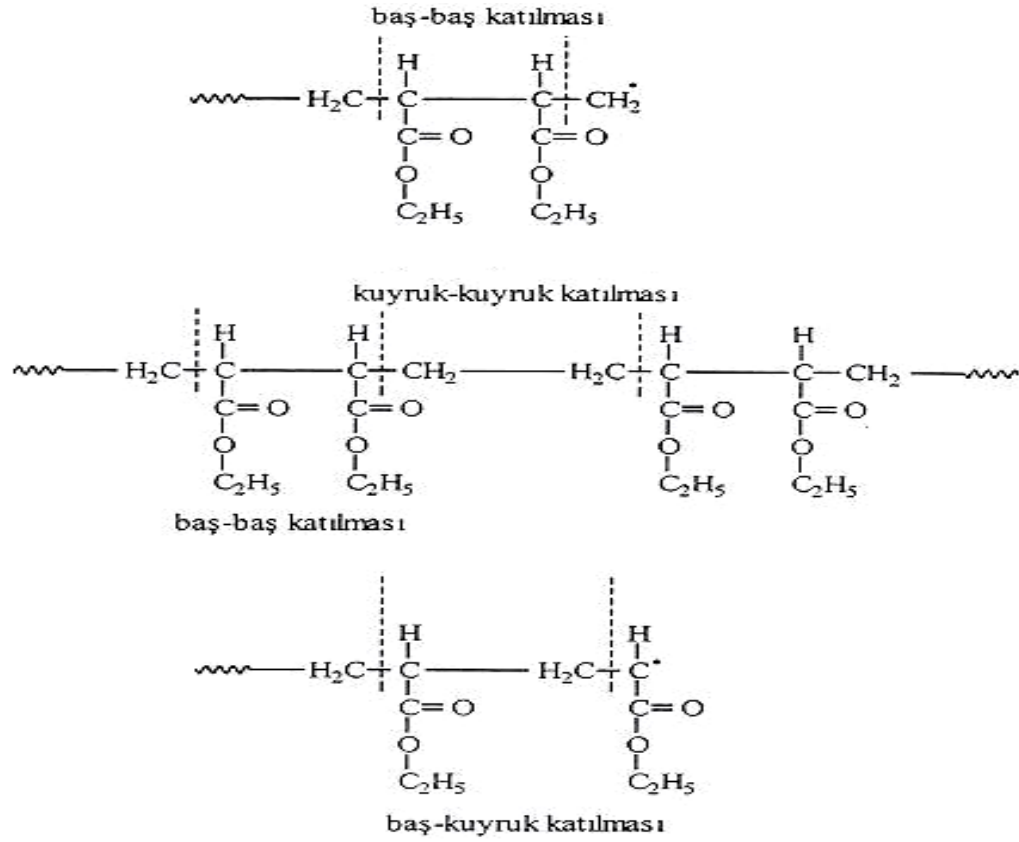
Baş-kuyruk katılmaları: Özellikle katılma polimerlerinde karşılaşılan bir konfigürasyon türüdür. Bu konfigürasyonda bir monomerin dallanmamış ana zincirine baş ve dallanmış kısa zincirlerine de kuyruk adı verilir. Dolayısıyla polimerizasyon sırasında monomerlerin birbirleriyle yapabilecekleri üç farklı bağlanış şekli ortaya çıkar. Bunlar, baş-baş bağlanması, kuyruk-kuyruk bağlanması ve baş kuyruk bağlanmalarıdır (Şekil 5.15).

VII. Isı Karşısındaki Davranışlarına Göre Polimerler (Saçak, 2008)

Isı karşısındaki davranışlarına göre de polimerler termoplastikler veya termosettingler olarak sınıflandırılır.

Termoplastikler (veya plastikler), plastisiteleri ısıyla artan polimerlerdir. Bir başka deyişle ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Bu tür polimerler doğrusal ya da 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 ya da kalıbın şeklini alırlar. Kalıplanan plastik soğuyunca rijitleşir. Polietilen, polistiren, polivinilklorür (PVC), polietilen teraftalat ve propilen bilinen en yaygın termoplastiklerdir.



Şekil 5.15 : Polimer Oluşumu Esnasındaki Muhtemel Katılma Durumları (Saçak, 2008).

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 termosettiglere verilebilecek en basit örneklerdir (fenol-üre-melamin formaldehit türü polimerler, ebonit).

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı o polimerin kristal, yarı kristal ya da amorf yapıda olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılıgandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığının üstüne ısıtılması sürdürülürse, son kauçuğumsu davranıştan zamksı görünüme, yeterince yüksek sıcaklığa kadar ısıtılınca ise yavaş yavaş sıvı halini alır. Ancak kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin

bir sıcaklık değeri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar. Yarı kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklığı altında kırılıp erirler. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini değiştirmezler. Ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tamamen kristal polimerler serttirler ve camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler.

Polimerlerin özellikleri ve kullanım yeri camsı geçiş sıcaklıklarıyla yakından ilişkilidir. Camsı geçiş sıcaklığı, kullanıldığı sıcaklığın altında olan polimerlerden yapılmış malzemeler, dıştan maruz kaldıkları mekaniksel etkileri zincir hareketleriyle karşılayarak enerjiyi polimer zincir örgülerinde dağıtabilirler. Örneğin alış-veriş poşetlerinin yapımında kullanılan polietilen bu tip bir polimerdir. Camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık -100°C olan polietilen yumuşama noktası üzerinde kullanıldığından dolayı, katlama, buruşturma, bükme gibi mekaniksel etkilerden etkilenmez. Diğer yandan ayran-yoğurt kaplarının yapımında kullanılan polistirenin camsı geçiş sıcaklığı 100°C ve plastik su şişelerinin yapımında kullanılan polietilen tereftalat'ın (PET) camsı geçiş sıcaklığı 80°C dolaylarında olduğundan, her iki polimerin kullanım sıcaklıkları camsı geçiş sıcaklıklarının altındadır. Dolayısıyla bu polimerlerden yapılmış malzemeler birkaç kez avuç içinde bükülmeyle kolayla kırılabilirler. Camsı 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 hacime ihtiyaçları vardır. Serbest hacmin sayısal değeri toplam polimer örneği hacminin %2,5 ine ulaştığı zaman polimer zincirleri eğilip bükülme hareketi yapabilirler. Bu yaklaşımla camsı 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 ya da soğutma gibi faktörler camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Bu nedenden dolayı aynı polimer örneğinin kesin bir camsı geçiş sıcaklığından bahsedilemez. Ama ölçülen değerler kabul edilebilecek toleranslarda birbirlerine yakındır.

6. KAOLENİN DÖKÜMLE ŞEKİLLENDİRİLEN SERAMİKLER AÇISINDAN ÖNEMİ, DÖKÜM KAOLENİNDE ARANILAN ÖZELLİKLER VE KAOLEN-POLİMER ETKİLEŞİMLERİNİN SERAMİK ÜRETİMİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Dökümle Şekillendirilen Seramikler ve Dökümle Şekillendirmede Kaolenin Önemi

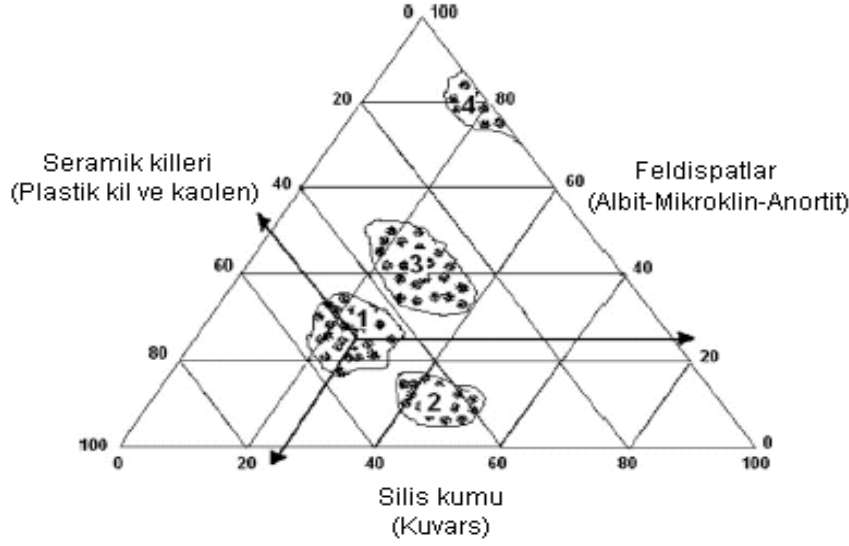
Seramik malzemelerinin üretim süreçleri önemli benzerlikler gösterirler. Her şeyden önce hammaddelerin öğütülmesi, zenginleştirilmesi ve homojen hale getirilmesi gerekir. Geleneksel seramikler diye tabir edilen, ana hammaddesi kil-kaolen olan ve beyazlığın kesinlikle şart olduğu banyo gereçleri (lavabo, küvet, klozet-pisuar, fayans, karo), mutfak gereçleri (tabak, fincan ve porselenler) ve elektrik izolatör malzemeler ile bazı hastane-laboratuar 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 saniteri veya seramik sağlık gereçleri olarak adlandırılır (Tanışan ve Mete, 1986; Özel ve diğ., 1997).

Dökümle şekillendirilen seramikler, genel olarak kil, kuvars ve feldspatın belirli oranlarda karışımından elde edilmektedir. Bu 3 ana hammaddenin hangi oranlarda karıştırılması gerektiği ise Alman seramik bilimcisi Hintz tarafından oluşturulan ve Şekil 6.1'de verilen kil-feldspat-kuvars diyagramına göre belirlenir. Söz konusu diyagrama göre, bir saniter reçetesi ortalama olarak %50 seramik kili (plastik kil+kaolen), %25 feldspat ve %25 kuvars karışımından oluşmaktadır. %50'lik seramik kili içerisindeki plastik kil/kaolen oranı ise bu hammaddelerin kimyasal, mineralojik ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişen döküm özelliklerine göre değişmekle birlikte çoğunlukla 3/1 civarlarındadır (Eygi, 2005).

Saniter reçetelerinde kaolenin plastik kile kıyasla daha az kullanılmasının sebepleri Giriş bölümünde kısaca açıklanmıştır. Bunlar;

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 laboratuar 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 sır dökülerek sağlanır.



(1. Saniter ve sert porselen bölgesi, 2. Feldspatlı akçini bölgesi, 3. Yumuşak porselen bölgesi, 4. Dental (diş) seramikleri bölgesi)

Şekil 6.1 : Hintz'e Göre Çizilen (Kil & Kaolen – Kuvars - Na & K Feldspat) Üçgen Diyagramı (Eygi, 2005).

- Düşük plastisite,
- Yetersiz kuru mukavemet (kuru dayanım)
- Tane şekli ve boyut dağılımındaki farklılıklardır (kaolen, plastik özellikteki killere kıyasla parçalanmamış, tam şekilli ve daha iri tanelidir).

Ancak kaolen genel olarak;

- Massenin beyazlatıcısıdır ve beyaz olmayan killerin renklerini örtüp kapatır ve plastik killerle birlikte massenin iskeletini teşkil eder.
- Plastik kil ve feldspatlara kıyasla daha fazla alümina (Al_2O_3) içerir (Seramik üründe Al_2O_3 içeriği arttıkça, pişme esnasında mullit kristallerinin oluşumu artar. Mullit kristalleri iğnemsî yapıdadır ve pişme sırasında erimeyen kuvars tanelerini bağlayıcı bir saman etkisi yaratır, böylelikle pişen malzemenin mukavemeti artar).
- Düşük alkali içeriği nedeniyle, massede miktarı çoğaldığı nispette ürünün pişme sıcaklığını yükseltir ve ısı değişikliklerinden etkilenmez. Dolayısıyla sinterleşmenin daha iyi olmasını sağlar.
- Plastik killere nazaran daha iri taneli olduğu için, massenin porozitesini yükseltir. Bu sayede kuruma ve pişme küçülmeleri azalır. Bu da, reçetelerde kullanılacak hammadde oranlarının daha kolay ve daha gerçekçi hesaplanmasına yardımcı olur.

Bu nedenle özellikle iri boyutlu, özel şekilli ve büyük hacimlerde üretilen beyaz renkli saniter ürünler için son derece stratejik bir hammaddedir.

6.2 Döküm Kaoleninde Aranılan Özellikler

Kaolenlerin döküm yoluyla şekillendirilen seramik ürünlerde (örn. saniter yapımında) kullanımlarını belirleyen ve sahip olması gereken kimyasal, mineralojik ve fizikler özellikleri kısa başlıklar altında şöyle özetleyebiliriz:

6.2.1 Kimyasal özellikler

Kimyasal bileşim açısından bir döküm kaoleninde aranılan 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 saniterde kullanılacak olan kil ve kaolenlerde 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, potasyumlu bir tuzun bulunduğunu göstermektedir. Alkali oksit fazlalığı, ateşe dayanıklılığı azaltır ve pres filtrelerde kil yada kaolenin süzülme işlemlerini zorlaştırır (Özko, 1993; Özer, 2002).

Ayrıca kızdırma kaybı (ateş yayı) denilen parametre de kaolen bünyesindeki higroskopik ve kristal suyun miktarını belirler. Kızdırma kaybı değerinin olması gerekenden daha az ya da fazla olması, düz mantıkla düşünülecek olunursa kimyasal bileşim içindeki bileşiklerin dağılımını doğrudan etkileyeceği için önemlidir (Tanişan ve Mete, 1986).

6.2.2 Mineralojik özellikler

Kimyasal özellikler bölümünde anlatılan gerekçeler nedeniyle mineralojik bileşimin ayrıca bilinmesi zorunludur. Çünkü kimyasal analiz yalnız başına sadece hammadde içerisindeki metal ve alkali oksitlerin miktarını verir, ancak bu oksitlerin mineralojik olarak ne şekilde yapıda bulunduğunu belirtmez. Ayrıca kimyasal analizden başka hammadde içerisinde onu teşkil eden kaolen dışı kil mineralleri, yabancı mineraller, Na-K feldspatlar, serbest kuvars ve ana kaolen mineralinin yüzdesi önemlidir.

Mineralojik analiz yöntemleri arasında kil ve kaolen ve diğer seramik hammaddeleri için en sık kullanılan yöntemler (Tanışan ve Mete, 1986);

I. X ışını difraktometresi (XRD)

II. Kimyasal bileşimi bilinen hammaddenin rasyonel analizi çıkarılarak mineral miktarlarının saptanması,

III. Termal analiz yöntemleri (D.T.A, TG)

I. X ışınları yöntemi (XRD) ile mineral tayini

Bu yöntemle mineralin kristal yapısının incelenmesi ile mineralojik bileşimi saptanır. Çok kısa dalga boyuna sahip bir X ışını demeti analiz edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye has difraksiyon paterni elde edilir. Daha sonra, bileşimi bilinen diğer standart minerallerle elde edilen paternler karşılaştırılarak numunenin mineralojik içeriği belirlenir.

II. Rasyonel analiz yöntemi ile mineral tayini

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

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A.Z (Ateş Zayıyatı, Serbest H ₂ O)
(%A)	(%B)	(%C)	(%D)	(%E)	(%F)	(%G)	(%H)	(%I)

Hammadde içerisinde bulunması muhtemel ana mineraller olan serbest kuvars dışında Na ve K feldspatlar, kil ve kaolenlerin hepsinin mineralojik formüllerinde SiO₂, Al₂O₃ bileşikleri ortaktır. Kil ve kaolenlerde ayrıca H₂O ve feldspatlarda Na₂O ve K₂O bileşikleri vardır. Bunların mol ağırlıkları;

SiO₂ = 60 g/mol

Al₂O₃ = 102 g/mol

H₂O = 18 g/mol

Na₂O = 62 g/mol

K₂O = 94 g/mol

olduğuna göre söz konusu minerallerin mineralojik formüllerine göre mol ağırlıkları;

Kuvars (Serbest silis): SiO_2 : 60 g/mol

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

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

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

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

1. Na Feldspat miktarı:

524 Na Feldspatta 62 Na_2O varsa;

x_1 " (G) Na_2O vardır. O halde,

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

Bulunan bu Na Feldspat kendi bünyesindeki Al_2O_3 ve SiO_2 de beraberinde getireceği için;

a) 524 Na Feldspatta 102 Al_2O_3 varsa;

$x_1 = [(G) \times 524 / 62]$ " $y_1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ vardır. Böylece,

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

b) 524 Na Feldspatta 6 x 60 = 360 SiO_2 varsa;

$y_1 = [(x_1) \times 102 / 524]$ " $z_1 \text{ SiO}_2$ vardır. Böylece,

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

2. K Feldspat miktarı: (aynı şekilde hesaplanır)

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

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

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

Feldspatlara bağlı olarak gelen Al_2O_3 ve SiO_2 değerleri toplanır.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Na Feldspattan gelen	y ₁	z ₁
K Feldspattan gelen	y ₂	z ₂

Toplam	(y ₁ + y ₂) (z ₁ + z ₂)	

3. Kil ya da Kaolen miktarı:

Bu hesaplamaya Al₂O₃ hesabıyla başlanılır. Önce kimyasal analiz Al₂O₃ değerinden feldspatlardan gelen Al₂O₃ değeri çıkarılır.

Kimyasal analizden gelen	Al ₂ O ₃	%B
Feldspatlardan gelen	Al ₂ O ₃	(y ₁ + y ₂)

Aradaki fark $y_3 = B - (y_1 + y_2)$ Al₂O₃ olarak bulunur. Buradan,

258 Kil cevheri (Kaolen) 102 Al₂O₃ varsa;

x₃ " y₃ Al₂O₃ vardır. O halde,

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

Bulunan bu Kil cevheri (Kaolen) kendi bünyesindeki SiO₂ de beraberinde getireceği için;

$z_3 = \% [(y_3) \times 120 / 258]$ SiO₂ olarak bulunur.

4. Serbest silis miktarı :

Serbest silis miktarını hesaplamak için feldspatlara ve kil cevherine (Kaolene) bağlı olarak gelen SiO₂ değerleri toplanır, Kimyasal analizdeki SiO₂ değerinden çıkarılır.

	SiO ₂
Kimyasal analizden gelen	%A
Na Feldspattan gelen	z ₁
K Feldspattan gelen	z ₂
Kil 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, marn, dolomit gibi kil-kaolen dışı minerallerin toplam yüzdesi olmaktadır.

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

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

$$x_3 = \% [y_3 \times 258 / 102] \text{ Kil cevheri (Kaolen)}$$

$$z_4 = A - (z_1 + z_2 + z_3) \text{ Serbest silis}$$

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

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

8.451 x % Na ₂ O	= % Na feldspat
0.194 x % Na feldspat	= % Al ₂ O ₃ (Na feldspata bağlı)
0.687 x % Na feldspat	= % SiO ₂ (Na feldspata bağlı)
5.915 x % K ₂ O	= % K feldspat
0.183 x % K feldspat	= % Al ₂ O ₃ (K feldspata bağlı)
0.647 x % K feldspat	= % SiO ₂ (K feldspata bağlı)
2.530 x % Al ₂ O ₃	= % Kil cevheri (Kaolen)
0.465 x % Kil cevheri (Kaolen)	= % SiO ₂ (Kil cevherine (Kaolene) bağlı)

III. Termal analiz yöntemleri (D.T.A, TG) ile mineral tayini

D.T.A (Diferansiyel Termal Analiz) ve TG (Termo Gravimetri) yöntemi, hammaddenin ısıtılıp soğutulması esnasında sergilenen davranışlara bağlı olarak mineral karakterizasyonunun belirlenmesinde sık başvurulan yöntemlerden biridir. Sistemin esası, numunenin ısı etkisiyle ağırlık kaybı ve entalpi değişimi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişiminin gözlenmesidir.

D.T.A yönteminde test edilecek numune ile referans kabul edilen inert bir başka malzeme (genelde kalsine edilmiş kaolen veya α Al₂O₃ 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 ısıtma 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. Kil ve Kaolenlerde su kayıpları (bünye tarafından absorbe edilmiş su ve kristal suyunun kayıpları) kristal yapının bozulması, CO₂ ve SO₃ kayıpları ise endotermik kayıplardır.

Her mineralin ısıtma düzeni içinde yapısında oluşan değişiklik bu mineralin karakteristiği olup, pik sıcaklıkları, pik alanları ve pik şekillerinin tanımı 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 X ışınları difraksiyon tekniği uygulanmalıdır.

6.2.3 Fiziksel özellikler

Dökümle şekillendirilen seramiklerin yapımında kullanılacak olan kaolenlerin sahip olması gereken fiziksel özellikleri üç başlık altında toplayabiliriz (Tanışan ve Mete, 1986; Malayoğlu ve Akar, 2000). Bunlar;

- I. Döküm öncesi fiziksel özellikler
 - II. Döküm sırasındaki fiziksel özellikleri (Reolojik özellikleri)
 - III. Döküm sonrası fiziksel özellikler
- I. Döküm öncesi fiziksel özellikler
 - i. Tane boyut dağılımı

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

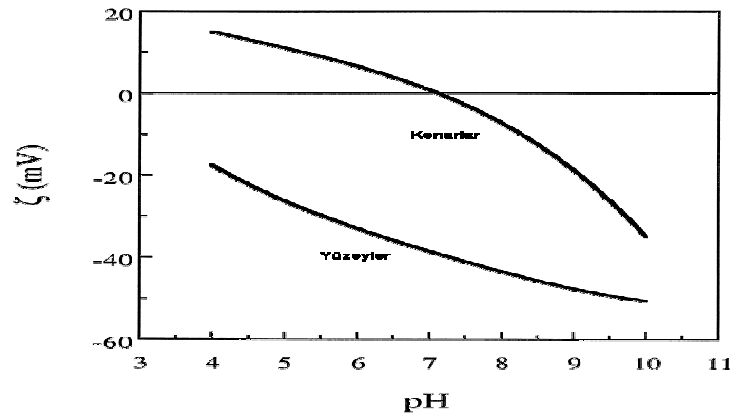
- Tamamı – 63 mikron,
- % 50-70'i 2 mikrondan daha ince taneli olmalıdır. Tane boyutu inceldikçe paketlenme yoğunluğu daha sağlıklı olacaktır.
- Ham halde pişme rengi (Pişme testi)

Kaolenlerin ham halde pişme rengi beyaz ya da beyaza çok yakın olmalıdır. Aksi takdirde bu kaolen içerisinde bazı safsızlıkların (TiO_2 ve Fe_2O_3 gibi) olması gereken sınırdan daha fazla olduğu anlaşılır (Tanışan ve Mete, 1986).

ii. Plastisite (Plastik akış hali)

Kil ve kaolenin plastisite özelliği, taneciklerinin ince levhacıklar şeklinde ve tabakalı yapıda olmalarından kaynaklanır. Tane şekli, boyutu, yüzey alanı, tabakaları oluşturan iyonların dizilimi, tabakalar arasında bulunan değişebilir katyonlar, mineralojik bileşim ve organik madde içeriğinin yanı sıra taneciklerin sahip olduğu yüzey ve kenar yüklerinin büyüklüğüne göre değişen bu özellik, kil ve kaolen taneciklerinin su içerisindeki davranışını belirler (Tanışan ve Mete, 1986; Malayoğlu ve Akar, 2000; Müdüroğlu, 1999).

Killerin kaolenlerden türediği ve tane boyutu ile şekillerinin kaolenlerde nazaran farklı olduğu daha önceki bölümlerde (Bölüm 1 ve 2'de) belirtilmişti. Kil ve kaolenlerin tabakalarını oluşturan iyonların diziliminden dolayı taneciklerin sahip olduğu yüzey ve kenar yükleri (zeta potansiyelleri, ζ) pH ile değişiklik gösterir. Şekil 6.2 de bu değişimin nasıl olduğu görülmektedir (Johnson ve diğ., 1998 ve 2000).



Şekil 6.2 : Kil ve Kaolen Taneciklerinin pH'ya Bağlı Olarak Değişen Kenar ve Yüzey Yükleri (Johnson ve diğ., 1998 ve 2000).

Yüksek katı içeriğiyle oluşturulan seramik çamurlarının istenilen akış halini alabilmesi için taneciklerin sahip olduğu yükler, sisteme ilave edilen elektrolitler yardımıyla (pH'ın değişmesi sonucu) değiştirilir ve genelde bütün tanelerin (-) yük kazanmaları sağlanır (Johnson ve diğ., 1998 ve 2000). (-) yük kazanmış olan bütün bu taneler birbirlerini itecekleri için dispersiyonun oluşmasını sağlarlar.

Kil yada kaolen taneciklerinin su ile yapılan yüksek katı içerikli çamurlarının plastik bir akış hali alabilmeleri ayrıca, tabakalı yapıda olan bu taneciklerin arasındaki bazı

iyonların su iyonlarıyla yer değiştirmesi 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 (Tanışan ve Mete, 1986; Müdüroğlu, 1999).

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 dayanımı denir. Bu durumu açıklayan en güzel örnek yine ıslak olan iki camın davranışıdır. Islak olan bu iki camı 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.

Ancak kaolenler tabakalarının arasına aldıkları suyu alçı kalıplara verirken çok fazla direnmezler ve çok daha az nemli halde bünye oluşturlar. 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.

Ayrıca seramik çamurlarında kullanılacak su oranı kritiktir. Çünkü gereğinden fazla su, alçı kalıpların 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 malzemenin uygun plastik akışı sağlayabilmesidir. Yani bir kil ya da kaolen ne kadar az suda olması gereken akışkanlığa ulaşıyorlarsa o kadar plastiktir (Tanışan ve Mete, 1986; Müdüroğlu, 1999).

iii. Döküme elverişlilik (Akıcılık testi)

Kaolenlerin döküm yoluyla şekillendirilmesi gereken saniter malzemelerin ya da benzeri diğer malzemelerin üretiminde kullanılabilmesi için belkide en başta gelen zorunluluk döküme elverişli olup olmamalarıdır. Bazı kaolenlerin yada öğütülmüş kaolenlerin genelde dökümü olmaz ya da yetersiz olur.

Döküme elverişlilik akıcılık testi ile anlaşılır. Bunun için en basit yöntem, nemi bilinen ya da tamamen kurutulmuş bir kaolen numunesinden belirli bir miktar alınarak yine daha önceden miktarı belirlenmiş olan su içerine 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 döküme elverişlidir denebilir. Ancak tam olarak döküme elverişli olabilmesi için su içindeki katı konsantrasyonun %60 lardan daha fazla olması gerekir. Elektrolit ilavesiyle bu değere yaklaşılr yada geçilirse o kaolen döküme elverişli olarak kabul edilir (Tanışan ve Mete, 1986).

II. 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 kullanılmamaktadır (Van Olphen, 1977; Worral, 1982a ve 1982b; Malayoğlu ve Akar, 2000). 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 vizkozite olarak tanımlanmaktadır (Worral, 1982a ve 1982b).

Üretilcek malzeme eğer döküm yoluyla şekillendirilerek pişirilen saniter türü bir seramik malzeme ise bu malzemenin kolay şekil alabilmesi için, hazırlanan reçetede 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 500 mPa.s olması gerekir (Acarsoy, 1985; ECC International, 2002).

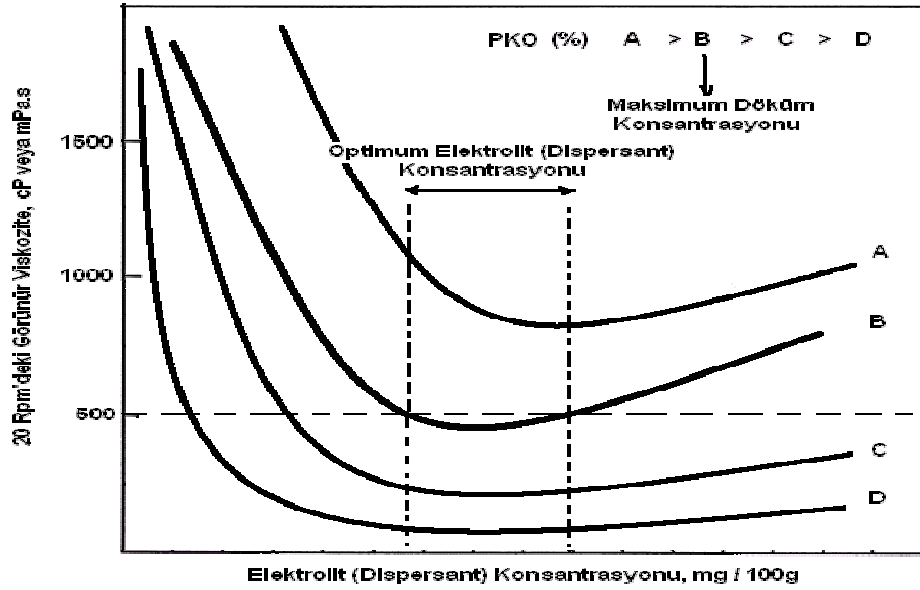
Uygulamada istenen son şekle göre daha sonra, şekillendirme aşaması için çamur özel şekilli ve poroz yapıdaki alçı kalıplara dökülür ve bünyesindeki su alçı kalıplar vasıtasıyla emilerek bünyeden uzaklaştırılır. Yeterli süre sonunda nihai şeklini alarak yarı nemli halde alçı kalıplardan çıkarılan malzeme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

i. 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 (Tanışan ve Mete, 1986; Acarsoy, 1985).

- 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 ml'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 ml'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 500 mPa.s noktasına düşürülemiyor veya bu noktaya geldikten sonra olması gerekenden daha fazla tiksotropik oluyorsa bu durumda sisteme 5'er ml'lik su ilaveleri yapılarak aynı işlemler tekrar edilir.
- Viskozitenin istenilen 500 mPa.s 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, "mg/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 (Eygi, 2005).

ii. Tikstotropi ve Yaşlanma

Maksimum döküm konsantrasyonunda, optimum elektrolit miktarıyla hazırlanan döküm çamurlarının tikstotropi ve yaşlanma değerlerinin önceden bilinmesi gerekir. Tikstotropi, viskozitesi 500 mPa.s 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 500 mPa.s'e göre farkıdır. Tikstotropinin maksimum +500 mPa.s olması istenir. Yani hazırlanan çamurun viskozitesi tikstotropi ile birlikte maksimum 1000 mPa.s olması gerekir. Aksi takdirde döküm için olması gereken şart sağlanamamış olur. Elektrolit katkısıyla tikstotropi değişmiyorsa katı konsantrasyonunu su ile düşürmek gerekir.

Yaşlanma ise, viskozitesi olması gereken seviyeye (500 mPa.s) 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 cam kavanozlara 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. Tanelerin sahip olduğu yük nedeniyle zaman içerisinde bu taneler birbirlerini tahrik ederek farklı yönlerde yönelmelerine sebep olacaktır. Bu yönelmeler 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. Çamurun belirlenen süre sonrasında artan viskozitesi nedeniyle veya elektrolit kabul etmemesi sonucu yeterli akışkanlığa getirilememesi 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 (Ryan and Radford, 1987; Malayoğlu ve Akar, 2000). Çok tiksotropik çamurlar alçı kalıplara dökülme sırasında zor akmakta ve kalıplardan çıkan malzemenin kalıplara yapışmasına neden olmaktadır. Hiç 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 değerlendirmeler Çizelge 6.1 de verilmektedir.

Çizelge 6.1 : Akışkanlık Karakteristiklerinin Döküm ile İlişkisi (Ryan and Radford, 1987; Malayoğlu ve Akar, 2000).

Akış Karakteristiği	Döküm hataları
Akışkanlık çok yüksek	Düşük döküm verimi Çatlama-sarmalama
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-sarmalama Kalıptan çıkan malzemede kırılma

Ayrıca kritik su oranında uygun bir akışın sağlanması (viskozite ve tiksotropinin istenilen düzeylerde olmasını sağlamak) için yapılması gereken müdahaleler Çizelge 6.2 de açıklanmaya çalışılmıştır (Ryan and Radford, 1987; ECC International, 2002).

iii. Döküm hızı (Kalınlık alma)

Döküm hızı; alçı kalıplara dökülen çamurun kalıplarda aldığı et kalınlığının zamana bağlı olarak değişimidir. Çamur kalıplara döküldükten sonra hızla kalıplar tarafından suyu emilir ve oluşacak bünye belirli bir hızda et kalınlığı alır (Tanışan ve Mete, 1986).

Çizelge 6.2 : Kritik Su Oranında Uygun Bir Akışın Sağlanması için Yapılması Gereken İşlemler (Ryan and Radford, 1987; ECC International, 2002).

Viskozite	Tiksotropi	Elektrolit Miktarı	Katı miktarı (Kil 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	-

Döküm hızı tayini için fincan şeklindeki poroz yapılı özel alçı kalıplar kullanılır. Yan yana dizilen bu kalıplara dökülen çamurlar belirli süre aralıklarında (örneğin 3'er dakika arayla) tekrar boşaltılır ve o süreye kadar çamurun kalıplarda ne kadar et kalınlığı aldığı ölçülür. Kalınlık ölçme işlemi, kalıp içinde kalan çamurun iyice kuruyup, fincan şeklinde bünye haline gelmesini takiben bir 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 eğim ne kadar büyükse kalınlık alma o derece hızlıdır. Bu da, ham seramik bünyelerin alçı kalıptan çıkma süresinin kısılması ve birim zamanda daha fazla üretim yapılabilmesi demektir.

Genel olarak, kaolenin döküm hızı plastik özellikteki killere nazaran yaklaşık 2 kat daha fazladır.

III. Döküm sonrası fiziksel özellikler

i. 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 kaolenin yanı sıra döküm çamurunun su içeriğine bağlı olarak değişiklik gösterir. Feldspatlardan kaynaklanan küçülmeler bünyenin pişmesi sırasında alkalilerin erimesi neticesinde oluşur. Kil ve kaolenler ise yine bünyenin pişmesi sırasında kristal sularını kaybederlerken küçülmeye neden olurlar. Kil ve kaolenlerden kaynaklanan küçülmeler kıyaslanacak olunursa, ham halde killerin kaolenlerden daha fazla küçüldükleri söylenebilir. Bunun nedeni, kil taneciklerinin tabakaları arasında hapsettiği su miktarının kaolen taneciklerinden daha fazla olmasıdır. Pişme sonrası,

kil ve kaolenler bireysel olarak hemen hemen aynı oranlarda küçülürler (Ryan and Radford, 1987; Tanışan ve Mete, 1986).

Küçülme değerleri belirlenecek olan bir kil veya kaolen, alçı kalıpta şekillendirilip yeri nemli bir bünye haline getirildikten sonra üzerine, aralarında 100 mm'lik mesafe bulunan iki işaret konulur. Bünye, etüvde 110°C'de bir gün boyunca kurutulduktan sonra ve pişirildikten sonra işaretli noktalar arası mesafe bir kumpas vasıtasıyla ölçülür. Bünyede kurutma öncesi duruma göre meydana gelen boyut değişimi kuru küçülme, pişme öncesi duruma göre meydana gelen küçülme ise pişme küçülmesi olarak adlandırılır.

ii. Kuru dayanım (Kuru bağlama dayanımı, K.B.D)

Reçetenin oluşturulması sırasında kil ve kaolen miktarının hangi oranda kullanılacağını belirleyen en önemli parametrelerden biri de kuru dayanım değeridir. Genel olarak killerin kuru dayanımı kaolenlerden daha yüksektir.

Kuru dayanımın belirlenmesi için, kil veya kaolen çamurları yine bu işlem için özel olarak boyutlandırılmış alçı kalıplara dökülerek şekillendirilir. 12 saatlik süre sonunda kalıplardan yarı nemli olarak alınan ham bünyeler etüvde kurutulduktan sonra bir kırma cihazı vasıtasıyla kırma işlemine tabi tutularak kuru dayanım değerleri belirlenir (Ryan and Radford, 1987).

6.3 Seramik Üretimi Açısından Kaolen-Polielektrolit Etkileşimlerinin İncelendiği Çalışmalar

Aşağıda, son 10 yılda, çeşitli araştırmacılar tarafından bazı polielektrolitlerin kaolenle olan etkileşimini seramik üretimi açısından (özellikle döküm yoluyla şekillendirilen seramiklerin yapımında daha yüksek oranlarda kaolen kullanımına olanak sağlamak amacıyla) inceleyen ve genelde adsorpsiyon ve reolojik bazlı çalışmalarla desteklenen bazı araştırmaların sonuçları özet olarak verilmektedir.

Staneva, N. ve arkadaşları (1996), ağırlıkça %48.7 kil-kolen, %19.9 kuvars ve %31.4 feldspat reçetesinden oluşan ticari porselen döküm çamuruna ilave ettikleri sodyum tripolifosfat (NaTPF) ve NaTPF-Na₂SiO₃ elektrolit kombinasyonlarının döküm çamurunun viskozitesini düşürerek uygun akışkanlıkta ve daha yüksek katı içerikli döküm çamuru elde edilmesine olanak sağladığını ve bu durumun başta kuruma maliyetleri olmak üzere diğer döküm proses maliyetlerinde ciddi azalmalara neden olduğunu kaydetmişlerdir.

Blockhous, F. ve arkadaşları (1997); poliakrilik asit-polimaleik asit (PAA-PMLA) kopolimerinin kaolen üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını iyonik güce, pH'ya ve sistemdeki net proton yüküne bağlı olarak açıklamaya çalışmışlardır. Araştırmacılar,

iyonik güç arttıkça pH'nın da artışıyla birlikte polimerin iyonlaşma derecesinin artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, pH yükseldikçe ve/veya iyonik güç azaldıkça polimerin kaolen üzerindeki adsorpsiyonunda azalma olduğu, bunun nedeni olarak ta taneler arasındaki elektrostatik etkileşimlerin sistemin sahip olduğu iyonik güçten daha fazla etkin olduğu görüşünü dile getirmişlerdir. En yüksek polimer adsorpsiyonunun, düşük pH ve yüksek tuz konsantrasyonu içeren ortamda elde edildiği belirtilmiştir.

Sjöberg, M. ve arkadaşları (1999), kaolen numuneleri üzerinde polimerlerin adsorpsiyon davranışlarını incelemek üzere sodyum karboksimetil selülöz (NaCMC) ve sodyum poliakrilik asit (NaPAA) anyonik polielektrolitlerini ve iyonik olmayan polivinil alkol'ün (PVA) etkilerini gözlemişlerdir. İki ana başlık altında sürdürülen çalışmalar neticesinde, NaCMC'nin bireysel adsorpsiyonuna göre NaPAA ile önceden muamele edilen kaolen numunelerinde adsorpsiyon miktarının belirgin bir azalmaya sebep olduğu, bunun yanı sıra PVA'nın yine NaPAA varlığında ise adsorpsiyon miktarının kısmen azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak NaCMC ile NaPAA'nın anyonik karakterli yapıları olmaları nedeniyle kaolenin aynı yüzeylerine adsorbe olabilmek için yarıştıkları ve NaPAA'nın daha etkili adsorpsiyon gücünün olması nedeniyle NaCMC'nin NaPAA varlığında adsorpsiyon kabiliyetinin çok azaldığı belirtilmiştir. PVA adsorpsiyonundaki azalma ise PVA'nın iyonik olmayan yapısı nedeniyle NaPAA ile adsorpsiyon yarışı yaparken sadece kaolenin negatif yüzeylerine adsorbe olabildiği, pozitif yüzeylere tutunabilmek için ise NaPAA'ya karşı daha zayıf kaldığı için adsorpsiyon kabiliyetinin azaldığı belirtilmiştir.

Guldborg, H. ve arkadaşları (2000); anyonik poliakrilik asidin, seramik süspansiyonlarını oluşturan tanecikler arasında nasıl bir etki mekanizması oluşturduğunu açıklayabilmek için zirkon numuneleri üzerinde farklı pH'larda ve iyonik ortamlarda adsorpsiyon çalışmaları yapmış ve tanecikler arası etkileşimleri atomik kuvvet mikroskopuyla ve elipsometri analizleriyle açıklamaya çalışmışlardır. Netice olarak tanecikler arası etkileşimlerin, elektrosterik olduğunu yani elektrostatik ve sterik etkilerin bir kombinasyonu olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Brezina M. J. ve Thomas R. J. (2000) ise, dökümle şekillendirilerek pişirilen saniter seramiklerinde döküm hızı ve kuru mukavemet arasındaki ilişkiyi seramik çamurunu oluşturan tanelerin boyutlarına ve çamura ilave ettikleri ticari patentlere sahip birtakım polimerik katkılara bağlı olarak incelemiş ve bu özelliklerin polimerik katkılarla iyileştirilebileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Sundlof B. R. ve arkadaşları (2000); seramik üretiminde bağlayıcı, plastikleştirici veya dispersant amacıyla katkı olarak kullanılan bazı ticari polimerlerin kullanımıyla elde edilen seramik bünyelerin ham halde ve pişme sırasında ısı faz değişimlerini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar özetle, seramik bünneyi oluşturan hammaddelerin mineralojik bileşimine göre bu katkı maddelerinin değişik etkilere sebep olduğunu vurgulamışlardır.

Millan A. J. ve arkadaşları (2000), polimer katkısıyla döküm çamuru yoğunluğunun artırılması ve elde edilen çamurların reolojik olarak yaşlanma durumunu araştırmışlardır. Bu araştırmacılar, optimum bir yoğunluk değerinde elde ettikleri seramik çamuruna, bu sürece kadar harcanan miktara ilave olarak %50'lik daha polimer ilavesi yapılarak, bu çamurun birkaç gün daha yaşlanmadan kalabileceğini gözlemişlerdir.

Backfolk K.A. ve arkadaşlarınınca (2001) yapılan başka bir çalışmanın konusu ise kaolen süspansiyonları üzerinde iyonik olmayan polivinil asetatın adsorpsiyonu hakkındadır. Amaç, elektroakustik yöntem kullanılarak dinamik mobilite ile adsorpsiyon mekanizması arasındaki muhtemel ilişkiyi ortaya çıkaracak veriler elde etmektir. Ayrıca adsorpsiyon entalpisi ile dinamik mobilite arasında da bir ilişki olup olmadığı yine bu çalışma kapsamında ele alınmıştır. Bu araştırmacılar, limit bir adsorpsiyon konsantrasyonu aralıklarında dinamik mobilitenin lineer olarak değiştiğini, ancak saptanan bu sonucun yeterli bir veri olmadığını belirtmişlerdir. Kaolenin sahip olduğu mineralojik bileşimden dolayı ayrıca, sistemde bulunan birtakım iyonların adsorpsiyon-desorpsiyon durumları, polimerin adsorpsiyon entalpisi ile taneciklerin stabilizasyonu arasında da net bir ilişkinin ortaya konmasını engellediği de yine bu çalışmanın sonuçları arasındadır.

Papo A. ve arkadaşlarının (2002) yaptığı farklı bir çalışmada ise kaolen süspansiyonlarının reolojik özellikleri üzerinde Na-tripolifosfat (NaTPF) ve polifosfatın (PP) etkisi araştırılmış, iki farklı reolojik akış durumu tespit edilmiştir. NaTPF ile tiksotropik (kalınlaşan akış) ve PP ile ise reopektik (incelen akış) akış davranışları tespit edilmiştir. Her iki polimer de viskozite düşürücü olarak etkin rol oynamalarına rağmen, kalınlaşan akış davranışını gösteren NaTPF'nin süspansiyondaki tanecikleri birbirinden uzaklaştırmada çok fazla etkin olmadığı, dispersiyonun oluşmasında kesme kuvvetlerinin etkin olduğu ve kesme kuvvetlerinin ortadan kalkışıyla birlikte tanelerin yeniden aglomera olma davranışı içerisine girdikleri belirtilirken, PP'nin etkisinin ise daha ziyade sterik olarak tanecikler üzerine adsorbe olması nedeniyle tanelerin birbirinden uzaklaşmasında daha etkin rol aldığı belirtilmiştir.

Zaman A.A. ve arkadaşları (2002) ise, düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asidin kaolen üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını sistematik olarak incelemeyi amaçlamış ve bunun için kaolenin yapı taşları olan saf silika ve alümina üzerinde bu polimerin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Ayrıca tespit edilen sonuçları FTIR/ATR çalışmalarıyla destekleyerek poliakrilik asidin anyonik uçlarının kaolen üzerinde sadece alümina sitelerine adsorbe olduğunu, silika ile hiçbir şekilde etkileşime girmediğini gözlemişlerdir. Yapılan çalışmalar pH 7 de sürdürülmüş ve alınan sonuçlar daha önce pH 8.5'ta Sjöberg, M. ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan benzer çalışma sonuçlarıyla kıyaslanmıştır. Saptanan bulgulara göre pH'nın artışıyla birlikte poliakrilik asidin kaolen üzerindeki adsorpsiyonunun azaldığı, bunun nedeni olarak da yüksek pH'larda kaolen üzerindeki alümina sitelerinin pozitif (+) yükünün negatife (-) dönüşmesinden kaynaklanan polimer üzerindeki anyonik karakterli COO⁻ gruplarının sterik olarak alümina sitelerine bağ yapmakta güçlük çekmesi gösterilmiştir.

Marco P. ve arkadaşları (2004); yüksek katı içerikli kaolen süspansiyonları elde amacıyla 3 değişik kimyasal bileşime sahip polielektrolit numunesini dispersant olarak kullanarak çeşitli reolojik çalışmalar yapmışlardır. Bu araştırmacıların elde ettikleri bulgulara göre, polimer zincirleri üzerindeki etkin hidrofilik grupları kuvvetli asitlerden oluşan polielektrolitlerin kullanımıyla düşük ve stabil bir viskozite ile tiksotropi oluşturmada yüksek katı içerikli kaolen süspansiyonlarının elde edilebileceği, buna karşın hidrofilik grupları daha az olan zayıf asitlerden oluşmuş olan polielektrolitlerin ise viskozite düşürücü olarak daha az etkin rol oynadıkları sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca hidrofilik grupların sayıca fazla olmasının polimerin molekül ağırlığıyla direkt ilişkili olduğu ve molekül ağırlığı arttıkça polimer zincirlerinin sahip olduğu hidrofilik uçların da artacağı belirtilmiştir.

Polimer zincirlerindeki hidrofilik grupların çeşitli kil mineralleri ve kaolen üzerindeki davranışı, ayrıca Tabori N. ve ark. (2003), Guldborg H. ve ark. (2000) ve Bergstöm L. (1998) tarafından yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla araştırılmış ve bu grupların kil-kaolen taneleri üzerine sterik olarak adsorbe olduğu ve bu nedenle süspansiyondaki taneciklerin Van der Waals kuvvetleri nedeniyle birbirlerine yaklaşmasını engelleyerek elektrostatik itmelere neden olacak sterik bir bariyer oluşturduğu teorisi ortaya atılmıştır.

Eygi M.S (2005) ise, saniter seramiklerinin yapımında kullanılan üç değişik bölge kaoleni üzerinde üç farklı polielektrolitin ve polielektrolit olmayan Na₂SiO₃'ün etkinliğini araştırmıştır. Bu araştırmacı, polimer kullanımıyla kaolenlerin özellikle döküm

konsantrasyonu ve kuru mukavemetinde ciddi artışların meydana geldiğini ve döküm çamurunda tiksotropi oluşumunun engellendiğini gözlemiştir.

Literatürde, yukarıda özetleri verilen kaolen-polielektrolit etkileşimlerinin seramik üretimi açısından ve/veya bu konuyla ilişkili olarak incelendiği düşünülen çalışmalar dışında, çeşitli organik ve inorganik dispersantların ya da bünyesinde çeşitli organik bileşikler içeren seramik kili ve kaolenlerinin döküm çamurlarının reolojisi, döküm özellikleri veya şekillendirilen seramik ürünlerin kalitesi üzerindeki etkinliğini inceleyen bazı çalışmalara da rastlanılabilmektedir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Leese, S.M. ve arkadaşları (1996), döküm çamurlarında organik içeriklerin etkilerini araştırdıkları bir çalışmada, kil bünyesine katılan çeşitli organik bileşiklerin deflokülant ihtiyacını azaltarak hem süspansiyon reolojisine olumlu etki yaptığı sonucuna ulaşmışlar hem de seramik ürününün şekillendirilmesi sonrası bünyedeki nem miktarının organik madde artışı ile azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada döküm kalitesinin kullanılan suyun sertlik derecesine göre değiştiği de gözlem sonuçlarına yansıtılmıştır. Benzer şekilde, Lopez, B.M.C. (1998) ise arkadaşlarıyla yaptığı farklı bir çalışmada bu çalışmada olduğu gibi kil bünyesinde bulunan organiklerin deflokülasyon üzerinde etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Diğer yandan, Kara, F. ve arkadaşları (1999), inorganik ve organik bazlı deflokülantların seramik kaplama malzemeleri bünyesinde kullanılan istanbul ve söğüt bölgesi killeri üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla araştırmalar yapmışlar ve organik bazlı deflokülantların inorganik bazlı deflokülantlara göre döküm çamuru viskozitesini düşürmede daha etkili olduğu, ancak her iki deflokülantın aynı anda kullanılması durumunda tek başlarına yaptıkları etkiden çok daha etkin deflokülasyona sebep olduklarını gözlemişlerdir. Benzer şekilde, Özel E. ve arkadaşları (1999) ise saniter seramiklerinin yapımında çeşitli elektrolitlerin viskozite düşürücü olarak farklı etkilere sahip olduğunu, kullanılan suyun sertlik derecesi ve reçetenin mineralojik bileşimine bağlı olarak elde edilecek seramik ürününün kalitesinde elektrolit seçiminin önemli bir parametre olduğunu belirtmişlerdir.

Aduda, B.O. ve arkadaşlarının (1999) yaptığı ilginç bir çalışmada ise latince ismi Corchirus Olitorius olan bir bitkinin yapraklarının kaynatılmasından elde edilen polimerik şurubun (organik bağlayıcı) çeşitli konsantrasyonlarda kullanımı ile kaolenin pişme mukavemetinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Malayoğlu U. ve Akar A. (2000), Manisa yöresindeki 3 farklı bölgeden temin ettikleri kil numuneleri üzerinde Na_2SiO_3 kullanarak gerçekleştirdikleri reoloji çalışmalarında,

lokal olarak birbirine çok yakın olan bu 3 kil numunesinin mineralojik içerik olarak birbirlerinden çok farklı olmamalarına rağmen reolojilerinin oldukça farklı olduğunu belirtmişlerdir.

Yersel H. G. ve Taçyıldız E. (2000); kuvars (Kütahya, Simav), feldspat (Aydın, Çine), plastik kil ve kaolen (Balıkesir, İstanbul ve Bilecik) numunelerinden oluşturdukları farklı saniter reçetelerinde, bu hammaddelerin değişik oranlarda kullanımlarının döküm özellikleri üzerindeki önemi ortaya koymuşlardır. Bu araştırmacılar, nihai ürün kalitesi için en iyi sonuçlar plastik kil-kaolen yüzdesi en fazla olan reçeteye sahip seramik ürünlerden alındığını belirtmişlerdir.

7. MALZEME VE YÖNTEM

7.1 Malzeme

7.1.1 Kaolen numuneleri

Tez çalışmalarında kullanılmak üzere farklı bölgelere ait toplam 6 kaolen numunesi temin edilmiştir. Bu numunelerden 3'ü yerli ve 3'ü de ithal kaolen numunesidir. Numunelerin temin edildiği bölge ve üretimini yapan firmalar Çizelge 7.1'de verilmiştir. Bu numunelerden ESK-430 ve CC-31 olarak kodlandırılan ithal kaolenler ESAN Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler A.Ş. tarafından sağlanan numunelerdir. Diğer numuneler ise doğrudan doğruya üretici firmalardan temin edilmiştir.

Çizelge 7.1 : Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kaolen Numuneleri ve Üretim Bölgeleri.

Numune	Numunenin Üretildiği Bölge (Üretici Şirket)
K-730	Balıkesir-Düvertepe (MATEL Endüstriyel Hammaddeler A.Ş.)
ETİ-600 Kaolen içeren Silis kumu	İstanbul-Şile (ETİLER Madencilik A.Ş.)
Ömerli Kaoleni	İstanbul-Şile-Ömerli (Toprak Madencilik A.Ş.)
K-2	Bulgaristan (Kaolin Co - Kaolin Endüstriyel Mineraller Sanayi ve Ticaret A.Ş.)
CC-31	İngiltere (WBB Minerals)
ESK-430	Ukrayna (ESAN Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler A.Ş.)

Yerli kaolen numunelerinin üçü de birbirinden farklı özelliklere sahiptir. K-730 kodlu numune, suda bekletme ile dağılmayan özellikte olan sert bir kaolen numunesi olup, Balıkesir'in Sındırgı ilçesine bağlı Düvertepe köyü yakınından geçen Simav çayının kuzeyindeki Matel A.Ş.'ye ait kaolen ocağından seçimli madencilik kuralları gözetilerek ocağın yüksek alüminalı (Al_2O_3) bölümlerinden alınmıştır. Suda bekletme ile kolayca dağılabilen özellikte olan Ömerli numunesi ve bünyesinde kaolen içerdiği anlaşılan (%10 civarlarında) E-600 kodlu silis kumu ise sırasıyla İstanbul'un Şile ilçesi yakınlarında bulunan Ömerli beldesi civarındaki Toprak Madencilik A.Ş.'ye ait

kaolen ocağından ve yine aynı yörede faaliyet gösteren Etiler Madencilik A.Ş tarafından işletilen bir kum ocağından alınmıştır. Tüm numuneler, üretimi yapılan bölgelerden numune alma kuralları gözetilerek alınmıştır. Numuneler, alındıkları yerde nihai malzeme miktarı 150-200 kg civarlarına gelene kadar konileme-dörtleme işlemleriyle azaltılmış ve İTÜ Maden Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan pilot tesise getirilmiştir. Burada da yine konileme-dörtleme yöntemiyle ve laboratuvar ölçekli bir numune bölücü yardımıyla azaltma işlemlerine tabi tutulan numuneler zenginleştirme çalışmalarında kullanılmak üzere 1'er kg'lık partiler halinde homojenize edildikten sonra kodlanarak uygun bir yerde muhafaza altına alınmıştır.

Çalışmalarda kullanılmak üzere temin edilen K-2, CC-31 ve ESK-430 kodlu ithal kaolenler ise seramik sektöründe (özellikle de döküm yoluyla şekillendirilerek pişirilen seramiklerin yapımında) kullanılan ve sektörde büyük talep gören zenginleştirilmiş kaolenlerdir.

Tez çalışmalarında kullanılmak üzere temin edilen tüm numunelerin tespit edilebilen fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri şöyledir:

I. Yerli kaolen numunelerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri

Yapılan ilk fiziki incelemelerde, K-730 kodlu numune hariç diğer iki numunenin hem doğal haldeki hem de pişme sonrası renklerinin beyaz olduğu, K-730 kodlu numunenin ise doğal haldeki renginin pembe, pişme renginin ise beyaza çok yakın olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, yine K-730 kodlu numune dışındaki diğer iki numunenin, gerek su içerisinde bekletme ile gerekse de el yardımı ile kolayca ufalanabildiği, fakat K-730 kodlu numunenin su içerisinde bekletme ile kısmen ufalanabilmesine rağmen el yardımı ile kolayca ufalanamayacak kadar sert bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla her 3 numunenin de boyut dağılımlarının kuru elek analizi yöntemiyle belirlenmesi durumunda yanıltıcı sonuçlar alınabileceği anlaşılmıştır.

Bu nedenle numunelerin boyut analizleri yaş elek analizi yöntemiyle belirlenmiş ve boyut grupları ise numunelerin cinsine göre seçilmiştir. Örneğin K-730 kodlu kaolen numunesi suda bekletme ile kısmen ufalanabilecek bir yapıda olduğu için genelde iri ve geniş boyut gruplarında, suda bekletme ile kolayca dağılabilen Ömerli numunesi ile Eti-600 olarak kodlandırılan kaolenli kum numunesi ise ince taneli oldukları için daha ince ve dar tane boyut gruplarında sınıflandırılmış ve boyut gruplarına göre kimyasal içeriklerileri belirlenmiştir.

Çizelge 7.2, Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4'te numunelerin tuvenan haldeki boyut dağılımları ve boyut gruplarına göre kimyasal içerikleri ayrı ayrı verilmektedir.

Çizelge 7.2 : K-730 Kodlu Numunenin Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	A.Z*, %
+4	16.2	75.68	17.10	0.38	6.60
-4+2	20.4	73.11	19.20	0.35	7.10
-2+1	15.9	72.91	19.20	0.51	7.10
-1+0.5	12.8	71.32	20.35	0.43	7.65
-0.5+0.106	12.4	67.69	23.05	0.53	8.45
-0.106+0.038	4.3	65.62	23.95	1.00	9.15
-0.038	18.0	58.81	28.55	0.99	11.15
Toplam	100.0	69.70	21.37	0.55	8.07

*A.Z: Ateş Zayılatı (1000 °C)

Çizelge 7.3 : Eti-600 Kodlu Numunenin Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	A.Z, %
+0.3	5.7	97.70	1.20	0.58	0.42
-0.3+0.212	27.7	97.85	1.10	0.37	0.58
-0.212+0.106	50.4	97.80	1.05	0.24	0.81
-0.106+0.038	3.9	87.30	5.70	0.80	5.20
-0.038	12.3	53.00	32.45	1.05	12.0
Toplam	100.0	91.88	5.11	0.41	1.75

Çizelge 7.4 : Ömerli Numunesinin Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	A.Z, %
+0.106	18.3	84.93	9.84	1.71	3.52
-0.106+0.038	12.3	83.46	11.41	0.99	4.14
-0.038	69.4	56.80	30.03	1.54	11.63
Toplam	100.0	65.22	24.04	1.51	9.22

Numunelerin boyut gruplarına göre kimyasal içerikleri belirlenirken ilk etapta sadece SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve Ateş zayılatı (A.Z) analizleri yapılmış ve tuvenan haldeki kimyasal içerikleri de bu değerler göz önünde tutularak “hesaben” bulunmuştur. Hesaben bulunan bu değerlerin gerçekte tuvenan haldeki kimyasal içerikleri tam olarak yansıtmayı yansıtmadığının araştırılması için numuneler ayrıca komple kimyasal analizlere tabi tutulmuşlardır (Çizelge 7.5). Böylece, gerek hesaben gerekse de analiz yoluyla bulunan değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7.5 : Yerli Kaolen Numunelerinin Kimyasal İçerikleri (Tuvenan).

Numune Kodu	Kimyasal içerik, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	A.Z
K-730	68.85	21.65	0.54	0.28	0.04	0.05	0.08	0.13	0.25	8.20
Eti-600 Silis kumu	92.40	4.90	0.30	0.20	0.04	0.05	0.08	0.30	0.12	1.75
Eti-600 (-38 mikron)	53.00	32.45	1.05	0.21	0.04	0.13	0.13	0.78	0.16	12.00
Ömerli Kaoleni	61.87	25.85	1.59	0.12	0.04	0.21	0.26	0.54	0.04	9.52

Çizelge 7.5'te verilen SiO_2 ve Al_2O_3 içerikleri ile A.Z. değerleri dikkate alındığında, Eti-600 kodlu numunenin 38 mikron boyutundan daha iri bölümünün yüksek SiO_2 içeriği nedeniyle kaolen numunesi olmadığı, fakat bu numunedeki -38 mikron boyutlu malzeme ile diğer iki numunenin (K-730 kodlu numune ve Ömerli numunesi) birer kaolen numunesi olduğu anlaşılmıştır.

Bilindiği üzere kaolen bir kil minerali olup serbestleşme tane boyutu mikron mertebelerindedir. Ayrıca, teorik olarak saf haldeki Al_2O_3 miktarı %39.50 civarındadır. Bu iki temel noktadan hareketle, yukarıda boyut dağılımları ve Al_2O_3 içerikleri verilen numunelerdeki en saf kaolen miktarlarının çoğunlukla hangi boyut ya da boyut grupları arasında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Buna göre; K-730 kodlu numune ve Ömerli numunesinin yüksek miktarda silis içerikleri nedeniyle saf olmayan kaolen bileşiminde olduğu, Eti-600 kodlu numunenin ise tuvenan haliyle sahip olduğu %5.11'lik Al_2O_3 içeriğinin bir anlam ifade etmediği ancak 38 mikron boyutunun altında bulunan kısmının yüksek Al_2O_3 içeriği nedeniyle yerli numuneler içerisinde en saf sayılabilecek kaolen numunesi olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, tüm numunelerde tane boyutu düştükçe Al_2O_3 içeriğinin arttığı ve dolayısıyla da kaolen kalitesinin ince boyut gruplarına doğru yoğunlaşmış olduğu gözlenmiştir. Bu durum, numunelerdeki en saf kaolen bileşiminin -38 mikron boyutunda toplanmış olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, K-730 kodlu numunede %18, Eti-600 Kodlu kaolen içeren silis kumunda %12.3 ve Ömerli numunesinde ise %69.4 olan -38 mikron boyutlu malzeme miktarlarının mekanik dağıtım, boyut küçültme veya öğütme gibi fiziksel zenginleştirme işlemleri ile daha da artırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ancak, bu işlemler sırasında kaolen olmayan başka minerallerin de ince boyutlara karışacağı göz önünde bulundurularak, uygulanacak olan zenginleştirme proseslerinin dikkatle seçilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Uygulamada, kaolen numunelerinin saflık derecesinin tayin edilmesinde en yaygın olarak kullanılan ve en gerçekçi sonuçların alındığı yöntem, komple kimyasal analiz sonuçlarına göre numunelerin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile ateş zayılatı değerlerinin karşılaştırılması yöntemidir. Saf bir kaolende $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 1.18 ve ateş zayılatının ise %14 civarında olduğu göz önüne alındığında; bu değerlerin K-730 kodlu numunede sırasıyla 3.18 ve %8.20; kaolen içeren Eti-600 silis kumunda 18.9 ve %1.75, bu kumun 38 mikron boyutunun altındaki malzemede 1.63 ve %12; Ömerli numunesinde ise 2.39 ve %9.52 olduğu görülmektedir. Kaolen numunelerindeki yüksek silis içeriğinin kuvarsın yanı sıra, Na ve/veya K feldspat ile kaolen dışı kil mineralleri veya kil dışı başka minerallerden kaynaklanabileceği bilinmektedir. Dolayısıyla bu minerallerin neler olduğunun araştırılması için

numuneler mineralojik analizlere tabi tutulmuşlardır. Mineralojik analizler, ışık kaynağı Cu- α_1 olan, pik şiddetleri ise Huber dedektörü vasıtasıyla belirlenen bir XRD cihazı ile (Koç Üniversitesi Kimya bölümünde) gerçekleştirilmiştir. Analizlerde thin film metodu uygulanmış olup, ölçümler 5 dakikada (17°/dak) gerçekleştirilmiştir. Mineral tayinleri, analizler sonucunda elde edilen piklerin difraksiyon açılarına göre yapılmıştır.

Yerli kaolen numunelerinin XRD görüntüleri Şekil A.1-A.4'te (EK A) verilmiştir. Buna göre, K-730 kodlu numunede kaolinit (triklinik sistemde kristalleşmiş kaolen minerali), nakrit ve/veya dikit'in (monoklinik sistemde kristalleşmiş kaolen mineralleri) yanı sıra yüksek miktarda kuvars; Eti-600 kodlu silis kumunda çoğunlukla kuvars ancak bu kumun 38 mikron boyutu altındaki malzeme ile Ömerli numunesinde ise yüksek miktarda kaolinit, nakrit ve/veya dikit ile kuvars minerali tespit edilmiştir.

Diğer yandan, numunelerdeki gerçek kaolen içeriğinin saptanması amacıyla ayrıca rasyonel analiz yöntemine de başvurulmuştur. Numunelerin tuvenan haldeki kimyasal içerikleri dikkate alınarak yapılan hesaplamalar neticesinde, K-730 kodlu numunede %54.07; Eti-600 kodlu silis kumunda %11.24, bu kumun 38 mikron boyutu altındaki malzemede %79.40 ve Ömerli numunesinde ise %62.82 oranında kaolen olduğu tespit edilmiştir.

II. İthal kaolen numunelerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri

İthal kaolen numunelerinin tümü doğrudan seramik sektöründe kullanılabilecek kalite ve saflıktadır. Bu numunelerden, sadece K-2 kaoleninin doğal rengi pembedir. Diğer iki kaolenin doğal rengi ile tüm kaolenlerin pişme renkleri beyaz ya da beyaza oldukça yakındır. Numuneler, üretici firmalar tarafından zenginleştirildikten sonra "extruder" lerden geçirilerek 1 cm çap ve 2 ila 4 cm uzunluğunda, maksimum %5 nem içeren makarna şekilli ürünler haline getirilmiş ve pazara bu şekilde sunulmaktadır.

Bu numunelerin komple kimyasal içerikleri Çizelge 7.6'da verilmiştir. Çizelge 7.7 ile Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3'te ise sırasıyla boyut dağılımları ve elek altı eğrileri görülmektedir. Bu elekaltı eğrilerinden yararlanılarak numunelerin önemli boyut özellikleri saptanmıştır. Saptanan bu değerler, numunelerin özgül yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi değerleri ile birlikte Çizelge 7.8'de verilmiştir. Yüzey alanı ölçümleri İTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Yüzey Kimyası laboratuvarında bulunan ve azot absorpsiyonu (BET) yöntemi ile ölçüm yapan MONOSORB yüzey alanı

ölçüm cihazı ile, katyon değişim kapasitesi tayinleri ise boya absorpsiyonu (metilen blue) yöntemi uygulanılarak tespit edilmiştir.

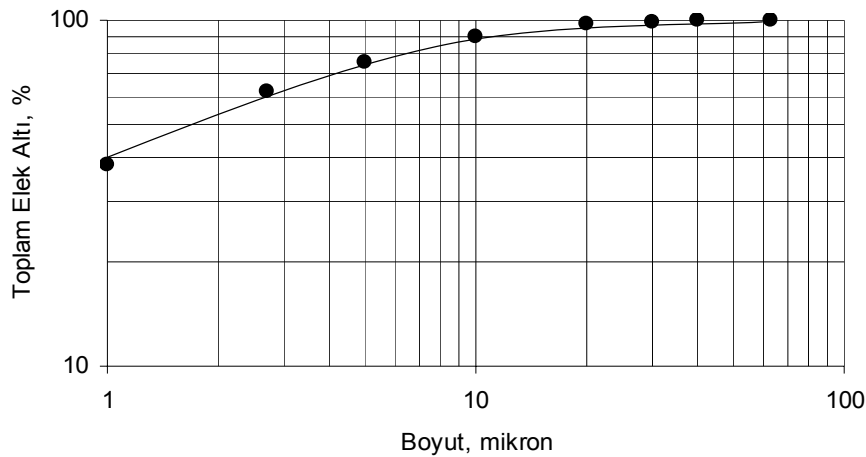
İlgili çizelge ve şekillerden de görüleceği üzere tüm numuneler üretici firmalarca zenginleştirilip doğrudan seramik sektöründe kullanılabilecek bir kaliteye getirilmiş oldukları için kimyasal içerik yönünden yüksek sayılabilecek saflıkta birer kaolen numuneleri olup maksimum tane boyutları 63 mikrondur.

Çizelge 7.6 : İthal Kaolen Numunelerinin Kimyasal İçerikleri.

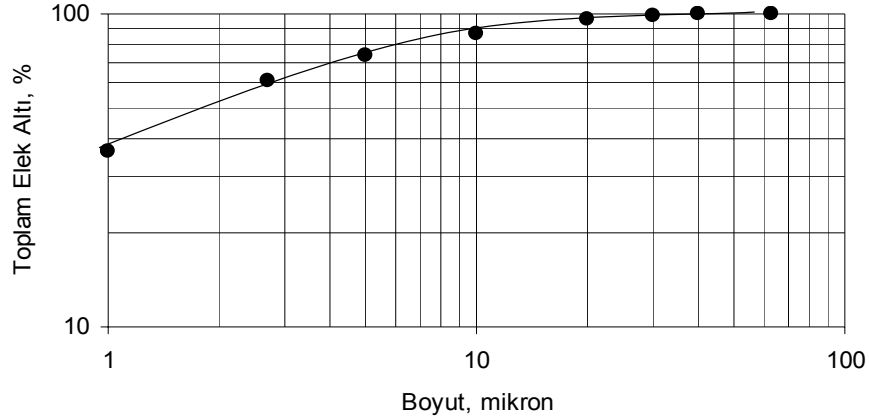
Numune Kodu	Kimyasal içerik, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	A.Z
K-2	49.25	35.80	0.80	0.32	0.04	0.15	0.10	0.66	0.06	12.70
CC-31	49.20	35.00	0.85	0.10	0.04	0.30	0.15	2.65	0.05	11.50
ESK-430	48.45	36.25	0.37	0.25	0.08	0.11	0.11	1.78	0.07	12.40

Çizelge 7.7 : İthal Kaolen Numunelerinin Boyut Dağılımı.

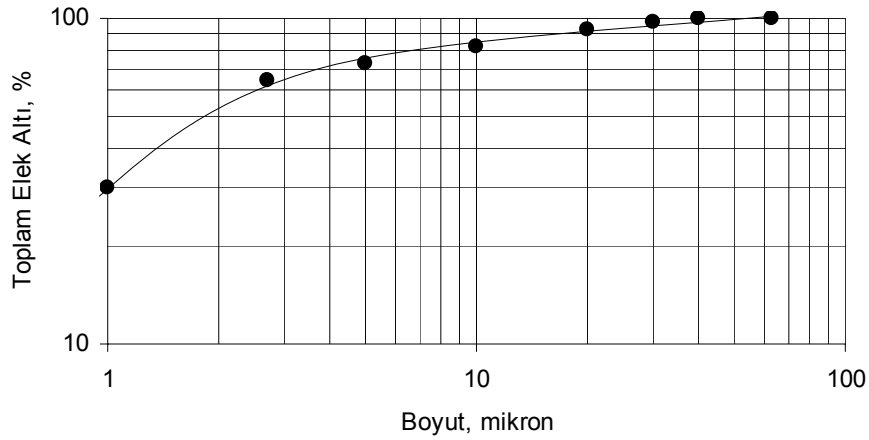
Boyut Aralığı, mikron	Miktar, %		
	K-2	CC-31	ESK-430
+63	0.09	0.26	0.12
-63 +40	0.10	0.39	0.54
-40 +30	0.43	0.83	1.98
-30 +20	1.75	2.64	4.63
-20 +10	8.00	9.42	10.31
-10 +5	13.70	13.14	9.64
-5 +2.7	13.87	12.58	8.48
-2.7 +1	23.81	24.46	34.30
-1	38.25	36.28	30.00
Toplam	100	99.99	100



Şekil 7.1 : K-2 Kaoleninin Elek Altı Eğrisi.



Şekil 7.2 : CC-31 Kaoleninin Elek Altı Eğrisi.



Şekil 7.3 : ESK-430 Kaoleninin Elek Altı Eğrisi.

Çizelge 7.8 : İthal Kaolen Numunelerinin Önemli Fiziksel Özellikleri.

Özellik	Kaolen numunesi		
	K-2	CC-31	ESK-430
d ₁₀ Boyutu (mikron)	<1	<1	<1
d ₅₀ Boyutu (mikron)	1.57	1.64	1.27
d ₉₀ Boyutu (mikron)	10.23	12.42	16.51
-2,7 mikron (%)	68.20	58.00	66.90
-1 mikron (%)	38.25	36.28	30.00
Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	17.59	12.29	11.29
Katyon değişim kapasitesi (meq/100 g)	8.15	6.79	5.43

İthal kaolen numunelerinin SiO₂/Al₂O₃ oranı ve ateş zayıatları göz önüne alındığında (K-2'de 1.38 ve %12.70; CC-31'de 1.40 ve %11.50; ESK-430'da ise 1.34 ve %12.40), bu numunelerin tuvenan haldeki yerli kaolen numunelerine kıyasla oldukça saf kaolen bileşimine sahip oldukları, ancak az da olsa bünyelerinde kaolen dışı diğer kil mineralleri veya kil dışı başka mineraller bulundurdıkları anlaşılmaktadır.

Bu minerallerin neler olabileceğinin araştırılması için yapılan XRD analizleri sonucunda (Şekil A.5, A.6 ve A.7 (EK A)) tüm numunelerde kaolinit, nakrit ve/veya dikitin yanı sıra eser miktarda kuvars ve muskovit bulunduğu anlaşılmıştır. Diğer mineraller ise çok keskin pik vermediklerinden dolayı tanımlanamamıştır. Bu numunelerin kimyasal içerik sonuçları dikkate alınarak rasyonel olarak hesaplanan kaolen miktarları ise K-2'de %88.33; CC-31'de %80.63 ve ESK-430'da ise %86.35 olarak tespit edilmiştir.

7.1.2 Polielektrolitler ve Sodyum Silikat (Na_2SiO_3)

Deneysel çalışmalarda, kimyasal bileşimi birbirinden farklı 3 değişik polielektrolit numunesinin yanısıra Sodyum Silikat (Na_2SiO_3) kullanılmıştır. Sodyum silikat, seramik sektöründe döküm çamurlarının hazırlanması sırasında çamurun viskozitesini düşürmek ve çamura akışkanlık kazandırmak için yaygın olarak kullanılan bir elektrolittir. Tez kapsamında sodyum silikata alternatif olarak tarafımızca seçilen polielektrolit numuneleri ise, son yıllarda aynı amaç için kullanılmaya başlayan anyonik karakterli polielektrolitlerdir. Polielektrolitlerin ve polielektrolit olmayan sodyum silikatın tespit edilen özellikleri Çizelge 7.9 da, FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) spektrumları ise Şekil 7.4'te verilmiştir.

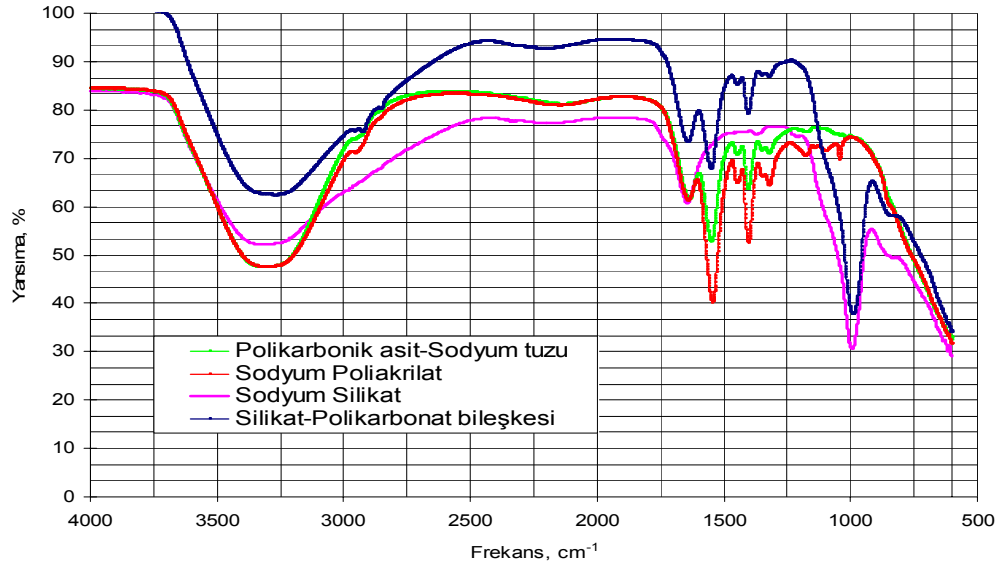
Çizelge 7.9 : Çalışmalarda Kullanılan Polielektrolitler ile Sodyum Silikat'ın Özellikleri

Ticari adı	Dolapix G 6	Aquatreat AR-602-N**	Dolapix SPC-7**	EgeNat 3203***
Bileşimi	Polikarbonik asit-Sodyum tuzu	Sodyum Poliakrilat	Silikat-Polikarbonat bileşiği	Sodyum silikat
Molekül ağırlığı, g/mol	4500*	5000*	7000*	248.6
Etken madde miktarı, %	25	45	45	36
Yoğunluk (20°C), g/cm ³	1.15	1.30	1.45	1.40
pH	9– 9,5	7– 8	12.3	11.3
Görünüş	Saman renkli sıvı	Saman renkli sıvı	Saman renkli sıvı	Saman renkli sıvı
Çözünürlük	Suda çözünür	Suda çözünür	Suda çözünür	Suda çözünür

*GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) ile.

**Bu numuneler pipetle alınamayacak kadar yoğun oldukları için kullanılmadan önce etken madde içerikleri %25 olacak şekilde saf su ile seyreltilmişlerdir.

***Bu numune, yoğunluğu 1,38 g/cm³ olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir (seyreltme sonrası etken madde içeriği %34 olmuştur).



Şekil 7.4 : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın FT-IR Spektrumları.

7.1.3 Çalışmalarda kullanılan yardımcı kimyasallar

Çalışmalarda ihtiyaç duyulan diğer yardımcı kimyasallar aşağıda sıralanmıştır.

- Katyon değişim kapasitesi tayinleri için, %3'lük H_2O_2 ve 1 N H_2SO_4 (Merck) stok çözeltileri ile 3.2 g/l Metilen mavisi (Fluka) ve Whatman 589 kırmızı bant filtre kâğıdı,
- Adsorpsiyon çalışmaları için, 0.004 M Hyamine 1622 (Fluka) ve %5'lik Sodyum sitrat (Merck), ve
- Genel pH ayarlamaları için de, 0.01 N NaOH (Riedel-de Haën), 0.01 N NaCl (Merck) ve 0.01 N HCl (Merck).

7.2 Yöntem

Tez çalışmaları 6 ana başlık altında sürdürülmüştür. Bunlar;

- Yerli kaolen numunelerinin zenginleştirilmesi çalışmaları,
- Yerli ve ithal kaolen numunelerinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları,
- Adsorpsiyon çalışmaları,
- Reoloji çalışmaları,
- Döküm özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları, ve
- Değişik oranlarda kaolen içeren seramik reçetelerinin hazırlanması, döküm özellikleri ve pişme davranışlarının incelenmesi çalışmalarıdır.

7.2.1 Yerli kaolen numunelerinin zenginleştirilmesi çalışmaları

Yerli kaolen numunelerinin zenginleştirilmesi çalışmaları, numunelerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri göz önünde bulundurularak birbirlerinden bağımsız olarak yürütülmüştür. Genel olarak tüm çalışmalar birbirine benzemekle birlikte aralarında bazı önemli farklılıklar bulunmaktadır. Şöyleki:

- K-730 kodlu kaolen numunesi sert bir yapıda olduğu için sırasıyla;
 - ✓ Pervaneli karıştırıcı ile su içinde mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme,
 - ✓ Kırma+Kırma sonrası mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme ve
 - ✓ Öğütme+Öğütme sonrası boyuta göre sınıflandırma (Hidrosiklon) ile zenginleştirme,
 - Eti-600 kodlu kaolen içeren silis kumu;
 - ✓ Boyuta göre sınıflandırma (Hidrosiklon) ve Manyetik ayırma (Yüksek Alan Şiddetli Jones Manyetik Ayırıcısı) ile zenginleştirme ve
 - Suda kolayca dağılabilen Ömerli numunesi ise;
 - ✓ Suda bir gün bekletme ve mekanik dağıtma sonrası boyuta göre zenginleştirme (Hidrosiklon) + Manyetik ayırma ile zenginleştirme
- çalışmalarına tabi tutulmuş ve mümkün olan en yüksek verimle yüksek saflık derecesinde kaolen elde edilmeye çalışılmıştır.

Numunelere uygulanan mekanik dağıtma işlemleri 8-10 lt'lik plastik kovalar içerisinde gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmalarda özel kanat yapısına sahip yüksek devirli bir pervaneli karıştırıcı kullanılmıştır. Diğer yandan, kırma işlemleri sırasında laboratuvar ölçekli bir çekiçli kırıcı, öğütme işlemleri sırasında alümina bilyalı porselen değirmen ve eleme işlemleri sırasında ise ASTM standartlarındaki elek serisi kullanılmıştır.

Çalışmalarda ayrıca, mekanik dağıtma sonrası boyuta göre zenginleştirme cihazı olarak 50 mm çap ve 50 lt tank hacmine sahip laboratuvar tipi Mozley C 705 model Hidrosiklon (Şekil 7.5a), numunelerdeki manyetik safsızlıkları uzaklaştırmak için ise 400 mm rotor çapına sahip ve içerisinde birbirinden bağımsız 11 adet manyetik ayırma plakaları (oluklu) bulunan pilot ölçekli (1725x838x1972 mm ölçülerinde) Jones P40 tipi yüksek alan şiddetli bir yaş manyetik ayırıcı kullanılmıştır (Şekil 7.5b).



(a)



(b)

Şekil 7.5 : Zenginleştirme Çalışmalarında Kullanılan **(a)** Mozley Hidrosiklon, **(b)** Jones P40 Tipi Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırıcısı.

Bilindiği üzere, hidrosiklon minerallerin tane boyutuna ve/veya yoğunluk farkına göre birbirinden ayrılmasını sağlayan, alt ve üst bölgelerinde birer adet çıkış ve orta bölümde de bir adet malzeme girişi bulunan konik şekilli bir zenginleştirme aygıtıdır. Pülp halindeki malzeme, konik kısımdaki silindirik bölüm üzerinde bulunan besleme girişine belirli bir basınç altında teğetsel olarak beslenmektedir. Hidrosiklona beslenen pülp içerisindeki katı malzemelere, yerçekimi kuvveti, merkezkaç kuvvet, üst akım ve alt akım sürüklenme kuvvetleri ile akışkan ortamın (genelde su) kaldırma kuvveti olmak üzere genel olarak beş kuvvet etki etmektedir. Pülp içerisindeki özgül ağırlığı düşük ve boyutu küçük olan katı taneler (mineraller), konik kısım içerisinde merkezkaç kuvvetin tesiriyle oluşan üst akım sürüklenme kuvvetine kapılarak silindirik eksen boyunca uzanan düşük basınç zonuna doğru, yani siklonun üst kısmına doğru hareket ederek üst çıkıştan, diğer mineraller ise yerçekimi ve alt akım sürüklenme kuvvetlerinin de etkisiyle aşağıya doğru hareket edip alt çıkış bölgesinden siklonu terk ederek birbirlerinden ayrılırlar.

Jones manyetik ayırıcısı ise elektromanyetik indüksiyon prensibine dayanarak manyetik ve manyetik olmayan minerallerin ayrımında yaygın olarak kullanılan ve yaş yöntemiyle ayırım yapan bir zenginleştirme cihazıdır. Zenginleştirilmesi istenen malzeme, rotor içerisinde bulunan ve önceden belirli bir elektromanyetik indüksiyon oluşturulmuş olan oluklu plakacıklar arasına pülp halinde beslenir. Jones manyetik ayırıcısına pülp halinde beslenen malzemedeki manyetik taneler önceden indüklenmiş olan oluklu plakacıklar tarafından tutulmakta, manyetik olmayan malzemeler ise manyetik alan içerisinde hareket ederek sistemi terk etmektedir. Bu işlemler süresince plakalar tarafından tutulan manyetik ürün basınçlı su ile sürekli olarak yıkanmakta ve araya giren manyetik olmayan taneler sistemden ara ürün olarak uzaklaştırılmaktadır. Jones manyetik ayırıcısında, manyetik, manyetik

olmayan ve ara ürün olarak nitelendirilen malzemelerin kalitesi, ayırmanın sağlandığı kutucuklar altındaki hareket ettirilebilir bıçaklar vasıtasıyla değiştirilebilmektedir.

Yerli kaolenlerin zenginleştirilmesi çalışmaları aşağıda detayları verilen şu koşullarda gerçekleştirilmiştir:

Matel firmasından temin edilen ve tamamı 7 mm altında olan K-730 kodlu malzeme ilk olarak %60 pulpte katı oranında (PKO) 45 ve 90 dk'lık sürelerde pervaneli karıştırıcı ile mekanik dağıtma işlemlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra malzemenin tamamı çekiçli kırıcı ile 2 mm altına indirilerek aynı şartlarda mekanik dağıtma işlemleri tekrarlanmış ve her iki dağıtma işlemi sonrasında da malzemedeki boyut dağılımı ile Al_2O_3 , SiO_2 ve Fe_2O_3 içeriğindeki değişimler incelenmiştir. Bu çalışmalar süresince kaolenin yeteri kadar ince boyutlara geçmediği gözlenerek ayrıca öğütme işlemleriyle boyut küçültme yoluna gidilmiştir. Öğütme işlemleri, toplam hacmi 4500 cm^3 olan laboratuvar çaplı bir seramik değirmen kullanılarak (bilya şarjı %45), %60 PKO'da ve 15, 30, 45 ve 60'ar dk'lık sürelerde gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemleriyle ince boyutlara geçen silis ve kaolenin birbirinden ayrılması için ise hidrosiklon kullanılmıştır. Hidrosiklon çalışmaları, 0.5 ve 1 bar besleme basıncı, 6.4 ve 4.5mm Apex açıklıklarında gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler yapılan ön optimizasyon çalışmaları ile belirlenmiştir.

Benzer şekilde, Eti-600 kodlu silis kumu bünyesinde bulunan %11.24 civarındaki kaolenin kazanılması ve Ömerli numunesinin zenginleştirilmesi için de yine hidrosiklon kullanılmıştır. Eti-600 kodlu numune ile yapılan hidrosiklon ile zenginleştirme çalışmaları %10 PKO'da, 0.5 ve 1 bar besleme basıncı, 9.4, 6.4 ve 3.2mm Apex açıklığı şartlarında; Ömerli numunesi ile yapılan çalışmalar ise %20 PKO'da, 0.2, 0.5 ve 1 bar basınç, 6.4 ve 4.5mm Apex açıklığı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Ancak bu numune, hidrosiklon zenginleştirilmesi öncesinde 24 saat suda bekletilmiş ve sonrasında 30, 60, 90 ve 180 dk'lık sürelerde mekanik dağıtmaya uğratarak optimum dağıtma süresi belirlendikten sonra hidrosiklona beslenmiştir. Diğer yandan her iki numune de, bünyelerindeki Fe_2O_3 içeriklerinin uzaklaştırılması amacıyla ayrıca manyetik zenginleştirmeye tabi tutulmuşlardır. Manyetik zenginleştirme işlemleri, cihazın maksimum çalışma sınırı olan 6.5 amperde gerçekleştirilmiştir.

7.2.2 Kaolen numunelerinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları

Çalışmalarda kullanılan tüm kaolen numunelerinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla;

- PKO'ya bağılı olarak pH profillerinin çıkarılması,
- pH'ya bağılı olarak zeta potansiyel değişimlerinin incelenmesi ve
- Sodyum silikat ve polielektrolit konsantrasyonlarına bağılı olarak zeta potansiyel değişimlerinin incelenmesi

alışmaları yapılmıştır. Bu alışmalar sırasıyla şu şekilde gerçekleştirilmiştir.

- PKO'ya bağılı olarak pH profillerinin çıkarılması alışmaları

Numunelerinin pH profilleri çıkarılırken 100 ml'lik cam beherler kullanılmıştır. Bu alışmalarda, PKO %5 ila 40 arasında olacak şekilde önceden tartılarak birbirinden bağımsız numune kaplarında hazır olarak bekletilen kaolen numuneleri, 50 ml'lik saf su içerisine teker teker ve kontrollü olarak ilave edilerek ortamın PKO'su artırılmış ve aynı zamanda pH okumaları yapılarak değişimler kaydedilmiştir. Bu süreçte kaolen numunelerinin su içerisinde kıvamlandırması işlemleri bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla gerçekleştirilmiş ve her bir PKO'da ölçülen pH değeri sabitlenene kadar sisteme yeni numune ilavesi yapılmamıştır.

- pH'ya, Sodyum silikat ve polielektrolit konsantrasyonlarına bağılı olarak zeta potansiyel değişimlerinin incelenmesi çalışmaları

pH'ya bağılı zeta potansiyel lmlerinin yapıldığı çalışmalar, 100 ml'lik 0.01 N NaCl zeltisi içerisinde önceden 0.01 N NaOH ve 0.01 N HCl kullanımıyla, sodyum silikat ve polielektrolit konsantrasyonlarına bağılı olarak zeta potansiyel lmlerinin yapıldığı çalışmalar ise bu kimyasalların 10 ila 50 mg/L konsantrasyonlarında hazırlanan 100 ml'lik çözeltilere 1g kaolen (≈%1) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan süspansiyonlar, 10 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve katı sıvı ayrımı için ayrıca 10 dk boyunca 3500 d/dakika'da santrif işlemine tabi tutulmuştur. Santrif işlemiyle katısı uzaklaştırılan berrak çözeltiler zeta potansiyel lmlerinin yapıldığı hücreye konulmuş ve içerisine bir miktar santrif tüpünün dibine çıkmış olan kaolenden alınan alikotlar ilave edilmiştir.

Zeta potansiyel ölçümleri, mikroeletroforesis tekniği ile çalışan mikroişlem donanımlı Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, uygulanan voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Cihazın numune konulan hücresi plexiglass'tan imal edilmiştir. Bu hücre üzerinde, iki adet elektrod girişi ve bu elektrodları birbirine bağlayan ince bir köprü şeklinde boş bir yatak bulunmaktadır. Bu hücre içerisine konulan çözeltideki katı partiküllere elektrodlar vasıtasıyla elektriksel potansiyel uygulanmakta ve partiküller, sahip oldukları yükün ēřidine göre (-) ise anoda, (+) ise katoda doğru hareket etmektedir.

Partiküllerin hareket yönünü ve hızını tespit edebilmek için cihaza bağlı bir mikroskop ve hücre üzerinde de bu mikroskopa kolayca görülebilen bir cetvel bulunmaktadır.

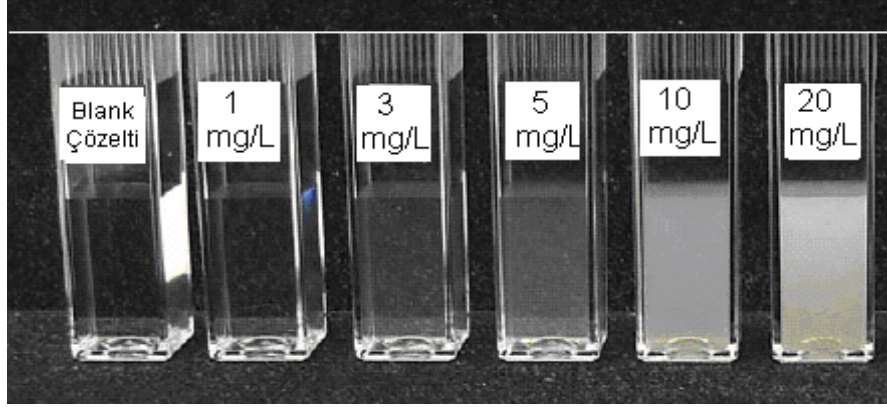
7.2.3 Adsorpsiyon çalışmaları

Polielektrolitlerin, yerli ve ithal kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesi çalışmaları 3 ana başlık altında sürdürülmüştür. Bunlar;

- Adsorpsiyon çalışmaları öncesinde yapılan hazırlıklar: Polielektrolitlerin ve diğer yardımcı kimyasalların stok çözeltilerinin hazırlanması ve kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması çalışmaları,
- Adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi çalışmaları: En uygun adsorpsiyon süresi ve PKO değerinin tespit edildiği ön çalışmalar,
- Önceki iki çalışmada belirlenen optimum koşullarda, farklı polielektrolit konsantrasyonlarıyla yapılan ana çalışmalardır.

Hazırlık aşamasında, polielektrolit stok çözeltilerinin (10.000 mg/L) yanı sıra adsorpsiyon işlemleri sonrasında adsorpsiyon tüpünde kalan nihai polielektrolit konsantrasyonlarının belirlenmesi için 2'şer litre 0.004 M Hyamine 1622 ve %5'lik Sodyum sitrat çözeltileri hazırlanmıştır. Polielektrolitlerin analizi turbidimetri (bulanıklık) yöntemine göre yapılmıştır (Allison ve diğ., 1987). Bu yöntemde, ilk olarak 50 ml'lik cam beherler içerisinde önceden değişen konsantrasyonlarda 30'ar ml'lik polielektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere 10'ar ml %5'lik sodyum sitrat çözeltisi (buffer çözelti olarak sistemin pH'sını 8.2'de sabit tutmak ve oluşacak bulanıklıkların hızla çökmesini önlemek için) ve 10'ar ml 0.004 M Hyamine 1622 (anyonik polielektrolitlerle muamele edilince bulanıklık oluşumunu sağlayan katyonik reaktif) çözeltisi eklenerek manyetik bir karıştırıcı vasıtasıyla 1'er dakika boyunca karıştırılmıştır. Böylece, çözeltiler içerisinde, çözeltideki polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişen yoğunluklarda bulanıklık oluşumları gözlenmiştir. Çözeltideki polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan bu bulanıklık değerleri bir UV-spektrofotometre cihazı vasıtasıyla ölçülerek (500 nm'de) kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır. Ölçümlerde 10 mm'lik küvetler kullanılmıştır. Bulanıklık oluşumları zamana bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Dolayısıyla, bulanıklık değerlerinin ölçümü, bulanıklık oluşumunun tamamlanması için 60 ila 90 dakika boyunca bekledikten sonra gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu yöntem ile ancak 1 ila 20 mg/L arasındaki polielektrolit konsantrasyonlarının tespit edilebileceği anlaşılmıştır (Şekil 7.6). Dolayısıyla, adsorpsiyon çalışmaları sonrasında çözeltilerden alikotlar alınırken, alikot miktarları ortama ilave edilen ilk

polielektrolit konsantrasyonu değerleri göz önünde bulundurularak ve hiç adsorpsiyon gerçekleşmemiş olduğu varsayılarak nihai polielektrolit konsantrasyonu 1 ila 20 mg/L aralığına denk düşecek şekilde seyreltilerek alınmıştır.



Şekil 7.6 : Polielektrolit Miktarına Bağlı Olarak Oluşan Bulanıklık Değerleri (Standart Kalibrasyon Çözeltileri).

Polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının en uygun şekilde incelenebilmesi için ilk olarak PKO'ya (%1, 5, 15, 25, 35, ve 45) ve süreye bağlı olarak (1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 360, 600 ve 1200 dk) çalışmalar gerçekleştirilmiş ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Bu çalışmalar, Silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti ve ESK-430 kodlu ithal kaolen kullanılarak gerçekleştirilmiş olup polielektrolit başlangıç konsantrasyonu 1000 mg/L olarak seçilmiştir. Bu konsantrasyon, yapılan ön deneylerle tespit edilmiştir. Ayrıca aynı çalışmalarda %40 ve üzerindeki PKO değerlerinde adsorpsiyon tüpü hacminin yetersiz kaldığı, 3000 mg/L ve üzeri polielektrolit konsantrasyonlarından sonra ise adsorpsiyon tüplerindeki süspansiyonların katı-sıvı ayırımlarının güçleştiği ve dolayısıyla sıvı kısımdaki berraklık kalitesinin düştüğü, yani santrifüj işlemlerinin oldukça zorlaştığı gözlenmiştir.

Daha sonra, belirlenen bu koşullar çerçevesinde PKO ve süre sabit tutularak farklı polielektrolit konsantrasyonlarında (100, 250, 500, 1000, 1500, 2000, 3500 ve 5000 mg/L) ana adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tüm çalışmalar, toplam hacmi 20 ml olan vidalı kapaklı ufak cam şişeler içerisinde, 15 ml sabit polielektrolit çözeltisi ve değişken kaolen miktarlarında (PKO %1 ila 45 arası) yapılmıştır.

Polielektrolitlerin kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyon yoğunlukları;

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_s) \times V}{m \times A} \quad (7.1)$$

formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada;

Γ : Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/m^2),

C_i : Başlangıç anında çözeltide bulunan polielektrolit konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Adsorplanma işlemi sonrasında çözeltide kalan nihai polielektrolit konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L) = 0.015 Litre (sabit)

m : Adsorban madde (kaolen) miktarı (g)

A : Adsorban maddenin (kaolenin) özgül yüzey alanı (m^2/g) şeklindedir.

7.2.4 Reoloji çalışmaları

Reolojik çalışmalar; kaolenin, döküm yoluyla şekillendirilen seramik reçetelerindeki kullanım miktarı, oranı ve döküm çamuru hazırlama şartları göz önünde bulundurularak %66 PKO değerinde gerçekleştirilmiştir. Bu yüksek PKO'da, sodyum silikat veya yerine geçebilecek başka bir elektrolit kullanılmaksızın kaolen süspansiyonlarının hazırlanabilmesi mümkün olmadığı için söz konusu süspansiyonlar, elektrokinetik özelliklerin belirlendiği çalışmalardan ve adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar dikkate alınarak belirlenen en uygun sodyum silikat ve polielektrolit konsantrasyonu ilaveleriyle hazırlanmıştır.

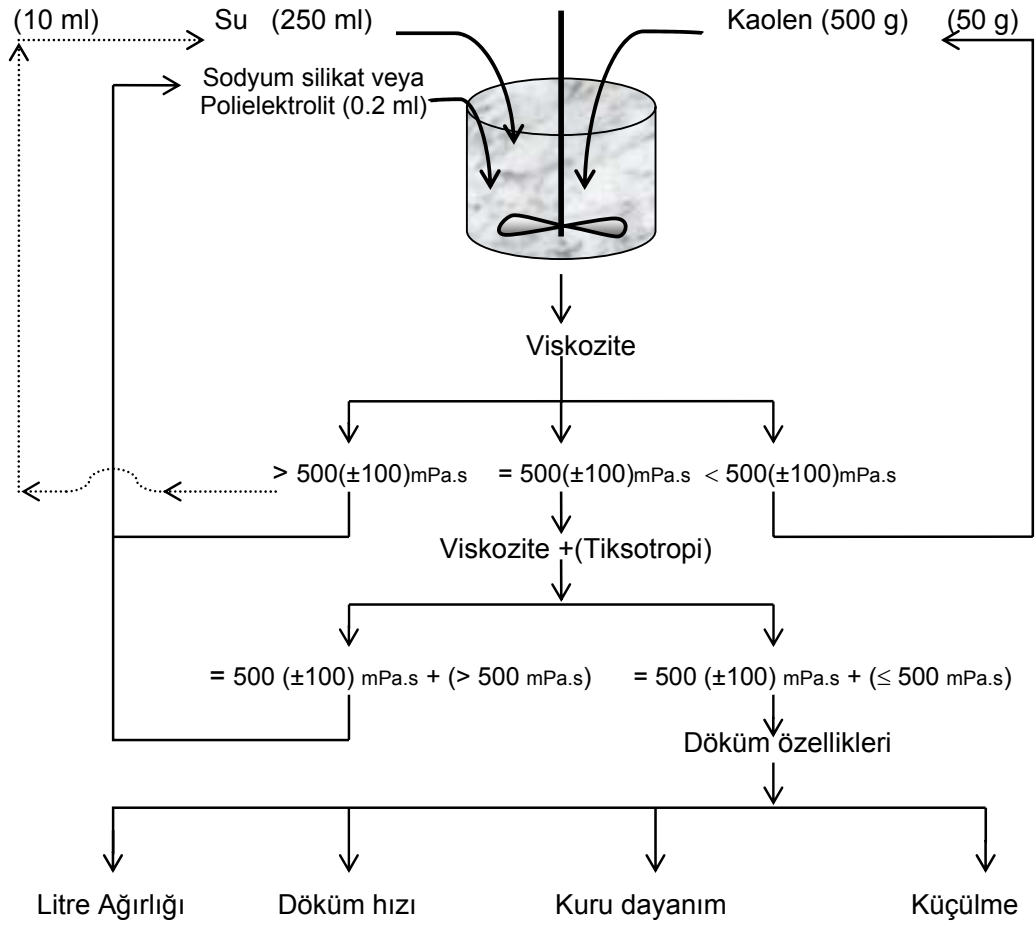
Süspansiyonların hazırlanması sırasında maksimum 1.900 d/dk dönme hızına sahip Ika Eurostar marka güçlü bir kil açma mikseri kullanılmıştır. Hazırlanan süspansiyonların reolojik davranışı ise Brookfield marka DV-II+Pro model viskozimetre kullanılarak incelenmiş olup, tüm viskozite ölçümleri #2 (LV-2C) veya #3 (LV-3C) no'lu sarkaçlar ile gerçekleştirilmiştir. Reolojik çalışmalar süresince, sodyum silikat veya polielektrolit katkılarıyla hazırlanan kaolen süspansiyonlarının söz konusu viskozimetre ile 0 ila 200 RPM hız değerlerine karşılık gelen 0 ila 42.4s^{-1} aralığındaki kayma hızlarında (kayma hızı sabiti: 0.212) viskozite ve kayma gerilmesi değişimleri incelenmiş olup, süspansiyonların akış davranışları, kayma hızı ile kayma hızına bağlı olarak değişen kayma gerilmesi değerleri arasındaki matematiksel ilişkiler göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Bu ilişkiler belirlenirken, Bölüm 4'te verilen psödoplastik (power law-üs yasası), plastik (Bingham plastik, Casson plastik ve Herschel-Bulkley) ve dilatant akış davranış modellerine ait matematiksel fonksiyonlardaki katsayıların bulunması amacıyla, ayrıca Mathematica isimli bir bilgisayar programından yararlanılmıştır. Daha sonra elde edilen bu katsayılar göz önünde bulundurularak polielektrolitlerin ve sodyum silikatın her bir kaolen numunesi üzerindeki etkinliği akış modelleri üzerinden karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve en uygun akış modelleri saptanmıştır.

7.2.5 Döküm özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları

Tüm kaolen numuneleri öncelikle ısısı 105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş ve döküm özelliklerinin belirleneceği testler için hazır hale getirilmiştir. Kurutulan bu numuneler, el ile kolayca dağılmayacak kadar sert oldukları için oda sıcaklığında 2 saat boyunca soğutulduktan sonra ağzı kapalı kalın bir poşet içerisine konularak toz haline getirilinceye kadar plastik bir tokmak yardımıyla iyice parçalanmıştır. Toz haline getirilen bu numuneler daha sonra poşetlenerek; maksimum döküm konsantrasyonu, optimum elektrolit miktarı, döküm hızı, kuru dayanım ve küçülme değişimi gibi önemli döküm özelliklerinin belirlenmesi için hazırda bekletilmişlerdir. Döküm özellikleri şu testlerle belirlenmiştir:

I. Maksimum döküm konsantrasyonu ve optimum elektrolit miktarının belirlenmesi testi

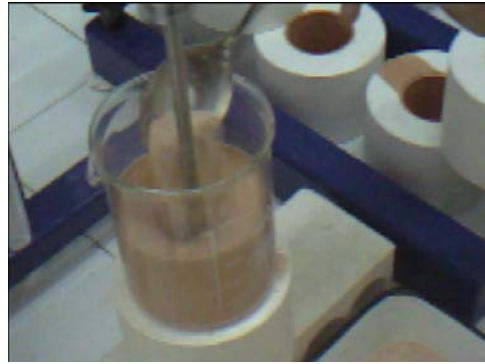
Kaolen numunelerinin maksimum döküm konsantrasyonu değerleri ve bu konsantrasyonlara ulaşılabilmesi için gerekli olan optimum polielektrolit ve sodyum silikat miktarlarının belirlenmesi çalışmaları sırasında izlenilen yöntemler Şekil 7.7'de şematik olarak verilmiştir. Şekil 7.8'den Şekil 7.15'e kadar ise döküm testlerinin yapıldığı anlardan çeşitli görüntüler verilmiştir. İlgili görüntülerden de gözleneceği üzere; 500 g kaolen numunesi, içerisinde 250 ml deiyonize su bulunan bir cam behere (600 ml) bir spatül yardımıyla azar azar ilave edilmiş ve bu esnada 700 d/d hızında çalıştırılan güçlü bir kil açma mikseri vasıtasıyla akıcı bir çamur haline getirilinceye kadar karıştırılmıştır (Şekil 7.8). İhtiyaç duyulan anlarda 0.2 ml'lik sodyum silikat veya polielektrolit ilaveleri yapılarak çamurun akışkanlığı artırılmıştır (Şekil 7.9). Katı malzemenin tamamı, beherdeki suyun içerisine yedirildikten sonra karıştırıcı mikserin hızı 850 d/d ya çıkarılmış ve 30 dakika boyunca hiçbir sodyum silikat veya polielektrolit ilavesi yapılmadan karıştırma işlemine devam edilmiştir. Süre sonunda viskozitesi ölçülmeye müsait hale gelen çamur, ilk viskozite ölçümünden önce 30 dk boyunca hiç bir karıştırma işlemi olmaksızın dinlendirmeye alınmış ve dinlendirme sonrası 5 dakika daha karıştırıldıktan sonra Brookfield marka DV-II+Pro model viskozimetre ile #2 ve #3 no'lu sarkaçlar kullanılarak 20 rpm'deki viskozitesi ölçülmüştür (Şekil 7.10). Hedef viskozite değeri olarak ise seramik kaolenlerinin akışkanlık sınır değeri olarak kabul edilen 500 mPa.s değeri seçilmiştir.



Şekil 7.7 : Maksimum Döküm Konsantrasyonu ve Optimum Elektrolit Miktarı Tespiti İçin Yapılan İşlemler.



(1.adım)



(2.adım)

Şekil 7.8 : Döküm Çamurunun Hazırlanması.

İlk viskozite ölçümlerinde, ölçülen değer 500 mPa.s'nin altında veya bu değere çok yakın olduğu durumlarda çamura 50 g'lık partiler halinde kaolen ilaveleri yapılarak PKO değeri artırılmış ve viskozite değerinin 500 mPa.s'nin çok üzerinde kalması sağlanmıştır. Daha sonra, her 5 dakikalık karıştırma süresi sonunda viskozite

ölçümleri tekrarlanmış ve viskozitenin sadece sodyum silikat veya polielektrolit ilaveleriyle 500 mPa.s değerine kadar düşürülmesi sağlanmıştır.



(3.adım)



(4.adım)

Şekil 7.9 : Döküm Çamurunda Elektrolit İlavesiyle Akışkanlığın Sağlanması.



(5.adım)



(6.adım)

Şekil 7.10 : Viskozite Ölçüm İşlemi ve Testlerde Kullanılan Viskozimetre.

Bu işlemlere, sodyum silikat veya polielektrolit ilaveleriyle viskozitenin çok fazla düşmeyerek sabitlenme eğilimi gösterdiği ve artan sodyum silikat veya polielektrolit ilave miktarlarına bağlı olarak yeniden yükselişe geçişine kadar devam edilmiştir. Viskozitenin yeniden yükselişe geçtiği bu kritik nokta 500 mPa.s'nin çok üzerinde ise artık sodyum silikat veya polielektrolit ilaveleri yerine 10 ml'lik deiyonize su ilaveleri yapılmış ve viskozite 500 mPa.s'ye kadar kontrollü olarak düşürülmüştür. Daha sonra, tiksotropi ölçümlerine geçilerek aynı işlemler çamurun tiksotropi değerinin istenilen sınırlara getirilene kadar tekrarlanmıştır. Bu şartın sağlandığı çamurun pulpte katı oranı maksimum döküm konsantrasyonu olarak, bu şartın sağlanmasına kadar birim kaolen başına harcanan sodyum silikat veya polielektrolit miktarları da optimum elektrolit miktarı olarak kabul edilmiştir. İlgili hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır:

$$\text{Maksimum Döküm Konsantrasyonu (\%)} = [T_K / (T_K + T_S)] * 100 \quad (7.2)$$

$$\text{Optimum Elektrolit Miktarı (mg/g)} = [(T_E * EM / T_K)] \quad (7.3)$$

Burada; T_K , T_S ve T_E sırasıyla, uygun döküm şartlarının sağlandığı (viskozite+tiksotropi: $500(\pm 100)$ mPa.s+ (≤ 500 mPa.s)) ana kadar döküm çamuruna ilave edilen, toplam katı madde (kaolen) miktarı (g), toplam katı su miktarı (ml) ve toplam elektrolit (sodyum silikat veya polielektrolit) miktarı (ml), EM ise birim hacim elektrolit içerisindeki etken maddenin miktarıdır (mg/ml).

Daha sonra, optimum sodyum silikat veya polielektrolit kullanımıyla maksimum döküm konsantrasyonunda yeni döküm çamurları hazırlanmış ve döküm özellikleri belirlenmiştir. Bu çalışmalarda, öncelikle hazırlanan döküm çamurlarının litre ağırlıkları çelik bir sıvı piknometresiyle tespit edilmiştir (Şekil 7.11).



(1.adım)



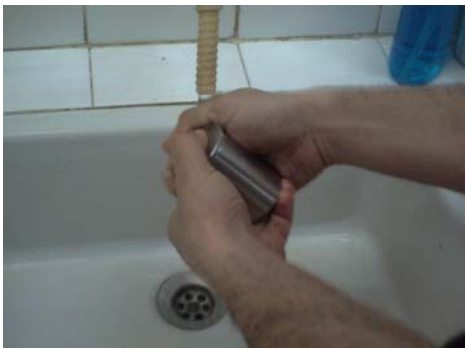
(2.adım)



(3.adım)



(4.adım)



(5.adım)



(6.adım)

Şekil 7.11 : Çelik Piknometre ile Döküm Çamuru Litre Ağırlıklarının Belirlenmesi.

Ardından; döküm hızı, kuru dayanım ve küçülme testlerine tabi tutulmak üzere bu çamurlar eşit hacimli 3 kaba bölünerek uygun bir yerde muhafaza altına alınmıştır. İlgili testler şu şekilde yapılmıştır:

II. Döküm Hızı Testi

Döküm hızı testi için ayrılmış olan döküm çamuru, her biri farklı zamanları temsil eden ve yan yana dizilmiş fincan şeklindeki 3 adet özel alçı kalıba aynı anda hızlıca dökülmüştür (Şekil 7.12). 5-10 ve 15 dakika boyunca bu özel kalıplarda bekletilen çamurlar belirtilen süreler sonunda hızlıca kalıplardan tahliye edilmiştir. Kalıplar içinde o ana kadar kuruyup belirli bir et kalınlığı alan fincan şeklini almış deney örnekleri ise 15 saat sonunda kalıplardan çıkarılarak kalınlıkları ölçülmek üzere 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş olan örneklerin aldığı et kalınlıkları değişik noktalardan ölçülmüş ve bulunan değerlerin ortalamaları alınmıştır. Böylece, süreye bağlı olarak elde edilen kalınlık değerleri mm^2 olarak grafiğe işlenmiş ve bu grafiğin eğiminden de o kaolene ait döküm hızı mm^2/dk olarak hesaplanmıştır.



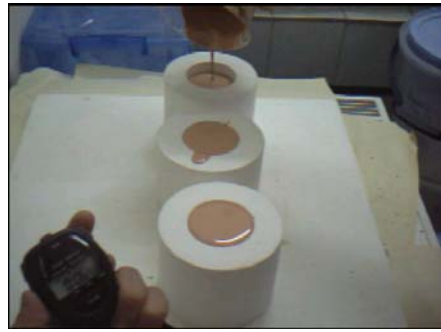
(1.adım)



(2.adım)



(3.adım)



(4.adım)

Şekil 7.12 : Döküm Hızı Testinin Yapıldığı Alçı Kalıplar ve Döküm Hızının Belirlenmesi.



(5.adım)



(6.adım)



(7.adım)



(8.adım)

Şekil 7.12 : Döküm Hızı Testinin Yapıldığı Alçı Kalıplar ve Döküm Hızının Belirlenmesi (devam).

İlgili hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır:

Döküm Hızı (mm²/dk) =

$$[(((\ddot{O}K_2^2 - \ddot{O}K_1^2)/(t_2 - t_1)) + ((\ddot{O}K_3^2 - \ddot{O}K_2^2)/(t_3 - t_2)) + ((\ddot{O}K_3^2 - (\ddot{O}K_1^2)/(t_3 - t_1)))] / 3 \quad (7.4)$$

Burada, $\ddot{O}K_1$ ve $\ddot{O}K_2$ ve $\ddot{O}K_3$ örneklerin fincan şekilli alçı kalıplarda t_1 (5dk), t_2 (10dk) ve t_3 (15dk) zamanlarına kadar aldıkları ortalama et kalınlığı (mm) değerleridir.

III. Kuru Dayanım Testi

Kuru dayanım testi için ayrılmış olan döküm çamuru, bu deney için özel olarak hazırlanmış alçı kalıplara dökülmüştür (Şekil 7.13). Yaklaşık 15 saat sonra yarı nemli bir halde kalıplardan çıkarılan çubuk şeklindeki örnekler (Şekil 7.14), önce 60 °C'de 24 saat, daha sonra da 110 °C'de 4 saat boyunca kurutulmuş ve etüvün ısı oda sıcaklığına düşürülerek, örnekler soğumaya bırakılmıştır. Soğumakta olan örnekler, el yakmayacak bir sıcaklığa eriştiğinde ise mukavemet değerlerinin belirlenmesi için Gabrielli marka bir kırma cihazında kırma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 7.15). Kuru dayanım hesabı şu şekilde yapılmıştır (Ryan and Radford, 1987).

$$\text{Kuru Dayanım (kgf/cm}^2\text{)} = [(3F * L) / (2bh^2 * 10)] \quad (7.5)$$

Burada; F kırılma yükü (kg), L mesnetler arasındaki mesafe (cm), b kırma işlemine tabi tutulan çubuk şeklindeki örneğin genişliği (cm), h ise kalınlığıdır (cm).



(1.adım)



(2.adım)



(3.adım)



(4.adım)

Şekil 7.13 : Kuru Dayanım Testinin Yapıldığı Alçı Kalıplar ve Test Örneklerinin Hazırlanması.



(5.adım)



(6.adım)

Şekil 7.14 : Kuru Dayanım Testi Örnekleri.



(7.adım)



(8.adım)

Şekil 7.15 : Kuru Dayanım Testi Örneklerinin Kırıldığı Cihaz ve Örneklerin Kırılması.

IV. Küçülme Testleri

Küçülme testlerinin yapılması için ayrılmış olan döküm çamuru, bu test için özel olarak hazırlanmış alçı kalıba dökülmüştür. Yaklaşık 15 saat sonra yarı nemli bir halde kalıptan çıkarılan test örneği, daha sonra ısı 110 °C'ye ayarlanmış bir etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kuruma sonrası oluşan küçülme değerlerinin belirlenmesi için ise kalıptan çıkar çıkmaz örnek üzerine aralarında 100 mm mesafe bulunacak şekilde noktasal işaretler (çapraz olarak) konulmuştur. Kuruma sonrası, işaretli noktalar arasındaki mesafeler dijital bir kumpas yardımıyla ölçülmüştür. Ölçüm işlemleri sonrasında numunede meydana gelen küçülme değişimleri aşağıda verilen eşitlikle belirlenmiştir (Ryan and Radford, 1987).

$$\text{Kuru küçülme (\%)} = [(L_0 - L_1) / L_0] * 100 \quad (7.6)$$

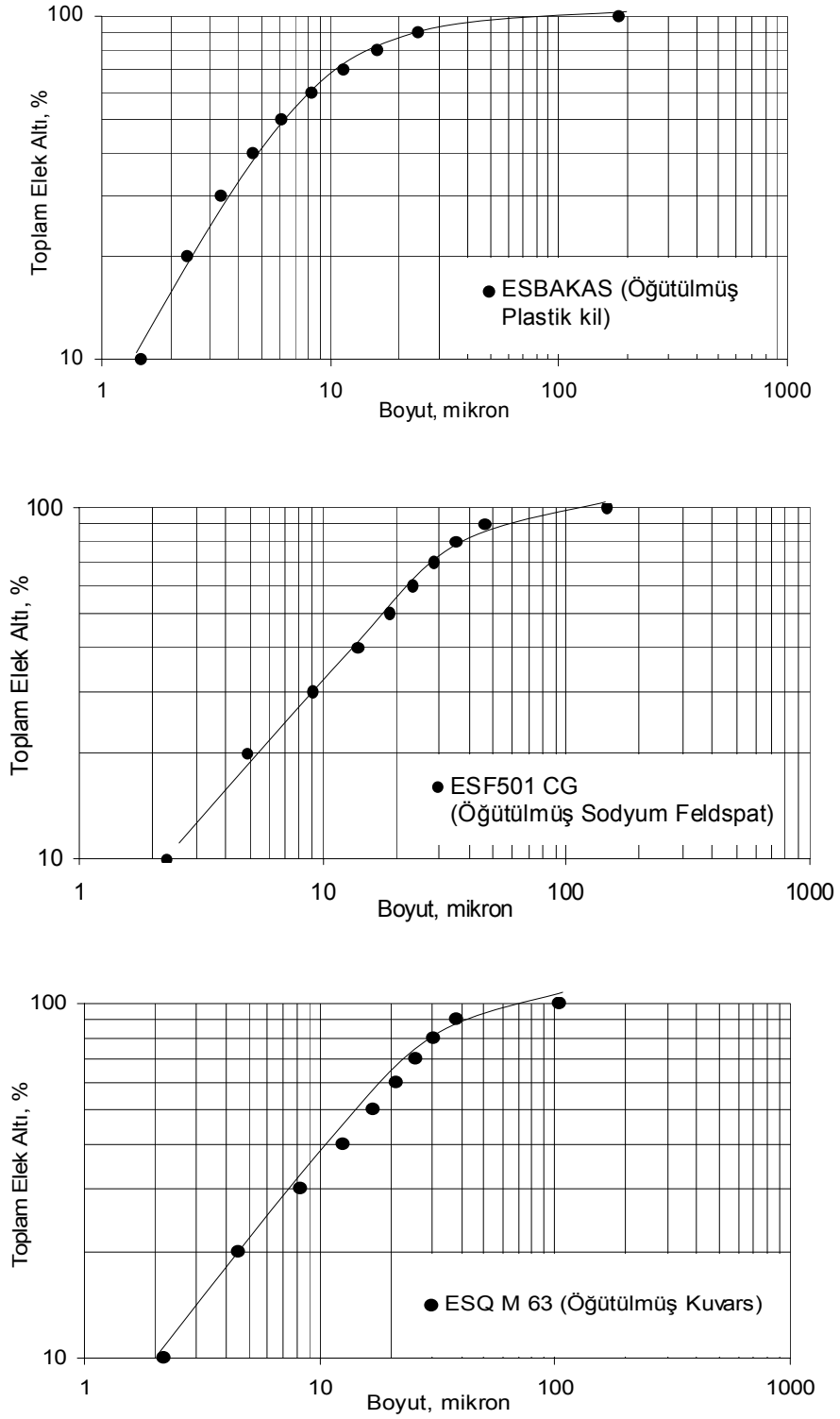
Burada; L_0 kalıptan çıkar çıkmaz test örneği üzerine çapraz olarak işaretlenen noktalar arasındaki mesafe (100 mm), L_1 deney örneğinin etüvde kurutulması sonrası işaretli noktalar arasındaki mesafedir (mm).

7.2.6 Değişik oranlarda kaolen içeren seramik reçetelerinin hazırlanması ve döküm özellikleri ile pişme davranışlarının belirlenmesi çalışmaları

Bu çalışmaların gerçekleştirilebilmesi için, döküm yoluyla şekillendirilen seramik ürünlerin yapımında kaolen dışında ihtiyaç duyulan diğer üç ana hammadde (plastik kil, feldspat ve kuvars) ayrıca temin edilmiştir. Temin edilen bu hammaddelerin, doğrudan doğruya döküm yoluyla şekillendirilen seramik ürünlerin yapımında kullanılabilecek derecede yüksek saflıkta olmasına dikkat edilmiştir. Bu nedenle, söz konusu hammaddelerin temini hususunda tezde destekçi kuruluş olarak rol alan ESAN Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler A.Ş. tarafından önerilen ve tedarik edilen ESBKAS (öğütülmüş plastik kil), ESF501 CG (öğütülmüş sodyum feldspat) ve ESQ M 63 (öğütülmüş kuvars) kodlu hammaddeler kullanılmıştır. Bu hammaddelerin boyut dağılımı ve kimyasal içerikleri sırasıyla Şekil 7.16 ve Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Her ne kadar tez kapsamındaki diğer çalışmalarda 6 farklı kaolen numunesi ve 3 farklı polielektrolit ile çalışılmış olursa da, değişik oranlarda kaolen içeren seramik reçetelerinin hazırlanması ve döküm özellikleri ile pişme davranışlarının incelenmesi çalışmalarında deney sayısının çokluğu ve zaman darlığı nedeniyle sadece ESK-430 kodlu ithal kaolen numunesi ve silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti kullanılmıştır. Bu polielektrolitin yanı sıra, hazırlanan seramik çamuru reçetelerinin döküm özellikleri ve şekillendirilen bünyelerin pişme davranışı üzerindeki etkinliğinin daha iyi gözlenebilmesi amacıyla, çalışmalarda, aynı şartlarda sodyum silikat

kullanımıyla seramik çamuru reçeteleri hazırlanmış ve bu reçetelerin de ayrıca döküm özellikleri ve pişme davranışları tespit edilmiştir.



Şekil 7.16 : ESBKAS, ESF501 CG ve ESQ M 63 Kodlu Hammaddelerin Boyut Dağılımları.

Çizelge 7.10 : Değişik Oranlarda Kaolen İçeren Seramik Reçetelerinin Hazırlanması Sırasında Kullanılan Diğer Hammaddeler.

		Hammaddenin kodu (Cinsi)		
		ESBAKAS	ESF501 CG	ESQ M 63
		(Öğütülmüş Plastik Kil)	(Öğütülmüş Sodyum Feldspat)	(Öğütülmüş Kuvars)
Kimyasal İçerik, %	SiO ₂	54.0	70.0	99.3
	Al ₂ O ₃	29.0	18.0	0.3
	Fe ₂ O ₃	1.6	0.06	0.03
	TiO ₂	1.2	0.11	-
	CaO	0.3	0.5	0.03
	MgO	0.55	0.2	0.02
	Na ₂ O	0.2	10.0	0.15
	K ₂ O	1.5	0.4	0.04
	A.Z	11.0	0.5	0.25

Çizelge 7.11’de, söz konusu çalışmalar için hazırlanan seramik reçetelerinin hammadde içerikleri verilmektedir. Çizelge 7.11’den de görüleceği üzere reçeteler, kaolen içeriklerine göre R1, R2, R3, R4 ve R5 olarak kodlandırılmıştır. Reçetelerin tümü, Şekil 6.1’de verilen (bkz. Bölüm 6) Hintz diyagramı dikkate alınarak toplam kil miktarı %50, kuvars ve feldspat miktarı ise %25’er olacak şekilde hazırlanmıştır.

Çizelge 7.11 : Hazırlanan Seramik Reçetelerinin Hammadde İçerikleri.

		Reçete kodu				
		R1	R2	R3	R4	R5
Hammadde, %	Kaolen	0	12.5	25	37.5	50
	Plastik kil	50	37.5	25	12.5	0
	Sodyum Feldspat	25	25	25	25	25
	Kuvars	25	25	25	25	25

Reçetelerdeki kaolen oranı toplam hammadde miktarı üzerinden sırasıyla %0, %12.5, %25, %37.5 ve %50, yani toplam kil miktarı üzerinden sırasıyla %0, %25, %50, %75 ve %100 olarak (ya da bir başka deyişle kaolen/plastik kil oranı 0/4, 1/3, 2/2, 3/1 ve 4/0 olacak şekilde) alınmıştır. Hazırlanan tüm seramik reçetelerinde kuvars ve feldspat miktarının eşit olarak alınmasının sebebi, çalışmalardan elde edilecek olan bulguların değerlendirilmesi esnasında bu iki hammaddeden kaynaklanması muhtemel etkilerin minimuma indirilmesi ve her iki elektrolitin de reçetelerdeki kaolen miktarı değişiminin kaynaklanan döküm ve pişme özellikleri üzerindeki etkisinin net olarak gözlemlenebilmesini sağlamaktır.

Değişik oranlarda kaolen içeren bu reçetelerden silikat-polikarbonat bileşiği ve sodyum silikatın ayrı ayrı kullanımıyla hazırlanan seramik çamurlarının döküm özellikleri belirlenirken Bölüm 7.2.5’te verilen yöntemler uygulanmıştır. Ancak bu çamurlar hazırlanırken kullanılan elektrolit miktarı, daha önceki elektrokinetik,

reolojik, adsorpsiyon ve döküm çalışmalarından alınan sonuçlar dikkate alınarak toplam katı madde üzerinden 1mg/g (toplam kil+kaolen miktarına göre 2mg/g) olarak alınmış ve döküm koşullarının sağlandığı viskozite değerleri (viskozite+tiksotropi:500($\pm$ 100) mPa.s+($\leq$ 500mPa.s)) ise sadece katı madde ve su ilaveleriyle ayarlanarak maksimum döküm konsantrasyonu değerleri tespit edilmiştir.

Hazırlanan döküm çamurlarının alçı kalıplara dökülmesiyle şekillendirilen bünyeler, kalınlık alma (döküm hızı), kuru dayanım ve kuru küçülme değerlerinin belirlenmesinden sonra saniter türü seramikler için önemli parametreler olan pişme dayanımı, pişme küçülmesi, su emme miktarı ve renk değerlerindeki değişimlerin belirlenebilmesi için pişirilmiştir. Pişirme işlemleri, tezde destekçi kuruluş olan Esan Eczacıbaşı A.Ş'nin önerisi ve katkısıyla, İstanbul'un Tuzla ilçesinde faaliyet gösteren İdeser Seramik San. ve Tic. A.Ş'ye ait saniter üretimi yapılan seramik fabrikasının tünel fırınında (sanayi ölçekli fırın), bu fabrikadaki saniter ürünlerin pişirildiği fırın atmosferi ve koşullarında (1190°C'ta 14 saat boyunca) gerçekleştirilmiştir.

Pişirilen ürünlerin pişme dayanımı ve renk değerleri Esan Eczacıbaşı A.Ş laboratuvarlarında bulunan Gabbrielli marka (Crometro CR4 model) bir kırma cihazı ve Konica marka (Minolta CM 3610d model) bir renk ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 7.17). Pişmiş ürünlerin su emme miktarları ise; önce ürünlerin tartılması, daha sonra su dolu bir kap içerisinde 4 saat boyunca kaynatılması ve bu kap içerisinde doğal olarak oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılması, 20 saat boyunca su dolu bu kap içerisinde bekletilmesi, süre sonunda suyun tahliye edilmesi ve son olarak kuru bir bez ile kaba nemlerinin alınarak yeniden tartılması sonucunda belirlenmiştir (son tartım ile ilk tartım arasındaki ağırlık farkının ilk tartıma oranı su emme değerini vermektedir).



(a)



(b)

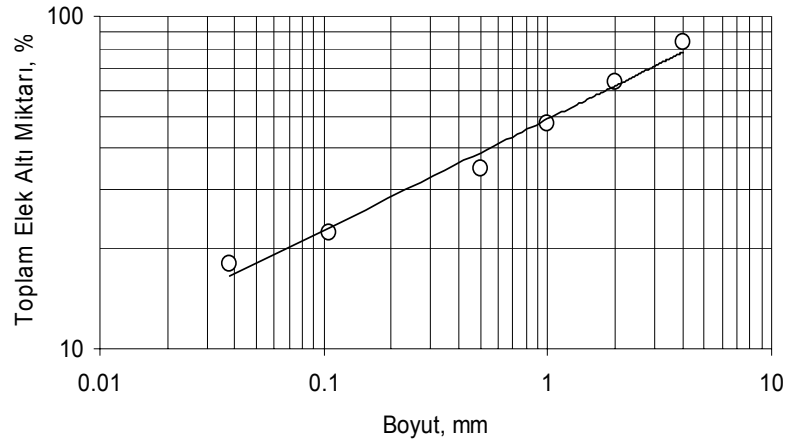
Şekil 7.17 : Pişme Dayanımı ve Pişme Renklerinin Belirlendiği (a) Kırma Cihazı, (b) Renk Ölçüm Cihazı.

8. DENEYSEL BULGULAR

8.1 Yerli Kaolen Numunelerinin Zenginleştirilmesi ve Karakterizasyonu Çalışmaları

8.1.1 K-730 kodlu kaolen numunesinin zenginleştirilmesi çalışmaları

Matel firmasından temin edilen K-730 kodlu Balıkesir-Düvertepe bölgesi kaoleninin zenginleştirilmesi çalışmalarına ilk olarak yaş elek analizi yapılarak başlanmış ve malzemenin tuvenan boyut dağılımı ile boyut gruplarına bağlı olarak Al_2O_3 , SiO_2 , ateş zayıtı ve Fe_2O_3 içerikleri belirlenmiştir. Böylece kaolen miktarının hangi boyut grubu ya da gruplarında yoğunlaşmış olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçları sırasıyla Şekil 8.1 ve Çizelge 8.1’de verilmiştir.



Şekil 8.1 : K-730 Kodlu Tuvenan Kaolenin Boyut Dağılımı.

Yapılan elek analizleri sonucunda, malzemenin yaklaşık olarak %50'sinin 1mm'den ve %80'inin ise 4.5mm'den daha ince boyutlarda olduğu ve -0.038 mm boyutunda %18 oranında malzeme olduğu anlaşılmıştır. İncelenen boyut gruplarındaki kimyasal analiz sonuçları göz önüne alındığında ise, boyut küçüldükçe SiO_2 değerlerinin azaldığı buna mukabil Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve ateş zayıtı değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, boyut küçüldükçe tuvenan kaolen bileşimindeki kuvars içeriğinin azaldığını, dolayısıyla da ince boyut gruplarına doğru mineralojik açıdan daha saf kaolen yapısı sergilendiğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, iri boyutlardaki kaolenin suda dağıtma ve/veya boyut küçültme işlemleriyle daha ince boyutlara indirilerek kazanılması gerektiği anlaşılmıştır.

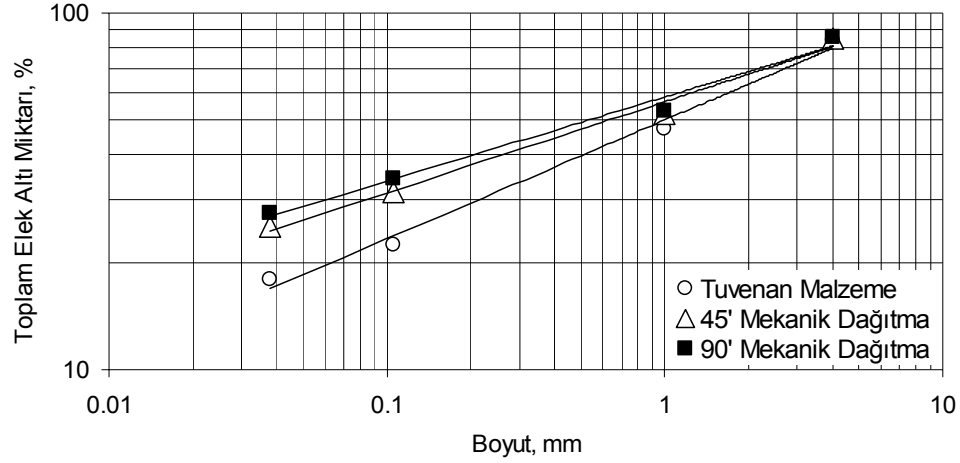
Çizelge 8.1 : K-730 Kodlu Tuvenan Kaolenin Boyut Gruplarına Bağlı Olarak Kimyasal İçeriği.

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	A.Z, %	Σ Elek Üstü, %	Σ Elek Altı, %
+4	16.2	75.68	17.10	0.38	6.60	16.2	100.0
-4+2	20.4	73.11	19.20	0.35	7.10	36.6	83.8
-2+1	15.9	72.91	19.20	0.51	7.10	52.5	63.4
-1+0.5	12.8	71.32	20.35	0.43	7.65	65.3	47.5
-0.5+0.106	12.4	67.69	23.05	0.53	8.45	77.7	34.7
-0.106+0.038	4.3	65.62	23.95	1.00	9.15	82.0	22.3
-0.038	18.0	58.81	28.55	0.99	11.15	100.0	18.0
Toplam	100.0	69.70	21.37	0.55	8.07		

Bu gerekçeyle, ilk olarak su içinde mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, maksimum tane boyutu 7 mm olan tuvenan malzeme önce %60 PKO'da 45 ve 90 dk süresince özel kanat yapısına sahip güçlü bir pervaneli karıştırıcı (Scrubber) vasıtasıyla mekanik dağıtmaya tabi tutulmuş ve dağıtma işlemleri sonucunda elde edilen malzemelerin boyut dağılımı dağıtma işlemleri öncesindeki boyut dağılımı sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Çizelge 8.2 ve Şekil 8.2).

Çizelge 8.2 : K-730 Kodlu Kaolenin Süreye Bağlı Olarak Mekanik Dağıtmaya Tabi Tutulması Sonrasında Elde Edilen Boyut Dağılım Sonuçları.

Dağıtma Süresi, dk	Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	Σ Elek Üstü, %	Σ Elek Altı, %
0' (Tuvenan)	+4	16.2	16.2	100.0
	-4+1	36.3	52.5	83.8
	-1+0.106	25.2	77.7	47.5
	-0.106+0.038	4.3	82.0	22.3
	-0.038	18.0	100.0	18.0
	Toplam	100.0		
45'	+4	15.0	15.0	100.0
	-4+1	32.6	47.6	85.0
	-1+0.106	20.9	68.5	52.3
	-0.106+0.038	6.3	74.8	31.5
	-0.038	25.2	100.0	25.2
	Toplam	100.0		
90'	+4	14.4	14.4	100.0
	-4+1	32.2	46.6	85.6
	-1+0.106	19.0	65.6	53.4
	-0.106+0.038	6.9	72.5	34.4
	-0.038	27.5	100.0	27.5
	Toplam	100.0		



Şekil 8.2 : K-730 Kodlu Kaolenin Süreye Bağlı Olarak Mekanik Dağıtmaya Tabi Tutulması Sonrasında Boyut Dağılımında Meydana Gelen Değişimler.

Yapılan dağıtma işlemleri sonucunda tuvenan haldeki boyut dağılımına göre 45 ve 90 dakika sonunda elde edilen ürünlerde en fazla değişiklik -0.038 mm boyutunda meydana gelmiştir. Bu boyut grubundaki malzeme miktarı tuvenan malzemede %18 iken, 45 dk dağıtma işlemi sonrasında %25.2'ye ve 90 dk dağıtma işlemi sonrasında ise %27.5'e yükselmiştir. Ancak 90 dk'lık dağıtma işlemi sonunda elde edilen -0.038 mm malzeme miktarı ile 45 dk'lık dağıtma işlemi sonrasında elde edilen -0.038 mm malzeme miktarı arasında oransal olarak çok fazla bir fark olmadığı gözlenmiştir. Bu durum, 90 dk'dan daha uzun sürelerde dağıtma işlemleri uygulanması durumunda söz konusu boyuttaki malzeme miktarının daha fazla artış göstermeyeceği şeklinde yorumlanmıştır.

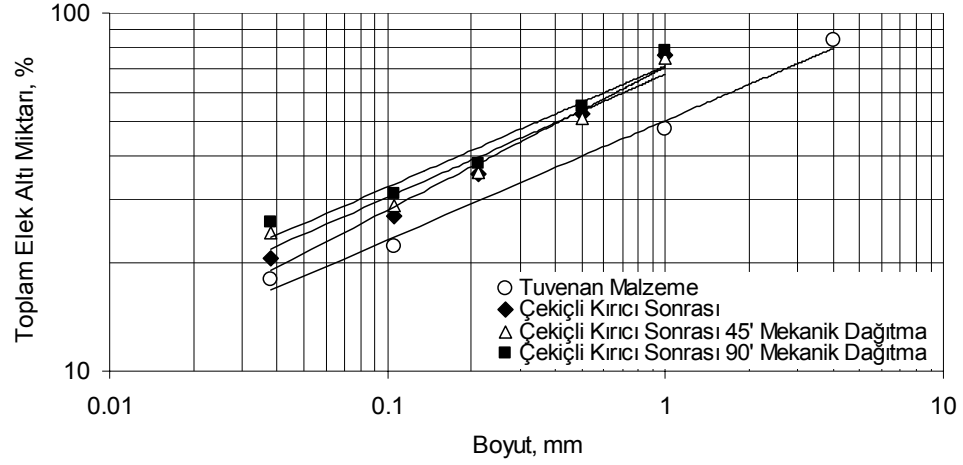
Dağıtma işlemleri sonucunda halen iri boyutlarda kalan malzeme miktarının çok fazla olduğu göz önüne alınarak, tuvenan malzemenin tamamı önce çekiçli kırıcı ile (selektif bir kırma işleminin gerçekleştirilmesi için) 2 mm altına indirilmiş ve aynı koşullarda dağıtma işlemleri gerçekleştirilerek 0.038 mm malzeme miktarının artırılması hedeflenmiştir. Bu çalışmalardan alınan sonuçlar Çizelge 8.3 ve Şekil 8.3'te verilmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar, kırma öncesi mekanik dağıtma çalışması sonuçlarıyla kıyaslanmış ve her iki çalışmada da benzer sonuçların alındığı gözlenmiştir. Selektif boyut küçültme amacıyla yapılan kırma işlemi ve ardından gerçekleştirilen süreye bağlı dağıtma işlemlerinin malzemedeki -0.038 mm boyut miktarını bir önceki çalışmaya kıyasla çok fazla artırmadığı anlaşılmıştır. Bu durum, K-730 kodlu kaolenin çok sert bir yapıda olduğunu ve kırma işlemiyle bile kolay dağılmayan bir yapı sergilediğini, ayrıca düşük plastisite ve yüksek silis içeriğinden dolayı da su ile muamele edilmesine

rağmen bünyesine su alıp şişmediği için mekanik dağıtma yoluyla da çok fazla dağılmadığı sonucunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle, selektif bir boyut küçültme amacıyla yapılan kırma işlemi ve mekanik dağıtma işlemleriyle ince boyut gruplarındaki malzeme miktarı daha fazla artırılmayan numune öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur.

Çizelge 8.3 : K-730 Kodlu Kaolenin Çekiçli Kırıcıyla Kırılması ve Sonrasında Süreye Bağlı Olarak Mekanik Dağıtmaya Tabi Tutulması ile Elde Edilen Boyut Dağılım Sonuçları.

Dağıtma Süresi, dk	Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	Σ Elek Üstü, %	Σ Elek Altı, %
0' (Çekiçli Kırıcı Sonrası)	-2+1	23.9	23.9	100.0
	-1+0.5	23.8	47.7	76.1
	-0.5+0.212	16.9	64.6	52.3
	-0.212+0.106	8.2	72.8	35.4
	-0.106+0.038	6.5	79.3	27.2
	-0.038	20.7	100.0	20.7
	Toplam	100.0		
45'	-2+1	24.9	24.9	100.0
	-1+0.5	24.1	49.0	75.1
	-0.5+0.212	15.0	64.0	51.0
	-0.212+0.106	6.9	70.9	36.0
	-0.106+0.038	4.8	75.7	29.1
	-0.038	24.3	100.0	24.3
	Toplam	100.0		
90'	-2+1	21.7	21.7	100.0
	-1+0.5	23.5	45.2	78.3
	-0.5+0.212	16.8	62.0	54.8
	-0.212+0.106	6.8	68.8	38.0
	-0.106+0.038	5.2	74.0	31.2
	-0.038	26.0	100.0	26.0
	Toplam	100.0		

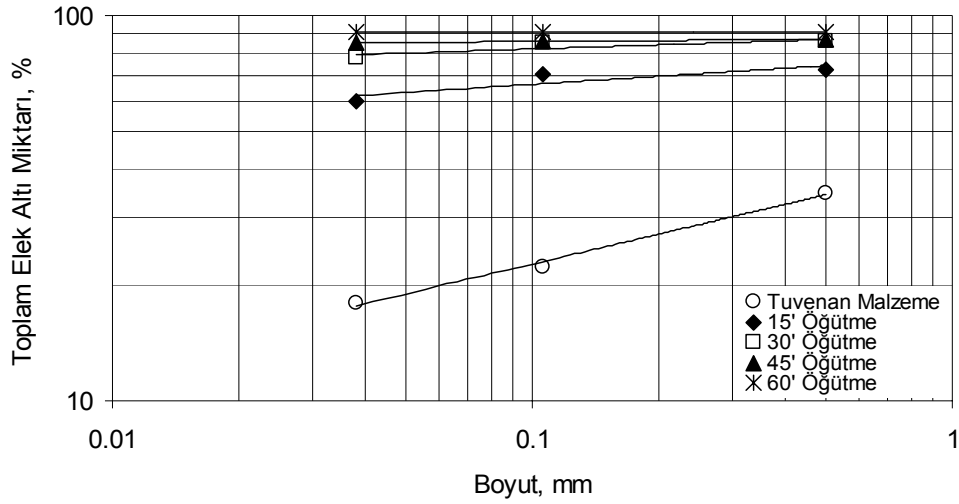
Öğütme işlemleri, metal kirliliğinin önlenmesi amacıyla seramik bilyalı değirmende (bilya şarjı %45) 15, 30, 45, ve 60 dk'lık öğütme sürelerinde ve %60 PKO'da gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemleriyle tuvenan malzemede bulunan kaolen harici diğer minerallerin de öğüneceği ve ince boyut gruplarına geçeceği durumu göz önünde bulundurularak öğütme ürünlerine ayrıca kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemleri sonrasında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.4 ve Şekil 8.4'te özetlenmiştir.



Şekil 8.3 : K-730 Kodlu Kaolenin Çekiçli Kırıcıyla Kırılması Sonrasında Süreye Bağlı Olarak Mekanik Dağıtmaya Tabi Tutulması Sonrasında Boyut Dağılımında Meydana Gelen Değişimler.

Çizelge 8.4 : K-730 Kodlu Kaolenin Süreye Bağlı Olarak Öğütülmesi Sonrası Elde Edilen Boyut Dağılımı ve Kimyasal İçerik Sonuçları.

Öğütme Süresi	Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	Σ Elek Altı, %	İçerik, %			
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	A.Z
0' (Tuvenan)	-1+0.5	65.3	100.0	73.34	18.90	0.43	7.32
	-0.5+0.106	12.4	34.7	67.69	23.05	0.53	8.45
	-0.106+0.038	4.3	22.3	65.62	23.95	1.00	9.15
	-0.038	18.0	18.0	58.81	28.85	0.99	11.15
	Toplam	100.0		69.69	21.36	0.55	8.07
15'	-1+0.5	27.4	100.0	75.45	16.40	0.45	6.83
	-0.5+0.106	2.4	72.6	75.33	16.99	0.50	7.22
	-0.106+0.038	10.3	70.2	72.44	18.44	0.79	8.25
	-0.038	60.0	60.0	66.08	23.77	0.61	9.54
	Toplam	100.0		69.52	21.04	0.52	8.87
30'	-1+0.5	14.4	100.0	78.93	14.88	0.39	5.80
	-0.5+0.106	0.9	85.6	78.44	15.20	0.46	5.90
	-0.106+0.038	7.1	84.7	77.45	16.03	0.38	6.14
	-0.038	77.6	77.6	67.14	23.23	0.59	9.04
	Toplam	100.0		69.67	21.44	0.57	8.33
45'	-1+0.5	13.4	100.0	78.89	14.52	0.45	5.20
	-0.5+0.106	0.6	86.6	77.90	15.82	0.49	5.82
	-0.106+0.038	1.2	86.0	75.01	16.88	0.73	7.25
	-0.038	84.8	84.8	67.56	22.99	0.56	8.89
	Toplam	100.0		69.22	21.73	0.56	8.51
60'	-1+0.5	9.3	100.0	79.90	13.03	0.43	6.21
	-0.5+0.106	0.4	90.7	79.01	14.32	0.46	6.34
	-0.106+0.038	0.0	90.3	----	----	----	----
	-0.038	90.3	90.3	68.02	22.65	0.49	8.62
	Toplam	100.0		69.16	21.72	0.5	8.79



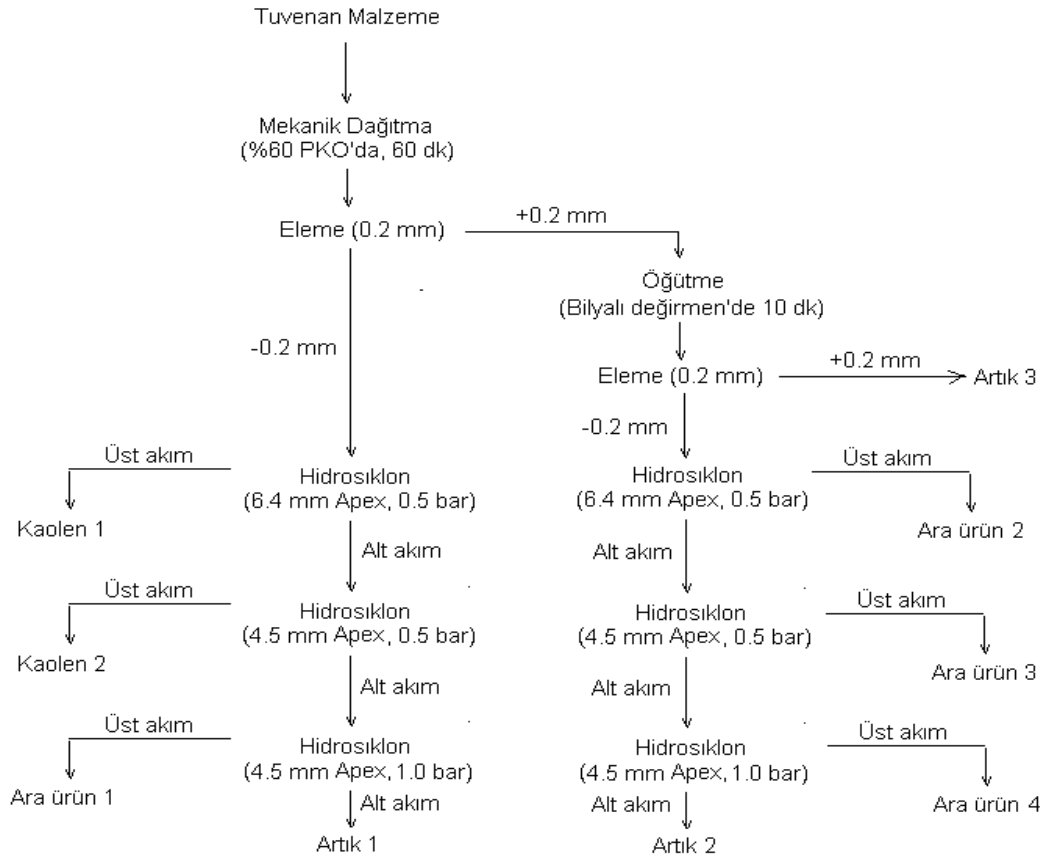
Şekil 8.4 : K-730 Kodlu Kaolenin Süreye Bağlı Olarak Öğütülmesi Sonrası Oluşan Boyut Dağılımı.

Süreye bağlı olarak gerçekleştirilen öğütme işlemleri sonrasında da selektif bir boyut küçültme işleminin gerçekleşmediği ve öğütme işlemleri ile kaolenin yanı sıra bünyede bulunan kuvarsın da öğünerek ince boyutlara geçtiği gözlenmiştir. Süreye bağlı olarak yapılan öğütme işlemleriyle malzemedeki -0.038 mm miktarı artmasına rağmen, Al_2O_3 içeriği düşmektedir. Öğütme olmaksızın tuvenan malzemedeki -0.038 mm malzeme miktarı %18 ve Al_2O_3 içeriği %28.85 iken, bu değerler 15 dk'lık öğütme sonrası %60 ve %23.77, 30 dk'lık öğütme sonrası %77.6 ve %23.23, 45 dk'lık öğütme sonrası %84.8, %22.9 ve 60 dk'lık öğütme sonrasında da %90.3 ve %22.65 şeklinde değişmiştir. Bu sonuçlara göre, gerçekleştirilen öğütme çalışmalarında minimum süre olarak seçilen 15 dk'lık sürenin bile çok fazla olduğu, dolayısıyla 10 dk'lık bir öğütme süresinin optimum öğütme süresi olarak alınabileceği anlaşılmıştır.

Buraya kadar yapılan tüm sonuçların birlikte değerlendirilmesi neticesinde, K-730 kodlu tuvenan numunenin ancak mekanik dağıtma sonrasında eleme işlemiyle belirli bir boyuttan kesilmesi, 0.038 mm altındaki yüksek Al_2O_3 'lü malzemenin temiz bir şekilde alınarak bu malzemedeki Al_2O_3 içeriğinin daha da yükseltilmesi amacıyla doğrudan hidrosiklona beslenmesi ve elek üstündeki düşük Al_2O_3 'lü malzemenin ise ancak öğütüldükten sonra hidrosiklona beslenerek ikincil bir kalitede ayrı ürün olarak alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Bu nedenle tuvenan malzeme ilk olarak 60 dk boyunca %60 PKO'da mekanik dağıtmaya uğratılmış, sonrasında ise herhangi bir tıkanıklığa sebebiyet vermemek için hidrosiklonun maksimum çalışma boyutu olan 0.2 mm'lik bir elekten elenerek

elek altı doğrudan hidrosiklona, elek üstü ise 10 dk'lık bir öğütme sonrasında yine 0.2 mm'lik elekten geçirildikten sonra hidrosiklona beslenmiştir. Hidrosiklon ile zenginleştirme çalışmalarında, en ince boyutlu ve en yüksek Al_2O_3 içerikli malzemenin elde edilebilmesi için ilk etapta en geniş Apex çaplarında ve en düşük basınçlarda denemeler yapılmış ve farklı kalitede ürünler alınabilmesi için çalışmalar daha büyük Apex çaplarında ve daha yüksek basınçlarda sürdürülmüştür. Gerçekleştirilen mekanik dağıtma, öğütme ve eleme sonrası hidrosiklon ile zenginleştirme çalışmalarına ait akım şeması Şekil 8.5'te verilmiştir.



Şekil 8.5 : K-730 Kodlu Kaolenin Mekanik Dağıtma, Öğütme ve Eleme Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarına Ait Akım Şeması.

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin miktarı ve kimyasal içerikleri Çizelge 8.5 ve Çizelge 8.6'da detaylı olarak verilmiştir. Buna göre, K-730 kodlu kaolen numunesinin mekanik dağıtma, öğütme ve eleme sonrası hidrosiklon ile zenginleştirilmesi çalışmalarında 2 adet yüksek Al_2O_3 'lü ana ürün, 4 adet daha düşük Al_2O_3 'lü ara ürün ve 3 adet'te düşük Al_2O_3 'lü artık alınmış olup bu ürünler kendi aralarında birleştirildiklerinde ana malzemenin %27.8'i oranında %30.19 Al_2O_3 içeriğine sahip, %12.6 oranında %23.65 Al_2O_3 içeriğine sahip ve %59.6 oranında da %15.34 Al_2O_3 içeriğine sahip olan 3 farklı kalitede kaolen elde edilmiştir.

Çizelge 8.5 : K-730 Kodlu Kaolenin Mekanik Dağıtma, Öğütme ve Eleme Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar.

Ürünler	Miktar, %	İçerik, %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	A.Z
Kaolen 1	24.6	55.14	30.19	0.72	13.95
Kaolen 2	3.2	56.45	28.20	0.68	14.67
Araürün 1	2.4	67.76	22.31	0.64	9.29
Araürün 2	8.5	65.28	24.36	0.36	10.00
Araürün 3	1.7	68.86	22.05	0.32	8.77
Araürün 4	1.1	72.57	19.50	0.32	7.61
Artık 1	12.6	74.06	17.90	0.76	7.28
Artık 2	13.8	80.32	13.85	0.30	5.53
Artık 3	32.1	78.90	14.85	0.29	5.96
Beslenen	100.0	70.25	20.51	0.48	8.76

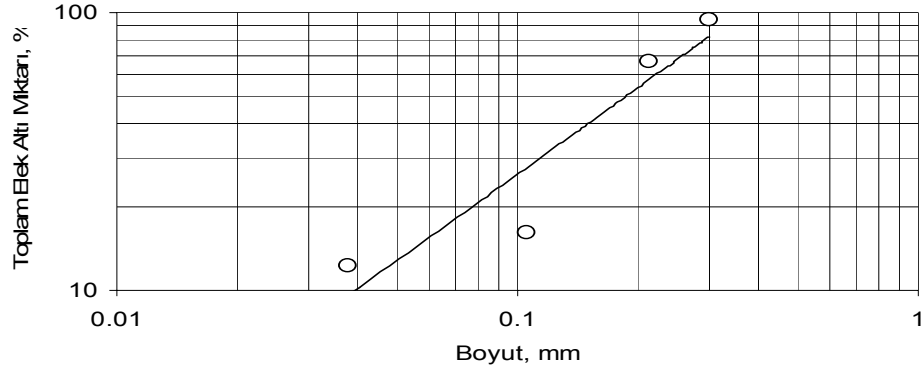
Çizelge 8.6 : K-730 Kodlu Kaolenin Mekanik Dağıtma, Öğütme ve Eleme Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Elde Edilen Birleştirilmiş Sonuçlar.

Ürünler	Miktar, %	İçerik, %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	A.Z
Kaolen	27.8	55.29	29.96	0.71	13.81
Araürün	12.6	66.23	23.65	0.40	9.72
Artık	59.6	78.08	15.34	0.39	6.19
Beslenen	100.0	70.25	20.51	0.48	8.76

8.1.2 Eti-600 kodlu kaolen içeren silis kumundan kaolenin kazanılması için yapılan zenginleştirme çalışmaları

Etiler Madencilikten temin edilen Eti-600 kodlu kaolen içeren silis kumundan kaolenin kazanılması için yapılan zenginleştirme çalışmalarında da yine ilk olarak yaş elek analizi yapılmış ve malzemenin boyut dağılımı ile her bir boyut grubundaki Al₂O₃, SiO₂, ateş yayı ve Fe₂O₃ dağılımları belirlenerek ve kaolen miktarının hangi boyut grubu ya da gruplarında yoğunlaşmış olduğu saptanmıştır (Şekil 8.6 ve Çizelge 8.7).

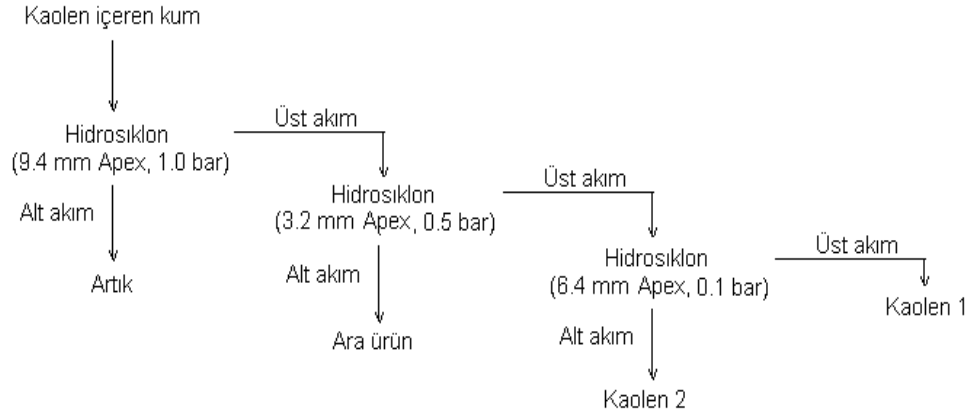
Elek analizleri sonucunda, malzemenin %66'sının 0.212 mm'den ve %94.3'ünün ise 0.3 mm'den daha ince boyutlarda olduğu ve -0.038 mm boyutunda ise %12.3 oranında malzeme olduğu anlaşılmıştır. İncelenen boyut gruplarındaki kimyasal analiz sonuçları dikkatle incelendiğinde, boyut küçüldükçe SiO₂ değerlerinin azaldığı buna mukabil Al₂O₃ ve Fe₂O₃ ve ateş yayı değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, kum bileşimindeki kaolenin ince boyut gruplarında toplandığını ortaya koymuştur. Dolayısıyla, bu kaolenin doğrudan hidrosiklon ile kolayca kazanılabileceği anlaşılmıştır. Hidrosiklonla zenginleştirme çalışmaları, kum bünyesindeki kaolenin tamamının temiz bir şekilde kazanılabilmesi için düşük bir PKO'da (%10) ve üç kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.7'de, bu çalışmaya ait akım şeması verilmektedir.



Şekil 8.6 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Boyut Dağılımı.

Çizelge 8.7 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Boyut Gruplarına Bağlı Olarak Kimyasal İçeriği.

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	A.Z., %	Σ Elek Üstü, %	Σ Elek Altı, %
+0.3	5.7	97.70	1.20	0.58	0.42	5.7	100.0
-0.3+0.212	27.7	97.85	1.10	0.37	0.58	33.4	94.3
-0.212+0.106	50.4	97.80	1.05	0.24	0.81	83.8	66.6
-0.106+0.038	3.9	87.30	5.70	0.80	5.20	87.7	16.2
-0.038	12.3	53.00	32.45	1.05	12.0	100.0	12.3
Toplam	100.0	91.88	5.11	0.41	1.75		



Şekil 8.7 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesine Ait Akım Şeması.

Hidrosiklonla yapılan zenginleştirme çalışmalarından elde edilen ürünlerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 8.8 ve Çizelge 8.9'da verilmiştir. Yapılan zenginleştirme çalışmalarının sonuçları incelendiğinde, hidrosiklon ile boyuta göre sınıflandırma esasına bağlı bir zenginleştirme gerçekleşmiş olup, kum bünyesinde bulunan %12 oranındaki kaolenin %32.39 Al₂O₃ ve %52.52 SiO₂ içeriğinde kazanılabileceği anlaşılmıştır.

Çizelge 8.8 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar.

Ürünler	Miktar, %	İçerik, %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	A.Z
Kaolen 1	9.6	52.5	32.94	1.04	13.52
Kaolen 2	2.4	56.62	30.21	1.01	12.16
Araürün	12.3	96.13	2.78	0.14	0.95
Artık	75.7	98.49	0.04	0.07	1.4
Beslenen	100	92.77	4.25	0.19	2.79

Çizelge 8.9 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Elde Edilen Birleştirilmiş Sonuçlar.

Ürünler	Miktar, %	İçerik, %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	A.Z
Kaolen	12.0	52.52	32.39	1.03	14.06
Araürün	12.3	96.13	2.78	0.14	0.95
Artık	75.7	98.49	0.04	0.07	1.4
Beslenen	100	92.77	4.25	0.19	2.79

Elde edilen bu kaolenin Fe₂O₃ içeriğinin de düşürülmesi amacıyla ayrıca Yüksek Alan Şiddetli Jones tipi yaş manyetik ayırıcısı ile cihazın maksimum çalışma gücü olan 6.5 Amper'lik akım şiddetinde manyetik zenginleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan alınan sonuçlar ise Çizelge 8.10'da verilmektedir.

Çizelge 8.10 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumundan Kazanılan Yüksek Fe₂O₃ İçerikli Kaolene Yapılan Manyetik Zenginleştirme Çalışmalarına Ait Sonuçlar.

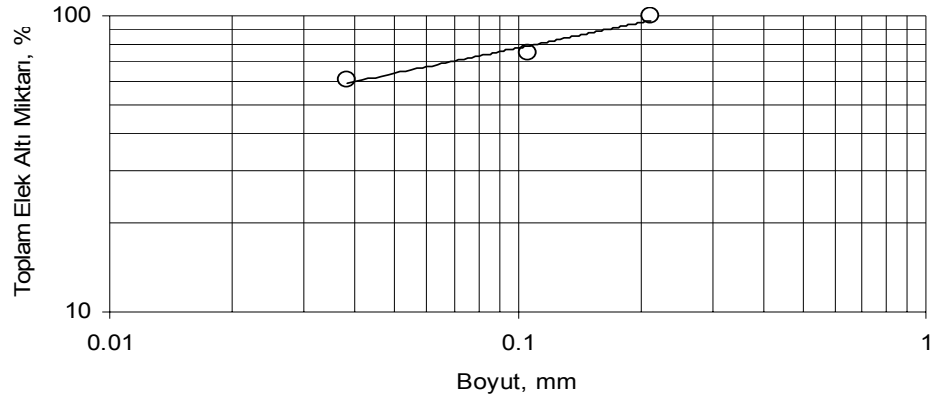
Ürünler	Miktar, %		İçerik, %			
	Girene Göre	Ana Malzemeye Göre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	A.Z
Manyetik Olmayan Ürün	31.3	3.8	51.48	33.9	0.98	13.64
Araürün	61.8	7.4	52.72	32.69	0.95	13.64
Manyetik Ürün	6.9	0.8	52.93	32.25	1.02	13.8
Beslenen	100	12.0	52.35	33.04	0.96	13.65

Yapılan manyetik zenginleştirme çalışmaları sonuçlarından da görüldüğü üzere, hidrosiklon ile kazanılan kaolenin %1.03 olan Fe₂O₃ içeriği Jones tipi yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile daha düşük değerlere ulaşılammıştır.

8.1.3 Ömerli numunesinin zenginleştirilmesi çalışmaları

Toprak Madencilikten temin edilen Ömerli numunesinin zenginleştirilmesi çalışmaları da ilk olarak yaş elek analizi yapılarak başlanarak malzemenin boyut dağılımı ile her bir boyut grubundaki Al₂O₃, SiO₂, ateş zayıtı ve Fe₂O₃ içerikleri

belirlenmiş ve kaolen miktarının hangi boyut grubu ya da gruplarında yoğunlaşmış olduğu belirlenmiştir (Şekil 8.8 ve Çizelge 8.11).



Şekil 8.8 : Ömerli Numunesinin Tuvenan Boyut Dağılımı.

Çizelge 8.11 : Ömerli Numunesinin Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.

Boyut Aralığı, mm	Miktar,%	SiO ₂ ,%	Al ₂ O ₃ ,%	Fe ₂ O ₃ ,%	A.Z.,%	Σ Elek Üstü, %	Σ Elek Altı, %
+0.106	18.3	84.93	9.84	1.71	3.52	25.3	100.0
-0.106+0.038	12.3	83.46	11.41	0.99	4.14	39.4	74.7
-0.038	69.4	56.80	30.03	1.54	11.63	100.0	60.6
Toplam	100.0	65.22	24.04	1.51	9.22		

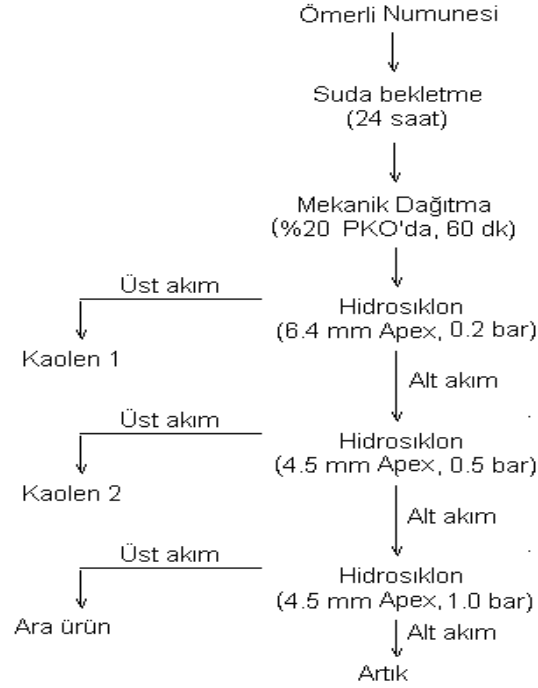
Ömerli numunesinin boyut dağılım sonuçlarından, malzemenin yaklaşık olarak %60.6'sının 0.038mm'den ve %74.7'sinin ise 0.106mm'den daha ince boyutlarda olduğu anlaşılmaktadır. İncelenen boyut gruplarındaki kimyasal analiz sonuçları ise, boyut küçüldükçe SiO₂ değerlerinin azaldığı buna mukabil Al₂O₃ ve ateş zaiyatı değerlerinin arttığını göstermiştir. Buradan, boyut küçüldükçe tuvenan kaolen bileşimindeki kuvars içeriğinin azaldığı ve ince boyut gruplarına doğru daha saf kaolen yapısı sergilendiği yani, iri boyutlardaki kaolenin suda dağıtma işlemiyle daha ince boyutlara indirilerek zenginleştirilebileceği anlaşılmıştır. Bu nedenle, kaolen numunesi önce bir gün boyunca suda bekletilmiş ve süre sonunda süreye bağlı mekanik dağıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Dağıtma işlemleri, bu numunenin su içerisinde çok fazla şişmesi nedeniyle maksimum %20 PKO'da 30, 60, 90 ve 180 dakika sürelerinde gerçekleştirilmiştir %20'den daha yüksek PKO'larda kaolenin yüksek plastisite özelliğinden dolayı su emdiği için yoğun bir çamur haline geldiği ve dağıtma işlemleriyle iyice açılmadığı gözlenmiştir. Dağıtma işlemi sonrası ürünlerin elek analizleri yapılarak belirli boyut gruplarında kimyasal analizlere tabi tutulmuştur. Sonuçlar Çizelge 8.12'de verilmektedir.

Yapılan dağıtma işlemleri sonucunda tuvenan haldeki boyut dağılımına göre 30, 60, 90 ve 180 dakika sonunda elde edilen ürünlerde en fazla değişiklik -0.038 mm boyutunda meydana gelmiştir. Bu boyut grubundaki malzeme miktarı ve Al_2O_3 içeriği tuvenan malzemede sırasıyla %60.6 ve %30.03 Al_2O_3 iken bu değerler 30 dk dağıtma işlemi sonrasında %71.2'ye ve %30.39 Al_2O_3 'e, 60 dk dağıtma işlemi sonrasında %76.1'e ve %30.22 Al_2O_3 'e yükselmiş ancak bu süreden sonra 0.038 mm malzeme miktarları artmaya devam etmesine rağmen Al_2O_3 içerikleri düşüş göstermiştir. Diğer yandan, 60 dk'lık dağıtma işlemi sonunda elde edilen -0.038 mm malzeme miktarı ile 90 ve 180 dk'lık dağıtma işlemleri sonrasında elde edilen -0.038 mm malzeme miktarları arasında oransal olarak çok fazla bir fark olmadığı ortaya çıkmıştır. Bu durum, 60 dk'dan daha uzun sürelerde dağıtma işlemleri uygulanması durumunda söz konusu boyuttaki malzeme miktarı ve Al_2O_3 içeriğinin daha fazla artış göstermeyeceği şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 8.12 : Ömerli Numunesinin Mekanik Dağıtma İşlemleri Sonrası Boyut Dağılımı ve Boyut Gruplarının Kimyasal İçeriği.

Dağıtma Süresi, dk	Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	Σ Elek Altı, %	İçerik, %			
				SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	A.Z
0' (Tuvenan)	-0.5+0.106	18.3	100.0	84.93	9.84	1.71	3.52
	-0.106+0.038	12.3	74.7	83.46	11.41	0.99	4.14
	-0.038	69.4	60.6	56.80	30.03	1.54	11.63
	Toplam	100.0		65.22	24.04	1.51	9.22
30'	-0.5+0.106	17.3	100.0	83.52	11.45	1.74	3.29
	-0.106+0.038	11.5	82.7	81.3	13.5	1	4.2
	-0.038	71.2	71.2	56.57	30.39	1.48	11.56
	Toplam	100		64.07	25.17	1.47	9.29
60'	-0.5+0.106	12.6	100.0	85.62	9.15	1.73	3.5
	-0.106+0.038	11.3	87.4	84.02	10.29	1.02	4.67
	-0.038	76.1	76.1	56.69	30.22	1.51	11.58
	Toplam	100		63.42	25.31	1.48	9.79
90'	-0.5+0.106	12.2	100.0	85.2	9.12	1.72	3.96
	-0.106+0.038	11.2	87.8	83.95	11.2	0.99	3.86
	-0.038	76.6	76.6	56.9	29.89	1.57	11.64
	Toplam	100		63.38	25.25	1.52	9.85
180'	-0.5+0.106	10.6	100.0	86.11	8.85	1.63	3.41
	-0.106+0.038	10.3	89.4	84.74	10.52	0.93	3.81
	-0.038	79.1	79.1	57	29.66	1.61	11.73
	Toplam	100		62.94	25.48	1.54	10.04

Süreye bağlı olarak yapılan dağıtma deneylerinde optimum dağıtma süresi olarak 60 dk seçilmiş ve dağıtma işleminden sonra endüstriyel çapta boyuta göre bir zenginleştirme işleminin gerçekleştirilebilmesi için malzeme doğrudan hidrosiklon ile zenginleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Zenginleştirme akım şeması Şekil 8.9'da, alınan sonuçlar ise Çizelge 8.13 ve Çizelge 8.14'te verilmektedir.



Şekil 8.9 : Ömerli Numunesinin Suda Bekletme ve Dağıtma İşlemleri Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesine Ait Akım Şeması.

Çizelge 8.13 : Ömerli Numunesinin Suda Bekletme ve Dağıtma İşlemleri Sonrası Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi Çalışmalarından Alınan Sonuçlar.

Ürünler	Miktar, %	İçerik, %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	A.Z
Kaolen 1	53.9	55.81	30.31	1.65	12.23
Kaolen 2	16.1	55.83	28.20	1.49	14.48
Araürün	5.1	65.53	23.46	1.52	9.49
Artık	24.9	90.40	5.95	0.88	2.77
Beslenen	100.0	64.92	23,55	1,42	10.11

Çizelge 8.14 : Ömerli Numunesine Uygulanan Zenginleştirme İşlemlerinin Birleştirilmiş Sonuçları.

Ürünler	Miktar, %	İçerik, %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	A.Z
Kaolen	70.0	55.81	29.82	1.61	12.76
Araürün	5.1	65.53	23.46	1.52	9.49
Artık	24.9	90.40	5.95	0.88	2.77
Beslenen	100.0	64.92	23,55	1,42	10.11

Yapılan zenginleştirme çalışmalarından alınan sonuçlar incelendiğinde; suda bekletme, dağıtma ve hidrosiklon ile zenginleştirme çalışmalarında 2 adet yüksek Al₂O₃'lü ana ürün, 1 adet daha düşük Al₂O₃'lü ara ürün ve 1 adet'te oldukça düşük Al₂O₃'lü artık alınmış olup bu ürünler kendi aralarında birleştirildiklerinde ana malzemenin %70'i oranında %29.82 Al₂O₃ içeriğine sahip, %5.1 oranında %23.46 Al₂O₃ içeriğine sahip olan 2 farklı kalitede kaolen kazanılabileceği ve %24.9

oranında da %5.95 Al_2O_3 içeriğine sahip bir atık atılabileceği anlaşılmıştır. Fakat ürünlerdeki Fe_2O_3 içeriğinin seramik sanayinde kullanılabilecek sınırların biraz üzerinde olduğu (%1.61) görülmüştür. Dolayısıyla, kaolendeki Fe_2O_3 içeriğinin de düşürülmesi amacıyla ayrıca Yüksek Alan Şiddetli Jones tipi yaş manyetik ayırıcısı ile cihazın maksimum çalışma gücü olan 6.5 Amper'lik akım şiddetinde manyetik zenginleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan alınan sonuçlar ise Çizelge 8.15'te verilmektedir. Yapılan manyetik ayırma sonuçlarından görüldüğü üzere, hidrosiklondan elde edilen kaolenin %1.61 olan Fe_2O_3 içeriği Jones tipi yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile daha düşük değerlere çekilememiştir.

Çizelge 8.15 : Ömerli Numunesinin Manyetik Zenginleştirme Sonuçları.

Ürünler	Miktar, %		İçerik, %			
	Girene Göre	Ana Malzemeye Göre	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	A.Z
Manyetik Olmayan Ürün	38.6	27.0	55.7	30.25	1.68	12.37
Araürün	50.9	35.6	55.96	29.98	1.65	12.41
Manyetik Ürün	10.5	7.4	55.08	30.71	1.7	12.51
Beslenen	100.0	70.0	55.77	30.16	1.67	12.41

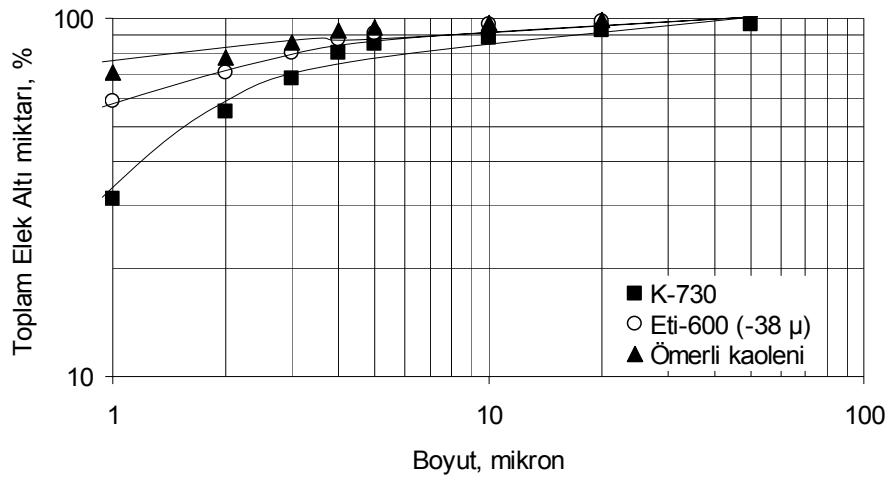
8.1.4 Zenginleştirilen yerli kaolen numunelerinin karakterizasyonu çalışmaları

Zenginleştirme işlemleriyle Al_2O_3 tenörü yükselttilerek safsızlıklarından büyük ölçüde arındırılan yerli kaolen numuneleri, yukarıda belirlenen prosesler çerçevesinde ayrı ayrı üretilmiş ve tez çerçevesinde gerçekleştirilecek olan diğer çalışmalarda kullanılmak üzere nihai fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Zenginleştirilen yerli numunelerin nihai boyut dağılımı ve elek altı eğrileri sırasıyla Çizelge 8.16 ve Şekil 8.10'da, komple kimyasal içerikleri Çizelge 8.17'de, önemli boyut özellikleri ile özgül yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi gibi diğer önemli özellikleri de Çizelge 8.18'de verilmiştir.

Zenginleştirilmiş yerli ürünlerdeki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ve ateş zayılatı değerleri göz önüne alındığında, her üç numunenin de tuvenan durumlarına göre daha saf kaolen bileşimine sahip oldukları anlaşılmıştır. Nitekim kimyasal analiz sonuçları dikkate alınarak yapılan rasyonel hesaplamalarda da, K-730 kodlu numunenin başlangıçta %54.07 olan kaolen içeriği zenginleştirme işlemleri sonrasında %73.28'e, Eti-600 kodlu numunenin %11.24 olan tuvenan kaolen içeriği %79.4'e ve Ömerli numunesinin %62.82 olan ilk kaolen içeriğinin de %73.68'e çıktığı belirlenmiştir.

Çizelge 8.16 : Zenginleştirilen Yerli Kaolen Numunelerinin Nihai Boyut Dağılımları.

Boyut Aralığı, mikron	Miktar, %		
	K-730	Eti-600 (-38 μ)	Ömerli
+50	2.82	0.30	0.12
-50 + 20	3.50	1.98	1.14
-20 + 10	4.98	1.72	1.34
-10 + 5	3.34	5.11	3.16
-5 + 4	4.79	3.81	2.11
-4 + 3	11.82	7.09	6.32
-3 + 2	13.33	9.10	8.11
-2 + 1	23.38	12.41	6.90
-1	31.36	58.46	70.80
Toplam	99.32	100	100

**Şekil 8.10 : Zenginleştirilen Yerli Kaolen Numunelerinin Elek Altı Eğrileri.****Çizelge 8.17 : Zenginleştirilen Yerli Kaolen Numunelerinin Nihai Kimyasal İçerikleri.**

Numune Kodu	Kimyasal içerik %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	A.Z
K-730	55.14	30.19	0.72	0.31	0.06	0.13	0.16	0.88	0.34	11.97
Eti-600 (-38 μ)	53	32.45	1.05	0.21	0.04	0.13	0.13	0.78	0.16	12.07
Ömerli Kaoleni	54.81	30.31	1.65	0.16	0.05	0.27	0.29	0.65	0.06	12.23

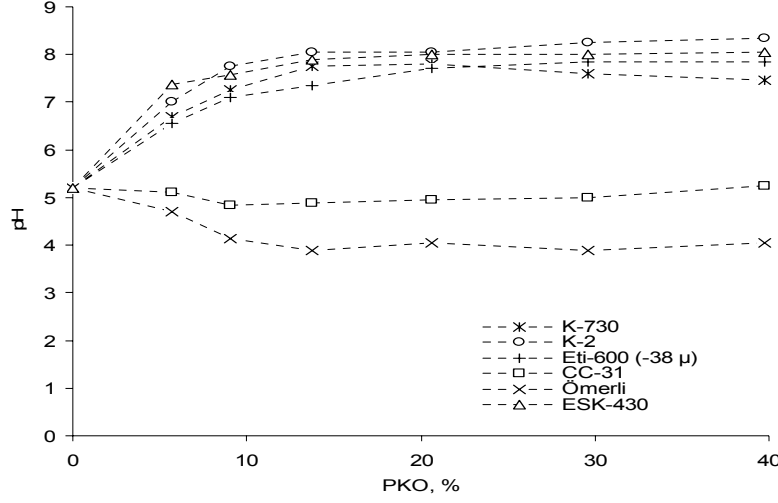
Çizelge 8.18 : Zenginleştirilen Yerli Kaolen Numunelerinin Önemli Fiziksel Özellikleri.

Özellik	Kaolen numunesi		
	K-730	Eti-600 (-38 μ)	Ömerli
d ₁₀ Boyutu (mikron)	<1	<1	<1
d ₅₀ Boyutu (mikron)	1.71	<1	<1
d ₉₀ Boyutu (mikron)	11.2	4.03	3.61
-2,7 mikron (%)	65.2	79.3	85.7
-1 mikron (%)	31.36	58.46	70.80
Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	10.73	25.39	27.99
Kasyon değişim kapasitesi (meq/100 g)	4.32	11.21	13.24

8.2 Kaolen Numunelerinin Elektrokinetik Özelliklerinin Belirlendiği Çalışmalar

8.2.1 Numunelerin pH profillerinin çıkarılması çalışmaları

Kaolen numunelerinin PKO'ya bağlı pH profilleri Şekil 8.11'de verilmiştir. İlgili şekilden de gözleneceği üzere tüm numunelerin doğal haldeki pH değerleri PKO %10 ve daha yukarı değerlerde dengeye ulaşmakta olup; K-730, Eti-600 (-38 μ), K-2 ve ESK-430 ve kodlu kaolenlerin doğal haldeki pH değerleri 7.5-8 civarlarında iken CC-31 kodlu kaolenin 5 ve Ömerli kaoleninin ise 4 civarındadır.



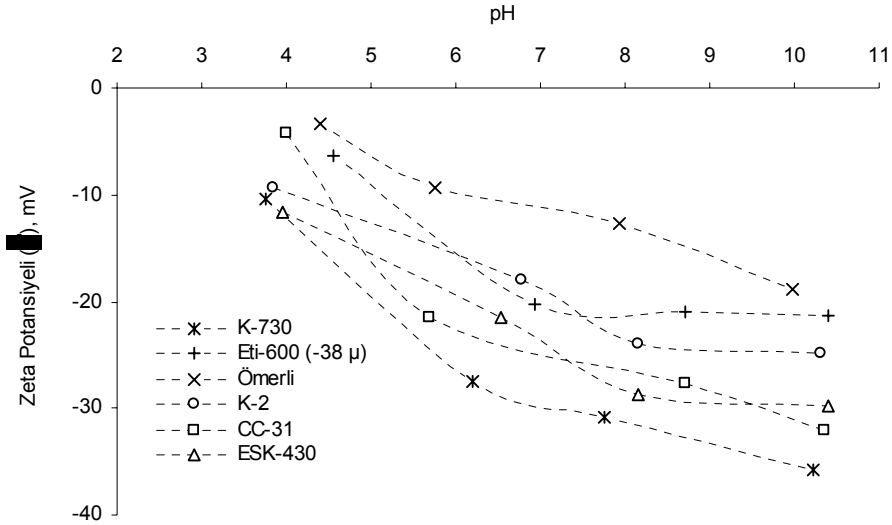
Şekil 8.11 : Numunelerin pH Profili.

8.2.2 Numunelerin pH'ya ve elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak Zeta potansiyel değişimlerinin incelendiği çalışmalar

Numunelerin Zeta potansiyel değerlerinin pH'ya bağlı olarak değişimi Şekil 8.12'de, polielektrolit ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi ise Şekil 8.13, 8.14, 8.15 ve 8.16'da verilmektedir. İlgili şekillerden de gözlenebileceği üzere tüm kaolen numunelerinde gerek pH'ya, gerekse de polielektrolit türü ve sodyum silikat konsantrasyonlarına bağlı olarak sıfır yük noktası tespit edilememiştir. Numunelerin zeta potansiyeli tüm pH değerlerinde ve polielektrolit-sodyum silikat konsantrasyonlarında negatif olup, ortam pH'sı ve ortamdaki polielektrolit veya sodyum silikat konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerleri de mutlak değerce artmaktadır. Bu husus, kaolen tanelerinin pH 4 ila 10 aralığında ve 10 ila 50 mg/L polielektrolit-sodyum silikat konsantrasyonları arasında yüzey yükünün sürekli (-) işaretli olduğunu ortaya koymaktadır.

Bilindiği üzere kaolen minerali merkezinde Si iyonu, köşelerinde ise O veya OH iyonları bulunan tetrahedral ve merkezinde Al iyonu, köşelerinde ise O veya OH iyonları bulunan oktahedral tabakalardan oluşan sulu alüminyum silikat mineralidir. Dolayısıyla, kaolende de diğer silikat minerallerinde olduğu gibi potansiyel tayin edici

iyonlar H^+ ve OH^- iyonlarıdır. Bu nedenle pH değişimi sadece yüzey potansiyelinin büyüklüğünü değil aynı zamanda işaretini de değiştirmektedir. Literatürde, kaolen mineralinin temel yapı taşları olan silika ve alümina'nın sıfır yük noktasının sırasıyla pH 2.0 ila 3.5 ve 8.5 ila 10.4 aralığında olduğu, dolayısıyla pH 3.5 ila 9.5 aralığında, kaolen bazal yüzeylerinde toplandığı düşünülen silika tetrahedral sitelerin negatif (-) ve çoğunlukla kenar yüzeylerde toplandığı düşünülen alümina oktahedral sitelerin de pozitif (+) yüklü olduğu belirtilmektedir (Zaman ve diğ., 2001; Çelik, 2004). Ancak kenar yüzeylerin bazal yüzeylere kıyasla çok az olması nedeniyle, söz konusu pH aralıklarında kaolen tanelerinin net yüzey yükü sürekli negatif olmaktadır. Dolayısıyla, heterojen karakterli yüklere sahip kenarları nedeniyle karmaşık bir yüzey kimyasına sahip olan kaolenlerin sıfır yük noktasının $pH < 2.0$ civarlarında olduğu tahmin edilmektedir. Ancak söz konusu düşük pH'larda elektroforesis tekniği ile çalışılması zor olduğu için, bu tezde kullanılan hiçbir kaolen numunesinin sıfır yük noktası tespit edilememiştir. Çalışılabilen pH aralıklarında ise numunelerin yüzey potansiyelleri negatif olarak tespit edilerek pozitif yüzey yüküne ulaşamamıştır (Şekil 8.12).



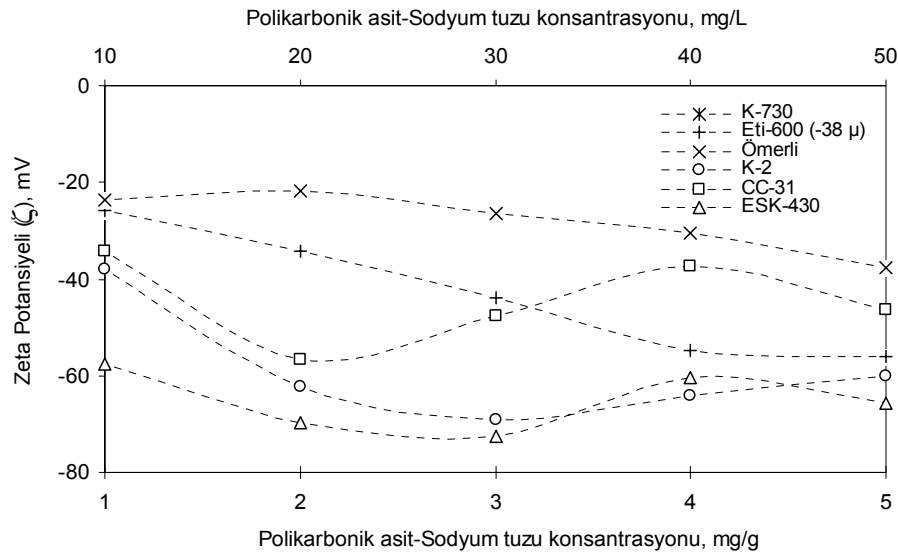
Şekil 8.12 : Numunelerin pH'ya Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.

Bu hususun, kaolen numyelerinin yapısında veya tabakaları arasında bulunan tek ve/veya çok değerlikli değişebilir katyonların ortamda artan OH^- iyonu konsantrasyonu nedeniyle tane yüzeyinden uzaklaşarak yüzeyin elektrostatik yük dengesini bozmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaolen tanelerinin yüzeyinde bulunan elektriksel çift tabaka, azalan iyon konsantrasyonu nedeniyle genişlemekte ve (-) olan yüzey yükü mutlak değerce büyümektedir. Nitekim bu tezde kullanılan tüm kaolen numyelerinde mutlak değerce en yüksek zeta potansiyel

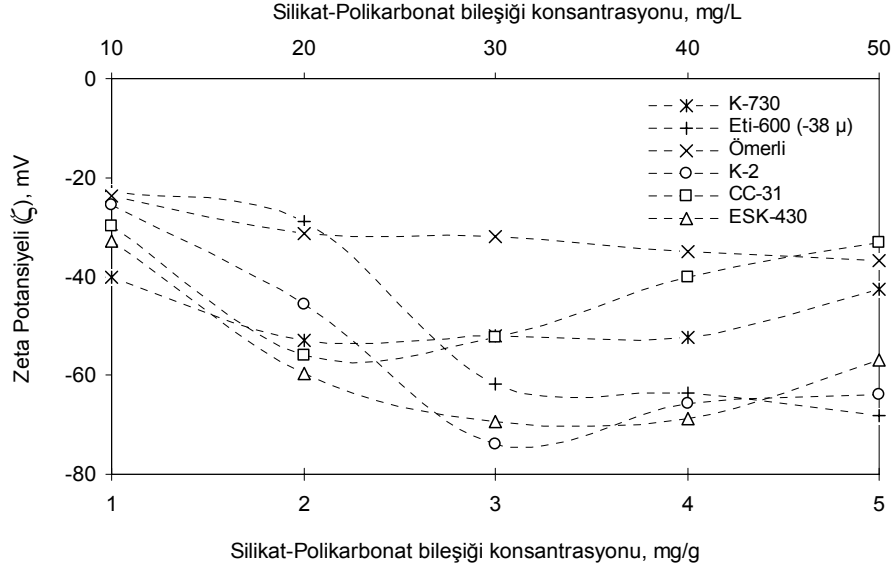
değerleri en yüksek pH değerinde (pH:10 civarları) yani ortamdaki OH⁻ iyonu konsantrasyonunun en fazla olduğu durumlarda, minimum değerler ise en düşük pH değerinde (pH:4 civarları) yani ortamdaki OH⁻ iyonu konsantrasyonunun en az olduğu durumlarda tespit edilmiştir. pH 4 ve 10 civarlarında tespit edilen minimum ve maksimum zeta potansiyeli değerleri (mutlak değerce); Ömerli kaoleninde sırasıyla -3.4 ve -18.9mV, Eti-600 (-38 µ) da -6.3 ve -21.3mV, K-2'de -9.3 ve -24.9mV, ESK-430'da -11.6 ve -29.7mV CC-31'de -4.2 ve -32mV ve K-730 kodlu kaolende -10.4 ve -35.7mV'dur.

Bu sonuçlar, pH 10 civarlarındaki zeta potansiyel değerlerinin K-730>CC-31>ESK-430>K-2>Eti-600(-38µ)>Ömerli kaoleni şeklinde sıralandığını göstermektedir. Bu sıralamanın tam tersi numunelerin katyon değiştirme kapasitesi değerlerinde gözlenmektedir. Katyon değiştirme kapasitesi en yüksek olan Ömerli kaoleninin (27.99 meq/100g) pH 10 civarlarındaki zeta potansiyel değeri -18.9mV iken, katyon değiştirme kapasitesi en düşük olan K-730 kodlu kaolenin (10.73 meq/100g) aynı pH civarındaki zeta potansiyeli -37.5mV olarak tespit edilmiştir. Diğer numuneler ise bu iki numune arasında sıralanmışlardır.

Diğer yandan, kaolen numunelerinin değişik konsantrasyonlarda polielektrolit ve sodyum silikat içeren ortamlardaki zeta potansiyel değerlerinin ise numunenin cinsine göre polielektrolitlerle -20mV ila -75mV (Şekil 8.13, 8.14 ve 8.15) ve sodyum silikat ile -5mV ila -50mV (Şekil 8.16) aralığında olduğu ve özellikle polielektrolitlerle tespit edilen değerlerin pH 10 civarında tespit edilen değerlerden çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, zeta potansiyeli maksimum yapan optimum elektrolit

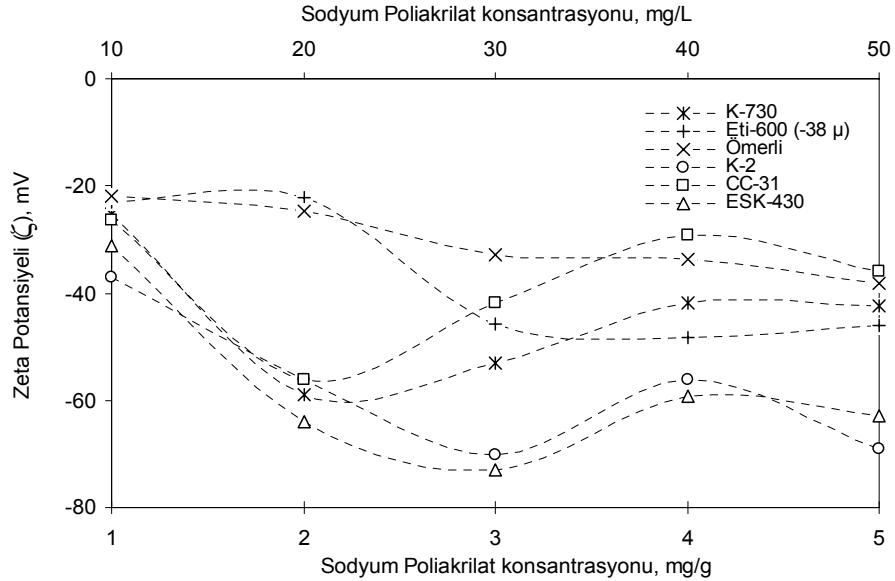


Şekil 8.13 : Numunelerin Polikarbonik Asit Sodyum Tuzu Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.

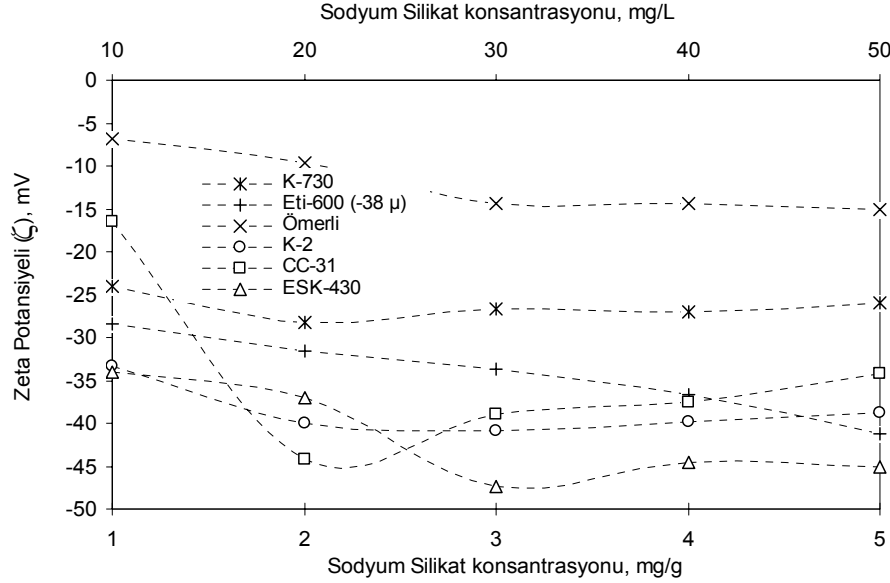


Şekil 8.14 : Numunelerin Silikat-Polikarbonat Bileşiği Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.

konsantrasyonu değerleri tüm kaolen numunelerinde farklılık göstermiştir. Örneğin K-730 kodlu kaolende 20 mg/L sodyum poliakrilat (=2 mg polielektrolit / 1g kaolen) ile -58.9mV zeta potansiyel değeri tespit edilirken, Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolende 50 mg/L (5 mg/g) silikat-polikarbonat bileşiği ile -68mV, Ömerli kaolende 50 mg/L (5 mg/g) tüm polielektrolitlerle -40mV civarı, K-2 kodlu kaolende 30 mg/L (3 mg/g) silikat-polikarbonat bileşiği ile -73.9mV, CC-31 kodlu kaolende 20 mg/L (2 mg/g) tüm polielektrolitlerle -56mV civarı ve ESK-430 kodlu kaolende ise 30 mg/L (3 mg/g) tüm



Şekil 8.15 : Numunelerin Sodyum Poliakrilat Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.



Şekil 8.16 : Numunelerin Sodyum Silikat Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değişimleri.

polielektrolitlerle -70mV civarı zeta potansiyeli değerleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, anyonik polielektrolitlerin kaolen zeta potansiyelini negatif yönde artırdığına dair Sjöberg, ve diğ., (1999), Zaman, ve diğ., (2002) ve Kötz & Kosmella (2006)'nın çalışma sonuçlarını doğrular niteliktedir. Bu araştırmacılar, kaolen numunelerinin zeta potansiyel değerlerinin anyonik polielektrolitlerle negatif yönde artış göstermesini, polielektrolitlerin kaolen tanelerinin (+) yükçe zengin alümina sitelerine (yani kenar yüzeylerine) sterik olarak adsorbe olmasına bağlamaktadırlar. (+) yükçe zengin kenar yüzeyleri sterik olarak polielektrolit zincirleriyle kaplanan kaolen tanelerinin net (+) yükü azalacağı, ya da bir başka deyişle, net (-) yük sayısı artacağı için taneler arasındaki elektrostatik denge sterik kuvvetler tarafından bozulmakta ve bu durum yüzeylerin negativitesini daha da artırıcı bir etki yapmaktadır.

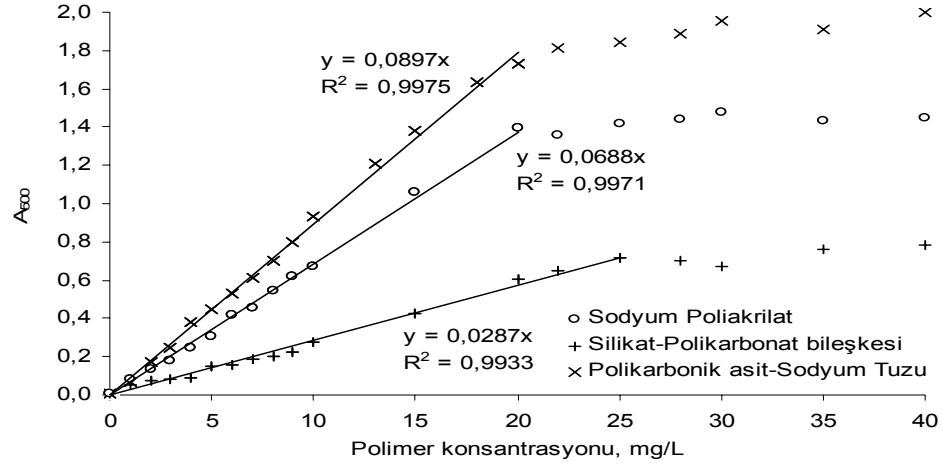
Sodyum silikat ise, su içerisinde hidrolize olarak ortam pH'sını artırıcı etki yapmakta ve dolayısıyla kaolen tanelerinin zeta potansiyeli artmaktadır.

8.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

8.3.1 Polielektrolit kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması çalışmaları

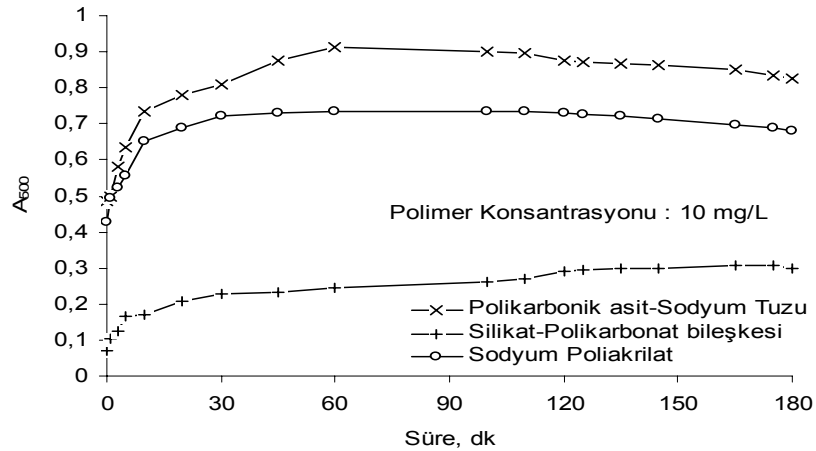
Adsorpsiyon çalışmaları sırasında çözeltilerde kalan nihai polielektrolit konsantrasyonlarının belirlendiği kalibrasyon eğrileri Şekil 8.17'de verilmiştir. İlgili kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması işlemleri esnasında, katyonik Hyamin 1622 ile muamelesi sonucunda polielektrolit çözeltilerinde meydana gelen bulanıklık

değerlerinin polielektrolit türü ve konsantrasyonuna göre değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Kalibrasyon eğrileri polikarbonik asit-sodyum tuzu ve sodyum poliakrilat içeren çözeltilerde en fazla 20 mg/L, silikat-polikarbonat bileşiği içeren çözeltide ise en fazla 25 mg/L değerlerine kadar doğrusallık göstermiş, daha yüksek konsantrasyonlarda ise doğrusallıktan sapmıştır. Ayrıca, polielektrolit molekül ağırlığı arttıkça kalibrasyon eğrisindeki eğimlerin düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 8.17 : Bulanıklık Değerlerinin Polielektrolit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi.

Diğer yandan, kalibrasyonların çıkarılması esnasında bulanıklık değerlerinin süreye bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, bulanıklık oluşumlarının tamamlanması için geçen sürenin tespiti edilebilmesi amacıyla bulanıklık değerlerinin belirlendiği UV spektrometrede absorbans okumaları süreye bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Süreye bağlı olarak okunan absorbans değerlerinin değişimi Şekil 8.18’de verilmiştir.



Şekil 8.18 : Bulanıklık Değerlerinin Süreye Bağlı Olarak Değişimi.

İlgili grafikten de görüleceği üzere bulanıklık oluşumunun tamamlanması için geçen süreler; sodyum poliakrilat içeren çözeltilerde minimum 30 dk, polikarbonik asit-sodyum tuzu içeren çözeltilerde minimum 70 dk ve silikat-polikarbonat içeren çözeltilerde ise minimum 130 dk olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla adsorpsiyon çalışmaları sonucunda çözeltilerde kalan nihai polielektrolit konsantrasyonunun belirlenmesi için, çözeltilerden alınan alikotların Hyamin 1622 ile muamelesi sonrasında bulanıklık oluşumlarının tamamlanması için polielektrolit türüne bağlı olarak 30, 70 ve 130 dk sürelerince beklendikten sonra absorbans okumaları gerçekleştirilmiştir.

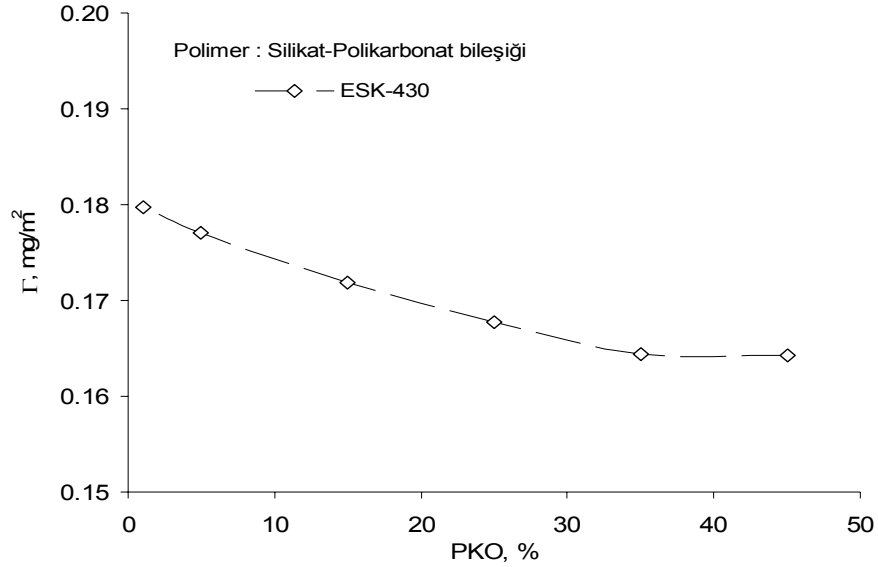
8.3.2 Polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının gözlemlendiği çalışmalar

Tez çalışmalarında kullanılan polielektrolitlerin kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının belirlenebilmesi için öncelikli olarak PKO'nun ve sürenin etkisi incelenmiştir

Bu tezin konusu, polielektrolit katkısıyla kaolenlerin seramik yapımında daha etkin olarak kullanılabilmesi amacına yönelik olduğu için, polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının incelendiği çalışmaların mümkün olduğunca yüksek PKO'da gerçekleştirilmesi gerektiği göz önünde bulundurulmuştur. Bu gerekçeyle, tüm kaolen numunelerinde silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti kullanılarak PKO'ya bağlı olarak ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu ön çalışmalarda PKO değerleri adsorpsiyon tüpü hacmi ve diğer koşullar göz önünde bulundurularak %1 ila 45 arasında seçilmiştir. Bu çalışmalarda Ömerli ve Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolenlerde sırasıyla %5 ve %15'ten, diğer kaolenlerde ise %45'ten daha yüksek PKO değerlerinde adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirildiği tüplerin hacimce yetersiz kaldığı ve adsorpsiyon sonrası katı-sıvı ayırımı işlemlerinin oldukça güçleştiği gözlenmiştir. Bu nedenle, Ömerli ve Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolenlerde polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sırasıyla maksimum %5 ve %15 PKO'da, diğer kaolenlerle yapılan çalışmalar ise maksimum %45 PKO'da gerçekleştirilmiştir.

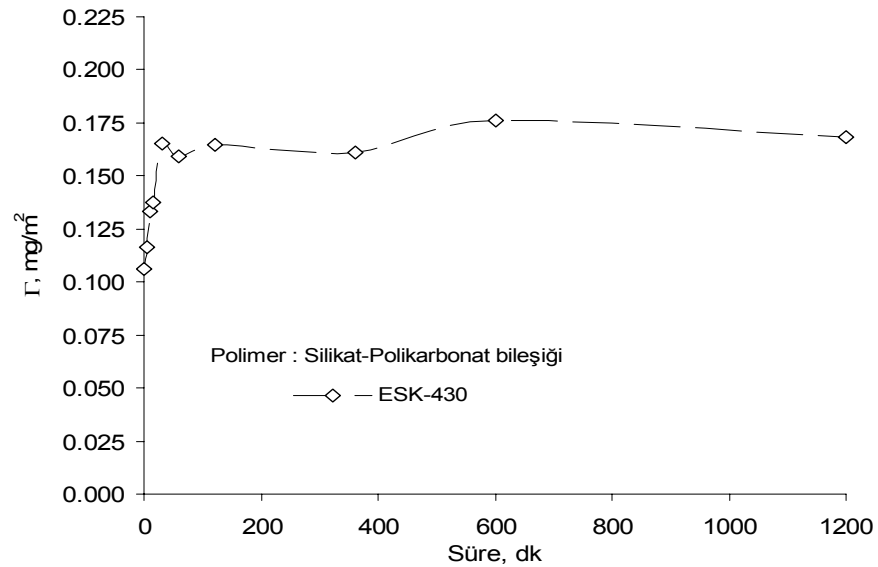
Şekil 8.19'da silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti kullanılarak, ESK-430 kodlu kaolen ile PKO'ya bağlı olarak yapılan ön adsorpsiyon çalışmalarına ait sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılabacağı üzere silikat-polikarbonat bileşiği polielektrolitinin ESK-430 kodlu kaolen üzerindeki adsorpsiyon yoğunluğu PKO'nun artışına bağlı olarak azalmakta ve %35 PKO değerlerinden sonra sabitleşme eğilimi göstermektedir. Dolayısıyla ESK-430 kodlu kaolen ve diğer kaolen numuneleriyle (Ömerli ve Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolenler hariç) süreye ve polielektrolit

konsantrasyonuna bağılı olarak yapılması gereken adsorpsiyon çalışmalarının maksimum %35 PKO'da yapılması gerektiği anlaşılmıştır.



Şekil 8.19 : Kaolen Üzerine Polielektrolit Adsorpsiyonunda PKO'nun Etkisi.

Diğer yandan, yine silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti kullanılarak, ESK-430 kodlu kaolen ile süreye bağılı olarak gerçekleştirilen çalışmalarda ise; adsorpsiyon miktarının süreye bağılı olarak arttığı ve ilk 50 dk içerisinde maksimum değerlere ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 8.20). Bu sürelerden sonra adsorpsiyon olayının halen devam ettiği ancak adsorpsiyon miktarındaki artış ivmesinin oldukça düştüğü anlaşılmıştır.



Şekil 8.20 : Kaolen Üzerine Polielektrolit Adsorpsiyonunda Sürenin Etkisi (PKO : %35).

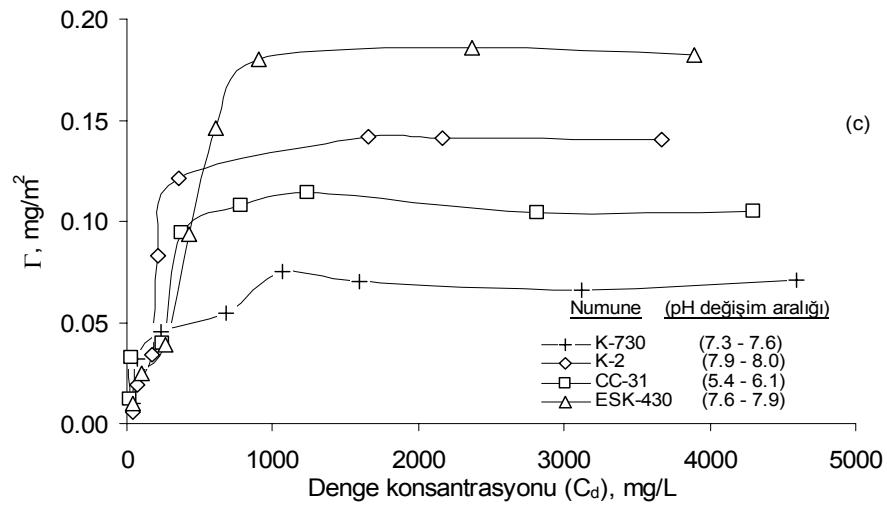
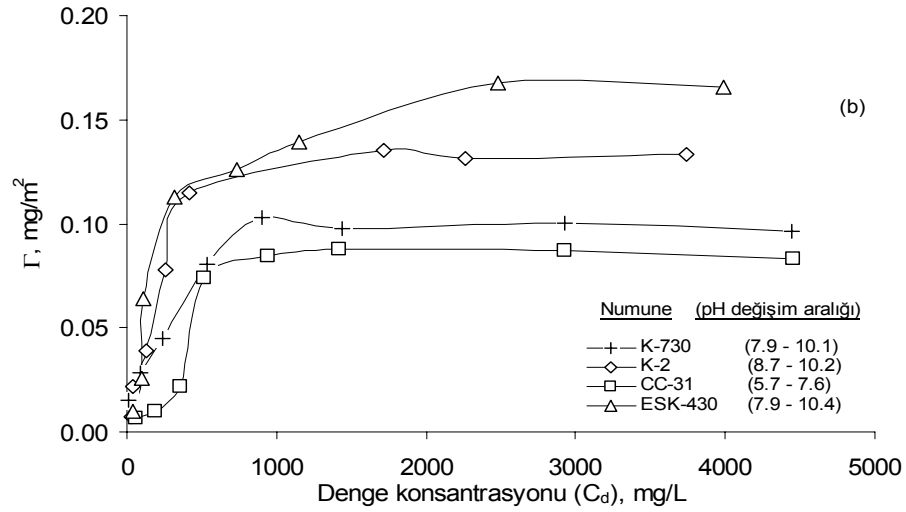
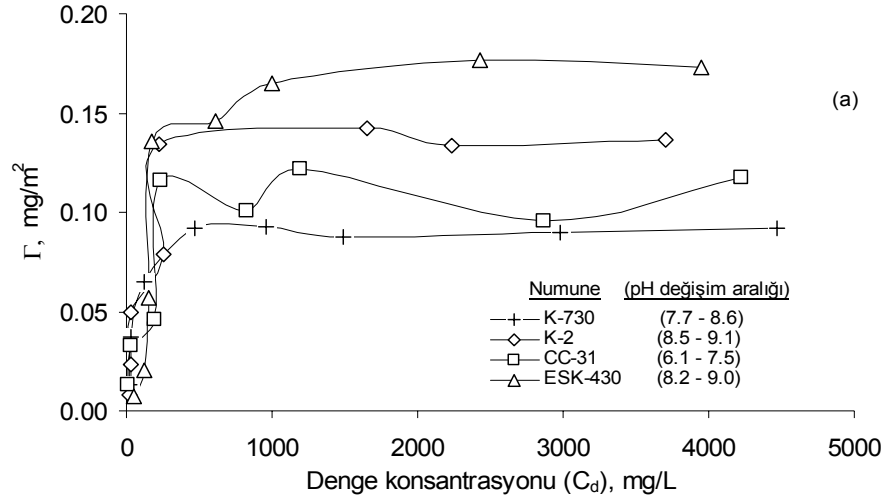
Dolayısıyla polielektrolit konsantrasyonuna bağılı olarak gerçekleştirilecek olan ana adsorpsiyon çalışmalarının sabit koşullarda yapılması için adsorpsiyon süresinin minimum 50 dk olarak seçilmesi gerektiği anlaşılmış ve bundan sonraki çalışmalar bu sürede gerçekleştirilmiştir.

Polielektrolitlerin çalışmalarda kullanılan kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyon davranışları Şekil 8.21, Şekil 8.22 ve Şekil 8.23'te ayrı ayrı verilmiştir. İlgili şekillerden de görüleceği üzere tüm polielektrolitlerin kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyonu, ortamdaki polielektrolit denge konsantrasyonları sabit kalana veya değişim ivmeleri minimuma ulaşana kadar sürekli artmıştır.

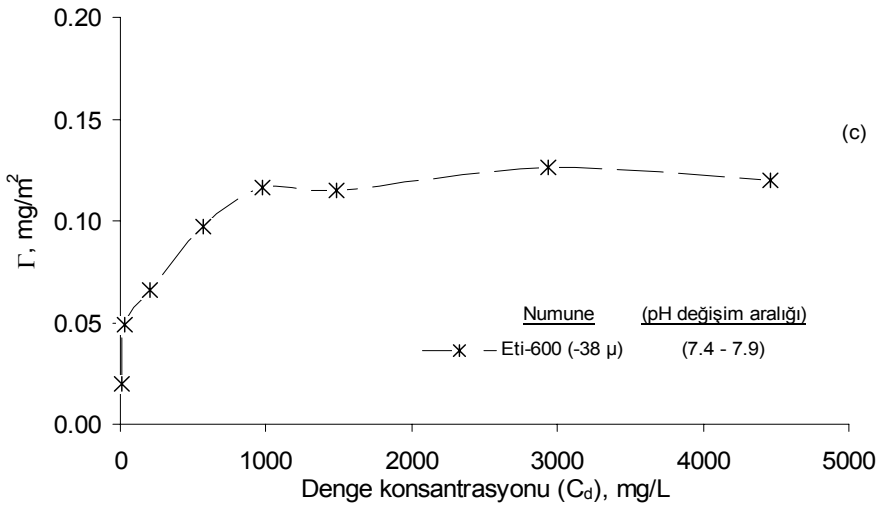
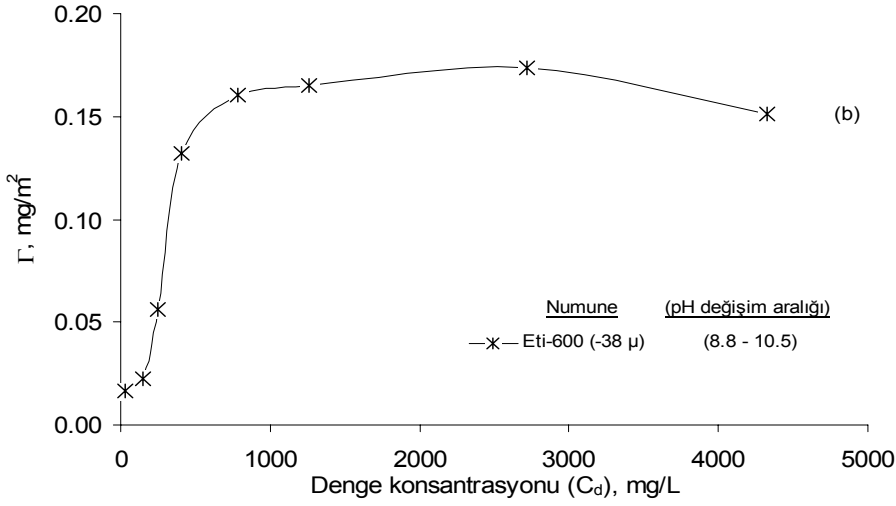
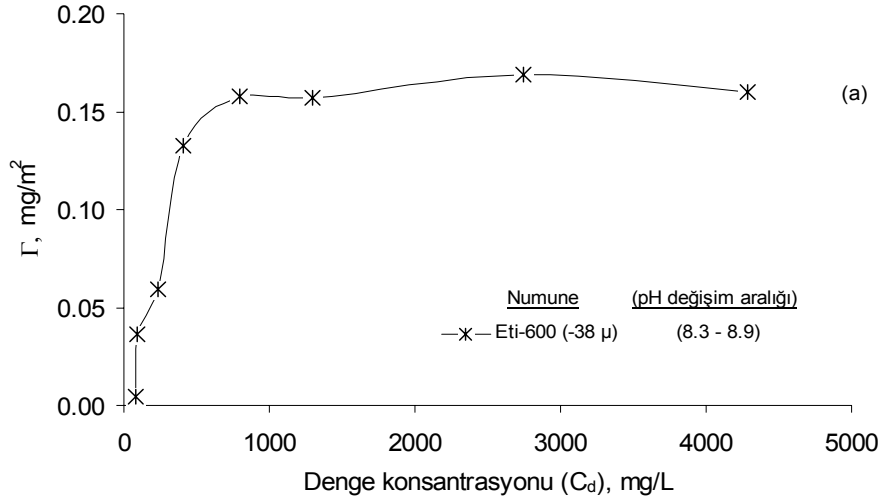
Çalışmalarda kullanılan her üç polielektrolit numunesinin de en fazla adsorbe olduğu numune Ömerli kaoleni olmuştur. Bu kaolende polikarbonik asit-sodyum tuzu, silikat-polikarbonat bileşiği ve sodyum poliakrilat adsorpsiyonu yoğunlukları sırasıyla 0.422 mg/m² (11.8 mg/g), 0.400 mg/m² (11.2 mg/g) ve 0.454 mg/m² (12.7 mg/g) olarak bulunmuştur (Şekil 8.23a, Şekil 8.23b ve Şekil 8.23c).

Numuneler üzerindeki en düşük polielektrolit adsorpsiyonu ise sodyum poliakrilatın K-730 kodlu kaolen üzerindeki adsorpsiyonu olmuştur (0.075 mg/m² $\approx$ 0.8 mg/g) (Şekil 8.21c). Benzer şekilde, bu kaolende polikarbonik asit-sodyum tuzu ve silikat-polikarbonat bileşiği adsorpsiyonu da diğer kaolenlere kıyasla oldukça düşük çıkmıştır (sırasıyla 0.093 mg/m² $\approx$ 1.0 mg/g (Şekil 8.21a) ve 0.103 mg/m² $\approx$ 1.1 mg/g (Şekil 8.21b)). Polikarbonik asit-sodyum tuzu, silikat-polikarbonat bileşiği ve sodyum poliakrilat'ın K-2, CC-31, ESK-430 ve Eti-600 (-38 μ) kodlu numuneler üzerindeki adsorpsiyon yoğunlukları ise sırasıyla 0.142, 0.136, 0.142 mg/m² (2.5, 2.4, 2.5 mg/g); 0.122, 0.088, 0.114 mg/m² (1.5, 1.1, 1.4 mg/g); 0.177, 0.168, 0.186 mg/m² (2.0, 1.9, 2.1 mg/g) ve 0.169, 0.173, 0.126 mg/m² (4.3, 4.4, 3.2 mg/g) olarak gerçekleşmiştir (Şekil 8.21a, Şekil 8.21b, Şekil 8.21c ve Şekil 8.22a, Şekil 8.22b, Şekil 8.22c).

Bu sonuçlar, konu ile ilgili olarak daha önce Sjöberg ve ark. (1999) ile Zaman ve ark. (2002) tarafından verilen sonuçlarla büyük ölçüde örtüşmektedir. Sjöberg ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda bu tezde kullanılan anyonik polielektrolitlerden biri olan sodyum poliakrilat'ın kaolen üzerine adsorpsiyonunu incelemişler ve bu polielektrolitin pH 8.5 civarlarındaki kaolen üzerindeki adsorpsiyonun 0.035 mg/m² (0.7 mg/g) olduğunu gözlemişlerdir. Zaman ve arkadaşları ise yine aynı polielektrolitin kaolen üzerine pH 7 civarındaki adsorpsiyonunu gözlemiş ve maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun 0.085 mg/m² (1.7 mg/g) olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 8.21 : (a) Polikarbonik Asit-Sodyum Tuzu; (b) Silikat-Polikarbonat Bileşiği ve (c) Sodyum Poliakrilatın K-730, K-2, CC-31 ve ESK-430 Kodlu Kaolen Numuneleri Üzerindeki Adsorpsiyonu (PKO : %35).

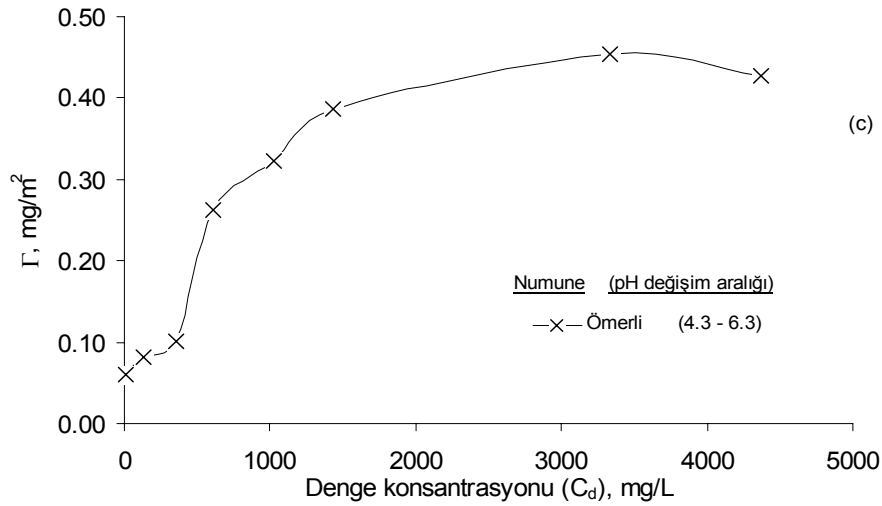
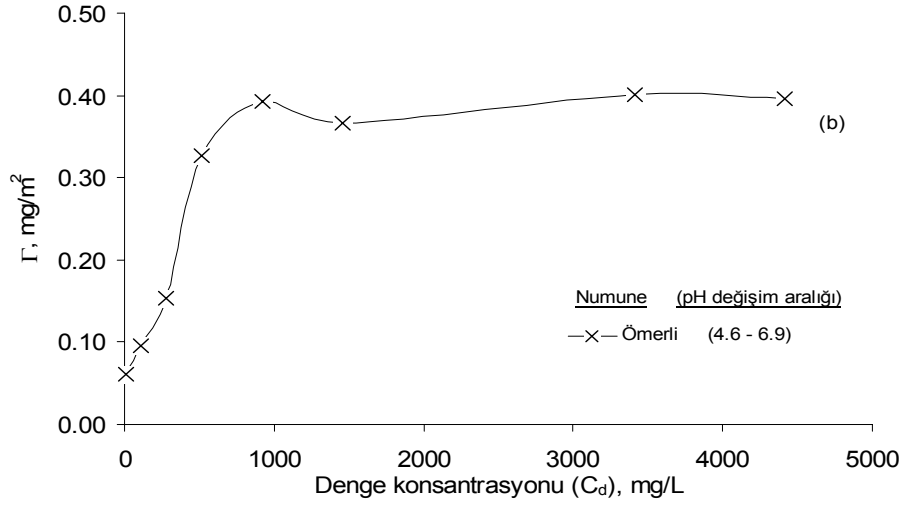
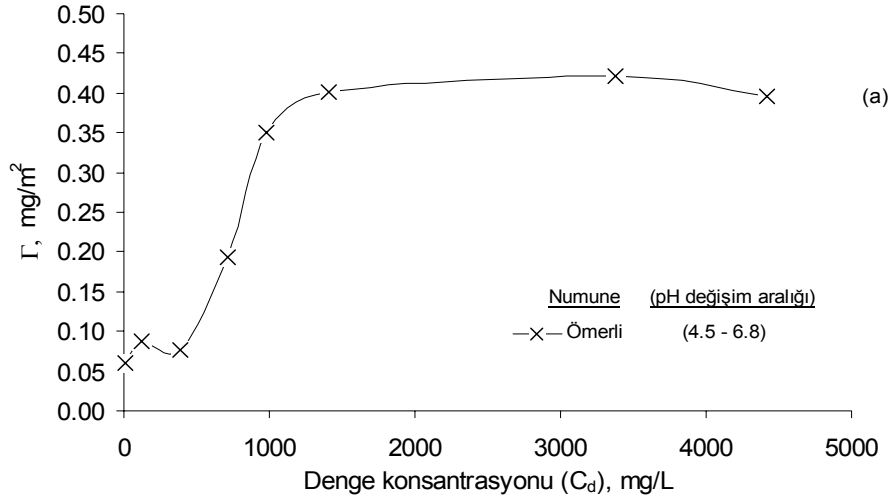


Şekil 8.22 : (a) Polikarbonik Asit-Sodyum Tuzu; (b) Silikat-Polikarbonat Bileşiği ve (c) Sodyum Poliakrilatın Eti-600 (-38 μ) Kodlu Kaolen Numunesi Üzerindeki Adsorpsiyonu (PKO : %15).

Bu iki çalışma göstermektedir ki, anyonik polielektrolitlerin kaolen üzerine adsorpsiyon miktarı üzerinde pH'nın önemli bir etkisi bulunmaktadır. Sodyum poliakrilatın kaolen taneleri üzerindeki adsorpsiyonu, pH arttıkça azalmaktadır. Nitekim bu ilişki Sjöberg, Zaman ve arkadaşları tarafından da beyan edilmiştir. Her iki araştırmacı da, anyonik polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorpsiyonunun, polielektrolit zincirlerindeki serbest anyonik uçların kaolen pozitif (+) yüklü sitelerine sterik olarak tutunmasıyla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ortam pH'sı arttıkça kaolen taneleri üzerindeki (+) yüklü sitelerin sayısı da azalacağı için adsorpsiyon yoğunluğu düşecektir. Polielektrolit anyonik uçlarının kaolen (-) yüklü bazal sitelerine adsorbe olması ise elektrostatik olarak mümkün görülmemektedir.

Nitekim bu tez çalışmalarında her üç polielektrolitin de tespit edilen en yüksek adsorpsiyon yoğunluğu değerleri doğal pH'sı 4 civarında olan Ömerli kaoleninde gerçekleşmiştir (0.400, 0.422 ve 0.454 mg/m²). Doğal pH'sı 5 civarlarında olan CC-31 kodlu kaolen numunesinde ise Ömerli kaoleninin yaklaşık dörtte biri kadar polielektrolit adsorpsiyonu gerçekleşmiştir (0.088-0.122 ve 0.114 mg/m²). Bunun sebebi olarak pH farklılığının yanısıra her iki kaolenin yüzey özgül yüzey alanı ve bununla doğrudan ilişkili olan d₉₀ boyutları arasındaki farklılıklar gösterilebilir. Ömerli kaoleninin özgül yüzey alanı (27.99 m²/g) CC-31 kodlu kaolenin özgül yüzey alanının (12.30 m²/g) 2 katından daha fazladır. Dolayısıyla Ömerli kaoleninde pozitif yüklü sitelerin sayısı, pH değerlerindeki farklılık ta göz önünde bulundurulduğunda, CC-31 kodlu kaoleninin 4 katından daha fazladır.

Benzer şekilde, doğal pH değerleri 7.5 ila 8 aralığında olan diğer 4 kaolen numunesinde de tespit edilen maksimum polielektrolit adsorpsiyonu yoğunluğu farklılıkları, numunelerin kendi aralarındaki pH farklılığının yanı sıra yine özgül yüzey alanı ve bununla doğrudan ilişkili olan d₉₀ boyutları arasındaki farklılıklardan, hatta ve hatta numuneler arasındaki Al₂O₃ ve kaolen içeriği farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin, bu numuneler içerisinde en düşük polielektrolit adsorpsiyonu K-730 kodlu numunede (0.075, 0.093 ve 0.103 mg/m²), en yüksek polielektrolit adsorpsiyonu ise ESK-430 kodlu numunede (0.177, 0.168, 0.186 mg/m²) gerçekleşmiştir (Şekil 8.21a, Şekil 8.21b ve Şekil 8.21c). Bu iki numune arasında önemli bir pH ve özgül yüzey alanı farklılığı yoktur. Ancak K-730 kodlu numunenin ESK-430 kodlu numuneden daha düşük Al₂O₃ ve kaolen içeriğine sahip olması polielektrolitlerin bu kaolen üzerindeki adsorpsiyonunun düşük olmasına sebep olmuştur. Tabi bütün bu kıyaslamalarda, polielektrolitlerin kendi aralarındaki özellik farklılıklarının da önemi göz ardı edilmemelidir.



Şekil 8.23 : (a) Polikarbonik Asit-Sodyum Tuzu; (b) Silikat-Polikarbonat Bileşiği ve (c) Sodyum Poliakrilatın Ömerli Kaoleni Üzerindeki Adsorpsiyonu (PKO : %5).

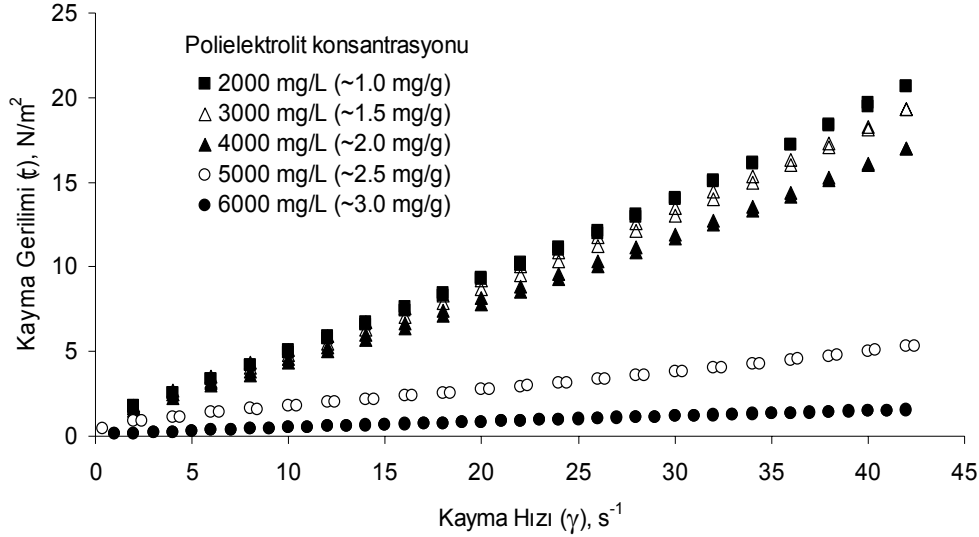
Diğer yandan, adsorpsiyon çalışmaları sonucunda bulunan değerlerin, kaolen zeta potansiyelini maksimum yapan polielektrolit konsantrasyonu değerlerinin yarısı ile üçte ikisi civarlarına tekabül ettiği anlaşılmaktadır (Ömerli kaoleni hariç). Normal şartlar altında, bu iki çalışmadan çıkan sonuçların birbirini destekleyici olması beklenir. Yani, bir kaolende zeta potansiyeli maksimum yapan polielektrolit konsantrasyonunun aynı zamanda o kaolen üzerine adsorplanan maksimum polielektrolit konsantrasyonuna eşit veya çok yakın olması gerekir. Ortaya çıkan bu kısmi tutarsızlığın nedeni olarak, her iki çalışmanın da farklı PKO şartlarında gerçekleşmiş olması gösterilebilir. Zeta potansiyeli belirleme çalışmaları oldukça düşük bir PKO'da ve geniş polielektrolit konsantrasyonu aralıklarında gerçekleştirildiği için zeta potansiyelini maksimum yapan polielektrolit konsantrasyonu değerleri beklenenden daha yüksek hata paylarıyla tespit edilebilmiştir.

8.4 Numunelerin Reolojik Özelliklerinin Belirlendiği Çalışmalar

Kaolen numunelerinin reolojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar; döküm çamurlarının hazırlandığı koşullar ve bu çamurlarda bulunması gereken ortalama kaolen (ve/veya kil) miktarı göz önünde bulundurularak %66 PKO'da hazırlanan kaolen süspansiyonları üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda öncelikle, kaolen süspansiyonlarında reolojinin polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Bu çalışmalar deney sayısının çokluğu nedeniyle yalnızca ESK-430 kodlu kaolen ile ve silikat-polikarbonat bileşiği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ardından, bu çalışmalardan alınan sonuçlar doğrultusunda diğer kaolen numuneleri ve polielektrolitler kullanılarak yeni süspansiyonlar hazırlanmış ve bu süspansiyonların akış davranışları incelenmiştir.

Şekil 8.24'te, ESK-430 kodlu kaolen ile farklı silikat-polikarbonat bileşiği konsantrasyonlarında hazırlanan süspansiyonların kayma hızına bağlı olarak değişen kayma gerilmesi değerleri, Şekil B.1-B.6'da (EK B) ise bununla beraber viskozite değişim sonuçları görülmektedir. Çizelge 8.19'da ise bu süspansiyonlarda silikat-polikarbonat bileşiği konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen akış davranışlarının newtonien olmayan akış modellerine göre karşılaştırılmalı olarak değişimini gösteren model katsayıları verilmiştir.



Şekil 8.24 : ESK-430 Kodlu Kaolen ile Hazırlanan Süspansiyonlarda Kayma Hızına Bağlı Olarak Değişen Kayma Gerilmesi Değerlerinin Silikat-Polikarbonat Bileşiği Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi (PKO: %66).

Şekil 8.24 ve Şekil B.1-B.6'da (EK B) verilen kayma hızına bağlı olarak kayma gerilimi ve viskozite değişim sonuçlarından da gözlenebileceği üzere, ESK-430 kodlu kaolen ile hazırlanan tüm süspansiyonlarda kayma hızı arttıkça kayma gerilimi değerleri de doğrusal olmayan bir şekilde (hafif bir konvekslikle) artmaktadır. Ayrıca, süspansiyona ilave edilen polielektrolit konsantrasyonu arttıkça kayma gerilim değerleri düşmektedir. Tüm süspansiyonlarda gerek kayma hızı arttıkça ve gerekse de polielektrolit konsantrasyonu arttıkça viskozite düşmektedir.

Çizelge 8.19 : ESK-430 Kodlu Kaolen ile Hazırlanan Süspansiyonlarda Silikat - Polikarbonat Bileşiği Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Meydana Gelen Akış Davranışlarının Karşılaştırılması (Model Katsayıları ve Modele Uyumluluk (R^2) Değerleri) (PKO: %66).

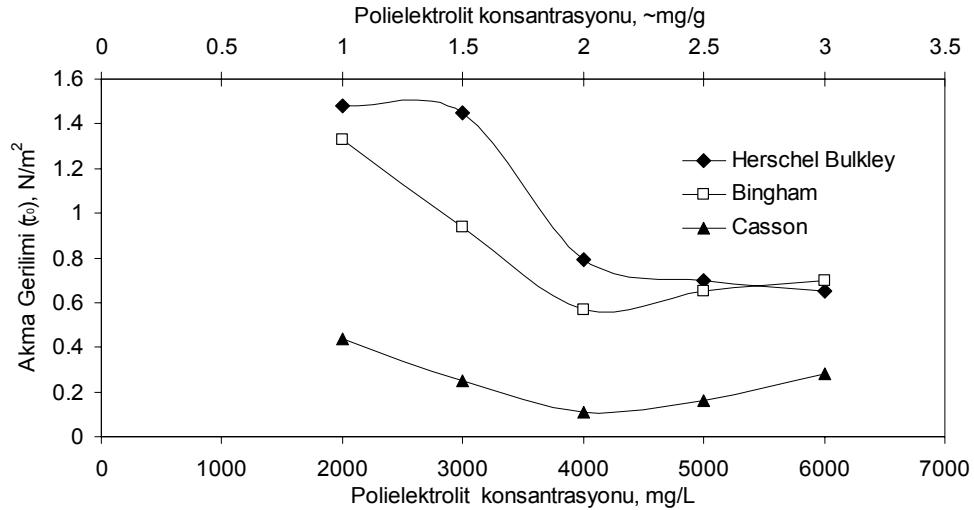
Polielektrolit konst.		Akış modeli												
		Bingham			Herschel-Bulkley				Casson			Powerlaw		
		$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \gamma$			$\tau = \tau_0 + k \cdot \gamma^n$				$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{(\eta_p \cdot \gamma)}$			$\tau = k \cdot \gamma^n$		
mg/L	mg/g	τ_0 N/m ²	η_p mPa.s	R ²	τ_0 N/m ²	k mPa.s	n	R ²	τ_0 N/m ²	η_p mPa.s	R ²	k mPa.s	n	R ²
2000	~1	1.33	468.8	0.952	1,48	213.7	1.2	0.999	0,44	417.7	0.977	767.9	0.85	0.936
3000	~1,5	0,94	432.1	0.96	1,45	232.9	1.16	0.998	0,25	374.3	0.979	795.9	0.82	0.94
4000	~2	0,57	379.5	0.967	0,79	218.2	1.14	0.999	0,11	324.6	0.98	737.3	0.81	0.941
5000	~2,5	0,65	106.9	0.965	0,7	92.7	1.04	0.997	0,16	71.9	0.983	531.3	0.57	0.921
6000	~3	0,71	41.1	0.975	0,65	62.7	0.85	0.999	0,28	292.4	0.994	106.8	0.67	0.974

τ_o : Başlangıç akma gerilim değeri (yield stress) η_p : Plastik viskozite, k: Kıvamılık indeksi, n: Akış davranış indeksi (efektif viskozitenin kayma hızı ile düşüşünün katsayısı), R^2 : Modele uyumluluk göstergesi,

Bu sonuçlar, değişik konsantrasyonlarda silikat-polikarbonat bileşiği kullanımıyla hazırlanan ESK-430 kodlu kaolen süspansiyonlarının newtoniyen olmayan bir akış

davranışı gösterdiğini belirtmektedir. Nitekim bu süspansiyonlarda kayma hızına bağlı olarak tespit edilen kayma gerilmesi değerleri dikkate alınarak hesaben bulunan ve Çizelge 8.19'da verilen model katsayılarından da anlaşılabacağı üzere tüm süspansiyonlar R^2 değerleri 1'e en yakın olan Herschel-Bulkley akış modeline uyan newtoniyen olmayan plastik bir akış davranışı sergilemişlerdir. Süspansiyonların gerçekte sergiledikleri akış davranışı bu modele %99.7 ila %99.9 arasında değişen yakınsaklıklarda uyumluluk gösterirken, Casson modeline %97.1 ila %99.4, Bingham modeline %93.8 ila %97.5 ve Power law modeline ise %92.1 ila %97.4 aralıklarında değişen yakınsaklıklarda uyumluluk göstermiştir.

Diğer yandan süspansiyonlarda, " τ_0 " başlangıç akma gerilim değerlerinin 4000 mg/L (2 mg/g) silikat-polikarbonat bileşiği konsantrasyonuna kadar sürekli düştüğü ve bu konsantrasyondan sonra sabitlenme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 8.25). Bu durum, 4000 mg/L (2 mg/g) polielektrolit ilavesine kadar ESK-430 kodlu kaolen süspansiyonlarının " τ_0 " başlangıç akma gerilim değerleriyle birlikte viskozite değerlerinin de sürekli düştüğünü ve bu konsantrasyondan sonra düşüşün halen sürdüğünü ancak düşüş ivmesinin oldukça yavaşlayarak sabitlenme eğilimi gösterdiğini belirtmektedir.



Şekil 8.25 : ESK-430 Kodlu Kaolen ile Hazırlanan Süspansiyonlarda Akış Modellerine Göre Başlangıç Akma Gerilimi Değerlerinin Silikat-Polikarbonat Bileşiği Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi (PKO: %66).

Bilindiği üzere silikat-polikarbonat bileşiğinin ESK-430 kodlu kaolen üzerindeki maksimum adsorpsiyonu 0.168 mg/m² yani 1.9 mg/g ($C_d > 2500$ mg/L) olarak tespit edilmiştir (Şekil 8.21b). Bu durum, süspansiyonların " τ_0 " başlangıç akma gerilim değerlerinin silikat-polikarbonat bileşiğinin ESK-430 kodlu kaolen üzerindeki

maksimum adsorpsiyon yoğunluğuna tekabül eden konsantrasyon değerine çok yakın bir konsantrasyonda minimuma ulaştığını belirtmektedir. Dolayısıyla bu durum, diğer polielektrolit ve kaolen numunelerinde de benzer sonuçların alınabileceğinin bir işareti olarak kabul edilmiştir. Çünkü kaolen yüzeylerine maksimum polielektrolit adsorpsiyonunun gerçekleştiği konsantrasyon değerlerinin aynı zamanda kaolen tanelerinin zeta potansiyelini maksimum yapan, yani süspansiyondaki tanelerin birbirlerini maksimum derecede ittiği ve dispersiyonun tam olarak sağlandığı konsantrasyon değerlerine eşit yada çok yakın olması beklenir.

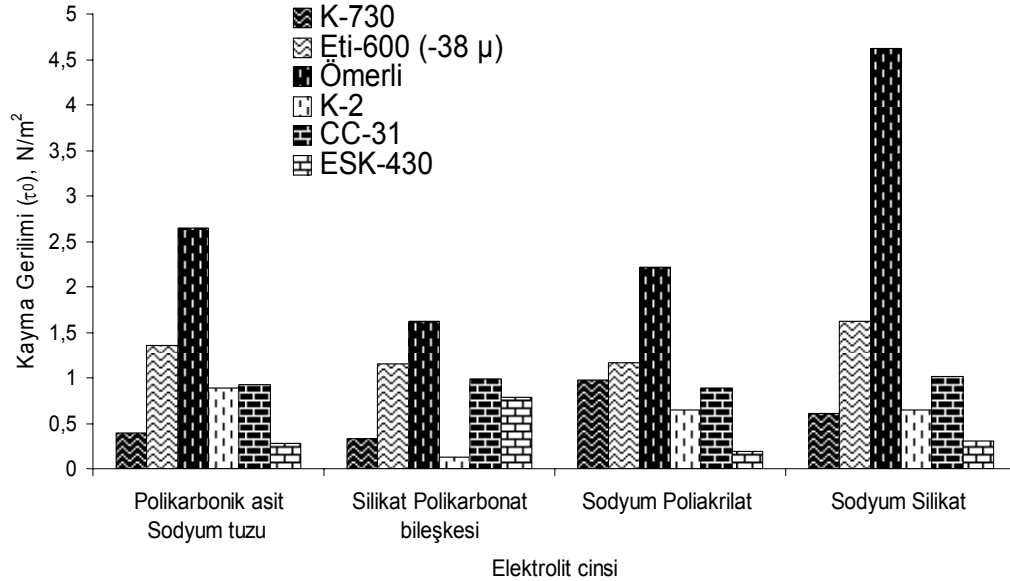
Bu nedenle, diğer kaolen numuneleriyle bu numunelere maksimum polielektrolit adsorpsiyonlarının gerçekleştiği konsantrasyonlarda polielektrolit ilaveleri yapılarak yine %66 PKO şartlarında yeni süspansiyonlar hazırlanmış ve bu süspansiyonların hangi reolojik modele uygun akış davranışı gösterdiği ve akma gerilim değerlerinin nasıl bir değişim gösterdiği ayrıca araştırılmıştır. Bu çalışmalarda, zeta potansiyel çalışmalarında kullanılan ancak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmayan sodyum silikatın da kaolen süspansiyonlarının reolojisi üzerindeki etkisi ayrıca incelenmiştir. Bu süspansiyonlar, polielektrolitlerin her bir kaolen üzerindeki maksimum adsorpsiyon miktarları dikkate alınarak hesaplanan ortalama bir sodyum silikat konsantrasyonu ilaveleriyle hazırlanmıştır.

Şekil C.1-C.4 (EK C), Şekil D.1-D.4 (EK D), Şekil E.1-E.4 (EK E), Şekil F.1-F.4 (EK F), Şekil G.1-G.4 (EK G) ve Şekil H.1-H.4'te (EK H) sözkonusu çalışmalardan elde edilen sonuçlara ait grafikler verilmiştir. Çizelge 8.20'de ise, hazırlanan süspansiyonlarda kayma hızına bağlı olarak tespit edilen kayma gerilimi sonuçları dikkate alınarak hesaben bulunan model katsayıları polielektrolit ve kaolen türüne göre verilmiştir. İlgili çizelge ve grafiklerden de gözleneceği üzere, ESK-430 ve diğer kaolenlerle silikat-polikarbonat bileşiği ve diğer polielektrolitlerin yanı sıra sodyum silikat kullanılarak hazırlanan süspansiyonların tümü R^2 değerleri 1'e en yakın olan Herschel-Bulkley akış modeline uyan newtoniyen olmayan plastik bir akış davranışı sergilemişlerdir. Süspansiyonların gerçekte sergiledikleri akış davranışı kaolen ve elektrolit türüne göre bu modele, minimum %96.5 ve %96.8'lik yakınsaklıklarla sırasıyla sodyum silikat kullanımıyla hazırlanan Ömerli kaoleni süspansiyonu ve polikarbonik asit sodyum tuzu kullanımıyla hazırlanan Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolen süspansiyonunda uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer süspansiyonların akış davranışları ise Herschel-Bulkley akış modeline %97.3 ila %99.9 arasında değişen yakınsaklık derecelerinde uyumluluk göstermişlerdir. Bu süspansiyonlar Bingham, Casson ve Power law akış modellerine ise sırasıyla %89.0 ila %98.3, %94.6 ila

%99.3 ve %88.8 ila %98.5 arasında değişen yakınsaklık derecesinde uyumluluk göstermişlerdir.

Şekil 8.26'da, hazırlanan tüm kaolen süspansiyonlarında Herschel Bulkley akış modeline göre hesaplanan " τ_0 " başlangıç akma gerilim değerlerinin elektrolit cinsine göre değişimi bir grafik halinde karşılaştırmalı olarak görülmektedir. İlgili grafikten de gözleneceği üzere aynı PKO şartları ve maksimum elektrolit adsorpsiyonu konsantrasyonu ilaveleriyle hazırlanan süspansiyonlar bu içerisinde tüm elektrolitlerle en yüksek başlangıç akma gerilim değerlerinin elde edildiği süspansiyon Ömerli kaoleni olmuştur. Diğer yandan, Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolen süspansiyonlarında da tüm elektrolitlerle diğer kaolen süspansiyonlarına kıyasla yüksek sayılabilecek başlangıç akma gerilimi değerleri elde edilmiştir.

Bu durumun ana nedeni, bu iki kaolenin de diğer kaolenlere kıyasla oldukça ince taneli boyut dağılımına ve geniş özgül yüzey alanına sahip olmasıdır. Nitekim boyut dağılımı daha ince tanelerden oluşan ve özgül yüzey alanı bu iki kaolenden daha düşük olan diğer kaolen süspansiyonlarında başlangıç akma gerilim değerleri bu iki kaolene kıyasla daha düşük çıkmıştır.



Şekil 8.26 : Hazırlanan Tüm Kaolen Süspansiyonlarında Herschel Bulkley Akış Modeline Göre Hesaplanan Başlangıç Akma Gerilimi Değerlerinin Elektrolit Cinsine Göre Değişimi.

Çizelge 8.20 : Optimum Elektrolit Tüketimiyle ($\Gamma_{\max}$) %66 PKO'da Hazırlanan Kaolen Süspansiyonlarında, Elektrolit Türüne Bağlı Olarak Meydana Gelen Akış Davranışlarının Karşılaştırılması (Model Katsayıları ve Modele Uyumluluk (R^2) Değerleri).

Elektrolit	Kaolen Numunesi	Akış modeli														
		$\Gamma_{\max}$		Bingham			Herschel-Bulkley				Casson			Powerlaw		
		mg/g	mg/m ²	$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \gamma$			$\tau = \tau_0 + k \cdot \gamma^n$				$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_p \cdot \gamma}$			$\tau = k \cdot \gamma^n$		
				τ_0	η_p	R^2	τ_0	k	n	R^2	τ_0	η_p	R^2	k	n	R^2
				N/m ²	mPa.s		N/m ²	mPa.s			N/m ²	mPa.s		mPa.s		
Polikarbonik asit-sodyum tuzu	K-730	1.0	0.093	0.07	119.9	0.933	0.39	50	1.23	0.999	0.02	102.7	0.967	255.8	0.76	0.897
	Eti-600 (-38 μ)	4.3	0.169	2.51	130.9	0.932	1.35	581.8	0.64	0.968	1.37	63	0.97	1517	0.42	0.938
	Ömerli	11.8	0.422	2.82	576.7	0.981	2.64	623.8	0.98	0.999	0.85	423.6	0.988	2045	0.67	0.943
	K-2	2.5	0.142	0.99	634.9	0.97	0.88	671.1	0.98	0.992	0.15	549.8	0.987	1111	0.84	0.97
	CC-31	1.5	0.122	2.11	139.3	0.944	0.93	771.9	0.56	0.998	1.21	64	0.988	1618	0.37	0.969
	ESK-430	2.0	0.177	0.08	134.6	0.965	0.28	76.3	1.16	0.999	0.01	120.6	0.981	203.9	0.87	0.949
Silikat Polikarbonat bileşiği	K-730	1.1	0.103	0.79	277.7	0.901	0.33	93.9	1.1	0.991	0.03	121.2	0.96	277.7	0.79	0.901
	Eti-600 (-38 μ)	4.4	0.173	1.39	226.7	0.977	1.15	293.8	0.93	0.999	0.47	158	0.992	960.8	0.62	0.947
	Ömerli	11.2	0.400	1.87	341.2	0.977	1.62	410.5	0.95	0.999	0.6	244.1	0.99	1329	0.64	0.945
	K-2	2.4	0.136	0.16	137.3	0.95	0.13	151.6	0.97	0.997	0.02	118.2	0.993	235.1	0.83	0.951
	CC-31	1.1	0.088	0	366.7	0.944	0.99	160.9	1.21	0.999	0.01	338.9	0.976	510.7	0.89	0.943
	ESK-430	1.9	0.168	0.57	379.5	0.967	0.79	218.2	1.14	0.999	0.11	324.6	0.98	737.3	0.81	0.941
Sodyum poliakrilat	K-730	0.8	0.075	0.26	269.9	0.952	0.98	118.8	1.21	0.998	0.05	234.7	0.976	483.9	0.83	0.935
	Eti-600 (-38 μ)	3.2	0.126	1.38	220.1	0.978	1.16	280.7	0.94	0.999	0.47	152.3	0.991	954.1	0.62	0.945
	Ömerli	12.7	0.454	2.67	832.9	0.959	2.22	1008	0.95	0.992	0.79	612.8	0.982	2494	0.67	0.944
	K-2	2.5	0.142	0.1	176.4	0.925	0.64	52.2	1.33	0.998	0.03	148.8	0.965	339.4	0.79	0.912
	CC-31	1.4	0.114	1.56	24	0.962	0.89	432.3	0.35	0.989	1.25	5.24	0.984	1279	0.17	0.977
	ESK-430	2.1	0.186	0.03	236.1	0.89	0.19	169.2	1.1	0.973	0	223	0.946	286.3	0.92	0.888
Sodyum Silikat	K-730	1.0	-	0.45	397.9	0.982	0.61	317.4	1.08	0.999	0.1	318.5	0.986	764.4	0.76	0.951
	Eti-600 (-38 μ)	4.0	-	5.37	286	0.948	1.62	1945	0.55	0.996	2.84	142.6	0.987	3098	0.44	0.985
	Ömerli	12.0	-	5.94	533.6	0.961	4.62	1599	0.6	0.965	4.48	143.7	0.983	6148	0.23	0.961
	K-2	2.5	-	0.42	431.1	0.978	0.64	320.9	1.1	0.999	0.09	351.1	0.983	787.2	0.77	0.942
	CC-31	1.5	-	1.06	293.2	0.983	1.01	305.8	0.99	0.999	0.25	233.2	0.991	768.8	0.75	0.959
	ESK-430	2.0	-	0.02	101.8	0.924	0.3	41.1	1.23	0.999	0.01	89	0.965	199.7	0.79	0.895

8.5 Numunelerin Döküm Özelliklerinin Belirlendiği Çalışmalar

Çalışmalarda kullanılan polielektrolitlerin ve sodyum silikatın kaolen numunelerinin önemli döküm özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalardan alınan sonuçlar Çizelge 8.21’de topluca verilmiş ve bu sonuçlar aşağıda detaylarıyla birlikte tartışılmıştır.

8.5.1 Elektrolit türü ve miktarının kaolen döküm konsantrasyonu ve viskozitesi üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalar

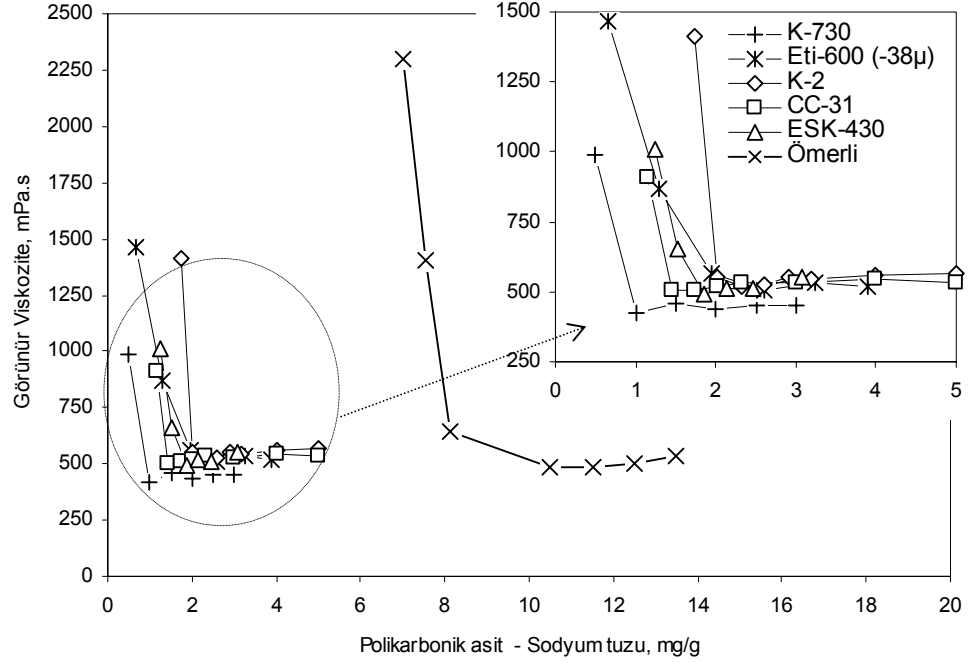
Tüm kaolen numunelerinde en yüksek döküm konsantrasyonu değerleri döküm çamurlarında viskozite düşürücü olarak polielektrolitlerin kullanımıyla elde edilmiştir. Kaolen ve polielektrolit türüne bağlı olarak %62.8 (Ömerli-Polikarbonik asit sodyum tuzu) ile %71.4 (K-2 – Silikat-polikarbonat bileşiği) aralığında değişen bu değerlerin, döküm çamurlarında viskozite düşürücü elektrolit olarak sodyum silikatın kullanılması durumunda aynı kaolen numunelerinde sırasıyla %62.3 ve %69.3’e düştüğü gözlenmiştir.

En yüksek döküm konsantrasyonu değerinin elde edildiği K-2 kaoleninde (%71.4), 2mg/g silikat-polikarbonat bileşiği kullanılarak 1778 g/L yoğunluğunda düşük viskoziteli akışkan bir çamur elde edilebilirken, en düşük döküm konsantrasyonu değerinin elde edildiği Ömerli kaoleninde (%62.3) ise 12.5mg/g sodyum silikat kullanılarak 1614 g/L yoğunluğunda düşük viskoziteli akışkan bir döküm çamuru elde edilebilmiştir. Diğer kaolenlerde, uygun döküm şartı farklı miktardaki sodyum silikat ve polielektrolit kullanımlarıyla sağlanmakla birlikte döküm konsantrasyonu ve yoğunluk değerlerinin bu sınırlar arasında değiştiği tespit edilmiştir.

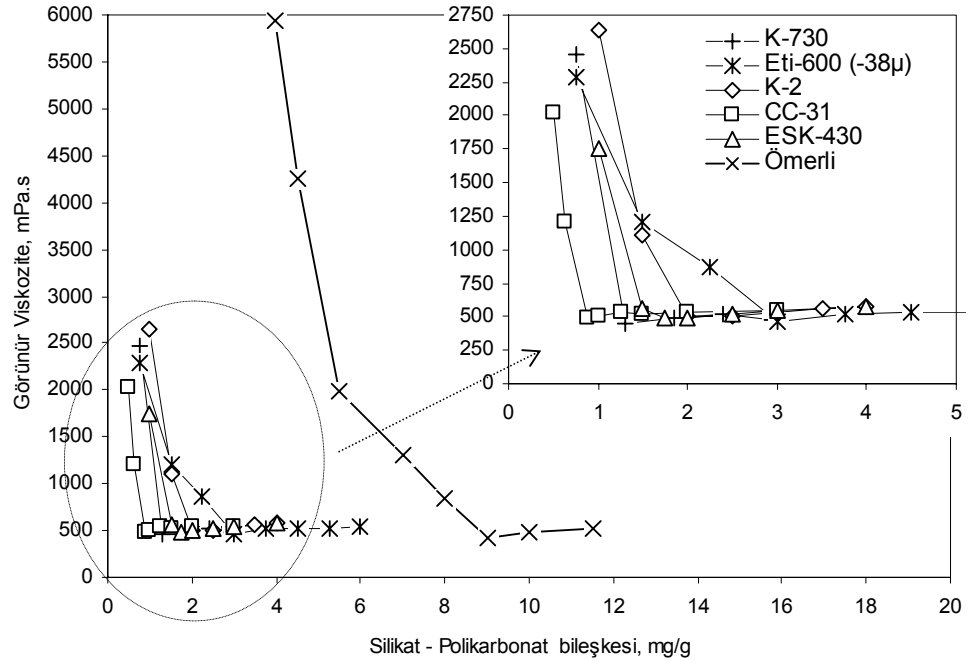
Şekil 8.27, Şekil 8.28, Şekil 8.29 ve Şekil 8.30’da, tüm kaolen süspansiyonlarının maksimum döküm konsantrasyonlarında polielektrolit ve sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite değişim sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.21 : Elektrolit Türünün Kaolen Döküm Özellikleri Üzerindeki Etkisi.

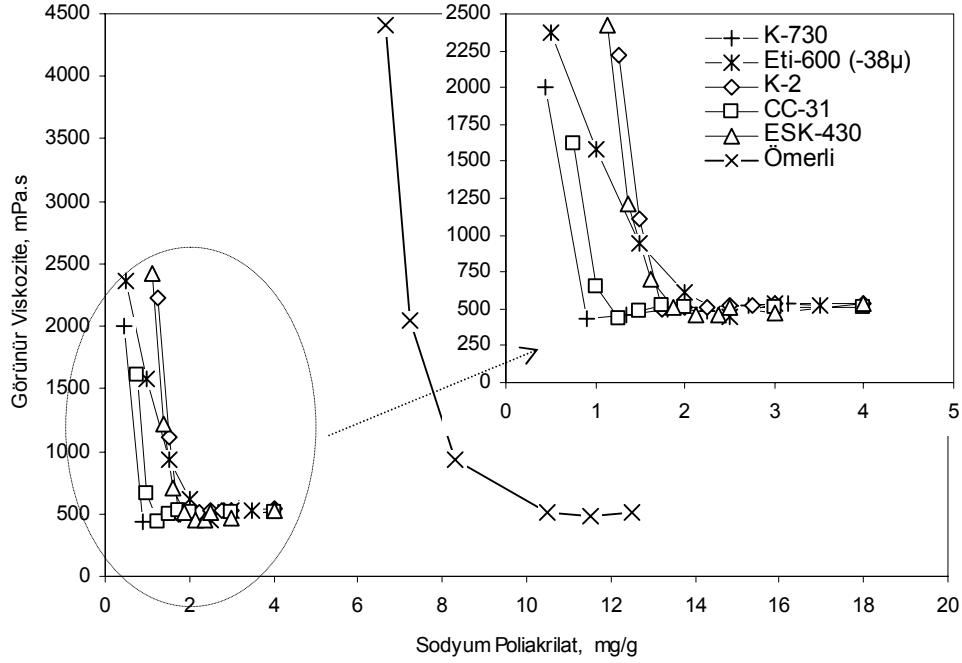
Kaolen Numunesi	Elektrolit	Döküm Özellikleri						
		Döküm Konsantrasyonu, %	Opt.Elektrolit, mg/g	Mininum Viskozite, mPa.s	Çamur Yoğunluğu, g/L	Döküm Hızı, mm ² /dak.	Kuru Dayanım, kgf/cm ²	Kuru Küçülme, %
K-730	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	69.1	1.0	422	1740	0.79	22.6	1.1
	Silikat-Polikarbonat bileşiği	70.1	1.3	455	1768	0.71	27.4	1.1
	Sodyum poliakrilat	68.6	0.9	436	1714	0.83	22.5	1.2
	Sodyum Silikat	67.1	1.0	480	1698	0.98	16.1	1.4
Eti-600 (-38 µ)	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	66.6	2.6	508	1707	0.56	25.3	2.5
	Silikat-Polikarbonat bileşiği	68.1	2.9	461	1736	0.37	28.7	2.3
	Sodyum poliakrilat	67.3	2.4	452	1711	0.48	29.4	2.4
	Sodyum Silikat	65.8	3.5	465	1687	0.89	22.1	2.9
Ömerli	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	62.8	10.5	489	1620	0.44	31.6	3.7
	Silikat-Polikarbonat bileşiği	64.3	9.0	430	1653	0.47	30.5	3.6
	Sodyum poliakrilat	63.4	10.5	507	1647	0.42	32.7	3.7
	Sodyum Silikat	62.3	12.5	487	1614	0.39	40.1	4.2
K-2	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	68.3	2.3	518	1722	0.54	24.1	1.8
	Silikat-Polikarbonat bileşiği	71.4	2.0	505	1778	0.48	26.2	1.7
	Sodyum poliakrilat	69.4	1.8	495	1747	0.58	21.1	1.7
	Sodyum Silikat	69.3	3.6	485	1736	0.64	21.1	1.7
CC-31	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	68.4	1.4	505	1732	0.78	33.4	1.8
	Silikat-Polikarbonat bileşiği	68.2	0.9	490	1730	0.71	26.3	1.7
	Sodyum poliakrilat	68.5	1.2	440	1734	0.56	33.3	1.7
	Sodyum Silikat	66.8	2.0	445	1704	1.2	25.3	1.4
ESK-430	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	70.2	1.9	490	1737	1,16	18.5	1.2
	Silikat-Polikarbonat bileşiği	71	2.2	545	1755	1,17	17.6	1.3
	Sodyum poliakrilat	70.5	1.9	505	1743	0.99	26.5	1.2
	Sodyum Silikat	67.6	3.1	435	1697	1.3	15.2	0.9



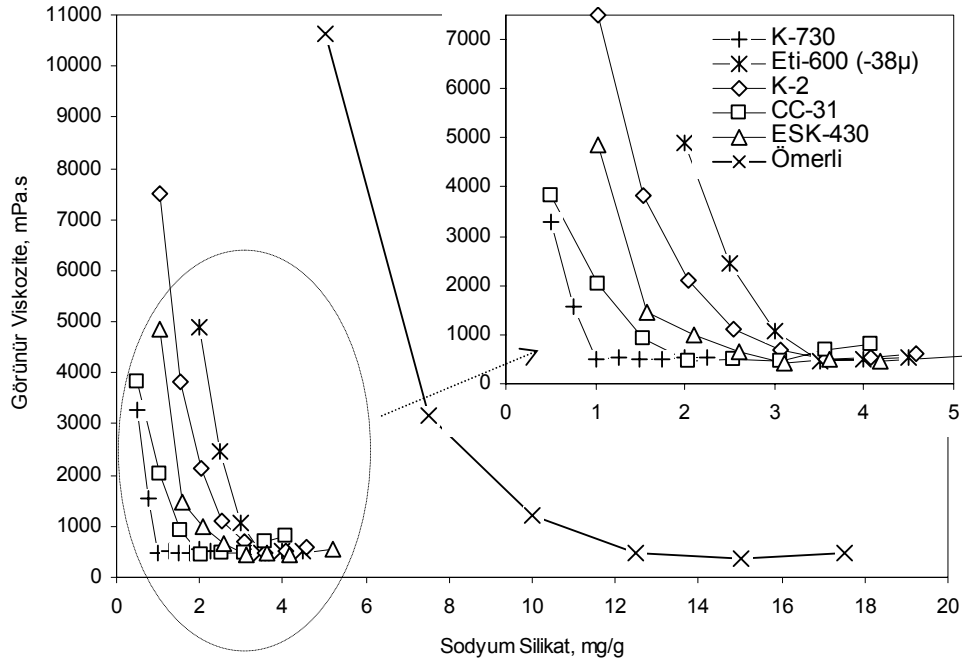
Şekil 8.27 : Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Hazırlanan Döküm Çamurlarında Viskozitenin Polikarbonik Asit Sodyum Tuzu Tüketimine Bağlı Olarak Değişimi.



Şekil 8.28 : Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Hazırlanan Döküm Çamurlarında Viskozitenin Silikat-Polikarbonat Bileşiği Tüketimine Bağlı Olarak Değişimi.



Şekil 8.29 : Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Hazırlanan Döküm Çamurlarında Viskozitenin Sodyum Poliakrilat Tüketimine Bağlı Olarak Değişimi.



Şekil 8.30 : Maksimum Döküm Konsantrasyonlarında Hazırlanan Döküm Çamurlarında Viskozitenin Sodyum Silikat Tüketimine Bağlı Olarak Değişimi.

İlgili şekillerden de görüleceği üzere, ilave edilen elektrolit miktarına bağlı olarak süspansiyonların görünür viskozite değerleri seramik çamurları için en uygun döküm viskozitesi olan 500 (± 100 mPa.s) değerine gelene kadar sürekli düşüş göstermiş ve bu noktadan sonra sabitlenmiştir. Bunun nedeni, süspansiyondaki kaolen taneciklerinin yüzey özelliklerinin elektrolit ilavesiyle değişerek bir dengeye ulaşmasıdır. Nitekim numunelerde pH'ya ve polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak Zeta potansiyel değişimlerinin incelendiği çalışmalarda polielektrolit veya sodyum silikat ilavelerinin kritik bir konsantrasyondan sonra kaolen zeta potansiyel değerlerini daha fazla değiştiremediği saptanmıştır. Türü ve miktarına bağlı olarak, döküm çamurlarına ilave edilen elektrolitler, kaolen taneciklerinin zeta potansiyelini mutlak değerce artırmakta ve böylece tanecikler arasındaki elektrostatik çift tabaka itme kuvvetleri van der Waals çekme kuvvetlerine nazaran daha baskın duruma geçmekte ve tanecikler birbirinden uzaklaşarak dispersiyon sağlanmaktadır. Bu esnada tanecikler arasında hapsolan su molekülleri tekrar açığa çıkmakta ve viskozite düşmektedir.

8.5.2 Elektrolit türü ve miktarının kaolen döküm hızı, kuru dayanım ve küçülme miktarı üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalar

Seramik kaolenlerinde döküm hızı ve kuru dayanımın yüksek olması, küçülmenin ise son derece az olması arzu edilen bir özelliktir. Döküm hızı yüksek olan bir kaolenin kullanıldığı döküm çamuru alçı kalıplara döküldükten sonra birim zamanda hızlı kalınlık alır ve üretim sürecini hızlandırır. Benzer şekilde, kuru dayanımı yüksek olan bir kaolenin kullanıldığı döküm çamuru alçı kalıplara dökülüp şekillendirildikten sonra pişirilme üzere fırınlara götürülmesi esnasında maruz kalacağı muhtemel bir darbe ya da devrilme sonucu hemen parçalanmaz ve üretim zayıfları oluşmaz. Bu üç önemli özellikte aslında kaolenin mineralojik yapısı, tane morfolojisi ve boyut dağılımı ile çok yakından ilişkilidir. Ve aralarında ters bir ilişki bulunmaktadır. Döküm hızı yüksek olan bir kaolenin kuru dayanımı ve küçülmesi düşük, döküm hızı düşük olan bir kaolenin ise kuru dayanımı ve küçülmesi yüksektir.

Bu çalışmada kaolenin mineralojik yapısı, tane morfolojisi ve boyut dağılımının döküm hızı ve kuru dayanımı üzerindeki etkisi göz ardı edilmiş ve tamamen elektrolit türünün etkinliği üzerinde durularak aralarındaki ilişki araştırılmıştır.

Yapılan çalışmalarda, Ömerli kaoleni hariç, diğer tüm kaolenler içerisinde en yüksek döküm hızı ve en düşük kuru dayanım ile küçülme değerlerinin sodyum silikat kullanımıyla elde edildiği gözlenmiştir. Bu elektrolit ile kaolen türüne göre 0.64 mm²/dk (K-2) ile 1.3 mm²/dk (ESK-430) arasında döküm hızları, 25.3 kgf/cm² (CC-31) ile 15.2 kgf/cm² (ESK-430) arasında kuru dayanım değerleri ve %2.9 (Eti-600 38

μ) ile %0.9 (ESK-430) arasında küçülme değerleri elde edilmiştir. Ömerli kaoleninde ise en yüksek döküm hızı ve kuru dayanım ile en az küçülme değerleri polielektrolitlerle elde edilmiş olup bu değerler sırasıyla, 0.42-0.47 mm²/dk, 32.7-30.5 kgf/cm² ve %3.7-3.6 olarak tespit edilmiştir.

Nitekim bu çalışmalardan alınan sonuçlar, kaolen numunelerinin döküm hızı arttıkça kuru dayanım ve küçülme değerlerinin yine doğal olarak azaldığını göstermiştir. Ancak burada elektrolit türünün de önemli etki gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle, polielektrolitlerin kaolen kuru dayanımı ve küçülme davranışı üzerinde olumlu etkilere sebep olmasının yanı sıra döküm hızında olumsuz bir etki yaptığını ortaya çıkarmıştır.

8.6 Değişik Oranlarda Kaolen İçeren Seramik Reçetelerinin Döküm Özellikleri ve Pişme Davranışlarının İncelendiği Çalışmalar

Elektrolit türünün değişik oranlarda kaolen içeren seramik reçetelerinin döküm özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalardan alınan sonuçlar Çizelge 8.22’de, pişme davranışları üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalardan alınan sonuçlar ise Çizelge 8.23’te verilmiştir.

Çizelge 8.22 : Elektrolit Türünün Değişik Oranlarda Kaolen İçeren Seramik Reçetelerinin Döküm Özellikleri Üzerindeki Etkisi.

Elektrolit Cinsi	Reçete Kodu	Döküm Konst. %	Çamur yoğunluğu g/L	Çamur Viskozitesi mPa.s	Döküm Hızı mm ² /dk	Kuru Dayanım kgf/cm ²	Kuru Küç. %
Sodyum Silikat	R1	73.7	1816	544	0.46	39.47	2.9
	R2	73.3	1818	481	0.51	31.38	2.1
	R3	72.7	1803	513	0.94	23.93	1.6
	R4	73.3	1815	465	1.26	16.41	1.3
	R5	73.8	1819	527	3.52	8.45	0.8
Silikat polikarbonat bileşiği	R1	74.4	1838	552	0.62	33.70	2.5
	R2	75.1	1853	504	0.75	27.4	1.9
	R3	75.7	1863	516	0.81	27.64	2.0
	R4	76.0	1885	473	0.99	19.79	1.5
	R5	76.7	1938	510	2.24	15.09	1.1

Çizelge 8.22’den de anlaşılacağı üzere, sodyum silikat kullanımıyla hazırlanan değişik oranlarda kaolen içeren seramik çamurlarının döküm konsantrasyonu ve çamur yoğunluğu değerleri, çamurlardaki kaolen oranına bağlı olarak sırasıyla %72.7 ile %73.8 ve 1803 g/L ile 1819 g/L gibi oldukça dar bir aralıkta değişiklik gösterirken, aynı şartlarda silikat-polikarbonat bileşiği kullanımıyla hazırlanan seramik çamurlarının döküm konsantrasyonu ve çamur yoğunluğu değerleri sırasıyla %74.4 ile %76.7 ve 1853 g/L ile 1938 g/L gibi sodyum silikat kullanımından daha yüksek ve daha geniş bir aralıkta değişiklik göstermiştir.

Diğer yandan, bu çamurların alçı kalıplara dökülerek şekillendirilmesiyle elde edilen ham seramik bünyelerin kalınlık alma hızları, kuru dayanım değerleri ve kuru küçülme oranları, çamurlardaki kaolen oranına bağlı olarak sodyum silikat ile sırasıyla 0.46 mm²/dk ile 3.52 mm²/dk, 8.45 kg/cm² ile 39.47 kg/cm² ve %0.8 ile %2.9 arasında, silikat-polikarbonat bileşiği kullanımıyla ise sırasıyla 0.62 mm²/dk ile 2.24 mm²/dk, 15.09 kg/cm² ile 33.70 kg/cm² ve %1.1 ile %2.5 arasında değişmiştir.

Diğer yandan, her iki elektrolitin de ayrı ayrı kullanımıyla aynı şartlarda hazırlanan farklı kaolen içerikli döküm çamurlarının şekillendirilmesiyle elde edilen ham seramik bünyelerin pişirilmesi sonrasında, bu bünyelerin küçülme oranları, mukavemet değerleri ve su emme miktarları, kaolen oranına bağlı olarak, sodyum silikat ile hazırlanan bünyelerde sırasıyla %6.2 ile %8.1, 497 kg/cm² ile 518 kg/cm² ve %1.43 ile %3.05 arasında, silikat-polikarbonat bileşiğiyle hazırlanan bünyelerde ise yine sırasıyla %6.9 ile %8.4, 481 kg/cm² ile 525 kg/cm² ve %1.46 ile %3.29 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 8.23).

Çizelge 8.23 : Elektrolit Türünün Değişik Oranlarda Kaolen İçeren Seramik Reçetelerinin Pişme Özellikleri Üzerindeki Etkisi.

Elektrolit Cinsi	Reçete Kodu	Pişme Küç.	Pişme Dayanımı	Su Emme	Pişme rengi					
		%	kgf/cm ²	%	L (Açıklık-Koyuluk)	a (+Kırmızı, -Yeşil)	b (+Sarı, -Mavi)	Wl (Beyazlık)	B (Parlaklık)	Yl (Sarılık)
Sodyum Silikat	R1	8.1	497	1.49	77.08	1.65	14.46	-26.1	39.51	24.98
	R2	7.6	508	1.43	79.72	1.44	11.68	-4.99	45.67	19.96
	R3	7.0	509	1.92	84.57	1.54	9.47	17.95	55.67	15.65
	R4	6.7	501	2.06	89.57	1.14	7.73	35.35	68.89	13.5
	R5	6.2	518	3.05	92.77	0.8	6.76	51.25	74.42	10.48
Silikat polikarbonat bileşiği	R1	8.4	481	1.57	76.96	1.59	13.53	-23.9	38.67	23.76
	R2	7.8	494	1.56	79.96	1.42	11.42	-3.06	46.27	19.49
	R3	7.6	503	1.69	83.79	1.5	9.51	15.89	54.27	15.81
	R4	7.1	493	2.13	88.69	1.19	7.49	37.58	65.28	12.02
	R5	6.9	525	3.29	91.31	0.95	6.26	55.21	70.79	11.4

Ayrıca, her iki elektrolitin kullanımıyla elde edilen bünyelerde kaolen içeriği arttıkça bünyelerin küçülme miktarları azalmış, mukavemet değerleri yükselmiş, beyazlık kaliteleri artmış ancak su emme miktarları artış göstermiştir. Su emme miktarlarındaki bu artışın sebebi, çamurdaki iri tane oranının kaolen oranlarındaki artış nedeniyle poroziteyi artırmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu durum, reçetelerdeki kuvars-feldispat oranlarında yapılacak küçük değişimlerle tolare edilebilecek bir durumdur. Şayet reçetelerde kuvars oranı bir miktar düşürülür, aynı nispette feldispat oranı artırılırsa, hem sinterleşme ısısının düşürülmesine olumlu katkı sağlanılır hem de sinterleşme miktarı artırılarak porozite düşürülmüş olunur.

Böyle bir durumda, yüksek kaolen içeriği sayesinde beyazlık kalitesi ve mukavemeti oldukça yüksek ve aynı zamanda su emmesi çok düşük olan seramiklerin üretilmesi mümkündür.

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çerçevesinde gerçekleştirilen tüm çalışmalardan alınan sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Çalışmalarda kullanılmak üzere temin edilen ithal kaolen numunelerinin herhangi bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmasına gerek olmadığı anlaşılmıştır.

➤ Yapılan analizler ve hesaplamalar sonucunda, bu numunelerin oldukça yüksek saflıkta birer kaolen numunesi oldukları ve tez çerçevesinde gerçekleştirilecek olan çalışmalar için en uygun özellikte birer seramik kaoleni oldukları tespit edilmiştir (Çizelge 9.1).

➤ Bu numuneler kaolen içeriklerine göre sıralandıklarında $K-2 \geq ESK-430 > CC-31$ olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 9.1 : İthal Kaolen Numunelerinin SiO_2 , Al_2O_3 , A.Z ve Kaolen İçerikleri.

Numune Kodu	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2/Al_2O_3	A.Z	Kaolen içeriği
	%	%		%	%
K-2	49.25	35.80	1.38	12.70	88.33
CC-31	49.20	35.00	1.40	11.50	80.63
ESK-430	48.45	36.25	1.34	12.40	86.35
Saf Kaolen (Teorik)	46.54	39.50	1.18	13.96	100.00

2. Yerli kaolen numunelerinin zenginleştirilmesi çalışmalarında, ithal kaolenler kadar yüksek saflıkta kaolen üretilenmemiştir. Ancak, numunelerin saflık derecesi önemli sayılabilecek oranlarda artırılmış ve 3 yerli numune de seramik sanayiinde daha etkin olarak kullanılabilecek duruma getirilmiştir. Yapılan zenginleştirme çalışmaları sonucu,

➤ K-730 kodlu sert kaolen numunesindeki safsızlıkların büyük bir çoğunluğunun önce %60 PKO'da 60 dk boyunca mekanik dağıtma sonrası 0.2 mm'den elemek süretiyle uzaklaştırılabileceği ve elek altına geçen ince malzemenin ise sırasıyla 6.4mm ve 4.5mm apeks açıklıklarında ve 0.5 bar besleme basıncı koşullarında iki kademeli hidrosiklon zenginleştirilmesi sonucunda ana malzemenin %27.8'i oranında %30.19 Al_2O_3 içeriği ile yüksek sayılabilecek saflıkta bir kaolen olarak kazanılabileceği,

- Eti-600 kodlu kaolen içeren silis kumundaki kaolenin %10 PKO'da, sırasıyla 9.4mm apeks açıklığı ve 1 bar besleme basıncı ile 3.2mm apex açıklığı ve 0.5 bar besleme basıncı koşullarında doğrudan doğruya iki kademeli hidrosiklon zenginleştirilmesi sonucunda ana malzemenin %12'si oranında %32.45 Al_2O_3 içeriği ile yine yüksek sayılabilecek bir saflıkta kazanılabileceği ve,
- Ömerli numunesinin ise 24 saat suda bekletilmesinin ardından %20 PKO'da 60 dk boyunca mekanik dağıtma sonrası sırasıyla 6.4mm apeks açıklığı ve 0.2 bar besleme basıncı ile 4.5mm apex ve 0.5 bar besleme basıncı koşullarında yine doğrudan doğruya iki kademeli hidrosiklon zenginleştirilmesi sonucunda ana malzemenin %70'i oranında %30.31 Al_2O_3 içeriği ile yine yüksek sayılabilecek bir saflıkta kaolen olarak kazanılabileceği anlaşılmıştır.
- Tüm yerli kaolen numuneleri belirlenen bu zenginleştirme şartlarında safsızlaştırma işlemine tabi tutulduktan sonra saflık derecelerinin zenginleştirme işlemleri öncesine göre değişimi Çizelge 9.2'de görüldüğü gibi olmuştur. İlgili çizelgedan da görülebileceği üzere zenginleştirme işlemleri sonrasında numunelerin kaolen içerikleri ve saflık dereceleri Eti-600 > Ömerli ≥ K-730 şeklinde sıralanmıştır.

Çizelge 9.2 : Yerli Kaolen Numunelerinde SiO_2 , Al_2O_3 , A.Z ve Kaolen İçeriklerinin Zenginleştirme İşlemleri Öncesine Göre Değişimi.

Numune Kodu	SiO_2 , %		Al_2O_3 , %		SiO_2/Al_2O_3		A.Z, %		Kaolen içeriği, %	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
K-730	68.85	55.14	21.65	30.19	3.18	1.83	8.2	11.97	54.07	73.28
Eti-600	92.40	53.00	4.90	32.45	18.9	1.63	1.75	12.07	11.24	79.4
Ömerli	53.00	54.81	25.85	30.31	2.39	1.81	9.52	12.23	62.82	73.68

3. Yerli ve ithal kaolen numunelerinin diğer özelliklerinin belirlendiği karakterizasyon çalışmalarında,

- En ince tane boyutu dağılımı, en yüksek özgül yüzey alanı ve katyon değiştirme kapasitesine sahip olan kaolen numunelerinin Ömerli ve Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolenler olduğu; en iri tane boyut dağılımı, en düşük özgül yüzey alanı ve katyon değiştirme kapasitesine sahip olan kaolen numunelerinin ise ESK-430 ve K-730 kodlu numuneler olduğu anlaşılmıştır (Çizelge 9.3).

Çizelge 9.3 : Kaolen Numunelerinin Önemli Boyut Özellikleri, Özgül Yüzey Alanı ve Katyon Değişim Kapasitesi Değerleri.

Numune Kodu	Boyut Özellikleri				Özgül Yüzey	Katyon Değişim
	d ₅₀	d ₉₀	-2,7 μ	-1 μ	Alanı	Kapasitesi
	μ	μ	%	%	m ² /g	meq/100 g
K-730	1.71	11.2	65.2	31.36	10.73	4.32
Eti-600	<1	4.03	79.3	58.46	25.39	11.21
Ömerli	<1	3.61	85.7	70.80	27.99	13.24
K-2	1.57	10.23	68.2	38.25	17.59	8.15
CC-31	1.64	12.42	58.0	36.28	12.29	6.79
ESK-430	1.27	16.51	66.9	30.00	11.29	5.43

4. Yapılan elektrokinetik, adsorpsiyon, reoloji ve döküm çalışmalarında kaolen numuneleri üzerinde kimyasal bileşimi birbirinden farklı anyonik karakterli 3 değişik polielektrolit numunesinin yanısıra sodyum silikat (Na₂SiO₃)'ın etkisi incelenmiştir.

5. Kaolen numunelerinin elektrokinetik özelliklerinin belirlendiği çalışmalarda,

➤ Tüm kaolen numunelerinin doğal haldeki pH değerlerinin %10 ve daha yukarı PKO değerlerinde dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Ömerli ve CC-31 olarak kodlandırılmış olan kaolenler tüm kaolen numuneleri içerisinde en düşük pH değerine sahip olan numuneler olup, pH değerleri sırasıyla 4 ve 5 (asidik) civarlarında tespit edilmiştir. Diğer numunelerin pH değeri ise 7.5-8 (nötr-bazik) civarındadır.

➤ Yapılan zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda hiçbir kaolen numunesinde, gerek pH'ya gerekse de polielektrolit türü ve sodyum silikat konsantrasyonlarına bağlı olarak sıfır yük noktası tespit edilememiştir. Numunelerin zeta potansiyeli, ölçüm yapılan tüm pH değerlerinde ve polielektrolit-sodyum silikat konsantrasyonlarında sıfırdan küçük olup, ortam pH'sı ve ortamdaki polielektrolit ve/veya sodyum silikat konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerleri de mutlak değerce artış göstermiştir (Çizelge 9.4).

➤ pH'ya bağlı olarak gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümlerinde tüm kaolen numunelerinde de en yüksek zeta potansiyel değeri pH 10 civarlarında tespit edilmiştir. Tespit edilen bu zeta potansiyel değerlerinin, kaolen numunelerinin katyon değiştirme kapasitesi değerleriyle ters ilişkili olduğu gözlenmiştir. Kaolen numunelerinin katyon değiştirme kapasitesi attıkça numunelerin pH 10 civarındaki maksimum zeta potansiyel değerleri mutlak değerce düşüş göstermiştir.

Çizelge 9.4 : Kaolen Numunelerinde pH'ya ve Elektrolit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Tespit Edilen Zeta Potansiyel Değerleri.

Kaolen Numunesi	pH	Zeta Potansiyeli (ζ), mV	Elektrolit Cinsi ve Konsantrasyonu	Zeta Potansiyeli (ζ), mV				
				1mg/g	2mg/g	3mg/g	4mg/g	5mg/g
K-730	3.75	-10.4	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	-33.7	-38.5	-33	-32.3	-33.7
	6.2	-27.5	Silikat-Polikarbonat bileşiği	-40	-52.9	-52	-52.4	-42.6
	7.76	-30.8	Sodyum poliakrilat	-25.4	-58.9	-53.1	-41.8	-42.4
	10.22	-35.7	Sodyum Silikat	-24	-28.3	-26.6	-27	-26
Eti-600 (-38 μ)	4.55	-6.3	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	-25.9	-34.2	-44	-54.9	-56
	6.93	-20.2	Silikat-Polikarbonat bileşiği	-22.9	-29	-61.6	-63.7	-68
	8.71	-20.9	Sodyum poliakrilat	-23	-22.2	-45.7	-48.4	-46
	10.4	-21.3	Sodyum Silikat	-28.4	-31.6	-33.7	-36.7	-41.3
Ömerli	4.4	-3.4	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	-23.7	-21.9	-26.4	-30.6	-37.6
	5.75	-9.3	Silikat-Polikarbonat bileşiği	-23.7	-31.4	-32	-35.1	-36.8
	7.93	-12.7	Sodyum poliakrilat	-21.9	-24.6	-32.8	-33.6	-38.2
	9.97	-18.9	Sodyum Silikat	-6.8	-9.6	-14.4	-14.4	-15
K-2	3.85	-9.3	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	-38.1	-62.3	-69.2	-64	-60
	6.78	-18	Silikat-Polikarbonat bileşiği	-25.7	-45.7	-73.9	-65.7	-64
	8.16	-23.9	Sodyum poliakrilat	-37.1	-56	-70.2	-56	-69.1
	10.3	-24.9	Sodyum Silikat	-33.3	-40	-40.8	-39.8	-38.7
CC-31	4	-4.2	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	-34.2	-56.6	-47.5	-37.2	-46.3
	5.69	-21.5	Silikat-Polikarbonat bileşiği	-29.8	-56	-52.2	-40	-33.1
	8.71	-27.7	Sodyum poliakrilat	-26.5	-56	-41.8	-29.3	-36
	10.35	-32	Sodyum Silikat	-16.5	-44.2	-39	-37.5	-34.2
ESK-430	3.95	-11.6	Polikarbonik asit-sodyum tuzu	-57.5	-69.8	-72.6	-60.5	-65.6
	6.53	-21.5	Silikat-Polikarbonat bileşiği	-32.7	-59.6	-69.4	-68.6	-56.8
	8.16	-28.8	Sodyum poliakrilat	-31.2	-64	-73	-59.2	-62.8
	10.4	-29.7	Sodyum Silikat	-34	-37.1	-47.3	-44.6	-45

➤ Diğer yandan, zeta potansiyelini maksimum yapan elektrolit konsantrasyonu değerleri tüm kaolen numunelerinde farklılık göstermiştir. K-730 ve CC-31 kodlu kaolenlerde 2mg/g, Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolen ve Ömerli kaoleninde 5mg/g, K-2 ve ESK-430 kodlu kaolende ise 3mg/g elektrolit konsantrasyonu en yüksek zeta potansiyel değerlerinin elde edilmesi için yeterli olmuştur.

6. Polielektrolitlerin kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyon davranışının incelendiği çalışmalarda;

➤ Adsorpsiyon işlemleri öncesinde kalibrasyon eğrileri çıkarılan polielektrolit çözeltilerinde bulanıklık değerlerinin polielektrolit türüne, konsantrasyonuna ve süreye göre değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Kalibrasyon eğrileri polikarbonik asit sodyum tuzu ve sodyum poliakrilat içeren çözeltilerde en fazla 20 ppm, silikat-polikarbonat bileşiği içeren çözeltide ise en fazla 25 pmm değerlerine kadar doğrusallık göstermiş, daha yüksek konsantrasyonlarda ise doğrusallıktan sapmıştır. Bulanıklık oluşumlarının tamamlanması için geçen süreler ise sodyum poliakrilat içeren çözeltilerde minimum 30 dk, polikarbonik asit-sodyum tuzu içeren çözeltilerde minimum 70 dk ve silikat-polikarbonat içeren çözeltilerde ise minimum 130 dk olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, kalibrasyon eğrilerindeki eğimlerin polielektrolit molekül ağırlığı arttıkça düştüğü tespit edilmiştir.

➤ Kaolen numunelerinde silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti kullanılarak PKO'ya bağlı olarak ön çalışmalarda Ömerli ve Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolenlerde sırasıyla %5 ve %15'ten, diğer kaolenlerde ise %45'ten daha yüksek PKO değerlerinde adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirildiği tüplerin hacimce yetersiz kaldığı ve adsorpsiyon sonrası katı-sıvı ayırımı işlemlerinin oldukça güçleştiği saptanmıştır. Bu nedenle, Ömerli ve Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolenlerde polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sırasıyla maksimum %5 ve %15 PKO'da, diğer kaolenlerle yapılan çalışmalar ise maksimum %45 PKO'da gerçekleştirilmiştir.

➤ PKO'nun ve sürenin kaolen üzerine polielektrolit adsorpsiyonundaki etkisinin incelendiği ön çalışmalarda adsorpsiyon yoğunluklarının PKO'nun artışına bağlı olarak azaldığı ve %35 PKO değerlerinden sonra sabitlenme eğilimi gösterdiği ve ilk 50 dk içerisinde maksimum adsorplanma değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, Ömerli ve Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolenler dışında kalan kaolenlerde süreye ve polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak yapılması gereken adsorpsiyon çalışmalarının minimum 50 dk ve maksimum %35 PKO koşullarında yapılması gerektiği saptanmıştır.

➤ Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda her üç polielektrolitin de en fazla adsorbe olduğu numunenin Ömerli kaoleni, en az adsorplandığı numunenin ise K-730 kodlu kaolen olduğu tespit edilmiştir. Bu numunelerde, polikarbonik asit-sodyum tuzu, silikat-polikarbonat bileşiği ve sodyum poliakrilat adsorpsiyonu yoğunlukları Ömerli kaoleninde sırasıyla 0.422 mg/m² (11.8 mg/g), 0.400 mg/m² (11.2 mg/g) ve 0.454 mg/m² (12.7 mg/g) ve K-730 kodlu kaolende ise sırasıyla 0.093 mg/m² (1.0 mg/g), 0.103 mg/m² (1.1 mg/g) ve 0.075 mg/m² (0.8 mg/g) olarak saptanmıştır. Polielektrolitlerin Ömerli kaoleni ve K-730 kodlu kaolen dışındaki kaolen yüzeyleri

üzerindeki adsorpsiyon yoğunlukları ise 0.173 mg/m² (4.4 mg/g) ila 0.088 mg/m² (1.1 mg/g) arasında gerçekleşmiştir.

➤ Elde edilen bu sonuçlar, literatürde yer alan benzer çalışma sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve bu tezde kullanılan polielektrolitlerin literatürdeki benzer çalışmalarda kullanılan anyonik karakterli diğer polielektrolitler gibi kaolen numunelerinin (+) yükçe zengin kenar bölgelerine sterik olarak adsorplandığı teorisiyle uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalarda ayrıca, literatürde belirtilen “kaolen yüzeylerine polielektrolit adsorpsiyon miktarının ortam pH’sına bağlı olarak değiştiği” hususundaki tespitleri doğrular nitelikte sonuçlar alındığı anlaşılmıştır. Nitekim her üç polielektrolitin de tespit edilen en yüksek adsorpsiyonunun Ömerli kaoleninde, en düşük adsorpsiyonunun da K-730 kodlu kaolende gerçekleşmiş olmasının, bu numunelerin diğer numunelere kıyasla en düşük (pH:4) ve en yüksek (pH:8) pH değerine sahip olmalarından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ayrıca, kaolen özgül yüzey alanı büyüklüklerinin adsorplanan polielektrolit miktarı üzerinde büyük etkisi olduğu saptanmıştır.

➤ Diğer yandan, adsorpsiyon çalışmaları sonucunda bulunan maksimum adsorpsiyon yoğunluğu değerlerinin, Ömerli kaoleni dışındaki diğer kaolen numunelerinin zeta potansiyelini maksimum yapan polielektrolit konsantrasyonu değerlerinin yarısı ila üçte ikisi civarlarına tekabül ettiği tespit edilmiştir (Çizelge 9.5).

Çizelge 9.5 : Polielektrolitlerin Kaolen Numunelerindeki Maksimum Adsorpsiyon ve Maksimum Zeta Potansiyeli Değerlerinin Karşılaştırılması.

Numune		Polikarbonik asit				Silikat				Sodyum			
		Sodyum tuzu				Polikarbonat Bileşiği				Poliakrilat			
		Γ_{max}		ζ_{maks}		Γ_{max}		ζ_{maks}		Γ_{max}		ζ_{maks}	
		mg/g	mg/m ²	mg/g	mV	mg/g	mg/m ²	mg/g	mV	mg/g	mg/m ²	mg/g	mV
	K-730	1.0	0.093	2	-38.5	1.1	0.103	2	-52.9	0.8	0.075	2	-58.9
	Eti-600 (-38 μ)	4.3	0.169	5	-56	4.4	0.173	5	-68	3.2	0.126	4	-48.4
	Ömerli	11.8	0.422	>5	<-37.6	11.2	0.400	>5	<-36.8	12.7	0.454	>5	<-38.2
	K-2	2.5	0.142	3	-69.2	2.4	0.136	3	-73.9	2.5	0.142	3	-70.2
	CC-31	1.5	0.122	2	-56.6	1.1	0.088	2	-56	1.4	0.114	2	-56
	ESK-430	2.0	0.177	3	-72.6	1.9	0.168	3	-69.4	2.1	0.186	3	-73

7. Polielektrolitlerin ve sodyum silikatın kaolen numunelerinin reolojisi üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda;

➤ Polielektrolit veya sodyum silikat kullanımıyla, %66 PKO’da hazırlanan tüm kaolen süspansiyonlarında kayma hızı arttıkça kayma gerilimi değerlerinin de doğrusal olmayan bir şekilde artış gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, süspansiyonlara ilave edilen polielektrolit konsantrasyonu arttıkça kayma gerilim değerlerinin düştüğü saptanmıştır. Tüm süspansiyonlarda gerek kayma hızı arttıkça ve gerekse de polielektrolit konsantrasyonu arttıkça viskoziteler düşüş göstermiştir.

➤ Diğer yandan süspansiyonlarda, " τ_0 " başlangıç akma gerilim değerlerinin polielektrolitlerin kaolen numuneleri üzerindeki maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun elde edildiği konsantrasyon değerlerine kadar sürekli düştüğü ve bu konsantrasyondan sonra sabitleme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

➤ Reoloji çalışmalarından elde edilen bu bulguların topluca değerlendirilmesi sonrasında, optimum konsantrasyonlarda polielektrolit veya sodyum silikat kullanımıyla hazırlanan kaolen süspansiyonlarında, kayma hızına bağlı olarak tespit edilen kayma gerilmesi değerleri dikkate alınarak hesaben bulunan model katsayılarına göre, süspansiyonların R^2 değerleri 1'e en yakın olan Herschel-Bulkley akış modeline uyan newtoniyen olmayan plastik bir akış davranışı sergiledikleri tespit edilmiştir. Süspansiyonların gerçekte sergiledikleri akış davranışı bu modele %96.8 ila %99.9 arasında değişen yakınsaklıklarda uyumluluk gösterirken, Casson modeline %94.6 ila %99.3, Bingham modeline %89.0 ila %98.3 ve Power law modeline ise %88.8 ila %98.5 aralıklarında değişen yakınsaklıklarda uyumluluk göstermiştir.

➤ Ayrıca, aynı PKO şartlarında ve maksimum elektrolit adsorpsiyonu konsantrasyonu ilaveleriyle hazırlanan süspansiyonlar bu içerisinde tüm elektrolitlerle en yüksek başlangıç akma gerilim değerleri Ömerli kaoleni ve Eti-600 (-38 μ) kodlu kaolen süspansiyonlarında elde edilmiştir. Bu durumun ana nedeni, bu iki kaolenin de diğer kaolenlere kıyasla oldukça ince taneli boyut dağılımına ve geniş özgül yüzey alanına sahip olmasıdır. Nitekim boyut dağılımı daha ince tanelerden oluşan ve özgül yüzey alanı bu iki kaolenden daha düşük olan diğer kaolen süspansiyonlarında başlangıç akma gerilim değerleri bu iki kaolene kıyasla daha düşük çıkmıştır.

8. Polielektrolitlerin ve sodyum silikatın kaolen numunelerinin önemli döküm özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda,

➤ Tüm kaolen numunelerinde en yüksek döküm konsantrasyonu değerleri döküm çamurlarında viskozite düşürücü olarak polielektrolitlerin kullanımıyla elde edilmiştir. Hazırlanan döküm çamurlarında viskozite düşürücü olarak polielektrolitlerin kullanımıyla kaolen ve polielektrolit cinsine bağlı olarak %62.8 ila %71.4 aralığında döküm konsantrasyonu değerleri tespit edilirken, sodyum silikat kullanımıyla %62.3 ila %69.3 aralığında döküm konsantrasyonu değerleri saptanmıştır.

➤ En yüksek döküm konsantrasyonu (%71.4) ve çamur yoğunluğu (1778 g/L) değerleri 2mg/g silikat-polikarbonat bileşiği kullanımıyla hazırlanan K-2 kaoleniyle, en düşük döküm konsantrasyonu (%62.3) ve çamur yoğunluğu (1614 g/L) değerleri

ise 12.5mg/g sodyum silikat kullanılarak hazırlanan Ömerli kaoleniyle elde edilmiştir. Diğer kaolenlerde ise, uygun döküm şartı farklı miktardaki sodyum silikat ve polielektrolit kullanımlarıyla sağlanmakla birlikte döküm konsantrasyonu ve yoğunluk değerlerinin bu sınırlar arasında değiştiği tespit edilmiştir.

➤ Döküm çalışmalarında ayrıca, hazırlanan döküm çamurlarına ilave edilen elektrolit miktarına bağlı olarak süspansiyonların görünür viskozite değerleri seramik çamurları için en uygun döküm viskozitesi olan 500 (± 100 mPa.s) değerine gelene kadar sürekli düşüş göstermiş ve bu noktadan sonra sabitlenmiştir. Bu durum, süspansiyonlardaki kaolen taneciklerinin yüzey özelliklerinin elektrolit ilavesiyle değişerek bir dengeye ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim numunelerde pH'ya ve polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak Zeta potansiyel değişimlerinin incelendiği çalışmalarda polielektrolit veya sodyum silikat ilavelerinin kritik bir konsantrasyondan sonra kaolen zeta potansiyel değerlerini daha fazla değiştiremediği tespit edilmiştir. Türü ve miktarına bağlı olarak döküm çamurlarına ilave edilen elektrolitler, kaolen taneciklerinin zeta potansiyelini mutlak değerce artırmış ve böylece tanecikler arasındaki elektrostatik çift tabaka itme kuvvetleri van der Waals çekme kuvvetlerine nazaran daha baskın duruma geçerek taneciklerin birbirinden uzaklaşmasına ve dispersiyon oluşumuna katkı sağlamışlardır. Bu esnada tanecikler arasında hapsolan su molekülleri tekrar açığa çıkmış ve viskoziteler düşmüştür.

➤ Diğer yandan, yapılan döküm çalışmalarında Ömerli kaoleni hariç, diğer tüm kaolenler içerisinde en yüksek döküm hızı ve en düşük kuru dayanım ile küçülme değerlerinin sodyum silikat kullanımıyla elde edildiği gözlenmiştir. Bu elektrolit ile kaolen türüne göre 0.64 mm²/dk ila 1.3 mm²/dk arasında döküm hızları, 25.3 kgf/cm² ila 15.2 kgf/cm² arasında kuru dayanım değerleri ve %2.9 ila %0.9 arasında küçülme değerleri elde edilirken, polielektrolitlerle yine kaolen türüne göre 0.37 mm²/dk ila 1.17 mm²/dk arasında döküm hızları, 17.6 kgf/cm² ila 33.4 kgf/cm² arasında kuru dayanım değerleri ve %1.1 ila %2.5 arasında küçülme değerleri elde edilmiştir. Ömerli kaoleninde ise en yüksek döküm hızı ve kuru dayanım ile en az küçülme değerleri polielektrolitlerle elde edilmiş olup bu değerler sırasıyla, 0.42-0.47 mm²/dk, 32.7-30.5 kgf/cm² ve %3.7-3.6 olarak tespit edilmiştir.

➤ Bu çalışmalardan alınan sonuçlar, kaolen numunelerinin döküm hızı arttıkça kuru dayanım ve küçülme değerlerinin azaldığını ve bunda elektrolit türünün önemli derecede etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Özellikle, polielektrolitlerin kaolen kuru dayanımı ve küçülme davranışı üzerinde olumlu etkilere sebep olmasının yanı sıra döküm hızında olumsuz bir etki yaptığını ortaya çıkarmıştır.

9. Polielektrolit ve sodyum silikat kullanımıyla hazırlanan değişik oranlarda kaolen içeren seramik çamurlarının döküm özellikleri ve bu çamurların şekillendirilip pışirilmesi sonrasında elde edilen seramik bünyelerin pışme özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda,

➤ Sodyum silikat kullanımıyla hazırlanan seramik çamurlarında döküm konsantrasyonu ve çamur yoğunluğu değerlerinin, çamurlardaki kaolen oranına bağlı olarak sırasıyla %72.7 ila %73.8 ve 1803 g/L ila 1819 g/L gibi oldukça dar bir aralıkta değişiklik gösterdiği, aynı şartlarda polielektrolit kullanımıyla hazırlanan seramik çamurlarının ise döküm konsantrasyonu ve çamur yoğunluğu değerlerinin sırasıyla %74.4 ila %76.7 ve 1853 g/L ila 1938 g/L gibi sodyum silikat kullanımından daha yüksek ve daha geniş bir aralıkta değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir.

➤ Diğer yandan, bu çamurların alçı kalıplara dökülerek şekillendirilmesiyle elde edilen ham seramik bünyelerin kalınlık alma hızları, mukavemet değerleri ve kuru küçölme oranlarının, çamurlardaki kaolen oranına bağlı olarak sodyum silikat ile sırasıyla 0.46 mm²/dk ila 3.52 mm²/dk, 8.45 kg/cm² ila 39.47 kg/cm² ve %0.8 ila %2.9 arasında, polielektrolit ile ise sırasıyla 0.62 mm²/dk ila 2.24 mm²/ dk, 15.09 kg/cm² ila 33.70 kg/cm² ve %1.1 ila %2.5 arasında değiştii tespit edilmiştir.

➤ Bu sonuçlar, her iki elektrolitin de aynı miktarda kullanımıyla aynı şartlarda hazırlanan seramik süspansiyonlarında döküm için en uygun akış şartlarının sağlandiğı 500(±100) mPa.s viskozite değerlerine ulaşılabilmesi için, polielektrolitlerle, sodyum silikata kıyasla daha yüksek yoğunluklarda (katı içeriği yüksek su içeriği düşük) döküm çamurları elde edilebileceğini ve bu çamurlarda özellikle kaolen içeriğinin %25'ten daha fazla kullanılması durumunda, şekillendirilen ham bünyelerin mukavemet değerlerinin artacağını, ancak kalınlık alma sürelerinin bir miktar uzayacağını ve küçölme miktarlarının ise biraz daha artacağını ifade etmektedir.

➤ Polielektrolit kullanımıyla daha yüksek çamur yoğunluğunda, kaolen içeriğinde ve mukavemette hazırlanabilecek olan ham seramik bünyelerin kalınlık alma sürelerindeki ve küçölme miktarlarındaki bu artışların, seramik üretim ekonomisi ve üretilecek malzemelerdeki kalite artışları dikkate alındığında çok önemli bir engel teşkil etmeyeceği, aksine, hazırlanan çamurlarda daha az su kullanımı nedeniyle kurutma süresi ve maliyetlerinin azalmasının yanı sıra daha yüksek mukavemetli ve daha beyaz ham ürünler elde edilmesinden doğacak olan kazanımları artırması bakımından önemli avantajlar sağlayacağı anlaşılmıştır.

➤ Diğer yandan, her iki elektrolitin de ayrı ayrı kullanımıyla aynı şartlarda hazırlanan farklı kaolen içerikli döküm çamurlarının şekillendirilmesi sonrası elde edilen ham seramik bünyeler pişirildiğinde, bu bünyelerin küçülme oranları, mukavemet değerleri ve su emme miktarlarının, reçetedeki kaolen oranına bağlı olarak, sodyum silikat ile hazırlanan bünyelerde sırasıyla %6.2 ila %8.1, 497 kg/cm² ila 518 kg/cm² ve %1.43 ila %3.05 arasında, polielektrolitle hazırlanan bünyelerde ise yine sırasıyla %6.9 ila %8.4, 481 kg/cm² ila 525 kg/cm² ve %1.46 ila %3.29 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

➤ Ayrıca, her iki elektrolitin kullanımıyla elde edilen bünyelerde kaolen içeriği arttıkça bünyelerin küçülme miktarları azalmış, mukavemet değerleri yükselmiş, beyazlık kaliteleri artmış ancak bunların yanısıra su emme miktarları da arzu edilmeyen bir şekilde artış göstermiştir. Su emme miktarlarındaki bu artışın sebebi, çamurdaki iri tane oranının kaolen oranlarındaki artış nedeniyle poroziteyi artırmasıdır. Ancak bu durum, reçetelerdeki kuvars-feldispat oranlarında yapılacak küçük değişimlerle tolare edilebilecek bir durumdur.

➤ Şayet reçetelerde kuvars oranı bir miktar düşürülür, aynı nispette feldispat oranı artırılırsa, hem sinterleşme ısısının düşürülmesine olumlu katkı sağlanacak hem de sinterleşme miktarının artması sağlanarak porozite iyice azalacaktır. Böyle bir durumda, polielektrolit kullanımıyla reçetelerin plastik kil içeriği düşürülerek kaolen içeriği artırılabilir ve bu sayede beyazlık kalitesi ve mukavemeti oldukça yüksek ve aynı zamanda su emmesi çok düşük olan seramiklerin üretilmesi mümkün hale gelebilecektir.

Sonuç olarak, yapılan tüm bu çalışmalardan elde edilen bulgular birlikte değerlendirildiğinde, yetersiz bazı fiziksel özellikleri nedeniyle döküm yoluyla şekillendirilen seramiklerin yapımında sınırlı miktarlarda kullanılan kaolenlerin;

➤ Anyonik polielektrolitlerle,

➤ Bu polielektrolitlerin kaolen zeta potansiyelini mutlak değerce maksimum, viskozitesini ise minimum yapan ve maksimum adsorplanma miktarlarına eşdeğer bir optimum konsantrasyonlarda kullanılmasıyla daha yüksek kaolen içerikli ve daha yüksek yoğunluklarda seramik çamurları elde edilebileceği,

➤ Ve bu çamurların şekillendirilmesi sonrasında elde edilecek olan ham bünyelerin mukavemetlerinin sodyum silikat kullanımıyla hazırlanan bünyelerin mukavemetlerinden daha yüksek olacağı,

➤ Pişme sonrasında ise daha az küçülen ve daha yüksek mukavete sahip olan beyazlık kalitesi yüksek seramikler elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Ancak bu bulguların daha anlamlı hale getirilebilmesi için;

- Kaolen-polielektrolit etkileşimlerinin ayrıca SEM, TEM ve AFM gibi görüntülü analiz yöntemleri ve/veya FTIR ve ATR gibi spektroskopik yöntemlerle etraflıca incelenmesi,
- Toplam kil içeriği (dolayısıyla toplam kaolen içeriği) daha yüksek, kuvars ve feldispat içerikleri ise daha düşük yeni seramik reçeteleri geliştirerek bu tez çalışmalarında gerçekleştirilen çalışmalara benzer çalışmaların tekrarlanması,
- Ve tüm bu çalışmalardan elde edilecek bulgular ışığında kaolen içeriği daha yüksek seramiklerin elde edilebilirliğinin endüstriyel ölçekli bazı denemelerle araştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Acarsoy, A.**, 1985. *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayını-2.baskı, İstanbul, 129 sf.
- Abend, S. and Lagaly, G.**, 2000. Sol-gel Transitions of Sodium Montmorillonite Dispersions, *Applied Clay Sci.*, **16**, 201-227.
- Aduda, B.O., Nyongesa, F.W. and Obado, G.**, 1999. Improving the Green Strenght and Fired Fracture Strenght of Kaolinit Ceramic Using Some Vegatable Syrup, *J.of Material Science Letters*, **18**, 1653-1655.
- Akar, A.**, 1987. *Endüstriyel Hammaddeler ve Zenginleştirme Yöntemleri*, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayın. No:142, İzmir, 183 sf.
- Alemdar, A.**, 2001. Bentonit ve Montmorilonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik ve Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 109 sf.
- Allison, J. D., Wimberley, J. W. and Ely, T. L.**, 1987. Automated and Manual Methods for the Determination of Polyacrylamide and Other Anionic Polymers, *SPE Reservoir Eval Eng*, **2**(2), 184-188.
- Atak, S.**, 1990. *Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması*, İTÜ Vakfı, No:34, İstanbul, 522 sf.
- Ateşok, G.**, 1987a. Polimerlerin Cevher Hazırlamadaki Yeri ve Önemi, *Madencilik Dergisi*, **26**(3), 15-22.
- Ateşok, G.**, 1987b. Adsorption of Polymers, *Bull. Tech. Univ. İstanbul*, **41**, 13–32.
- Ateşok, G. ve Önal, G.**, 1994. *Cevher Hazırlama El Kitabı*, YMGV Yayınları, İstanbul, 522 sf.
- Bacfolk, K.A., Rossenholm, J.B. and Husband, J.C.**, 2001. Electroacoustic and Colorimetric Characterisation of Polymer Adsorption on Kaolin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **195**, 151-156.
- Barnes, H.A.**, 1997. Thixotropy – A Review, *J.Non-Newtonien Fluid Mech.*, **70**, 1-33.
- Barnes, H.A., Hutten, J.F. and Walters, K.**, 1989. *An Introduction to Rheology (Rheology Series-3)*, Elsevier Science, Amsterdam, 210 p.
- Basan, S.**, 2001. *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 400 sf.
- Baysal, B.**, 1994. *Polimer Kimyası*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 442 sf. (Genişletilmiş 2. Baskı)
- Bergström, L.**, 1998. Shear Thinning and Shear Thickening of Concantrated Ceramic Suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **133**, 151-155.
- Billmayer, F.W.**, 1984. *Textbook of Polymer Science*, John Wiley&Sons Inc, New York:Wiley, 578 p.
- Blair, G.W.S.**, 1969. *Elementary Rheology*, Academic Press, London, 158 p.

- Blockhaus, F., Sequaris, J.M., Narres, H.D. and Schwuger, M.C.,** 1997. Adsorption-Desorption Behavior of Acrylic-Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals, *J. of Colloid and Interface Science*, **186**, 234-247.
- Bozdoğan, İ.,** 1990. Bazı Bentonit Türü Killerin Teknolojik Karakteristiklerinin Belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 sf.
- Brezina, M.J. and Thomas, R.J.,** 2000. Specialty Additives Enhance Casting Slips, *American Ceramic Society Bulletin*, **79**, 43-46.
- Colic, M., Franks, G.V., Fisher, M.L. and Lange, F.F.,** 1997. Effect of Counterion Size on Short Range Repulsive Forces at High Ionic Strengths, *Langmuir*, **13**, 3129-3135.
- Conway, B.E.,** 1981. *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics (Studies in Physical and Theoretical Chemistry)*, Elsevier Science Ltd, 804 p.
- Çelik, M.S.,** 2004. Elektrokinetic Behavior of Clay Surfaces, in *Clay Surfaces - Fundamentals and Applications*, Eds. Wypych, F. and Satyanarayana, K. G., Vol.1, Elsevier Science Ltd, 57-89.
- De Kretser, R.G., Scales, P.J. and Boger, D.V.,** 1998. Surface Chemistry-Rheology Inter-Relationships in Clay Suspensions, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Eng. Asp.*, **137**, 307-318.
- DPT Müsteşarlığı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu,** 2001. VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri ÇG Raporu, Cilt-1, DTP, Ankara, 204 sf.
- ECC International,** 2002. *The Basic Guide to the Rheology of Sanitaryware Casting Slips*, ECC International Press, Cornwall. 16 p.
- Ece, Ö.I., Güngör, N. and Alemdar, A.,** 1999. Influences of Electrolytes, Polymers and a Surfactant on Rheological Properties of Bentonite-water Systems, *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.*, **33**, 155-168.
- Eirich, F.R.,** 1956. *Rheology: Theory and Applications*, Volume I, New York: Academic Press, 761 p.
- Eygi, M.S.,** 2005. Kaolenin; Polimer Kullanımıyla, Uygun Fiziksel Özellikte Seramik Hammaddesi Haline Getirilebilirliğinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 151 sf.
- Guldborg-Petersen, H. and Bergstöm, L.,** 2000. Stabilizing Ceramic Suspensions Using Anionic Polyelectrolytes: Adsorption Kinetics and Interparticle Forces, *Acta Materialia*, **48**, 4563-4570.
- Güven, N.,** 1992a. Molecular Aspects of Clay-water Interactions, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., Vol.4, CMS Workshop Lectures, USA, 2-61.
- Güven, N.,** 1992b. Rheological Aspects of Smectite Suspensions, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., Vol.4, CMS Workshop Lectures, USA, 77-120.
- Harris, J.,** 1977. *Rheology and non-Newtonian flow*, Longman Inc., New York, 30 p.
- Hiemenz P C.,** 1986. The Critical Flocculation Concentration and the Schulze-Hardy Rule, in *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, ed. Lasgowski J.J., 2nd ed., New York: Marcel, Dekker, 717-722.

- Johnson, S.B., Russell, A.S. and Scales, P.J.**, 1998. Volume Fraction Effects in Shear Rheology and Electroacoustic Studies of Concentrated Alumina and Kaolin Suspensions, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **141**, 119–130.
- Johnson, S.B., Franks, G.V., Scales, P.J., Boger, D.V. and Healy, T.W.**, 2000. Surface Chemistry – Rheology Relationships in Concentrated Mineral Suspensions, *Int. J. Miner. Process.* **58**, 267–304.
- Kumbasar, I.**, 1977. *Silikat Mineralleri*, İTÜ yayınları, Sayı:1098, İTÜ Matbaası, İstanbul, 181 sf.
- Kötz, J. and Kosmella, S.**, 2006. Polyelectrolyte Interactions with Clay, in *Encyclopedia of Surfaces and Colloid Science*, Second Edition, ed. Somasundaran, P., Vol.6, Taylor&Francis, New York, 4728-4734.
- Leese, S.M. and Maguire, S.G.**, 1996. Effects of Organics in Casting Slips, *American Ceramic Society Bulletin*, **75**, 66-68.
- Low, P.F.**, 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.
- Lucham, P.F. and Rossi, S.**, 1999. The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science*, **82**, 43-92.
- Malayoğlu U. ve Akar, A.**, 2000. Turgutlu, Şile ve Kula Killerinin Reolojik Özelliklerinin Elektrolit Katkısıyla Değişimi, *Geosound*, **37**, 151 – 159.
- Marco, P., Labanda, J. and Llorens, J.**, 2004. The Effects of Some Polyelectrolyte Chemical Compositions on the Rheological Behaviour of Kaolin Suspensions, *Powder Technology*, **148**, 43-47.
- Mewis, J.**, 1979. Thixotropy: A General Review, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **6**, 1-20.
- Millan, A.J., Gutierrez, C.A., Nieto, M.I. and Moreno, R.**, 2000. Aging Behavior of Alimuna Casting Slip, *American Ceramic Society Bulletin*, **79**, 64-68.
- Missiana, T. and Adell, A.**, 2000. On the Applicability of DLVO Theory to the Prediction of Clay Colloids Stability, *J. Colloid and Interface Sci.*, **230**, 150-156.
- Mögel, H.J., Rendtel, P. and Schafer, R.**, 1993. Influence of Shear Time, Mechanical Stress and Addition of Different Electrolytes on the Rheological Behaviour of Kaolin Suspensions, in *III. Euro-Ceramics*, Eds. Duran, P., Fernandez, J.F., V.2, Spain, 1009-1014.
- Murray, H.H.**, 1975. Applied Rheology, Proceedings of the Porcelain Enamel Institute, Technical Forum, **37**, 1-9.
- Müdüroğlu, M.**, 1999. Tuğla Yapımında Kullanılan Hammaddelerin Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Önal, G., Yüce, A.E., Özpeker, I. ve Güney, A.**, 1999. *Endüstriyel Mineraller Envanteri*, İ.M.İ.B & YMGV, Mart Matbaacılık, İstanbul, 244 sf.
- Özel E., Ay, N. ve Pütün, E.**, 1997. Kil İçeren Döküm Çamurlarının Reolojisine Elektrolitin ve Kimyasal İlavelerin Etkisi, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 109-111.

- Özel E., Ay, N. and Pütün, E.,** 1999. Effects of Electrolytes on Sanitaryware Slip, *American Ceramic Society Bulletin*, **78**, 73-75.
- Özer, M.,** 2002. Ultrasonik Titreşimin Kil Çöktürmesinde Etkisinin İncelenmesi ve Klasik Çöktürme Yöntemleri İle Karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 84 sf.
- Özkol, S.,** 1993. Kaolen Zenginleştirme, *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Madencilik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **1**, 67-75.
- Papo, A., Piani, L. and Ricceri, R.,** 2002. Sodium Tripolyphosphate and Polyphosphate as Dispersing Agents for Kaolin Suspensions: Rheological Characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **201**, 219-230.
- Rand, B. and Melton, I.E.,** 1977. Particle Interactions in Kaolinite Suspensions, 1:Effect of pH and Electrolyte Upon the Mode of Particle Interaction in Homoionic Sodium Kaolinite Suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 308-320.
- Ryan, W., and Radford, C.,** 1987. *Whitewares Production, Testing and Quality Control*, Pergamon Press, London, 333 p.
- Saçak, M.,** 2002. *Polimer Kimyası*, 2. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 525 sf.
- Saçak, M.,** 2008. *Polimer Kimyası*, 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 525 sf.
- Sayın, Ş.A.,** 1995. Kaolinit İçeren Kil Yataklarının Hidrosiklon ile Zenginleştirilmesi, 7.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara.
- Simonton, T.C., Komarneni, S., Roy, R.,** 1988. Gelling Properties of Sepiolite versus Montmorillonite, *Applied Clay Sci.*, **3**, 165-176.
- Sjöberg, M., Bergström, L., Larsson, A. and Sjöström, R. E.,** 1999. The Effect of Polymer and Surfactant Adsorption on The colloidal Stability and Rheology of Kaolin Dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **159**, 197-208.
- Staneva, N. and Kasabov, I.,** 1996. The Influence of Electrolytes on the Casting Properties of Porcelain Slips, *Interceram*, **45**(1), 12-15.
- Sundlof, B. R., Perry, C. R., Carty, W. M., Klingenberg, E.H. and Schultz, L.A.,** 2000. Additive Interactions in Ceramic Processing, *American Ceramic Society Bulletin*, **79**, 67-72.
- Tanişan H.H. ve Mete, Z.,** 1986. *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Cilt I, Birlik Matbaası, Söğüt, 186 sf.
- Tobori, N. and Amari, T.,** 2003. Rheological Behaviour of Concentrated Aqueous Calcium Carbonate Suspensions in the Presence of Polyelectrolytes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **215**, 163-171.
- Url-1** <http://www.soils1.cses.vt.edu/MJE/VR_exports/intro.shtml>, alındığı tarih 10.07.2004.
- Van Olphen, H.,** 1977. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*, Willey Interscience, New York, 318 p.
- Van Olphen, 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.

- Worral, W. E.**, 1982. *Ceramic Raw Materials*, Pergamon Pres, New York, 111 p.
- Worral, W. E.**, 1986. *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier Applied Science Publishers, London, 239 p.
- Yavuz, R.**, 1996. Linyit-su Karışımlarının İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 169 sf.
- Yersel, H. G. and Taçyıldız, E.**, 2000. Developing the Optimum Vitreous Body for Slip Casting, *American Ceramic Society Bulletin*, **79**, 87-90.
- Yuan, J. and Murray, H.H.**, 1997. The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins, *Applied Clay Sci.*, **12**, 209-219.
- Zaman, A. A., Tsuchiya, R. and Moudgil, B. M.**, 2002. Adsorption of a Low Molecular Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina and Kaolin, *J. of Colloid and Interface Science*, **256**, 73-78.

EKLER

EK A : Çalışmalarda Kullanılan Kaolen Numunelerinin XRD Görüntüleri.

EK B : Silikat-Polikarbonat Bileşiminin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.

EK C : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.

EK D : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın Eti-600 (-38 μ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.

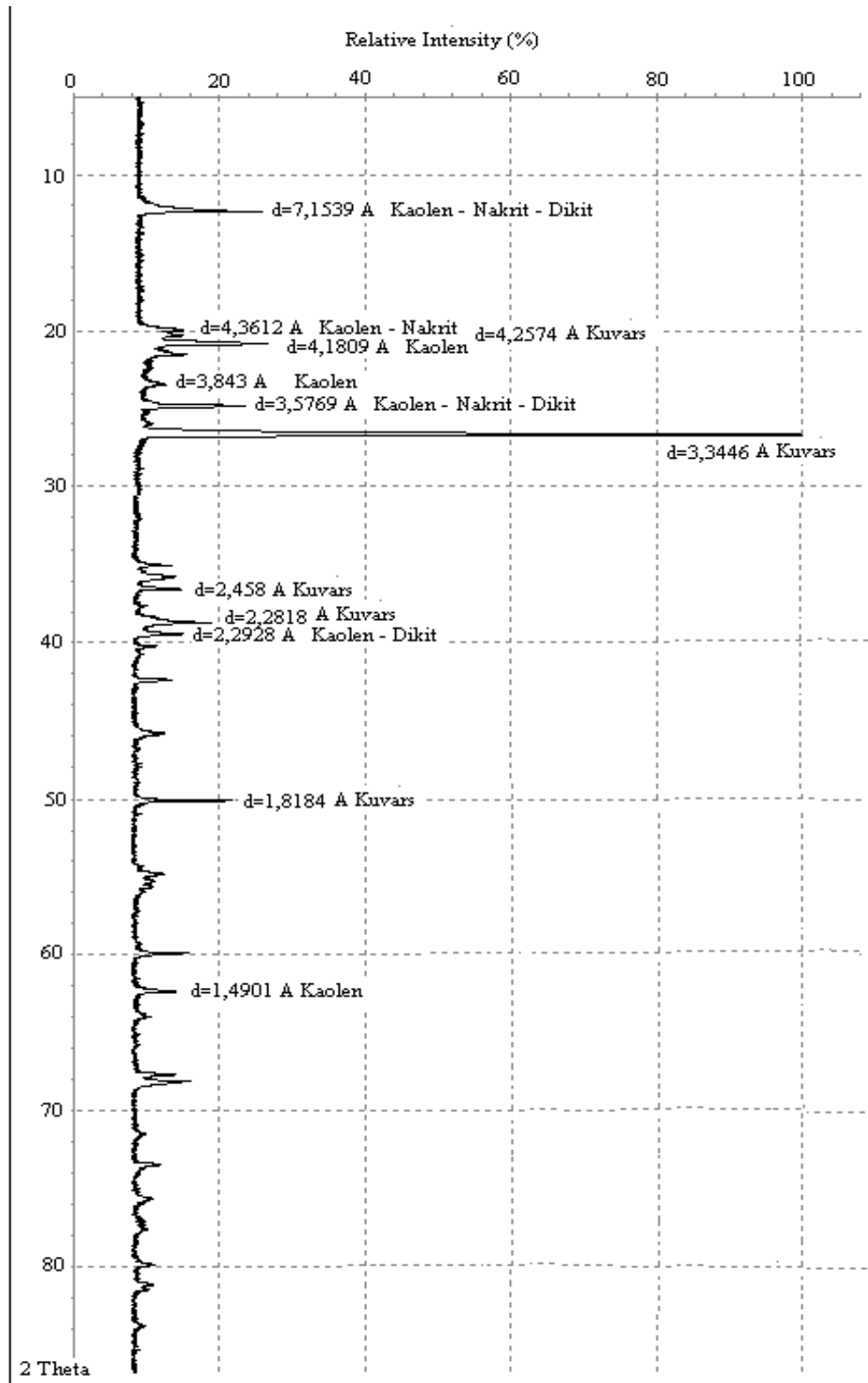
EK E : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.

EK F : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.

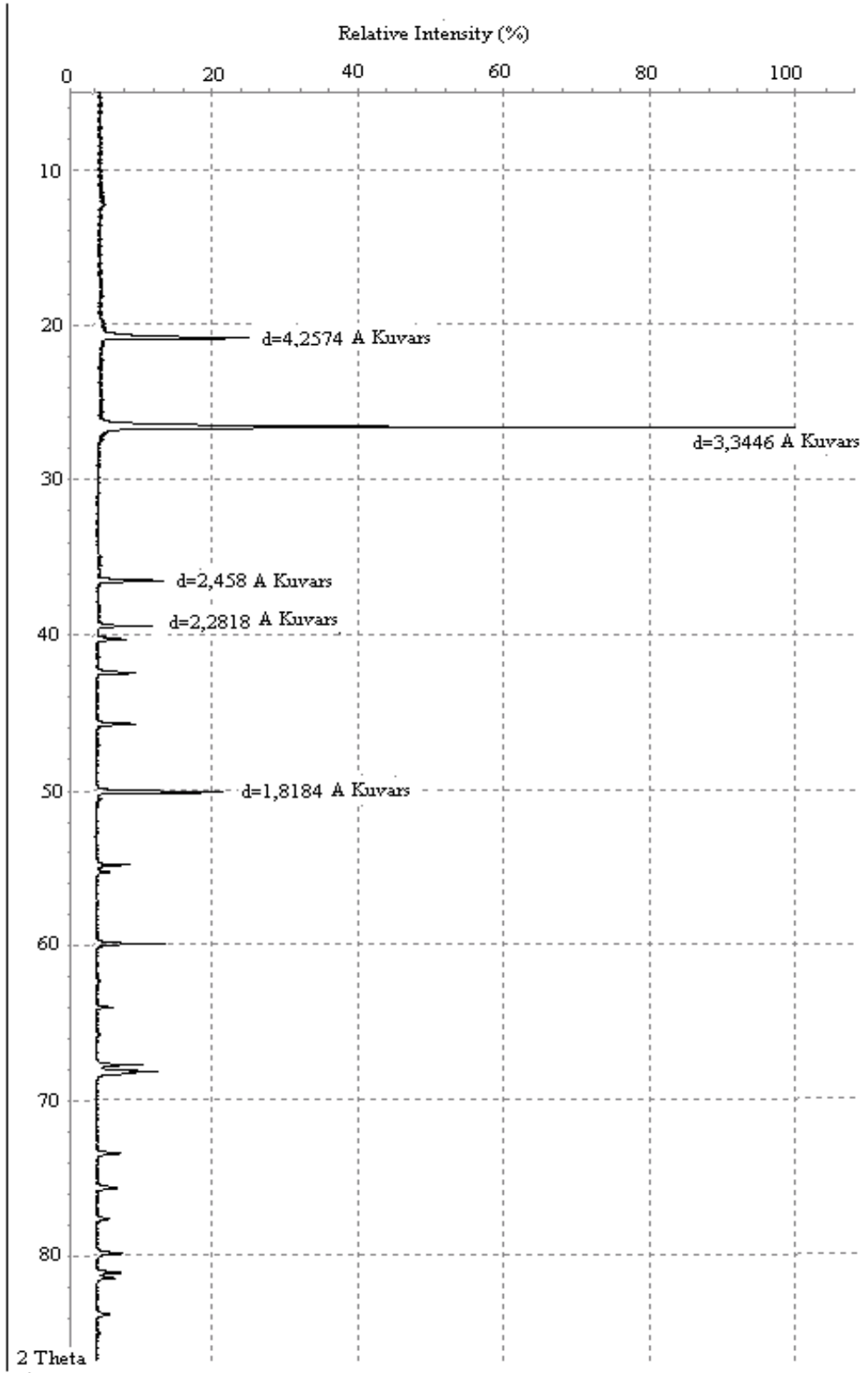
EK G : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın CC-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.

EK H : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.

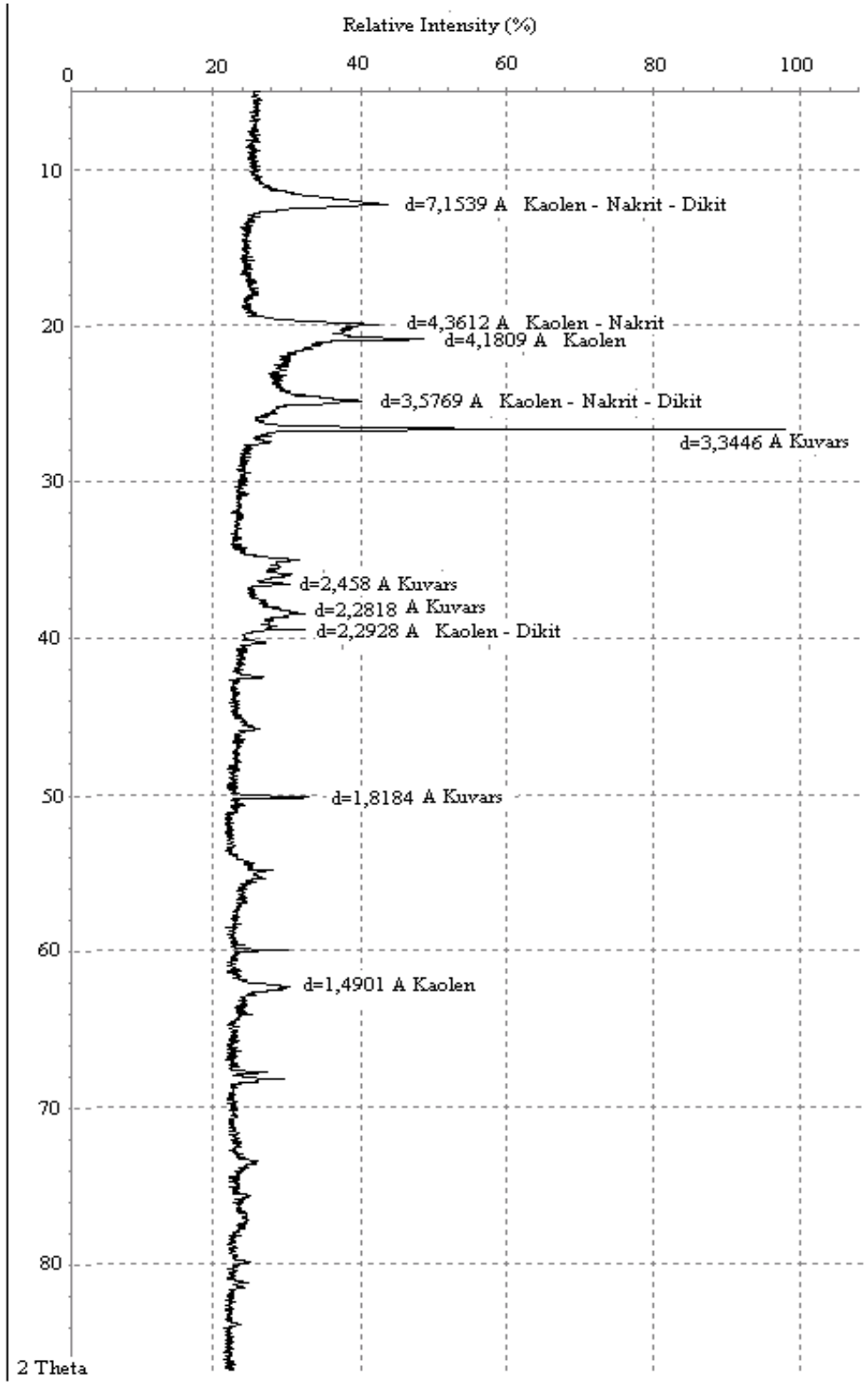
EK A : Çalışmalarda Kullanılan Kaolen Numunelerinin XRD Görüntüleri.



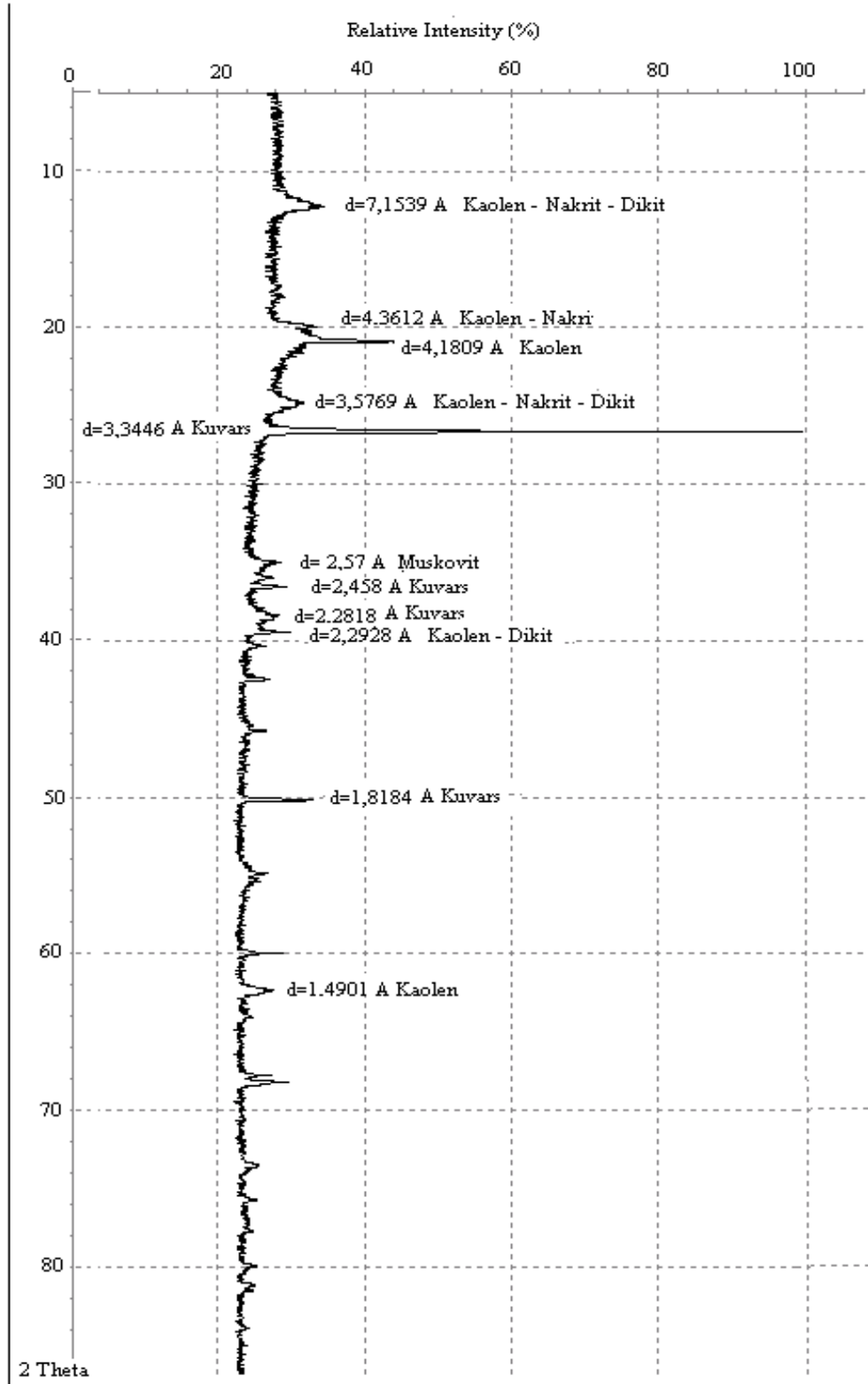
Şekil A.1 : K-730 Düvertepe Kaoleninin (Tuvenan) XRD Görüntüsü.



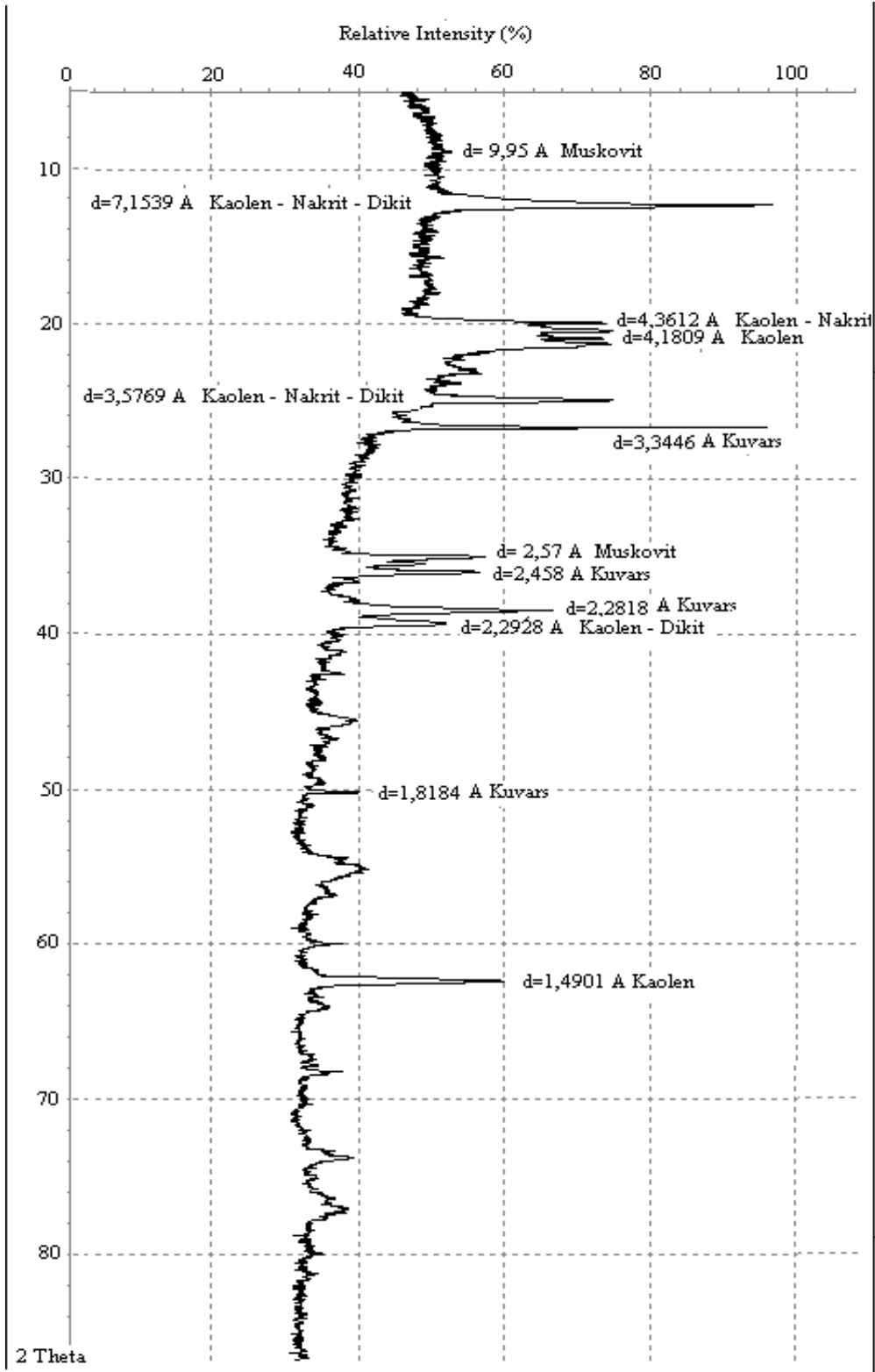
Şekil A.2 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumunun (Tuvenan) XRD Görüntüsü.



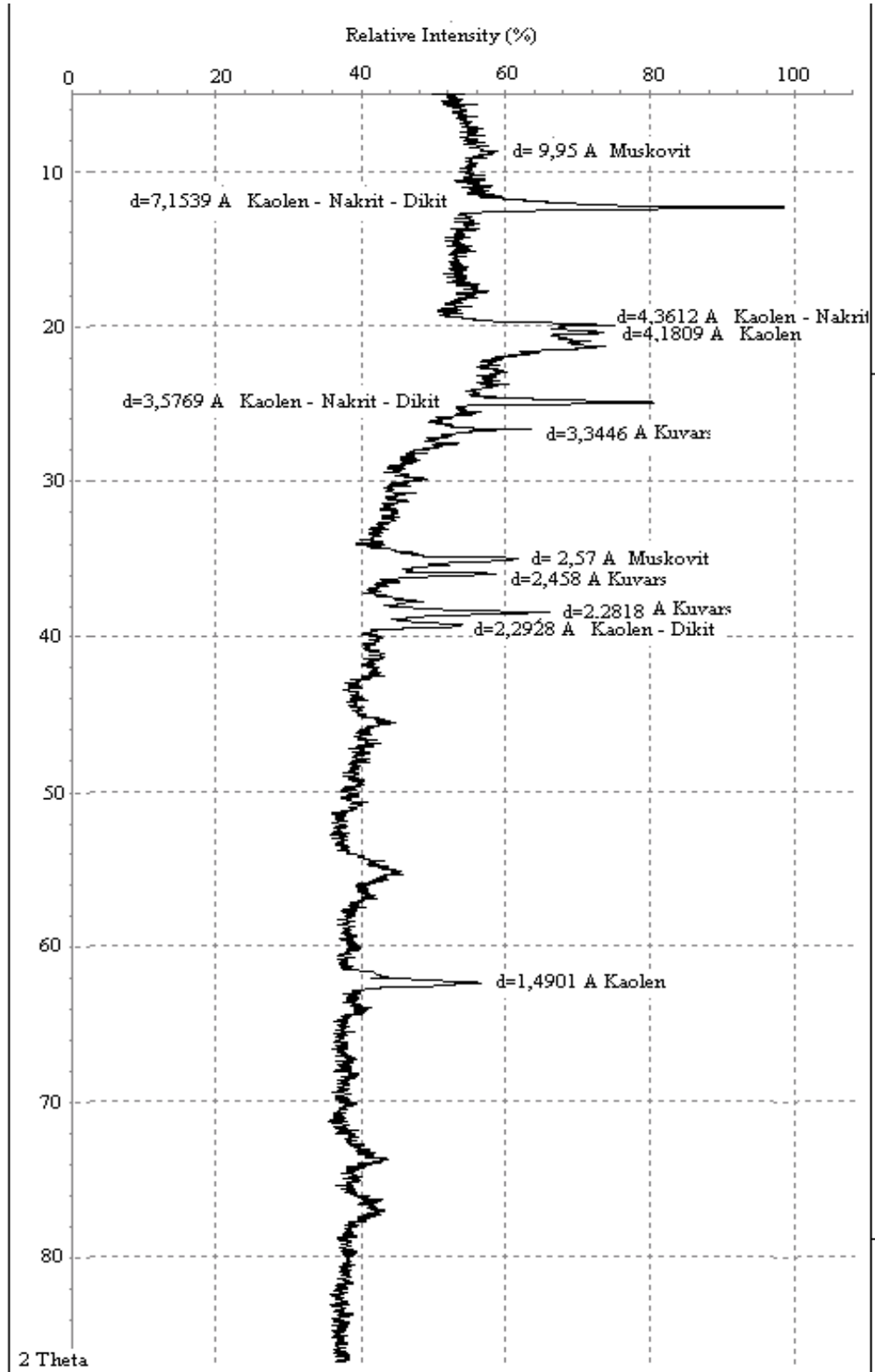
Şekil A.3 : Eti-600 Kodlu Kaolen İçeren Silis Kumundaki 38 Mikron Altı Malzemenin XRD Görüntüsü.



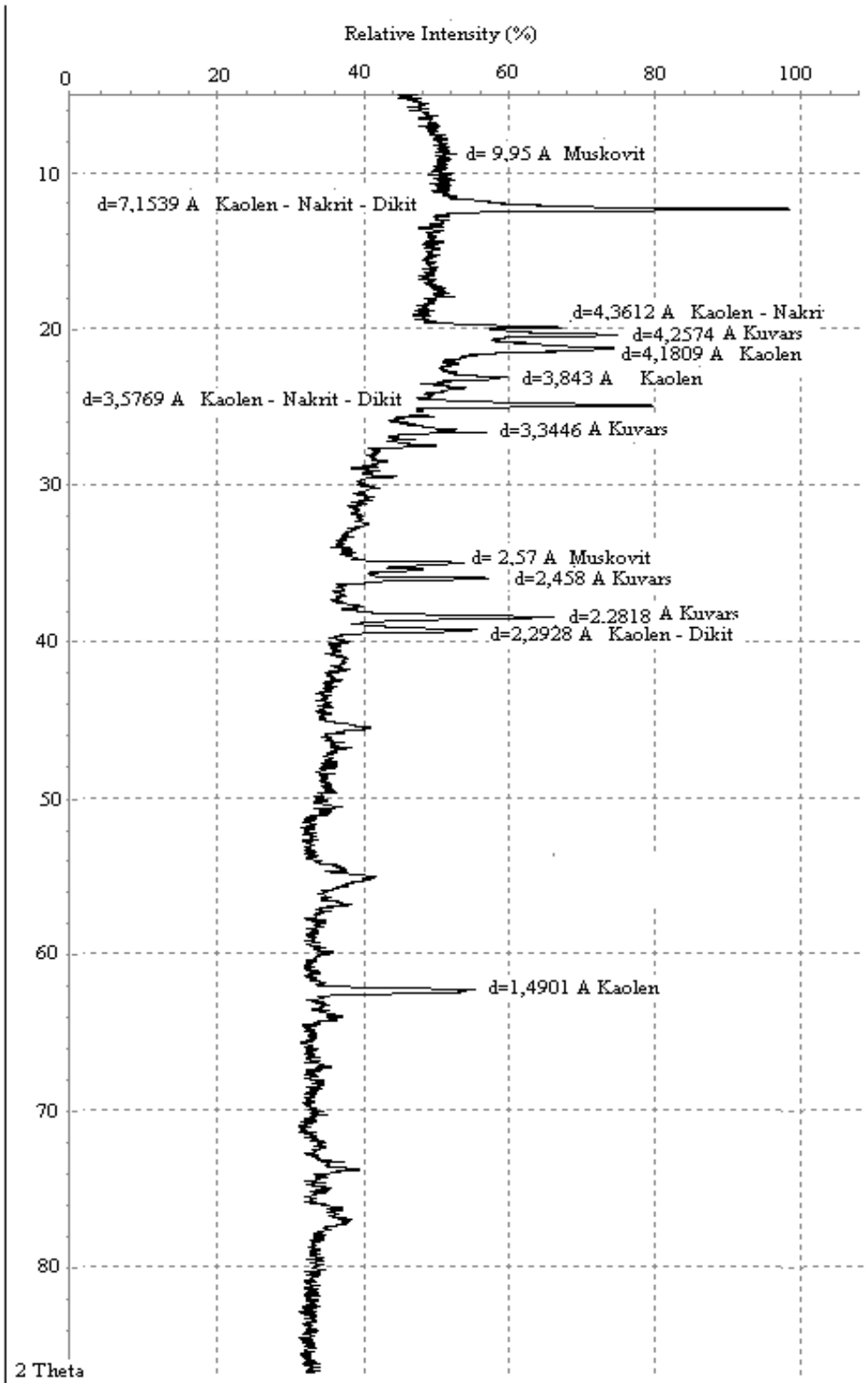
Şekil A.4 : Ömerli Kaoleninin (Tuvenan) XRD Görüntüsü.



Şekil A.5 : K-2 Kaoleninin XRD Görüntüsü.

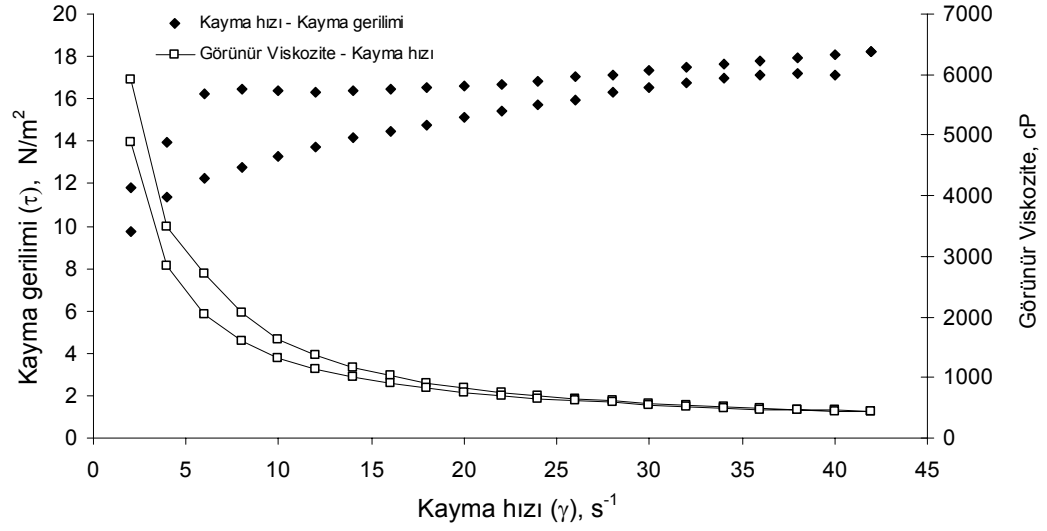


Şekil A.6 : CC-31 Kaoleninin XRD Görüntüsü.

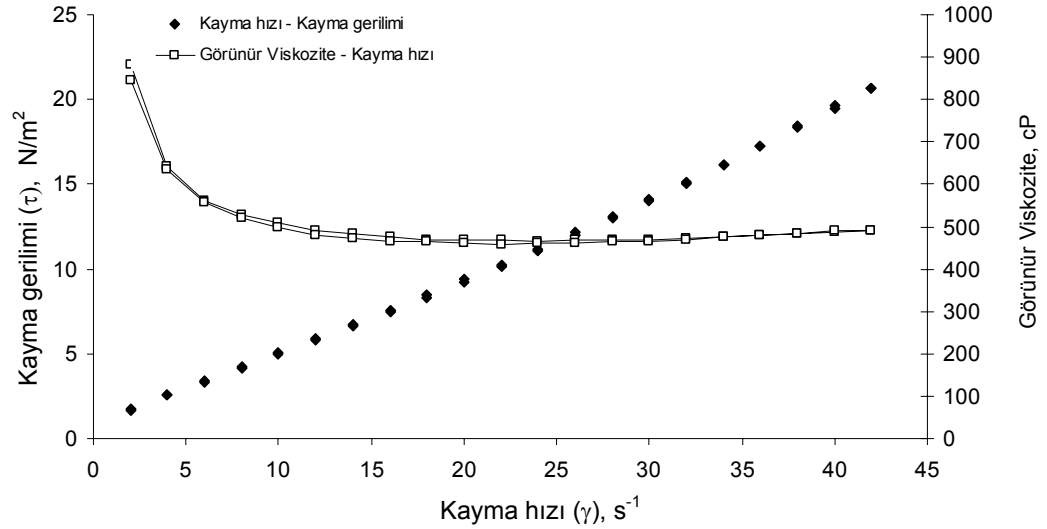


Şekil A.7 : ESK-410 Kaoleninin XRD Görüntüsü.

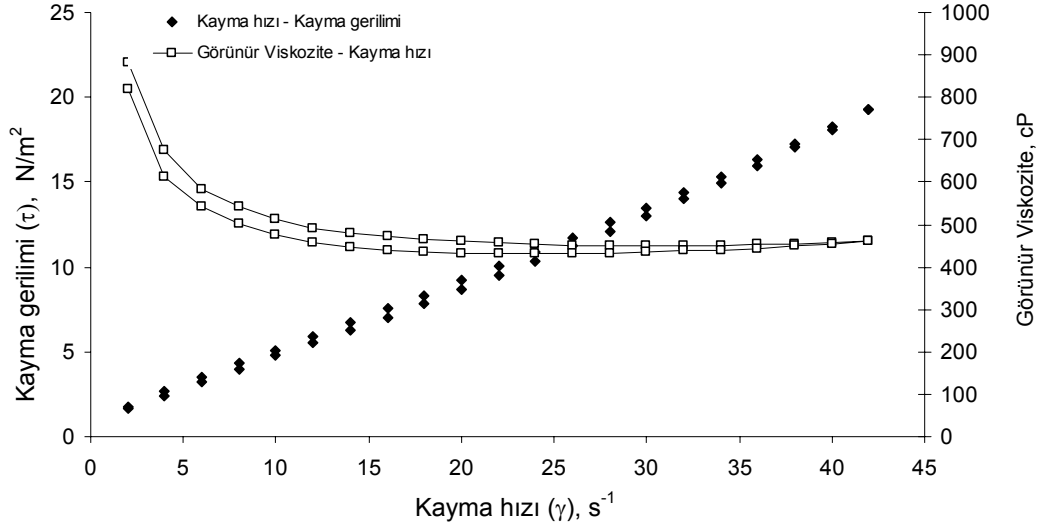
EK B : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.



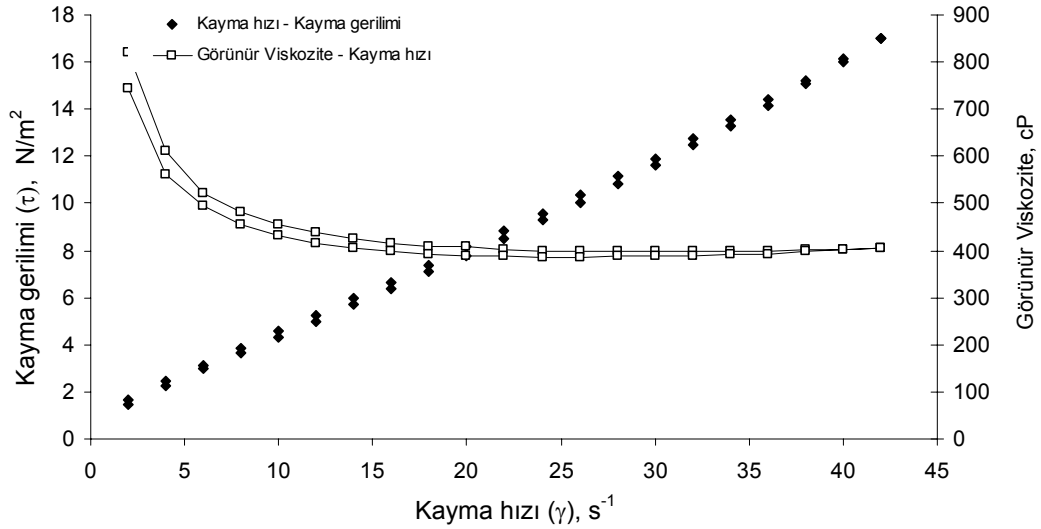
Şekil B.1 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 0 mg/g, PKO: %40).



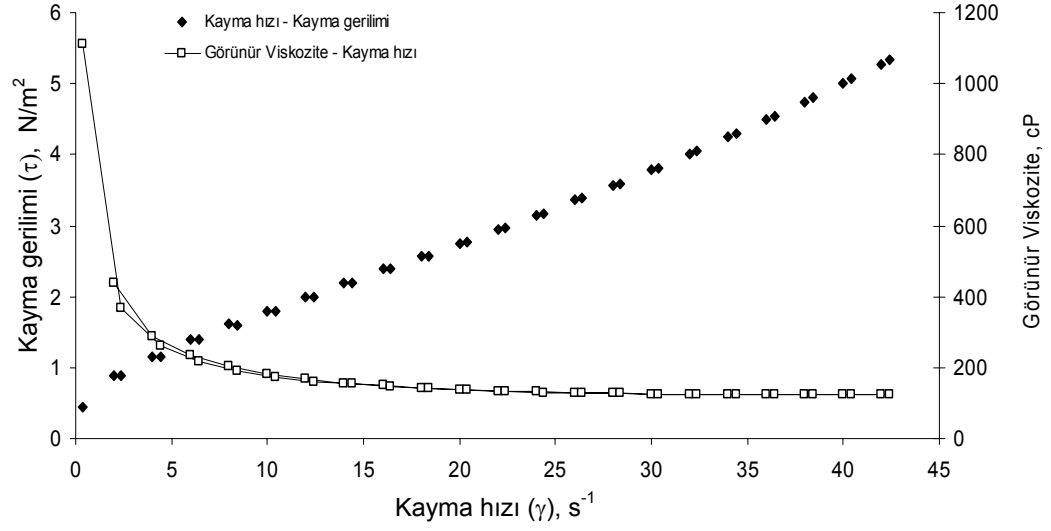
Şekil B.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.0 mg/g, PKO:%66).



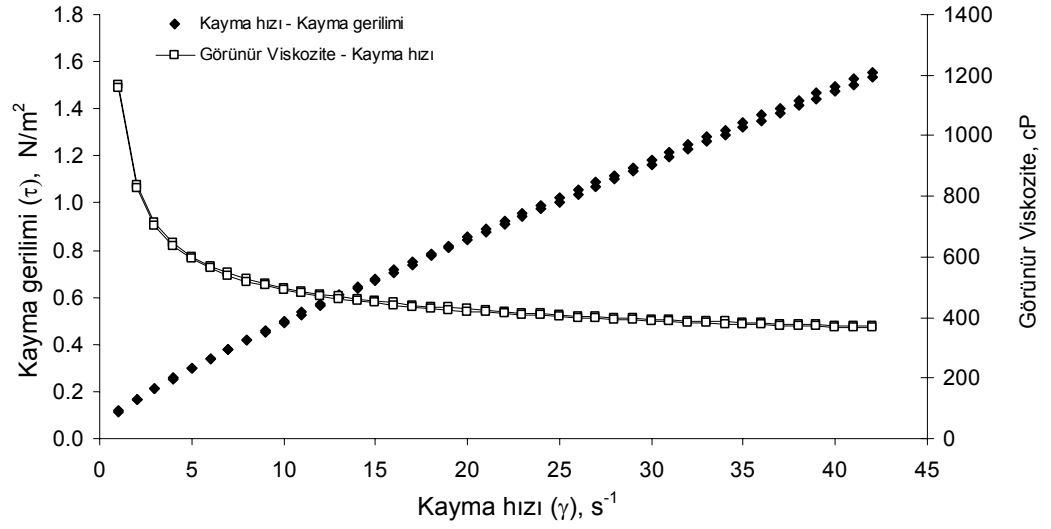
Şekil B.3 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.5 mg/g, PKO: %66).



Şekil B.4 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.0 mg/g, PKO: %66).

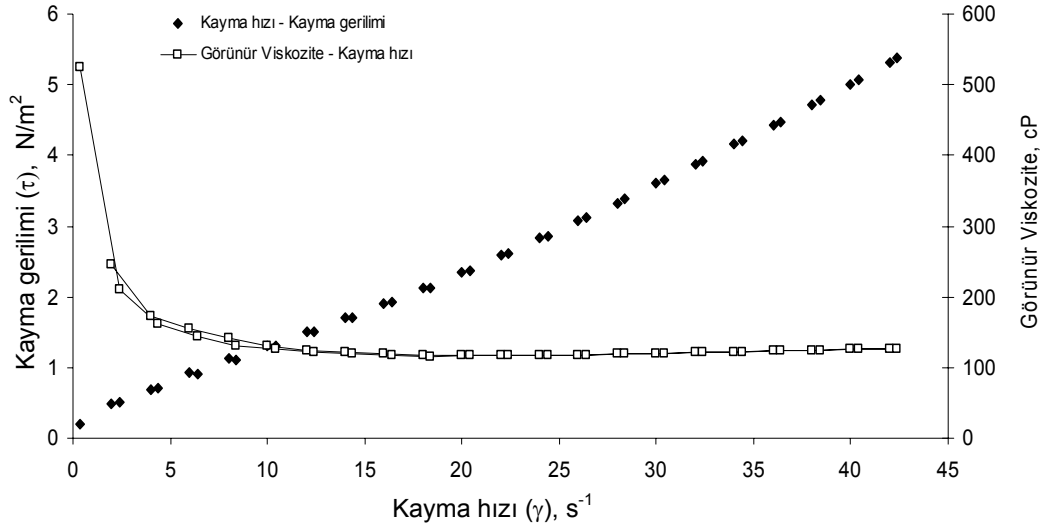


Şekil B.5 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.5 mg/g, PKO: %66).

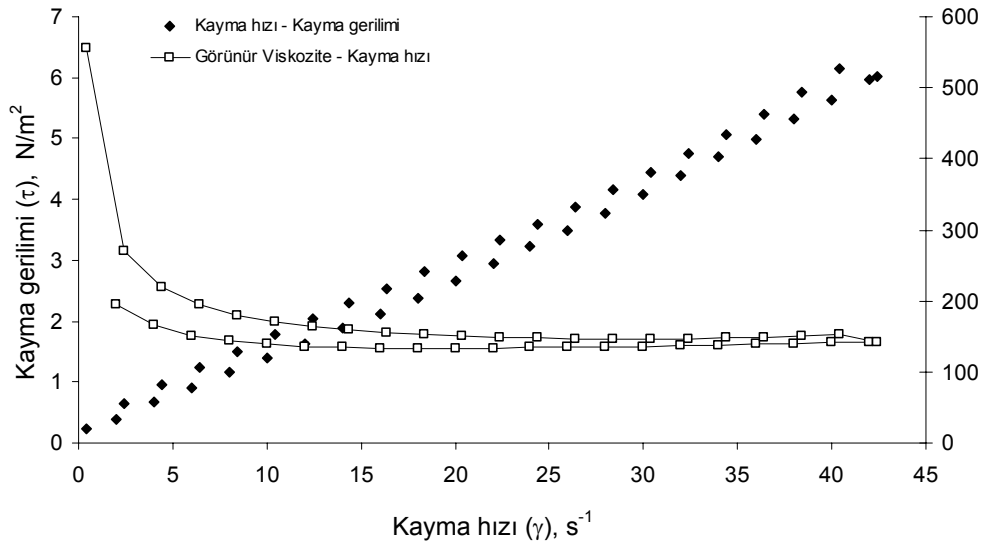


Şekil B.6 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (Polielektrolit Konsantrasyonu: 3.0 mg/g, PKO: %66).

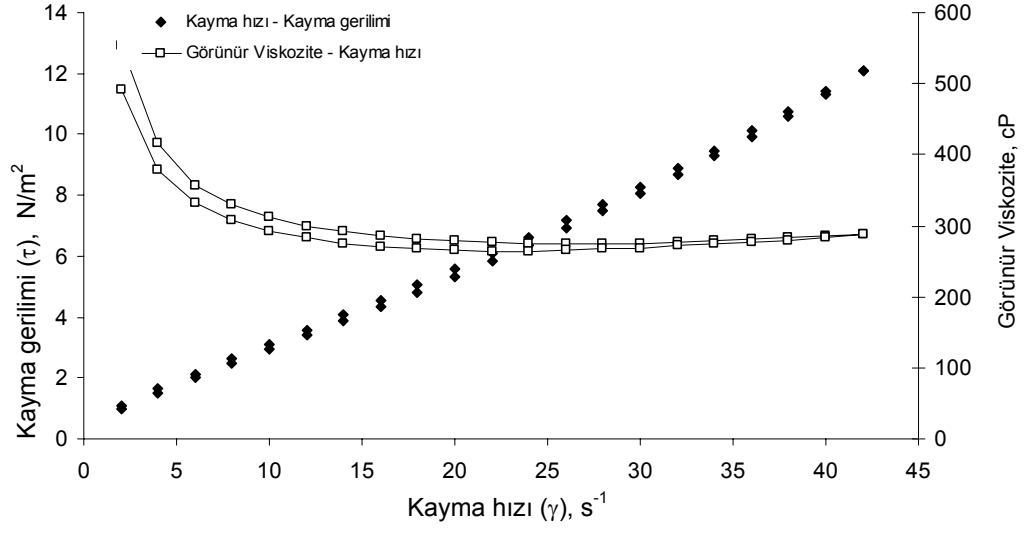
EK C : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.



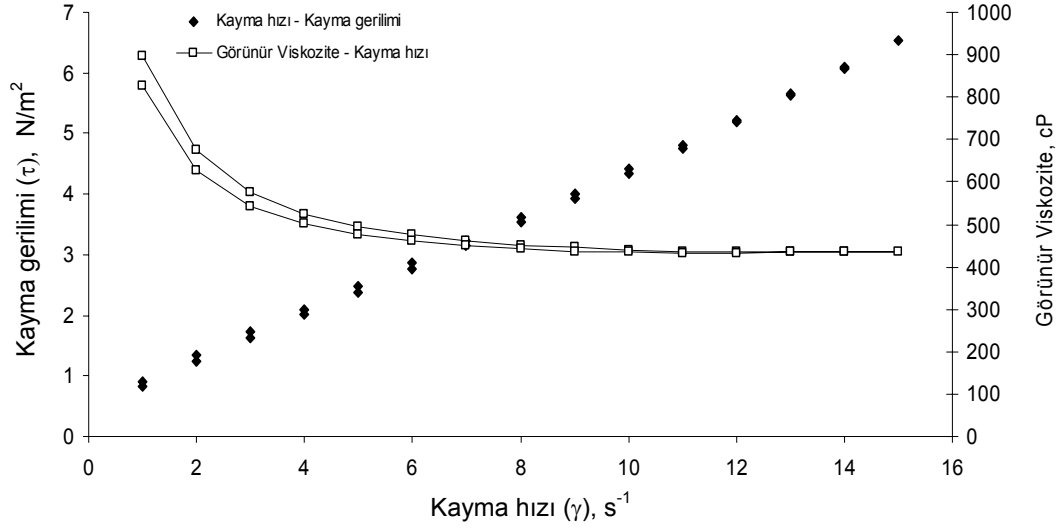
Şekil C.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.0 mg/g).



Şekil C.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.1 mg/g).

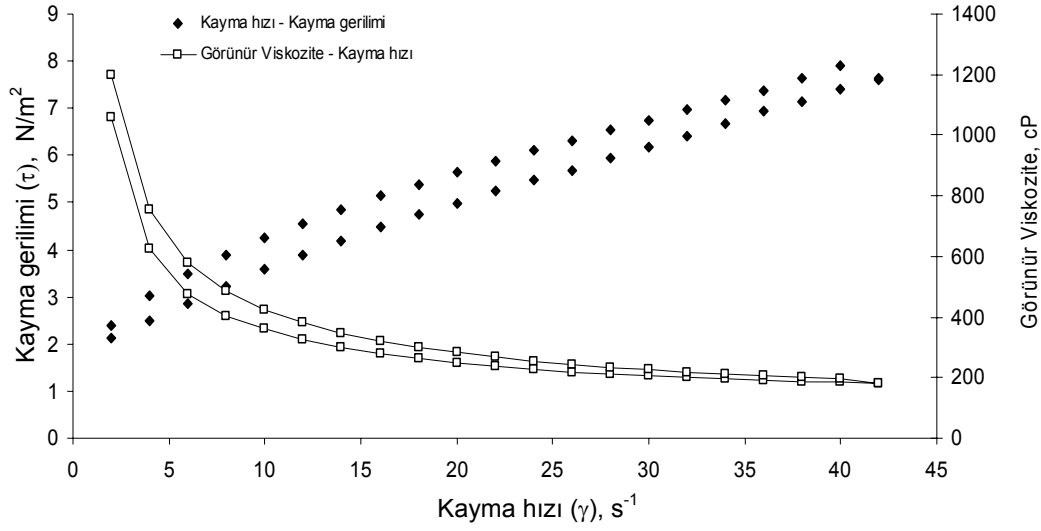


Şekil C.3 : Sodyum Poliakrilatın K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 0.8 mg/g).

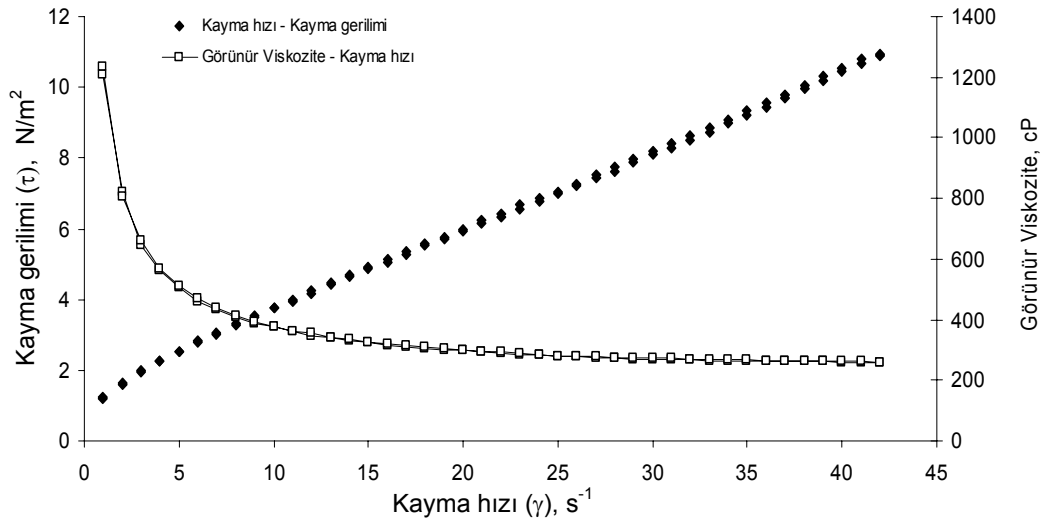


Şekil C.4 : Sodyum Silikatın K-730 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 1.0 mg/g).

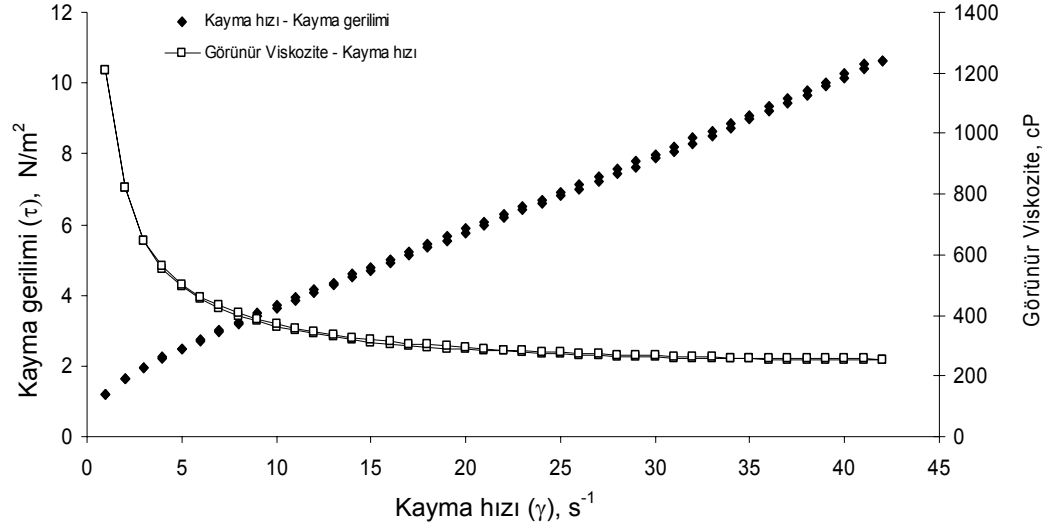
EK D : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın Eti-600 (-38 μ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.



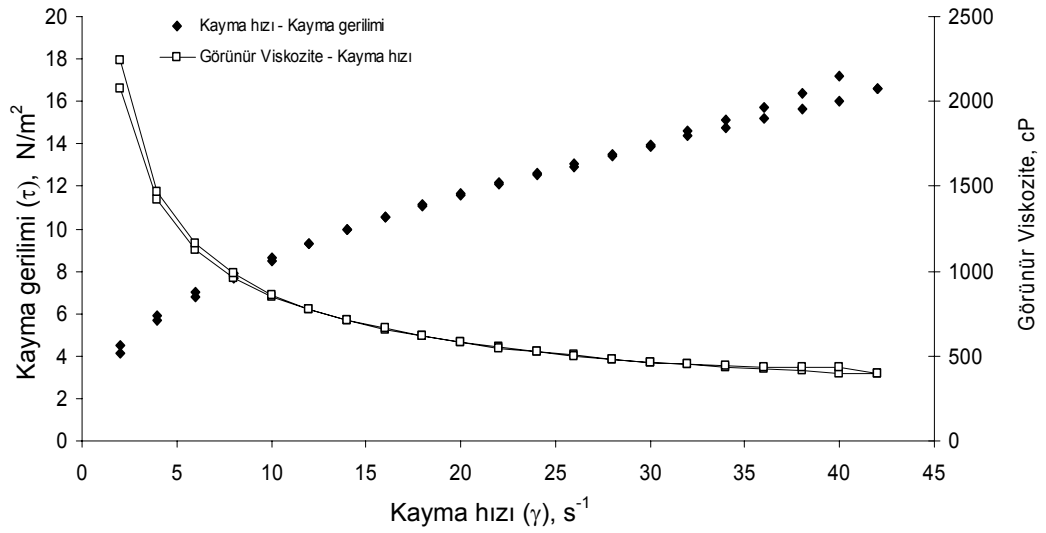
Şekil D.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun Eti-600 (-38 μ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 4.3 mg/g).



Şekil D.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin Eti-600 (-38 μ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 4.4 mg/g).

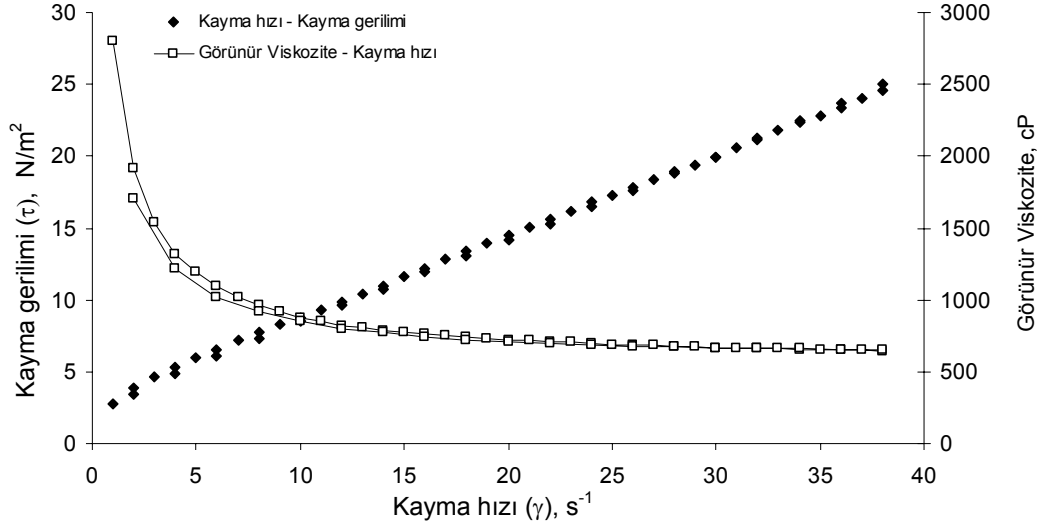


Şekil D.3 : Sodyum Poliakrilatın Eti-600 (-38 μ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 3.2 mg/g).

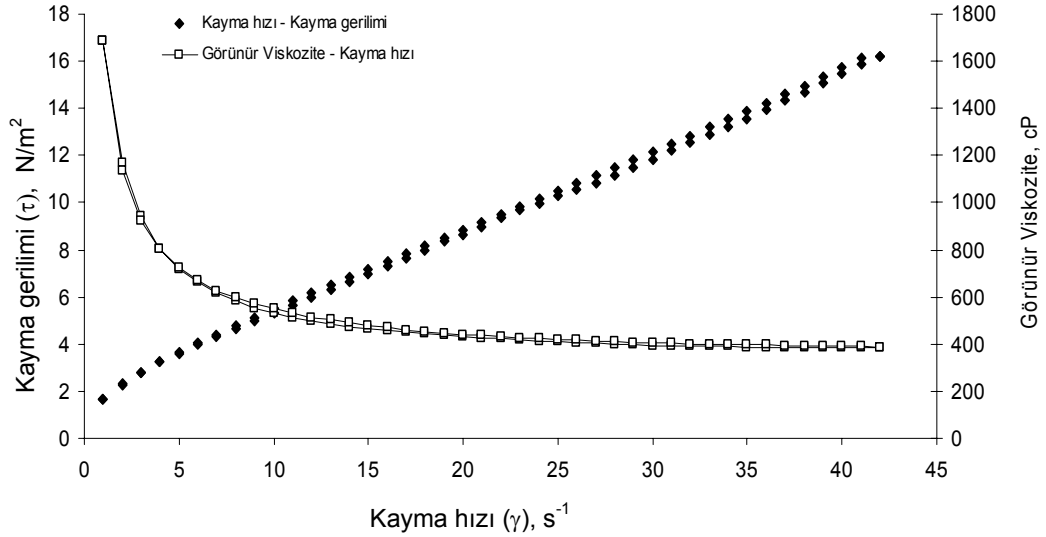


Şekil D.4 : Sodyum Silikatın Eti-600 (-38 μ) Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 4.0 mg/g).

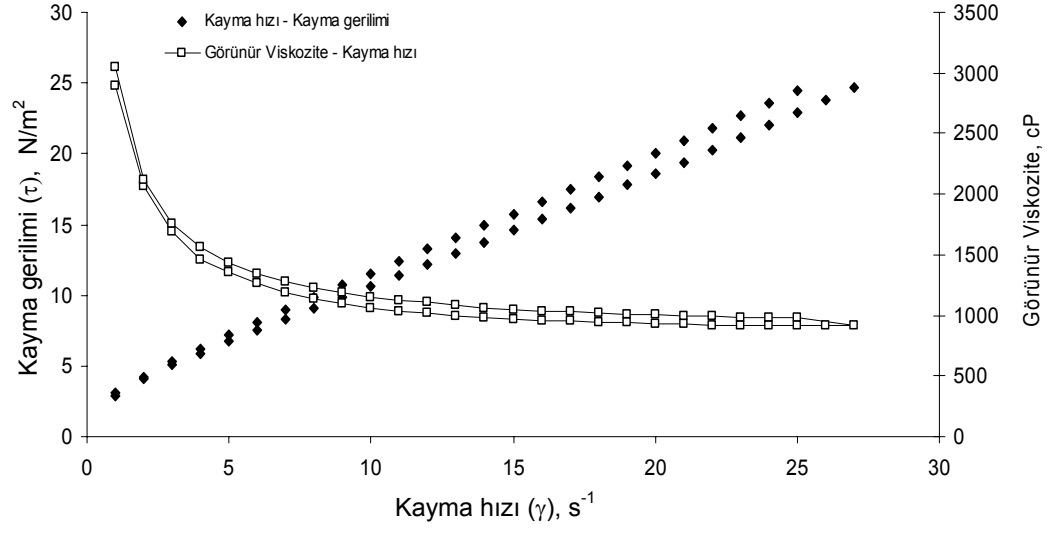
EK E : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.



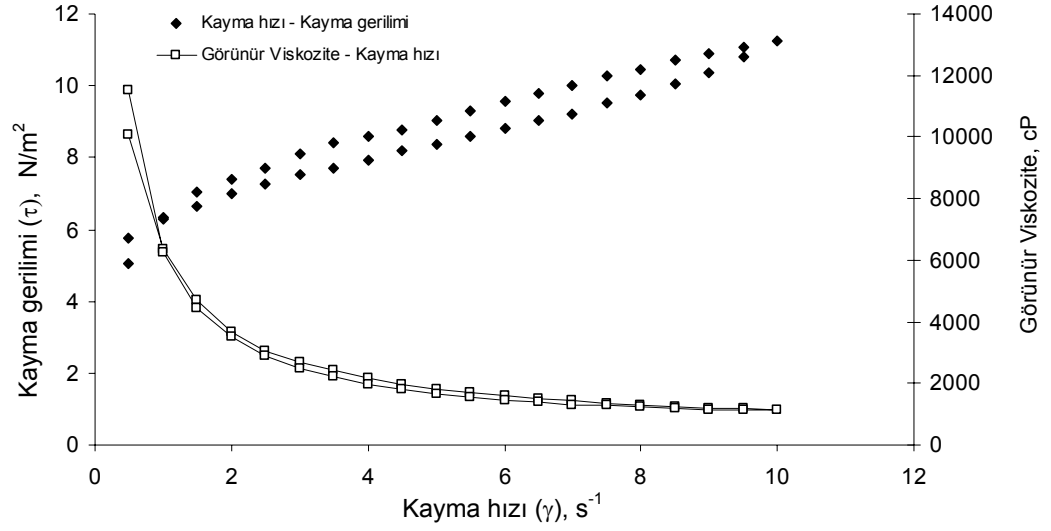
Şekil E.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 11.8 mg/g).



Şekil E.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 11.2 mg/g).

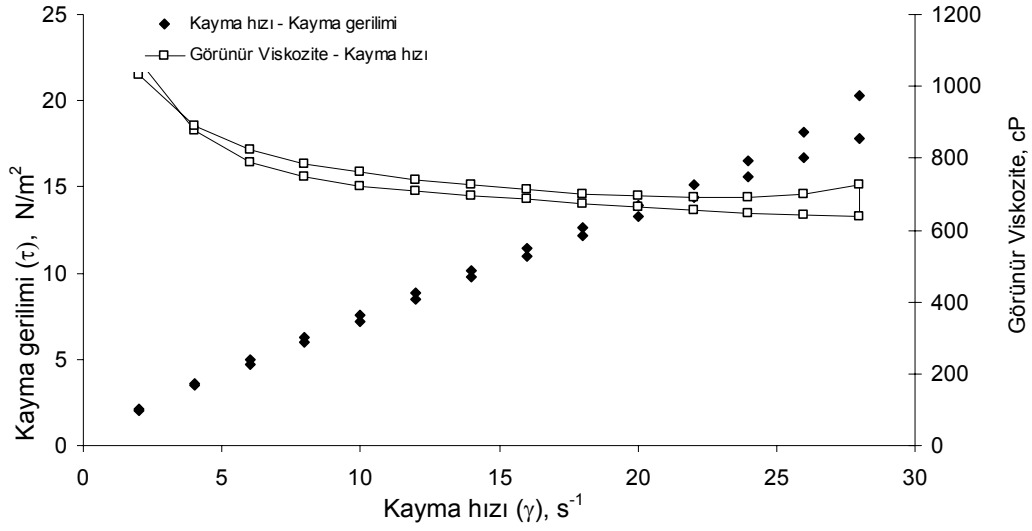


Şekil E.3 : Sodyum Poliakrilatın Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 12.8 mg/g).

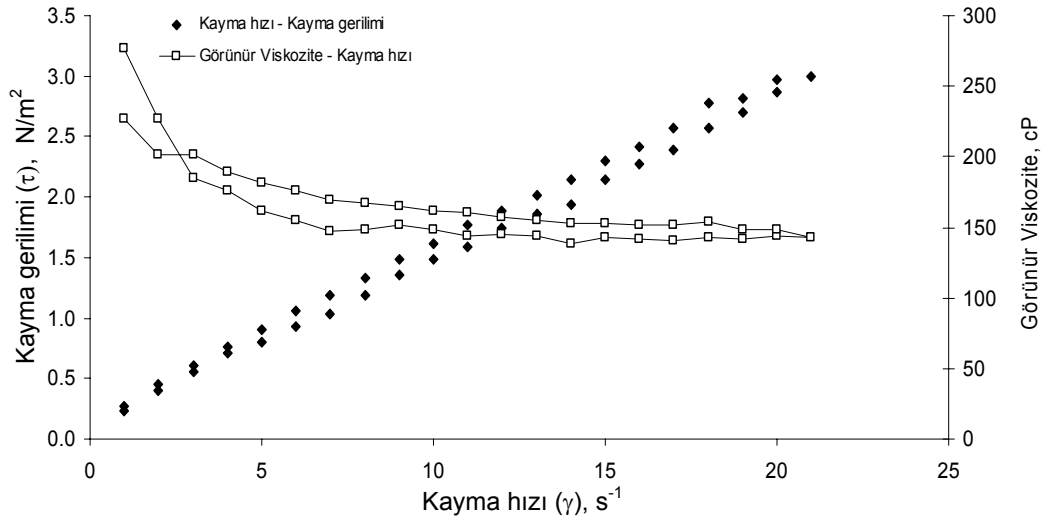


Şekil E.4 : Sodyum Silikatın Ömerli Kaoleni Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 12.0 mg/g).

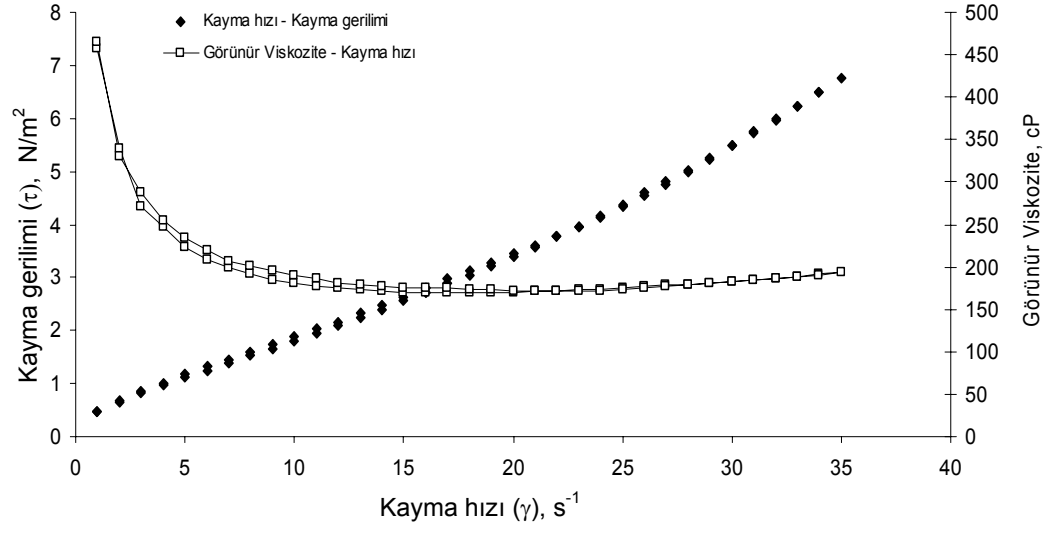
EK F : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.



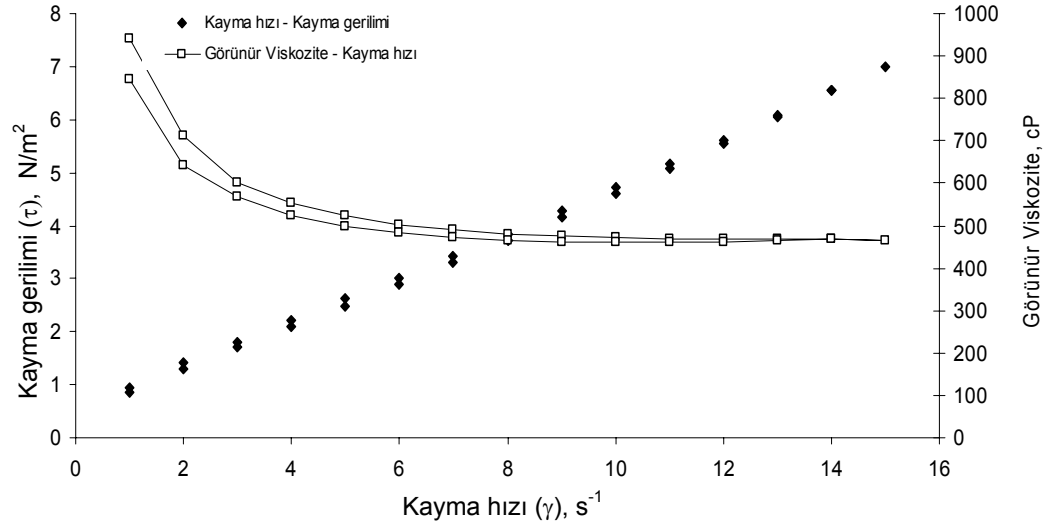
Şekil F.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.6 mg/g).



Şekil F.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.4 mg/g).

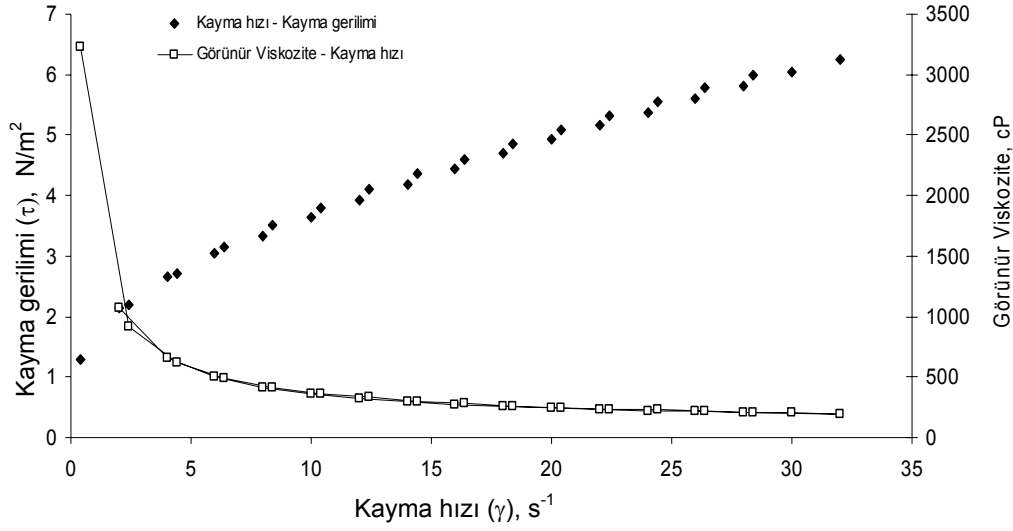


Şekil F.3 : Sodyum Poliakrilatın K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.5 mg/g).

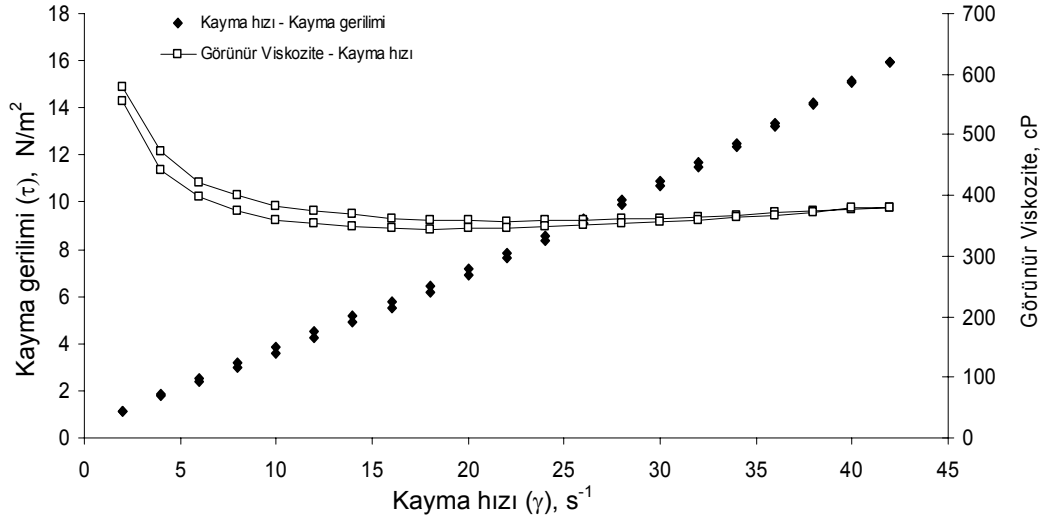


Şekil F.4 : Sodyum Silikatın K-2 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 2.5 mg/g).

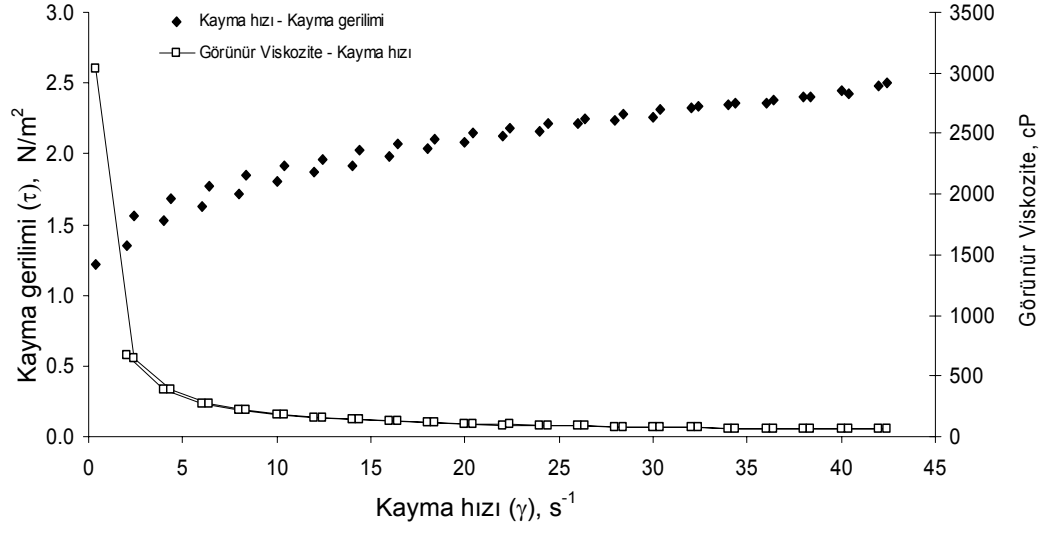
EK G : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın CC-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.



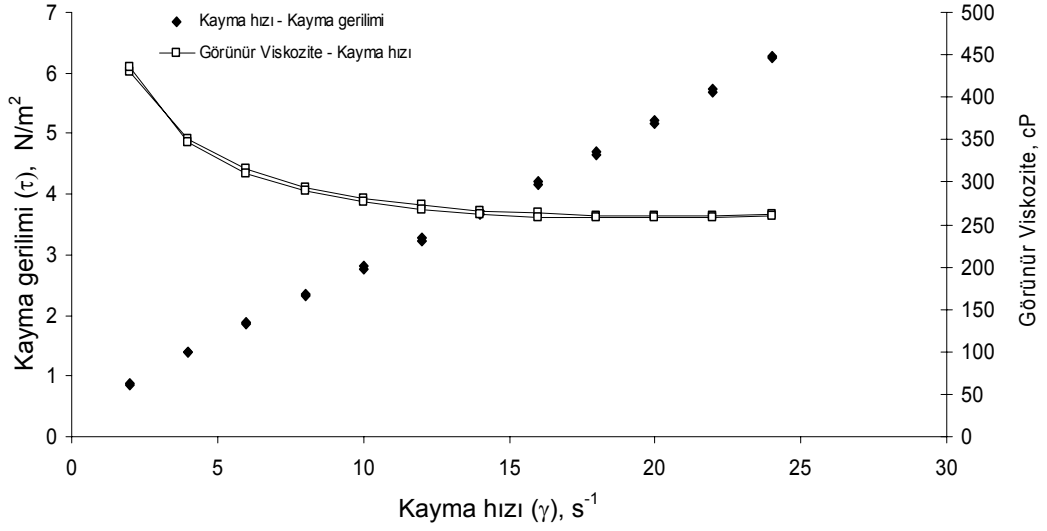
Şekil G.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun CC-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.5 mg/g).



Şekil G.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin CC-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.1 mg/g).

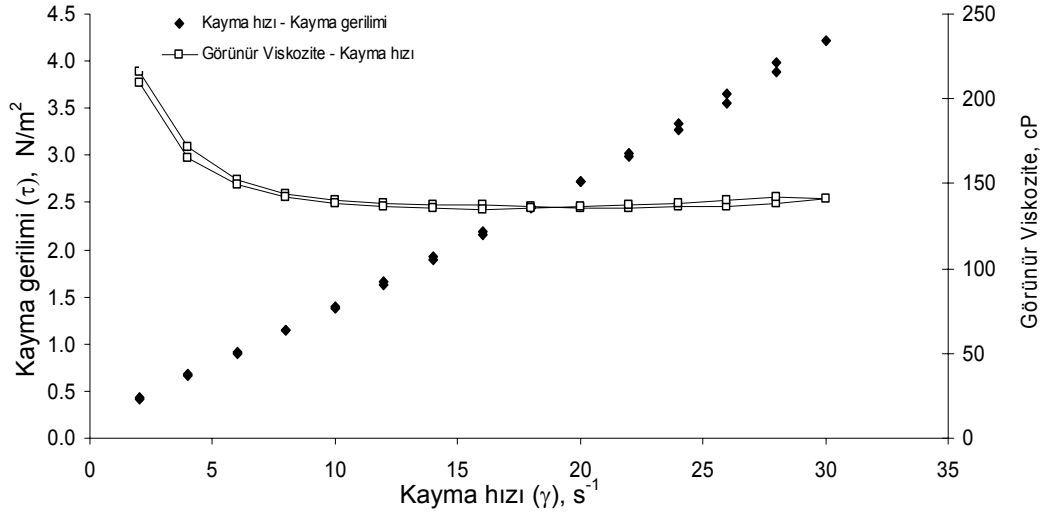


Şekil G.3 : Sodyum Poliakrilatın CC-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.4 mg/g).

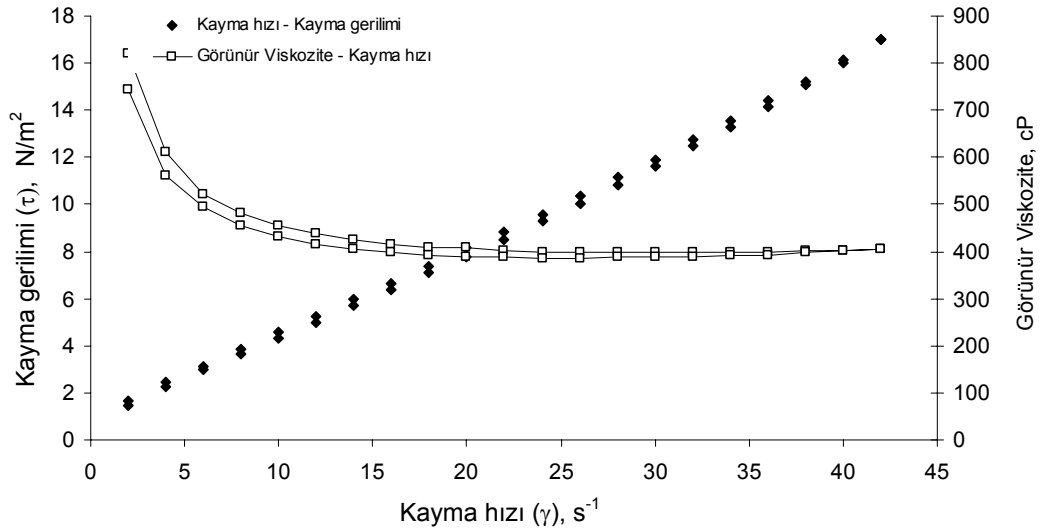


Şekil G.4 : Sodyum Silikatın C-31 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 1.5 mg/g).

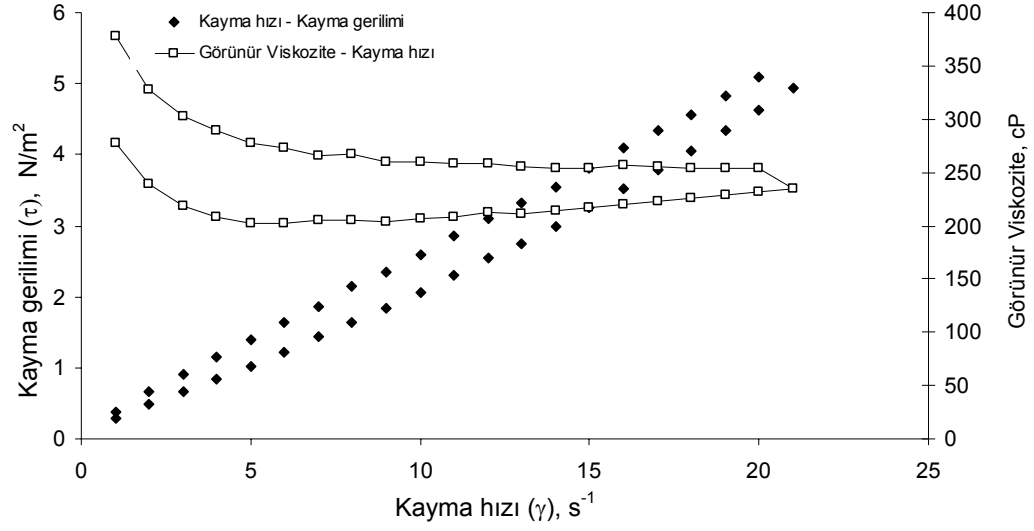
EK H : Polielektrolitlerin ve Sodyum Silikatın ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi.



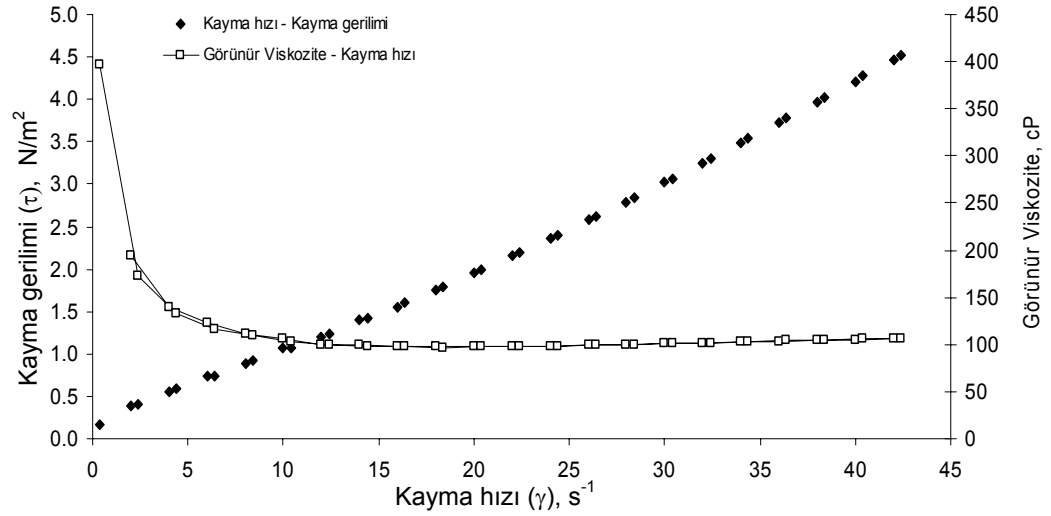
Şekil H.1 : Polikarbonik Asit Sodyum Tuzunun ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.0 mg/g).



Şekil H.2 : Silikat-Polikarbonat Bileşiğinin ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 1.9 mg/g).



Şekil H.3 : Sodyum Poliakrilatın ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Polielektrolit Konsantrasyonu: 2.1 mg/g).



Şekil H.4 : Sodyum Silikatın ESK-430 Kodlu Kaolen Süspansiyonu Reolojisi Üzerindeki Etkisi (PKO: %66; Elektrolit Konsantrasyonu: 2.0 mg/g).

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Mustafa Salih EYGI
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 1976
Adres : Alitaşı Mah. 1248.Sok. Umut Apt. B.Blok D:24
ADİYAMAN
Lisans Üniversitesi : Dokuz Eylül Üniversitesi

Yayın Listesi

- **Eygi, M.S.**, Ateşok, G., 2008. An Investigation on Utilization of Poly-electrolytes as Dispersant for Kaolin Slurry and Its Slip Casting Properties. *Ceramics International*, 34 (8), 1903 -1908.
- **Eygi, M.S.**, Ateşok, G., 2008. Effect of Dispersant Type on Slip Casting Properties of Ceramic Clays, *Proceedings of The 11th International Mineral Processing Symposium*, October 21-23, 2008, Belek, Antalya -Turkey, pp. 766 – 76.
- **Eygi, M.S.**, Ateşok, G., 2008. An Investigation on Polyelectrolyte Adsorption on Kaolin Correlated with Electrokinetic and Rheology Studies. *XXIV. International Mineral Processing Congress*, September 24-28, 2008, Beijing-China, Volume 2, pp.2215 – 2220.
- **Eygi, M.S.**, Ateşok, G. 2007. Effect of electrolyte type on the rheological behavior of kaolins for production of sanitaryware. *XII. Balkan Mineral Processing Congress 2007*, June 10-14, 2007, Delphi, Greece, pp. 737 – 742.
- **Eygi, M.S.**, Ateşok, G. 2007. Seramik Sağlık Gereci Döküm Çamurlarında Kullanılan Farklı Elektrolitlerin Kaolen Döküm Konsantrasyonu Üzerindeki Etkisi. 6. *Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Şubat 01-03, 2007, İzmir - Türkiye, s: 224 – 231.
- **Eygi, M.S.**, Ateşok, G. 2006. The Effect of Sodium Silicate and Sodium Polyacrylic Acid on the Slip Casting Characteristic of Kaolins Used in Sanitaryware. *XXIII. International Mineral Congress*, İstanbul, Turkey, Volume 2, pp.969 – 974.
- **Eygi, M.S.**, 2005. Kaolenin; Polimer Kullanımıyla, Uygun Fiziksel Özellikte Seramik Hammaddesi Haline Getirilebilirliğinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 151 sf.