

**YER VE DUVAR KAROLARINA
ÇEŞİTLİ DEFLOKULANTLARIN
ETKİLERİ VE KATI
KONSANTRASYONUNUN ARTTIRILMASI**

YAVUZ ERGÜN
Yüksek Lisans Tezi

**Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
ŞUBAT, 2000**

Yavuz ERGÜN ' ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “ YER VE DUVAR KAROLARINA ÇEŞİTLİ DEFLOKULANTLARIN ETKİLERİ VE KATI KONSANTRASYONUNUN ARTTIRILMASI " Başlıklı bu çalışma, jürimizce Lisansüstü Öğretim Yönetmeliği' nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.../.../....

Üye: Doç. Dr. Ferhat KARA (Danışman)

Üye: Doç. Dr. Hasan MANDAL

Üye: Yrd. Doç.Dr. Alpagut KARA

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun04...03...2000... tarih
ve6/5..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YER VE DUVAR KAROLARINA ÇEŞİTLİ DEFLOKULANTLARIN ETKİLERİ VE KATI KONSANTRASYONUNUN ARTTIRILMASI

YAVUZ ERGÜN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ferhat KARA

2000, Sayfa 65

Reolojik özellikler üzerine çamurdaki katı miktarı, deflokulant cinsi ve derişimi, kimyasal ve minerolojik bileşim, tane boyut dağılımı ve şekli, sıcaklık ve pH gibi pek çok parametre etki etmektedir.

Bu çalışmada İstanbul kili ile çeşitli fabrikaların yer ve duvar karolarına, çeşitli deflokulantların etkileri ve buna bağılı olarak katı konsantrasyonun artmasıyla reolojik özelliklerin nasıl değıştığı araştırılmıştır. Sodyum poliakrilat, Sodyum polikarboksilat, Sodyum silikat, Sodyum tripolifosfat, Giesfixs C-91 ve Ceramic-T adlı deflokulantlar değışen oranlarda kullanılarak hazırlanan kil çamurları ve masselerin çeşitli katı konsantrasyonlarında vizkoziteleri, tiksotropi, pH, sıcaklık ve akma zamanları ölçülmüştür.

Yapılan bu çalışmada % 60 ile % 73 oranlarına varan katı konsantrasyonlarında masse çamurları hazırlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda farklı deflokulantlarla hazırlanan değışen katı konsantrasyonlardaki kil ve masse çamurları arasında en düşük vizkoziteyi sodyum polikarboksilat + cam suyu karışımını veya yaklaşık aynı özellikleri taşıyan sodyum poliakrilat + cam suyu ile hazırlanan çamurların sağladığı görülmüştür. Bu durumda organik deflokulantlar ve cam suyu kombinasyonu masse üzerinde hem sterik hem de elektrostatik stabilizasyon sağlamasıyla olduğı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler : Deflokulant, reoloji, kil, masse, elektrostatik, vizkozite, sodyum poliakrilat

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE EFFECTS OF VARIOUS DEFLOCCULANTS ON THE SOLID CONSANTRATION OF FLOOR AND WALL TILES

YAVUZ ERGÜN

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Ceramic Engineering

Supervisor: Associate Professor Dr. Ferhat KARA

2000, 65 Pages

Various parameters like the solid concentration of the slurry, type and amount of deflocculant, chemical and mineralogical composition of the slurry, grain shape and grain size distribution, temperature and pH affect the rheological properties of the slurry.

In this study, the effects of various deflocculants on İstanbul clay and floor and wall tiles of various factories have been investigated. The effect of the concomitted increase in solid concentration of the slurry on the rheological properties has also been considered.

Clay slurries and masses were prepared by adding various amounts of the deflocculants sodium polyacrylate, sodium polycarbocsylate, sodium silicate, sodium tripolyphosphate, Giessfixs C-91 and ceramic-T and their viscosity, tiksotropy, pH, temperature and flow rate were measured at different solid concentrations.

The mass slurries used in this study had solid concentrations which varied from 63 % to 73 %. The results of the experiments have shown that the lowest viscosity is attained in clay and mass slurries prepared with sodium polycarbocsylate plus water glass or with ployacrylate plus water glass which has approximately the same characteristics. It is proposed that the combination of organic deflocculants and water glass brings about both steric and electrostatic stabilization of the slurry thereby decreasing viscosity.

Key words: Deflocculant, Rheology, Clay, Mass, Electrostatic, Viscosity, Sodium Polyacrylat

TEŞEKKÜR

Bu çalışmam esnasında bana her zaman yardımcı olan ve çalışmalarımı yönlendiren danışman hocam Doç. Dr. Ferhat KARA' ya, laboratuvar çalışmalarım da yardımcı olan Seyfi YAMAK' a ve beni her zaman destekleyen aileme teşekkür ederim.

Yavuz ERGÜN

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK HAMMADDELERİ.....	3
2.1. Kıl ve Kaolen Grubu	3
2.1.1. Kıl Minerallerinin Sınıflandırılması	7
2.1.2. Kıl Minerallerinin Özellikleri	8
3. KİL ÇAMURLARININ STABİLİZASYONU	14
4. REOLOJİK ÖZELLİKLER	20
4.1. Zamandan Bağımsız Reolojik Özellikler.....	21
4.1.1. Newtonumsu Akış	21
4.1.2. Doğal Viskoz Akış	23
i. Pseudoplastik Davranış	23
ii. Dilatent Davranış	24
4.2. Zamana Bağlı Reolojik Özellikler	25
4.2.1. Tiksotropi	25
4.2.2. Reopeksi	26

5. KİLLERİN REOLOJİK ÖZELİKLERİNE ÇEŞİTLİ	
DEFLOKULANTLARIN ETKİLERİ.....	26
Organik ve İnorganik Deflokulantların Etkileri	26
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
6.1. Kullanılan Malzemeler	33
6.2. Kullanılan Cihazlar	34
6.3. Çamurların Hazırlanması	34
7. SONUÇLAR.....	34
7.1. Killer Üzerine Yapılan Çalışmalar	34
7.2. Yer ve Duvar Karosu Bünyeleri Üzerindeki Çalışmalar	44
7.2.1. Bünye 1' e Yapılan Deney Sonuçları	44
7.2.2. Bünye 2' e Yapılan Deney Sonuçları	45
7.2.3. Bünye 3' e Yapılan Deney Sonuçları	46
7.2.4. Bünye 4' e Yapılan Deney Sonuçları	47
7.2.5. Bünye 5' e Yapılan Deney Sonuçları	48
8. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI	49
9. GENEL SONUÇLAR.....	57
10. ÖNERİLER.....	58
11. KAYNAKLAR DİZİNİ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Silika ve Alüminanın pH Koşullarındaki Çözünürlük Eğrisi.....	4
2.2. Kil Minerallerinin Bileşimi ve Yapısı.....	6
2.3. Silika Tetrahederleri ve Silika Tetrahederlerinin Hegzagonal Çatı İçinde Düzenlenmesiyle Oluşan Tetraheder Katmanı	8
2.4. Alüminyum (veya magnezyum, demir) Oktahedraları ve Oktahedraların Kompakt Düzeninden Oluşan Oktaheder Katmanı	9
2.5. Kaolenit Tabaka Yapısı	10
2.6. Kil Plakalarının Yüklenmesi	12
3.1. Stern Modeline Göre Elektriksel Çift Tabakanın Şematik Gösterimi	15
3.2. Çok Değerlikli Zıt Yüklü İyonların ve Aynı Yüklü İyonların Adsorbsiyonu İle Yüzey Şarjının Değişimi.....	16
3.3. Yüksek Katyon Konsantrasyonlarından Elektriksel Çift Tabakanın Değişiminin Gösterimi.....	18
3.4. Polimer Segmentlerinin Kolloidal Dispersiyonu Etkileri	18
4.1. Gerilimi Bağlı Olarak Akış	22
4.2. Zamandan Bağımsız Sistemlerde Kayma Hızına Bağlı Olarak Kayma Geriliminin Değişimi.....	25
5.1. Sodyum Silikat ve KT Sisteminin Vizkozitelerinin Karşılaştırılması	27
5.2. % 30 Katı Oranına Sahip Kil Süspansiyondaki Vizkozite Üzerine pH ' ın ve Poliakrilatın Etkisi	28
5.3. Farklı Kayma Oranlarında Porselen Çamurunun Vizkozitesine Sodyum Silikat (C ₁) Konsantrasyonunun Etkisi.....	31
5.4. Farklı Kayma Oranlarında Porselen Çamurunun Vizkozitesine Sodyum Tripolifosfat (C ₂) Konsantrasyonunun Etkisi.....	31
7.1a. Söğüt Kilinin XRD Spektrumu.....	61
7.1b. İst 1 Kilinin XRD Spektrumu.....	62
7.1c. İst 2 Kilinin XRD Spektrumu.....	63

7.1d. İst 3 Kilinin XRD Spektrumu.....	64
7.2a. Numune 1 Kilin Vizkozite – Sodyum Silikat Grafiği.....	37
7.2.b. Numune 2 (İst 2) Kilin Vizkozite Sodyum Silikat Grafiği	37
7.3. Numune 2 ,ait Vizkozite Sodyum silikat Grafiği	38
7.4. Değişik Katı Oranlarda Vizkoziteye Bağlı Değişim Grafiği.....	38
7.5a. İst 1 kilinin % 60 Katı Oranında Değişik Deflokulantlarla Elde Edilen Vizkozite Değerleri	39
7.5b. Söğüt Kilinin % 60 Katı Oranında Değişik Deflokulantlarla Elde Edilen Vizkozite Değerleri	40
7.6. İst 1 Kilinin % 65 Katı Oranında Değişik Deflokulanatlarla Elde Edilen Vizkozite Değerleri	41
7.7. İst 1 Kilinin % 68 Katı Oranında Değişik Deflokulantlarla Elde Edilen Vizkozite Değerleri	42
7.8. Katı Konsantrasyonu - Vizkozite Değişimi	43
7.9. Kil Çamurlarının Vizkozite sodyum Silikat Grafiği	44
7.10. İst 3 Kilinin % 60 Katı Oranında Değişik Deflokulantlarla Elde Edilen Vizkozite Değerleri	44
7.11. Bünye 1' e Ait Vizkozite Sodyum Silikat Grafiği	46
7.12. Bünye 2' e Ait Vizkozite Sodyum Silikat Grafiği	46
7.13. Bünye 2' e Ait DK Bünyesinin % 0.05 Sabit Polikarboksilat Miktarında, Artan Cam Suyu İlavelerine Bağlı Olarak Vizkozitedeki Değişimi	47
7.14. Bünye 3' e Ait Vizkozite Sodyum Silikat Grafiği	47
7.15. Bünye 4' e Ait Vizkozite Sodyum Silikat Grafiği.....	48
7.16. Bünye 4' e Ait % 0.05 Sabit Polikarboksilat Miktarında, Artan Cam Suyu İlavelerine Bağlı Olarak Vizkozitedeki Değişim	49
7.17. Bünye 5' e Ait Vizkozite Sodyum Silikat Grafiği	49
7.18. Karboksilat Miktarına Bağlı Olarak Değişik Katı Oranlarında Çeşitli Firmaların Vizkozitelerindeki Değişimi	50

7.19. Saf Poliakrilat ve % 0.2 Poliakrilat + % 0.4 Cam Suyu Kullanıldığında	
Katı Oranına Bağlı Olarak Vizkozite Değişimi	53
7.20 . Değirmen Suyu ve Saf Suyun Vizkoziteye Etkisi	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

2.1 Ayrışma ürünü Olan Kil Minerallerinin Tepkimelerin

Genel Gidişleri 10

6.1. Çalışmada kullanılan deflokulantların üretim yeri ve firmaları.....34

7.1. Firmalara Ait Bünyelerin Çalışma Parametreleri İle Çıkan Değerlerin

Karşılaştırılması55

1. GİRİŞ

Çamurun reolojik özelliklerinin anlaşılması büyük önem taşır. Çamurun hazırlanmasında, süspansiyonların kimyasal bileşimine bağlı olarak partikül - partikül etkileşiminin farklı olmasından dolayı çamur özelliklerini tespit edebilmek oldukça zordur. Reolojik özellikler, çamurdaki katı miktarı, kimyasal ve minerolojik bileşim, tane şekli ve boyut dağılımı, deflokulant cinsi ve derişimi, pH, sıcaklık gibi pek çok parametreye bağlıdır.

Özellikle kil çamurlarının reolojik özelliklerini deflokulant cinsi ve miktarı önemli ölçüde etkilemektedir. Deflokulantlar, çamurun reolojik özelliklerini geliştirmek ve çamura istenilen akışkanlığı sağlamak üzere ilave edilirler.

Yüzey geriliminin, kolloidlerde yeni yüzeylerin meydana gelmesinde önemli bir görevi vardır. Dağılan madde ile ortamın müşterek yüzeyinde yüzey gerilimin düşmesi maddenin dağılmasını kolaylaştırır. Uygun bir yüzey aktif madde ilave edilerek kararlılığı saptanmış olur.

Dağılan fazın dağılma derecesinin artması ile çok geniş yüzeyler meydana gelir. Çok geniş olan bu yüzeyde, iyonlaşma, adsopsiyon gibi olaylar meydana geldiği için yüzey çok karışık bir yapıya sahiptir. Yüzeyde birikme yapan yabancı madde katının iç kısmına diffüze olursa olaya absorpsiyon, eğer yalnız yüzeyde kalırsa adsorbsiyon ismi verilir. Genellikle kolloidal taneciklerin geniş yüzeylerinde ortaya çıkan serbest kuvvetler adsorpsiyonu meydana getirirler. Adsopsiyon tipi, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre değişir. Kuvvetli kimyasal bağlar olduğu zaman meydana gelen adsopsiyon bir kemisorpsiyon (Kimyasal adsorpsiyon) olur. Zayıf Van der Waals kuvvetleriyle olan adsorpsiyona da fiziksel adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikroskopik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşması da kapiler adsorpsiyondur. Kolloidal taneciklerin kararlılığını sağlayan elektrik yükü de genel olarak bazı iyonların yüzeyde adsorplanmasından meydana gelir.

Bu çalışmada kil çamurları ve kaplama malzemeleri bünyelerinin reolojik özellikleri üzerine deflokulant cinsinin ve miktarının etkisi araştırılmış ve daha sonra bunların çeşitli katı konsantrasyonlarındaki davranışları incelenmiştir.

Kil çamurlarının hazırlanmasında deflokulant olarak sodyum silikat, sodyum poliakrilat, sodyum polikarboksilat, sodyum tripolifosfat, ceramic-T (fosfat silikat karışımı) ve giessfix C- 91 (fosfat silikat karışımı) kullanılmıştır.

2. SERAMİK HAMMADDELERİ

Seramik hammaddeleri özlü ve özsüz olmak üzere iki gruba ayrılırlar:

1- Özlü Seramik Hammaddeleri: Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurudukları zaman verilen şekli koruyabilen hammaddelere özlü (plastik) seramik hammaddeler denir.

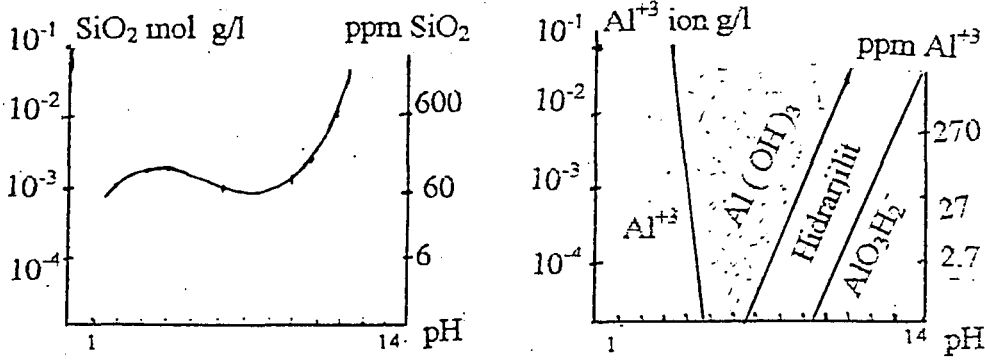
Plastiklik özelliği, bir hammaddenin basınç altında çatlamadan ve kırılmadan kalıcı şekil değişikliği meydana getirebilmesidir. Hammaddede basınç kalktıktan sonra da kazandıkları yeni şekli muhafaza ederler. Belli bir miktar su ile karıştırılan bütün bu killeri aynı özelliğe sahiptir. Endüstride killerin bu özelliklerinden geniş ölçüde faydalanılır. Kil maddelerin plastikliği veya plastiklik suyu miktarı, ihtiva ettiği kil mineralleri ve kil olmayan maddelerin miktarına, kil minerallerinin cinsine, kil minerallerinin tane boyutu ve kristallenme derecesine, iyon değiştirme kapasitesine, değişebilir iyonların cinsine, tuz ve organik madde miktarına göre değişir.

2. Özsüz veya Plastik Özelliği Taşımayan Seramik Hammaddeleri: Su ile karıştırıldıklarında kolayca şekil verilemeyen, şekil verilse bile bir dış etken ile şekillerini kaybedip dağılan hammaddelere özsüz seramik hammaddeler denir. Kuvars, feldispatlar, kireçtaşı, magnezit ve dolomit ... vb. bu grubu oluşturan hammaddelerdir.

2.1.Kil ve Kaolen Grubu

Kil çok ince taneli bir sedimanter mineral olup, tane boyutu genelde $2\ \mu'$ dan küçük olan hidrate alümina silikat olarak tarif edilir. Kili oluşturan ana eleman alüminyum içeriği yüksek olan mineraller veya kayaçlardır. Kil yatakları, kil minerallerinin killi şist, grovak, granit, gnays ve feldispatça zengin kayaçların alterasyon örtüsünden aşınma ve taşınma sonucu tatlı su havzalarında çökmesi ile oluşur.

Feldispatların ve diğer silikatların bozunması, sadece alkalın ve toprak alkalın katyonlarının latisten alınarak çözeltiye geçmesi olayından ibaret değildir. Si ve Al iyonları içeren tetrahedra ve oktahedralar da tahrip olmaktadır. Asit ortamlarda silikadan daha fazla alümina çözünür. Nötr ortamlarda ise alüminadan daha fazla silika vardır. Bazik (alkalın) ortamlarda her ikisinin çözünme miktarları birbirine eşit olmaktadır. Şekil. 2.1' deki silika ve alüminanın karşılaştırmalı çözünürlük eğrilerine bakıldığında bu durum daha iyi anlaşılabilir. Silika ve alüminanın ayrılması, onların değişen pH koşullarında çözünürlüklerine bağlıdır [1].



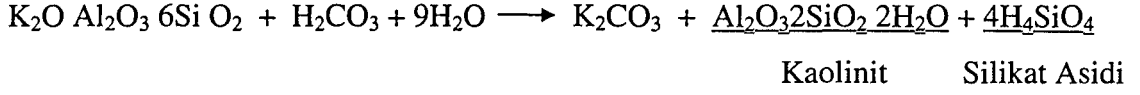
Şekil 2.1. Silika ve Alüminanın pH koşullarındaki çözünürlük eğrisi

Kil yatağının oluşumu sırasında meydana gelen bu katyon değişimi sırasında kilin bünyesinde bulunan ateşe dayanıklılığı azaltıcı etki gösteren bir takım bileşenler bünyeden ayrılmaktadır. Bunun yanı sıra bünyeye katılan yabancı maddeler (metal oksitler, karbonatlar, sülfatlar, kömür, humus ... vb.) kilin saflığını, kalitesini, beyazlığını, döküm özelliklerini ve plastikliğini bozucu etki yapmaktadır.

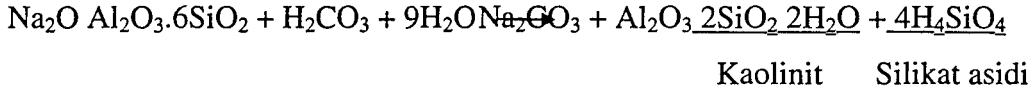
Kil ve Kaolenler feldispatik kayaçların tabiat şartlarında kimyasal ve fiziksel tesirlerin etkisi ile bozunmasından meydana gelmişlerdir.

Kimyasal bozunma; Granitlerin içersinde veya serbest halde bulunan feldispatlar kimyasal etkenlerle ayrılarak (ki onlar CO_2 ' in H_2CO_3 asidi veya organik olarak

çürüme sonucunda oluşan humin asitlerin etkisi ile) kaoleniti meydana getirirler.
Potasyumlu feldispatlarda (ortoklas)



Sodyumlu Feldispatlarda (Albit)



reaksiyonlarına göre kaolinit meydana gelir. Potasyum karbonat ve sodyum karbonat suda çözündüğünden yağmur suları ile akıp gideceklerdir. Silikat asidi de su kaybederek silisyum oksit haline gelir. $H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$ Kil ve kaolenlerin içinde daima bozunmamış feldispat ve bozunma aşamasında oluşan bir miktar kuvars bulunur.

Karbonat asidinden başka yer altı ve yerüstü sular ile magmatik kökenli sıcak suları, ormanlık bölgede bulunan feldispatik kayalar, ağaç köklerinin ve yapraklarının çürümesi sonucunda oluşan humin asitleri tarafından kimyasal etkilerle alterasyona uğrayarak kaoliniti meydana getirirler.

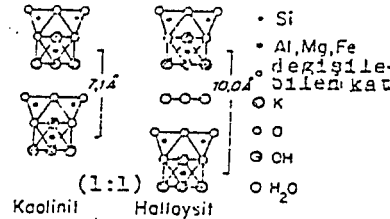
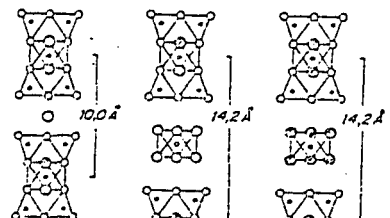
Kaolenin kilden farklı bir takım özellikleri bulunmaktadır. Kaolen kilden daha az plastiklik özelliği göstermektedir. Sertleşme sıcaklığı 800 °C yoğunluğu 2,2-2.6 g/cm³, erime sıcaklığı 1850 °C dir. Kaolen sülfirik asitte tamamen çözünebilen beyaz renkli bir hammaddedir.

- Kaolen primer yataklarda oluşurlar. Yapısında yabancı maddeler az olduğundan tabii görünüşleri gibi pişme renkleri de beyazdır.
- Kil kristalleri kaolen-kristallerinden daha küçüktür. Bu nedenle killeri daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır.

-Kaolenlerin kristal büyüklüğü ve safiyeti ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Bu nedenle killeri daha çabuk sinterleşir. Kaolen ise ateşe daha dayanıklıdır ve pişme çekmeleri de killerden daha azdır.

- Kaolende kristaller tam şekillidir, killerde ise köşelerden kırılma olmuştur ve boyları daha küçüktür.

Feldispatla karışmış olan kaolen sedimantasyon yolu ile ayrılır. Çeşitli kil mineralleri bileşimi ve kimyasal yapısı şekil 2. 2' de gösterilmiştir [1].

Kaolinit Dickit Nakrit Halloysit Metahalloysit	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$	
	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}] \cdot (H_2O)_4$ $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$	
Montmorillonit Beidellit Nontronit	$[(Al_{2-x}Mg_x)(OH)_2[Si_4O_{10}]]^{-x} Na_x \cdot nH_2O$ $[Al_2(OH)_2[(Al, Si)_4O_{10}]]^{-x} Na_x \cdot nH_2O$ $[(Fe_{2-x}Mg_x)(OH)_2[Si_4O_{10}]]^{-x} Na_x \cdot nH_2O$	
Illit	$(K,H_3O) Al_2(H_2O, OH)_2[Al Si_3O_{10}]$	
Vermikulit	$(Mg, Fe)_3(OH)_2[Al Si_3O_{10}] \cdot Mg \cdot (H_2O)_4$	
Zlorit	$(Al, Mg, Fe)_3(OH)_2[(Al, Si)_4O_{10}] Mg_3(OH)_3$	

Şekil 2.2. Çeşitli kil minerallerinin bileşimi ve kimyasal yapısı

2.1.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Grim' e göre kil mineralleri şu şekilde sınıflandırılmıştır [1].

1. Amorf olanlar: Allofon grubu

2. Kristal yapıda olanlar:

A. Tabakalı olanlar

A1. Eş boyutlu Kaolinit grubu: Kaolinit, Dikit, Nakrit

A2. Bir yönde uzamış şekiller: Halloysit grubu

B. Üç tabakalı olanlar:

i) Eş boyutlu montmorillonit grubu: montmorilonit, sovkonit, vermikülit.

ii) Bir yönde uzamış montmorilonit grubu: nontronit, saponit, hektorit.

B1. Genişleyen kristal yapılı olanlar: illit grubu

C. Düzenli, karışık tabakalı olanlar

Klorit grubu

D. Zincir yapılı olanlar:

Attapulgit, Sepiolit, Poligorskit şeklindedir.

Bates' e göre ise kil mineralleri şu şekilde sınıflandırılmaktadır; [2]

1. Kaolenit grubu: Kaolenit, Dikit, Nakrit, Halloysit.

2. Montmorillonit grubu,

3. illit grubu,

4. Klorit grubu,

5. Karışık tabaka

6. Attapulgit grup.

Killer endüstride kullanışlarına göre ise şu şekilde sınıflandırılırlar.

A. İnce Seramik Killer

1. Kaolenler: Kalıntı kaolenler, sedimanter kaolenler.

2. Plastik ince seramik kiler

3. Gre kili

B. Refrakter Kiler

1. Sert sedimanter kiler, siferton

2. Refrakter plastik kiler, rindeton

3. Yüksek alüminalı kiler

C. Bentonitler

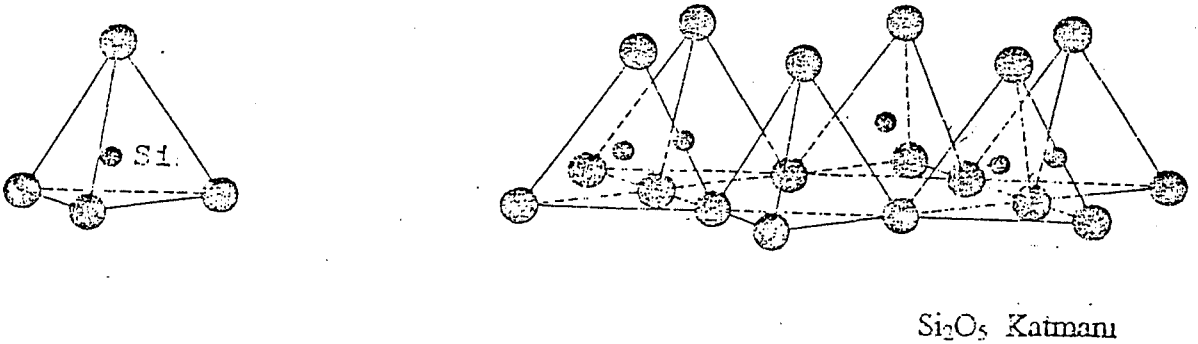
1. Şişen bentonitler, Na-bentonitler

2. Şişmeyen bentonitler, Ca-bentonitler

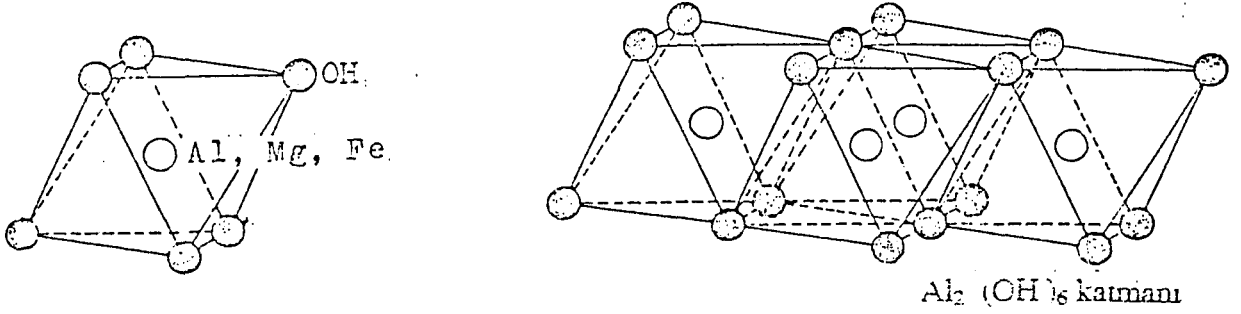
D. Kaba Seramik Kiler

2.1.2. Kil Minerallerinin Özellikleri

Kil kristalleri silisyum çekirdekli, oksijen köşeli tetrahedra katmanı (şekil 2. 3 ve 2.4) Al veya Mg veya Fe çekirdekli OH köşeli oktahedra katmanından yapıldır. Bu katmanlar arasında K, Na, Ca, H₂O katmanı bulunabilir veya bulunmayabilir [1].



Şekil 2.3 Silika tetrahedra ve silika tetrahedralarının hekzagonal çatı içinde düzenlenmesi ile oluşan bir tetrahedra katman

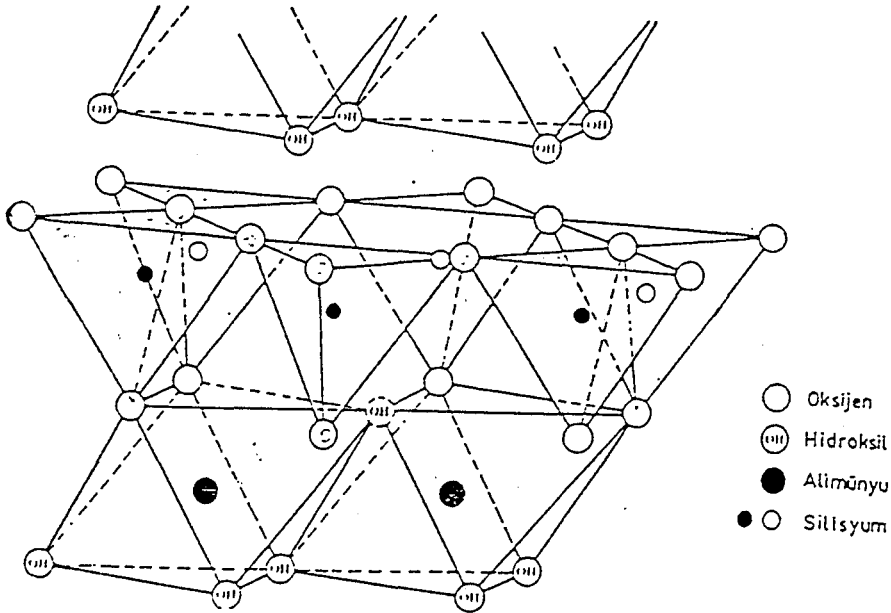


Şekil 2.4. Alüminyum Oktahedraların Kompakt Düzeninden Oluşan Oktahedra Katmanı

İki katmanlı killerde (1:1) Holloysit ve Kaolen'de olduğu gibi bir tetrahedra ve bir oktahedra katmanı birleşerek bir ana katmanı oluşturur. Kaolenitin yapısı iyon değişimini kolaylaştıracak kadar boşluk içermez (düşük iyon değişim kapasitesi) Yüksek sıcaklıklarda (120-130 °C) ortamda potasyum bulunursa kaolenit illite dönüşür. Potasyum olmadığı durumda kaolenit kimyasal yapısını korur. Kaolenitte 7.1 Å, Halloysitte ise iki ana katman arasında bir su katmanı bulunduğundan birim hücre kalınlığı veya $d_{(001)}$ bazal aralığı 10 Å dur.

Üç katmanlı killerde (2:1) iki tetrahedra ve bir oktahedra katmanı birleşerek bir ana katmanı oluşturur. İllitte iki ana katman arasında potasyum katmanı yer alır, $d_{(001)}$ 10 Å dur .Monmorilonit ve Vermikulitte değişebilen bir katyon içerikli iki H_2O katmanı bulunur, $d_{(001)}$ 14.2 Å dur. Monmorilonit illit benzeri bir yapıdadır. Potasyumun yerinde genellikle su bulunur. Diğer büyük katyon ve organik moleküller ana katmanlar arasında kolaylıkla yerleşebildiğinden birim hücre aralığı 14 Å dan - 17 Å kadar artar. Monmorilonit grubu killerin yüksek iyon değişim kapasitesi ve şişebilen killerdir. Ortamdaki K^+/ H^+ veya Na^+/ H^+ oranı ve sıcaklık yükseldikçe monmorilonitin kimyasal yapısında değişimler gözlenecektir.

Dört katmanlı killerde (2:2) iki tetrahedra ve bir oktahedra katmanından yapıları iki ana katman arasında üçüncü bir oktahedra katmanı bulunur. Normal kloritde $d_{(001)}$ 14.2 Å olur. Kil minerallerinin (kaolenitin) bileşim ve yapısı şekil 2.5' de verilmiştir.[1]



Şekil 2.5 Kaolenitin Tabaka Yapısı

Kil Oluşumu

Kil mineralleri ayrışma ürünüdür. Çizelge2.1' de tepkimelerin genel gidişleri verilmiştir.

$H^+ + \text{mineral} \longrightarrow \text{ara kil mineralları} + \text{çözeltiler} \longrightarrow \text{kaolinit} \longrightarrow \text{jibsit}$
şeklindedir. Örneğin,

$H^+ + K \text{ feldispat} \longrightarrow (\text{serisit}) \longrightarrow \text{monmorilonit} \longrightarrow \text{kaolenit} + \text{jibsit}$

$H^+ + \text{muskovit} \longrightarrow \text{illit} \longrightarrow \text{monmorilonit} \longrightarrow \text{kaolenit} \longrightarrow \text{jibsit}$

$H^+ + \text{biyotit} \longrightarrow (\text{klorit}) \longrightarrow \text{vermikulit} \longrightarrow \text{monmorilonit} \longrightarrow \text{kaolenit} \longrightarrow \text{jibsit}$

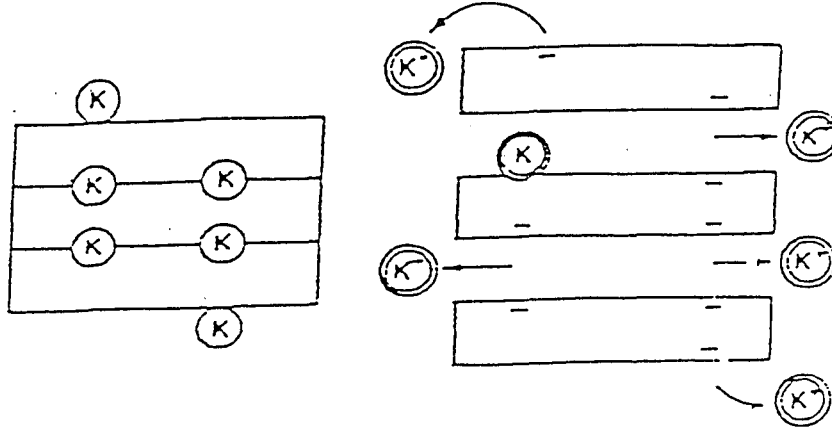


Kil su ile karışabilme, plastik olma, şekillenebilme, pişme ve renk giderme gibi önemli özelliklere sahiptir. Killerin rengi beyaz olmasına rağmen içerdikleri mineral ve bunların kimyasal bileşimlerine bağlı olarak kahverenginin çeşitli tonları, gri, pembe ve yeşil renklerde de olabilmektedir.

Kil minerallerini meydana getiren taneler ince altıgen plakalar şeklinde oldukları için, kilin çökmesi, plakaların yüzmesi, negatif elektrik yükü olması nedeni ile birbirlerini itme özelliklerinden dolayı yavaş olmaktadır.

Kilin tane boyutu, plastisite, kuru mukavemet, temel iyon değişim kapasitesi gibi özellikleri etkilediği için önemlidir. Her kil mineralinin tane boyutu ve gösterdiği özellikler birbirinden farklı olmaktadır. Kil minerallerinin bünyesinde bulunan bazı iyonların çözeltilerde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi sonucu iyon değişimi meydana gelmektedir. Bu değişim susuz ortamda da gerçekleşebilmektedir. Kil minerallerinin değişebilir katyonları; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ ; değişebilir anyonları ise SO_4^{-2} , Cl , NO_4^- , PO_4^{-3} dır [3].

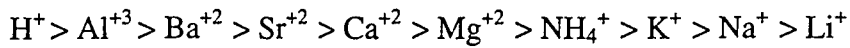
Kil minerallerinde yer değiştirebilen Na^+ ve K^+ gibi iyonlar birbiri üzerine stoklanmış kil plakalarının oluşturduğu "aggregate " lerde plaka ara yüzeylerine absorbe olurlar. Eğer kil aggregate' ler su içinde dağıtılırsa alkaliler serbest kalarak suya geçer, böylelikle kil tanelerinin taban yüzeyleri negatif olarak yüklenir. Kenarlar ise pH' a bağlı olarak negatif veya pozitif yükle yüklenirler. Kil plakalarının yüklenmesi şekil 2.6' de gösterilmektedir [4].



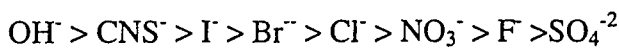
Şekil 2. 6. Kil plakalarının yüklenmesi (Reed, 1989)

Kolloidal olarak dağıtılmış negatif yüklü kil taneciklerinin zıt yüklü iyonu adsorblaması ile ξ potansiyeli düşer ve killerin tanecik özelliğine bağlı olarak, yüzey-yüzey, kenar- kenar, kenar- yüzey olmak üzere tanecikler birbirine bağlanır. Bu etkileşimler kil- su sisteminin reolojik özelliklerini etkilemektedir.

Kil partükülleri yüzeylerin negatif yüklü olması dolayısıyla çevresinde bulunan pozitif yüklü iyonları çekme ve adsorblama kapasitesine sahiptir. Genelde yüksek şarjlı katyonlar daha kolay adsorbe olur fakat hidrojen iyonu en tercihlisidir. (Hofmeister serisi)



Eğer kolloidal sistemde anyonlar gereğinden fazla ise kil partükülleri bunları absorbe etme eğiliminde olacaktır. Negatif iyonları adsorbe edebilen partiküller, anyonları Hofmeister serisine göre seçerler. Kil partüküllerinin yüzeyine anyonların adsorbsiyonu, anyonun cinsine bağlı olarak ξ potansiyelini düşürerek flokulasyona neden olur.



Kolloidal süspansiyonların kararlılığının artması açısından tercih edilen katyonlar, kile daha az adsorbe olma eğilimine sahip olan katyonlardır. Bu durumda kilin ξ potansiyeli daha fazladır ve maksimum şekilde partiküller birbirinden ayrılır (deflokulasyon meydana gelir). ξ potansiyeli deflokulasyon olma derecesini belirlemektedir [4].

Kil, oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta bünyesinde bir miktar su tutabilmektedir. Gözenek suyu, tabakalar arası su ve tabakalar arasında boşlukları dolduran su 100-110 °C' ye ısıtıldığında bünyeden uzaklaşır.

Tabakalar arası su montmorilonit ve vermukulit kristal yapı ünitelerinin tabakaları arasında bulunan sudur. Suyun artması ile kilde şişme meydana gelir. Bu su 110 °C de ortamdan ayrılır.

Gözenek suyu (absorbe su ve serbest su) kil kütlelerini meydana getiren kil mineral taneciklerinin etrafını saran ve taneler arasını dolduran su olarak tanımlanmaktadır. Bunların bünyeyi terk etmeleri de kolay olmaktadır. Gözenek suyu 50 °C ve 60 °C' de bünyeden uzaklaşmaktadır. Killer 400-700 °C arasında ısıtıldıklarında kimyasal formüllerinde gösterilen kristal sularını da kaybederler. Kristal suyun kaybı ve yapısal değişiklikler sonucu meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar DTA analizlerinde kil minerallerinin tanınmasına yardımcı olur. 900 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda kil mineralleri kristal yapılarını tamamen kaybederler ve amorf yapıya geçerler. Su kaybı ile birlikte killerde yoğunluk azalması ile hacim küçülmesi meydana gelir.

Plastiklik sınırının üzerinde su ilave edilen killeri kendi ağırlıkları ile akabilir hale gelirler. Killerin süspansiyon meydana getirmesi kil minerallerinin cinsine, tane boyutuna, değişebilir katyon içeriğine ve bu katyonların cinsine bağlı olarak değişmektedir. Kaolen grubu kil minerallerine göre montmorilonit grubu kil minerallerinin süspansiyon meydana getirme eğilimi daha fazladır ve montmorilonit

grup içinde de sodyum montmorilonit en yüksek süspansiyon meydana getirme özelliğine sahiptir.

Kil-su karışımında killeri içine ilave edilen su miktarlarına göre farklı fiziksel özellikler gösterirler. Bu özellikler; Plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropik olarak tarif edilmiştir.

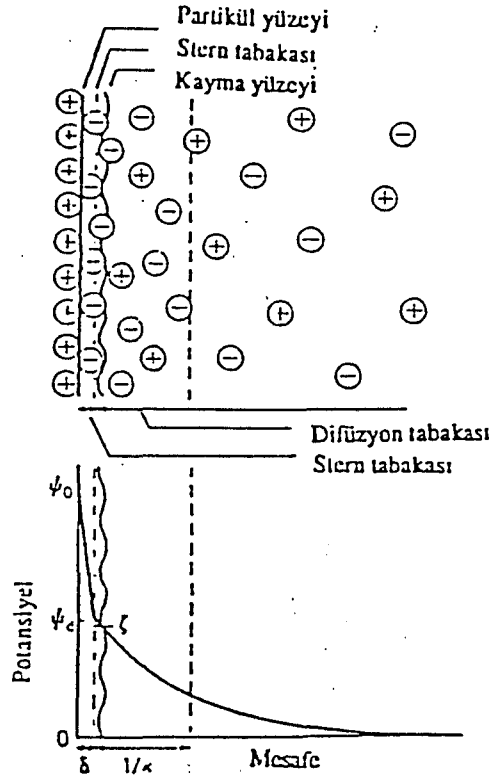
Killerin plastiklik ve kaplayıcılık özelliği kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil içerisindeki levhacıklar üst üste dizilmiş paketler halinde olup su ile çamur oluşturulurken su bu levhalar arasına yerleşir. Çamura basınç uygulandığında levhalar birbiri üstünden kayarak verilen şekli alır. Kil levhalar sağlam bağlanır ve ayrılmaları çok güçtür. Kil plastikliği, çamur oluşturmak için gerekli su miktarı ile tayin edilir ve ne kadar az su ile çamur oluşturulursa kil o kadar plastiktir denilir. Plastiklik özelliği irili ufaklı tanelerin yan yana gelmesine de bağlı olup aşırı öğütülmüş kil (tüm tanelerin küçültülüp hemen hemen aynı boya getirildiği durumda) plastikliğini kaybeder. Kil plastikliği bentonit, hümin asidi, dekstrin gibi kolloid çözelti vermeye yatkın katkı maddeleri ile artırılabilir [5].

3. KİL ÇAMURLARININ STABİLİZASYONU

Kil içeren bünyelerden istenen özelliklerde sol (kil + su) hazırlamak genelde oldukça zordur. Masse içerisinde diğer mineraller ile birlikte (özellikle su içerisinde) davranışları değişir. Bu nedenle çok çeşitli kimyasallar ilave edilmektedir. Hazırlanan çamurun sabit bir vizkoziteye ve uniform özelliklerde ürün üretebilme özelliklerine sahip olması gerekir. Bu nedenle çeşitli deflokulantlar kullanılmaktadır.

Kolloidal partiküller su içerisinde dağıldıklarında yüzeylerinde elektriksel yüklenme (şarjlanma) olur. Bu yüklenme iyon çözünmesi, sulu ortam ile kimyasal reaksiyon ve spesifik iyon adsorpsiyon mekanizmaları ile gerçekleşir.

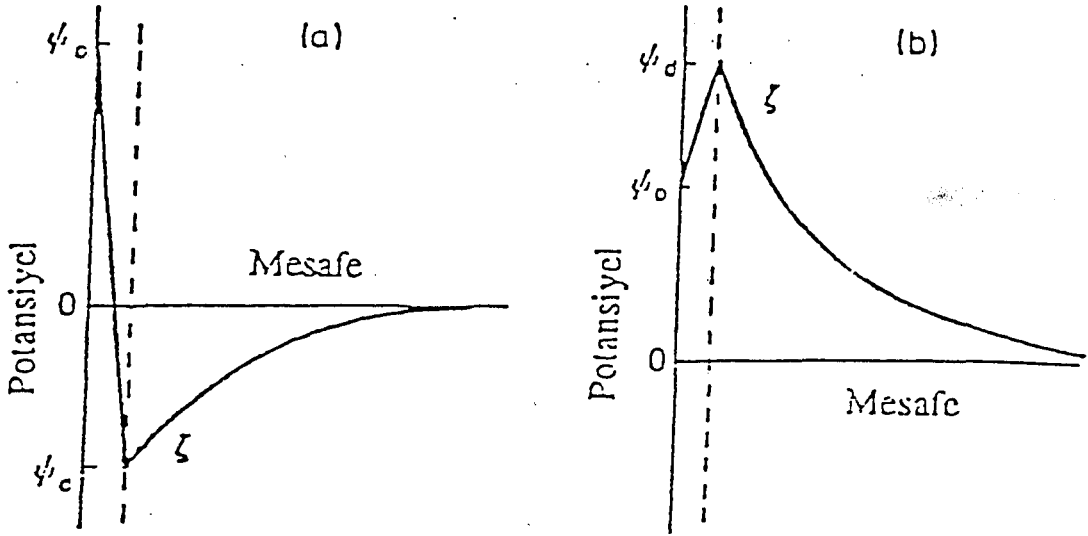
Yüzey şarjı polar ortamdaki yüzeye yakın olan iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüke sahip iyonlar yüzeyden itilir. Bu durum elektriksel çift tabakaların oluşumuna sebep olur. Elektriksel çift tabaka genelde iki tabakadan oluşur. Bunlar, adsorplanmış iyonları içeren iç tabaka ve iyonların elektriksel kuvvetler ve termal hareketlerin etkisi ile yayıldığı difüz tabakasıdır. Stern modeline göre çift tabaka, bir düzlem (Stern düzlemi) tarafından ayrılmış iki kısımdan oluşmuştur. Stern düzlemi yüzeyden hidrate olmuş iyon çapı kadar mesafededir. Adsorbe olmuş iyonlar ise Stern tabakası içindedir. Zıt yüklü spesifik iyon adsorbsiyonu söz konusu olduğunda şematik yüzey ve şarj dağılımı şekil 3.1' deki gibidir [6].



Şekil 3.1. Stern modeline göre elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi (Shaw, 1980)

ψ_0 , yüzey potansiyeli; ψ_d Stern potansiyelidir. Kayma yüzeyindeki potansiyel ise elektrokinetik yada ξ potansiyeli olarak adlandırılır. Çok değerlikli yüzey aktif zıt yüklü iyonların yüzeye adsorbsiyonu yüzey şarjının ters yönde değişmesine neden olabilir.

Şekil 3.2.'de çok değerlikli zıt yüklü iyonların ve aynı yüklü iyonların adsorbsiyonu ile yüzey şarjının değişimini göstermektedir.



Şekil 3.2. Çok değerlikli zıt yüklü iyonların ve aynı yüklü iyonların adsorbsiyonu ile yüzey şarjının değişimi

Sıvı bir ortam içinde dağıtılmış partiküller arasında her zaman etkileşimler olmaktadır ve süspansiyon kararlılığı bu etkileşimler sırasında partiküller arasında mevcut itici yada çekici kuvvetler tarafından belirlenir.

Van der Waals çekici kuvvetleri flokulasyona neden olur. Çekici kuvvetler devamlı dipollere sahip moleküllerin yönelmesiyle ve dipol moleküllerinin dipol olmayan moleküllerin etrafındaki elektron bulutlarını saptırmasıyla ortaya çıkabilir. İtici kuvvetler ise iki partikül birbirine yaklaştığında elektriksel çift tabaka etkileşiminden dolayı birbirini itmesiyle oluşur.

$$\text{Çekme Enerjisi, } E_i = -Aa / 12d \quad (3.1)$$

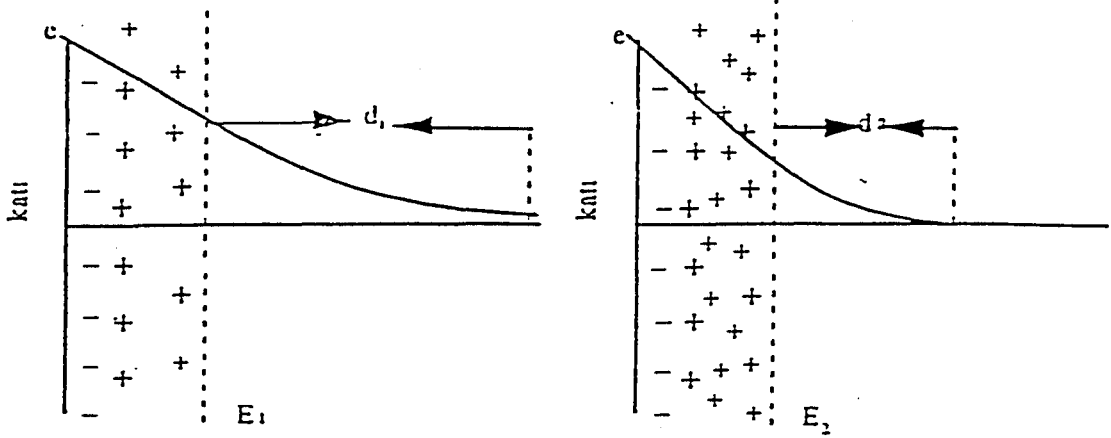
$$\text{İtme Enerjisi, } E_c = 2\pi\epsilon a \psi^2 \xi \exp(-Kd) \quad (3.2)$$

Burada; A , hamaker sabiti ($10^{-19} - 10^{-20}$ s), a , partükül yarıçapı, d , partüküller arası mesafedir. ϵ , geçirgenlik, $\psi\xi$, Stern potansiyeli, $1/K$ ise yaklaşık olarak bir partükül etrafındaki şarj bulutunun boyutuna eşittir ve aynı zamanda difüz tabakanın kalınlığı olarak da adlandırılır.

Deryagin - Landau ve Vervey- Overbeek birbirinden bağımsız olarak iki partükülün bir araya gelmesi sonucu meydana gelen enerji değişikliklerini ifade eden kantitatif bir teori geliştirmişlerdir. DLVO teorisine göre partüküllerin birbirine yaklaşması ile oluşan etkileşim enerjisi, elektriksel çift tabakadan dolayı oluşan itici enerji ve Van der Waals çekici enerjinin toplamına eşittir. DLVO teorisine göre itici ve çekici kuvvetler arasında denge sağlandığında itici kuvvetler baskın olduğunda sistem stabilize edilebilir. Süspansiyonların kararlılığında en önemli parametreler $K = f(C)$ ve $\psi\xi$ (zeta potansiyeli)dir.

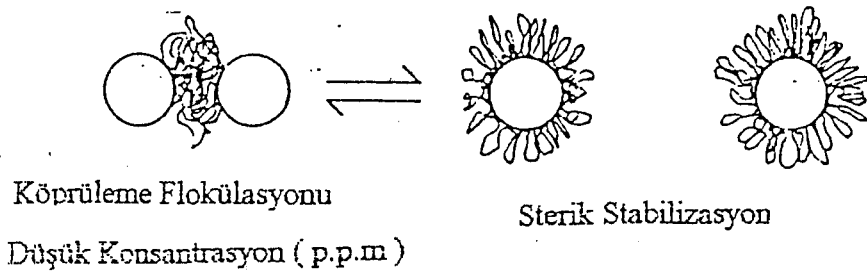
Genel olarak çamurlarda belli bir elektrolit katkısıyla başlayan akışkanlık, katkının artmasıyla birlikte hızlanır. Çamurun akma süresi kısalır. Elektrolit katkısının daha da artmasıyla öyle bir noktaya erişir ki, artık çamurun akma süresi uzamaya başlar ve elektrolit daha da arttırılırsa çamur iyice koyulaşır ve akmaz olur.

Yüksek elektrolit konsantrasyonlarında, ξ potansiyeli azalır. Çünkü eğer zıt yüklü iyonların miktarı fazla ise difüz tabakaya yağılırlar ve negatif yüzeyin etkisini yok ederler. Difüz tabakasının kalınlığı ($1/K$) azalır ve bazı sınırlı durumlarda katyonlar yüzey tabakasını istila edip yüzey şarjını azaltır. Böylelikle daha düşük derecede dispersiyona ve sistemin flokulasyonuna sebep olurlar. Şekil 3.3' de Yüksek katyon konsantrasyonlarında elektriksel çift tabakanın değişimi görülmektedir.



Şekil 3.3.Yüksek katyon konsantrasyonlarında elektriksel çift tabakanın değişiminin gösterimi

Elektrik çift tabaka etkileşiminden dolayı sağlanan kararlılık, Brownian hareketinden dolayı olan kinetik enerji ve aynı zamanda dökme ve karıştırmanın daha da fazla partiküllere kinetik enerji kazandırmasından dolayı yeterli olmayabilir. Bu durumda yüzeye adsorbe olan iyonik olmayan (non-ionic) surfaktantlar ya da adsorbe olan polielektrolitler süspansiyonları ζ - potansiyelinin 25 mV' dan az olduğu durumlarda bile stabilize edebilirler çünkü yüzeye adsorbe olmuş moleküller partiküllerin bir araya gelmesine fiziksel olarak engel olurlar (Sterik etki). Şekil 3.4. de polimer zincir segmenlerinin sterik stabilizasyonu ve köprüleme flokulasyonu verilmiştir.



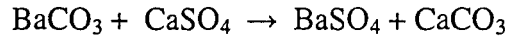
Şekil 3.4. Polimer segmentlerinin kolloidal dispersiyonu etkileri

Her kil, kaolin veya çamurun elektrolitlerle akışkan hale gelmesi farklıdır. Elektrolitlerin türü, katı oranı ve etki süresi, akışkanlıkta büyük rol oynar. Hammaddelerin ayrı ayrı hangi tür elektrolit ile hangi oranlarda akışkanlık yaptığı uygun elektrolit deneyleri ile belirlenir.

Akışkanlığı olumsuz yönde etkileyen etmenlerden biri de kilin bünyesinde bulunan yada kullanılan su içerisinde flokule edici iyonlardır. Bunlar sülfat, kalsiyum, magnezyum, demir ve alüminyum iyonlarıdır.

Sular bünyesindeki tuz, sülfat, anyon ve katyonlara göre sertlik derecelerine sahiptir. Sertliği fazla olan sular akıcılığı olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle seramik sanayiinde kullanılan suların sertliğinin az olmasına dikkat edilmelidir [7].

Sülfat iyonları baryum iyonlarının ilavesiyle çöktürülebilir ve zararsız hale getirilebilir. Baryum sülfat 18 °C de 100 mililitre su içerisinde 0,23 mg çözünürlüğe sahiptir. Eğer baryum, karbonatlar halinde ilave edilirse karbonat iyonları da aynı zamanda uzaklaştırılır. Bununla birlikte Ca, Fe ve Mg iyonları da uzaklaşır.



Baryum karbonat çok yavaş çözünür, böylece istenmeyen çözünmüş durumda ki tuzlarla reaksiyona girer. Baryum iyonlarının fazla ilavesi flokulasyon etkisi yapar. Genellikle ağırlıkça % 0.02 ve % 0.1 oranında baryum karbonat, deflokulasyondan önce killere ilave edilmelidir [6].

Scheller ve arkadaşları ile yaptıkları çalışmada çözünür sülfatların süspansiyon kararlılığına etkisini araştırmış, artan çözünür sülfat içeriği ile birlikte deflokulant miktarının arttığını ve bununla birlikte döküm hızının azaldığını belirtmiştir [8].

Rajala ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda kil ve kaolen çamurlarının vizkozitesini su/kil oranının büyük oranda etkilediği belirtilmiştir. Farklı killeri ve deflokulant için Mooney Denklemi ve k faktörleri hesaplanmıştır. Bu faktörler, farklı deflokulantlar kullanıldığı zaman partikül şekli ve hareketlerinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu faktör, su/kil oranındaki değişimler için çamur döküm olaylarını içermektedir [9].

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = \exp (k_1 \phi (1 - k_2 \phi))$$

η , süspansiyonun vizkozitesi, η_0 akışkan süspansiyonunun vizkozitesi, k_1 ve k_2 , katsayılar, ϕ , katıların hacim fraksiyonudur.

Su / kil oranı arttıkça (aynı su oranı arttıkça) deflokulant miktarı azalmaktadır. Yani daha az deflokulant miktarı ile daha çok akışkanlık elde edilebilmektedir.

Kil/ su sistemlerinin vizkozite ve tiksotropi gibi reolojik özelliklerinin saptanması seramik ve daha pek çok endüstri dalı için önemlidir. Bu sistemlerdeki kil partükülleri arasındaki elektrostatik etkileşim ve Van der Waals kuvvetlerinin çekimi gibi etkenlerle sistemin akışkanlığı bir süre sonra azalabilir ve sistem pıhtılaşarak çökebilir. Teknolojik açıdan sakıncalı olan bu durumla karşılaşmamak için kil- su sistemlerinin reolojik özellikleri bilinmeli ve kontrol altında tutulmalıdır [10].

4. REOLOJİK ÖZELLİKLER

Reoloji, bir malzemenin akış ve deformasyon özellikleri ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Uygulanan gerilme altında bünyenin deformasyonu olarak tanımlanmaktadır. Reoloji ıslak karıştırma, öğütme, çamur döküm, sırlama ve dekorasyon içeren seramik süreçlerde çok önemlidir [11]

Kolloidal süspansiyonların reolojik davranışları temelde aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Dağıtıcı oranın vizkozitesi
- Partikül konsantrasyonu
- Partikül boyutu ve şekli
- Partikül- partikül ve partikül dağıtıcı ortam etkileşimleri

Düşük hacim partikül konsantrasyonlarında akış eğrileri lineer ve çamur Newtonumsu, yüksek hacim partikül konsantrasyonlarında akış pseudoplastik davranış göstermiştir.

Reolojik özellikler iki gruba ayrılırlar:

A) Zamandan bağımsız reolojik özellikler

- Newton akış
- Doğal viskoz akış
 1. pseudoplastik davranış
 2. dilatent davranış

B) Zamana bağlı reolojik özellikler

- Tiksotropi
- Reopeksi

4.1. Zamandan Bağımsız Reolojik Özellikler

4.1.1. Newton Akış

Süspansiyonların akış şartları altında reolojik davranışı, kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki ilişki olarak tanımlanır. Kayma ve kayma hızı arasındaki oran Newtonumsu malzemeler için sabittir. Oran sabiti η vizkozite katsayısı veya kısaca vizkozite olarak adlandırılır [12].

İdealde, viskoz bünyelerin gerilim altındaki akışlarında, akış hızı uygulanan gerilime bağlıdır. İdeal viskoz bünyelerde de kayma geriliminin kayma hızına oranı vizkozite katsayısıdır. İdeal viskoz bünyeler Newtonumsu akış özelliği gösterirler ve 4.1 eşitliği

ile ifade edilirler. Bu sistemde vizkozite katsayısı η sabittir. Şekil 4.1' de uygulanan gerilime bağlı olarak akış görülmektedir.

$$\tau = \eta \cdot -dV/dr \quad (4.1)$$

$$-dV/dr = \gamma \quad (4.2)$$

Burada τ , kayma gerilimi; $-dV/dr$ hız gradienti; γ ise kayma hızıdır.

F = Uygulana kuvvet, (dyn)

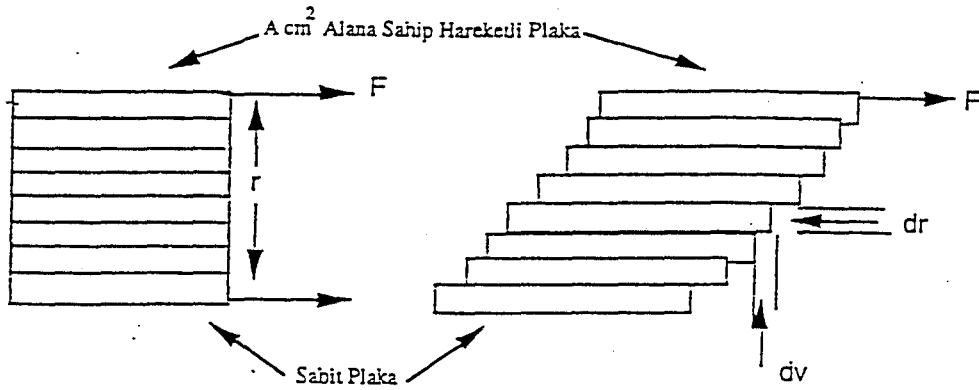
r = Sıvı tabakasının kalınlığı, (cm)

τ = Kayma gerilimi (dyn/ cm)

γ = Kayma hızı, (s^{-1})

η = Vizkozite katsayısı, (dyns/ cm^2)

Burada τ , kayma gerilimi; $-dV/dr$ hız gradienti; γ ise kayma hızıdır.



Şekil 4.1. Gerilime bağlı olarak akış

4.1.2. Doğal Viskoz Akış

Doğal viskoz akış, sistemde hız farkından dolayı anizometrik partiküllerin yönlenmesinden kaynaklanır. Bu akış tipi de kayma gerilimi ve kayma hızına bağlı olarak değişir.

i) Pseudoplastik Davranış

Büyük moleküllerden oluşan çözelti ve sıvılar ile birbirini çekmeyen anizometrik partiküller içeren süspansiyonlarda laminar akış, molekülleri yada partikülleri yönlendirir. Yönlendirme sonucu kaymaya karşı direnç azalır ki görünen vizkozite artan kayma oranı ile azalır. Bu davranış pseudo plastik olarak adlandırılır. Bu durum (4.3) nolu eşitlikte ifade edilir [13].

$$\tau=k(\dot{\gamma})^n \quad (4.3)$$

k= sabit, n; deformasyon üssü olup newton sıvısından sapmayı ifade eder. n=1 olduğunda sistem Newtonumsu akış özelliği gösterir.

Şekil 4.3' deki verilen eşitliğe göre $n < 1$ olduğu durumlarda kayma incelmesi görülür ve pseudoplastik bir malzeme artan kayma oranı ile incelir. Malzemelerin vizkozitesi kayma hızının artmasıyla azalır. Eğer kolloidal bir sistemde partikül agregasyonu meydana gelirse, kayma hızının artması bu agregatları kırma eğiliminde olacaktır. Bu durumda partiküller tarafından tutulmuş çözücü azalacaktır ve sistemin görünen vizkozitesi azalacaktır. Genelde kayma incelmesi asimetrik partiküller içeren sistemlerde yaygındır. Asimetrik partiküller tesadüfi olarak dağıldıklarında akış özelliklerini düşük hızlarda daha fazla etkilerler. Artan hız ile partiküller yönlenir ve akışa karşı direnç azalır [14].

ii) Dilatent Davranış

$n > 1$ ise, bu durumda artan kayma oranı ile birlikte vizkozite de artar. Kayma kalınlaşması olarak ifade edilen bu olaya dilatant denir. Bu durum genelde yüksek konsantrasyonlarda katı içeren deflokula edilmiş sistemlerde gözlenir. Sistemde ancak partiküler arası boşlukları doldurulacak kadar yeterli sıvı vardır. Artan kayma oranı ile yoğun paketlenme, partiküllerin birbiri üzerine kaymalarına imkan vermek için kırılmak zorundadır. Bu durumda bir genişleme olur ve boşlukları doldurmak için sistemde mevcut sıvı yetersiz kalır [14]

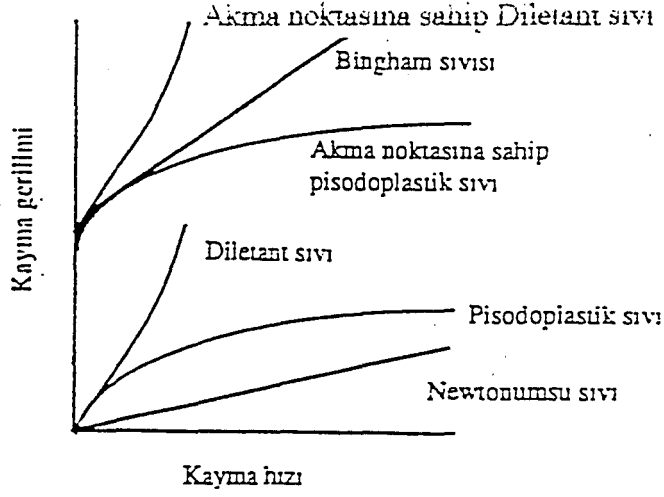
Aralarında çekme kuvveti olan molekül yada partikülleri içeren süspansiyonlarda akış belli bir gerilme üzerinde olur. Bu gerilime " akma gerilmesi " denir. Bu tür sistemlere ise " Bingham Plastik Sistemler " adı verilir. Bingham plastik malzemeler için akış davranışı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [14].

$$\tau - \tau_y = \mu_p \dot{\gamma} \quad (4.4)$$

$$\mu_p = (\tau - \tau_y) / \dot{\gamma} \quad (4.5)$$

$$\mu_a = \mu_p + \tau_y / \dot{\gamma} \quad (4.6)$$

μ_p , plastik vizkozite, μ_a görünür vizkozitedir. Kaymaya karşı toplam direnç, görünür vizkozite μ_a ile ifade edilir ve eğer akma gerilmesi yüksek ise μ_a yüksektir. Artan kayma oranı ile μ_a azalır. Bingham plastik ve pseudo plastik sistemin her ikisinde de görünen vizkozite artan kayma oranı ile azalır. Şekil 4.2 de zamandan bağımsız sistemler için kayma hızı ve kayma gerilimine bağlı olarak akış özellikleri görülmektedir.



Şekil 4.2. Zamandan bağımsız sistemlerde kayma hızına bağlı olarak kayma geriliminin değişimi [Reed, 1989].

4.2. Zamana Bağlı Reolojik Özellikler

Zamana bağlı reolojik özellikler tiksotropi ve reopeksi olarak iki grupta incelenir.

4.2.1. Tiksotropi

Kolloidal süspansiyonlarda vizkozite değişimlerinin sebebi yalnız partiküllerin yönelmesi değil, bu partiküllerin kümeler oluşturarak ossosye olmasından da kaynaklanabilir. Partiküller asimetrik olduğu oranda bu ossosyasyon olabilir ve herhangi bir mekanik karıştırma olmadığı zaman görülür. Bu durumda vizkozite de artış gözlenir. Ancak oluşan kümeler kararlı değildir. Sıcaklık artışı veya bir çalkalanma ile bozulabilir. Böyle bir olay ilk defa Freundlich tarafından incelenmiştir. Bazı kolloidal süspansiyonların durdukları zaman vizkozitenin arttığını (katılaştığını) ve çalkalandıkları zaman vizkozitenin düştüğü görülmüştür. Böyle jel - sol (reversibl) değişimlerine tiksotropi ismi verilmiştir [15].

Diğer bir deyişle tiksotropi sabit bir kayma oranında vizkozitenin zamana bağlı olarak azalmasıdır. Bu tür davranış pseudoplastik ve Bingham malzemelerde yaygın olarak görülür. Bunun nedeni molekül yada partiküllerin yönlenmesi ve aralarındaki bağın zamana bağlı olarak değişmesidir. Seramik çamurlarında tiksotropik davranış genelde geriye dönüşümlüdür [14].

4.2.2. Reopeksi

Reopeksi, tiksotropik davranışın tam tersi olup, sabit bir kayma oranında vizkozitenin zamana bağlı olarak artmasıdır. Bu tür süspansiyonlarda kayma gerilmesi uygulamadan uzun zaman sol halini koruyabilmektedir. Bu özelliğe reopeksi ismi verilmiştir. Bundan başka (4.3) eşitliğinde belirtilen (kayma incelmesi) şeklinde kendini gösterir, ki bu olay dilatent bir davranış olup tiksotropi özelliğinin tersidir [15].

5 KİLLER REOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ÇEŞİTLİ DEFLOKULANTLARININ ETKİLERİ

Organik ve İnorganik Deflokulantların Etkileri

Kil ve yer / duvar karosu bünyelerinin reolojik özelliklerine inorganik (sodyum silikat, sodyum tri polifosfat, fosfat - silikat karışımı) ve organik (sodyum poliakrilat ve sodyum poli karboksilat) bazlı deflokulantların etkileri incelenmiştir.

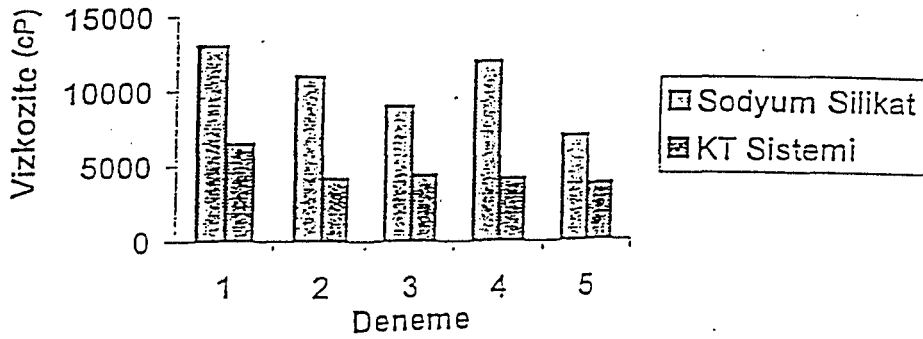
Saf organik ürünlerinden olan sodyum poliakrilat ve sodyum polikarboksilattaki sodyum iyonları bir aminle yer değiştirmektedir. İşletme' de sprayli kurutma ve fırın pişiriminde olsun bünyede bulunan bu organik deflokulantlar yanma esnasında hiçbir artık bırakmaz

[16]. Süspansiyon içerisinde hem elektrostatik hem de zincir yapısından dolayı sterik stabilizasyon sağlamasıdır. Aynı zamanda sistemde bulunan elektrolitlere karşı duyarlılığı daha azdır [15]. En iyi sterik stabilizatörler amphipathic (simetrik

olmayan moleküler grup, bir uç hidrofilik diğer uç hidrofobik) blok ya da aşılınmış kopolimerlerdir. Bunlar en az iki homopolimerin kimyasal olarak bağlanmış halidirler ki biri dağıtıcı ortamda çözünebilir, diğeri çözünemez. Çözünemeyen homopolimer demir atar (anchor) polimer diye adlandırılır ve polimer zincirinin kolloidal partiküllere bağlanan kısmıdır. Çözünebilen kısım ki partikül yüzeyinden dağıtıcı ortama doğru uzanır, kolloidal kararlılığından sorumludur.

Sodyum poliakrilat deflokulanı saniteri ürün fabrikalarının yaptığı araştırmalar sonucunda kabul edilmiş ve Kentaky - Tennessee kil işletmesi saniteri ürün endüstrisinde kullanılmaktadır [17].

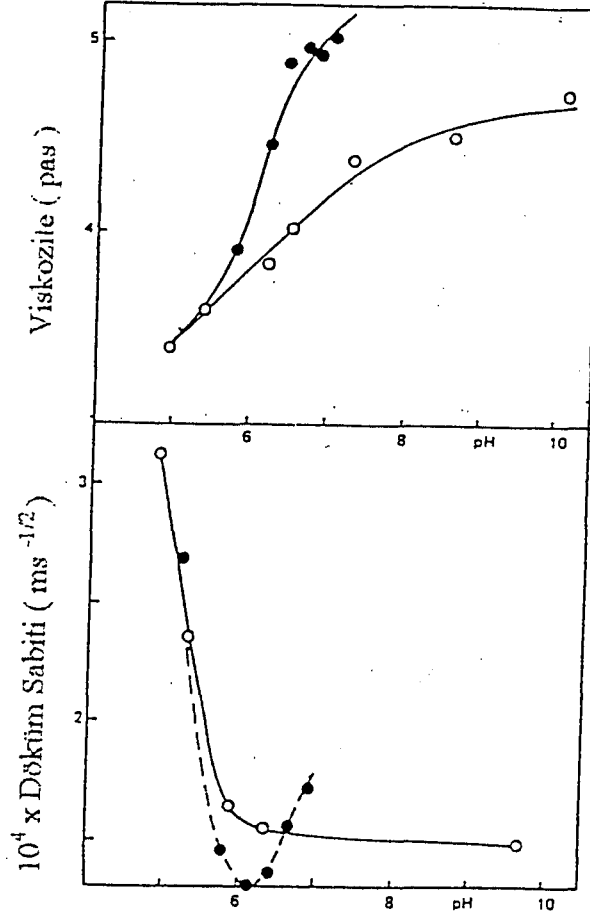
Yapılan çalışmalar sonucunda saniteri ve kil bünyeleri için sodyum silikat, standart sodyum poliakrilat (KT sistemi) defloklant sistemleri kullanılarak test edilmektedir. Bu yeni deflokulant sistemlerinin uygun olan bünye özellikleri belirlendikten sonra, bunların sodyum silikattan daha düşük vizkozite sağladıkları saptanmıştır. Sodyum silikat ve KT sistemlerinin vizkozitelerinin karşılaştırılması şekil 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.1. Sodyum silikat ve KT sisteminin vizkozitelerinin karşılaştırılması

Çelik yapmış olduğu çalışmada kil süspansiyonları üzerine sodyum poliakrilat defloklantının etkisini araştırmıştır. Bu araştırma için % 30 katı konsantrasyonunda Na - poliakrilatın belirli miktarlardaki ilavelerinde döküm sabitinin minimuma inmesi ilavelerin devamında ise tersine döndüğü, buna bağlı olarak da vizkozitenin arttığı gözlenmiştir. Vizkozitenin minimum olduğu noktada Na- poliakrilatın miktarını sabit

tutarak (0,078 gr/ 100 gr kil) NaOH ilavesiyle pH' ı arttırılmak suretiyle vizkozite ve döküm sabiti saptanmıştır. Şekil 5.2' de bu durum gözlenmektedir [18].



Şekil 5.2. % 30 Katı oranına sahip kil süspansiyondaki vizkozite üzerine pH ' ın ve poliakrilatın etkisi

- Na- Poliakrilat değişim miktarı
- Sabit Na- poliakrilat etkisinde, pH' ın NaOH ile değişimi

Ayrıca % 50 sodyum silikat + % 50 sodyum poliakrilat karışımının kullanımıyla çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Böyle bir karışımının kullanılmasıyla gerek vizkozite, gerekse döküm hızı bakımından sadece sodyum poliakrilat deflokulantının kullanıldığı

kaolen çamurlarının reolijik özelliklerine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu şekilde çok pahalı olduğu için endüstride kullanımı yaygınlaşmayan poliakrilatın, silikat ile karıştırılarak yaygın olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [19].

Kil ve yer / duvar karosu bünyelerine inorganik bazlı deflokulantların etkilerinde; sodyum silikat serbest alkali ve silisik asit vermek üzere hidrolize olur. Silisik asit ise koruyucu kolloid olarak adlandırılır ve killerin flokulasyon eğilimini azaltır. Çözünmeyen kalsiyum veya magnezyum silikatlar oluşur. Sodyum iyonları kil sistemlerinin yapısında bulunan iki değerlikli katyonlar ile yer değiştirir ve itici kuvvetlerin artmasıyla deflokulasyon meydana gelir [20].

Sodyum silikat deflokulantının etkilerinin daha açık bir şekilde açıklanabilmesi için sodyum silikat ile sodyum poliakrilat deflokulantları karşılaştırılmıştır.

William Kohut çamurun kalıba dökülmesi çalışmalarında sodyum poliakrilat ile sodyum silikat deflokulantlarını karşılaştırmıştır [21]. Elde ettiği sonuçları şu şekilde sıralayabiliriz.

Sodyum silikat aşındırıcı bir madde olduğu için sodyum poliakrilat gibi organik dağıtıcıların kullanılması tavsiye edilmektedir. Ayrıca bu deflokulantları minimum miktarlarda olmasına da dikkat edilmelidir.

Willam Kohut sodyum poliakrilat solüsyonu ile sodyum silikat solüsyonu incelemiş ve sodyum poliakrilat solüsyonuna batırılan alçı kalıpta çözülmelerin başladığı saptanmıştır (Alçı parça dışarıya pis köpük vermeye başlamaktadır).

Alçı parçalar 30 dakika solüsyon içinde tutulduklarında da bir takım değişiklikler meydana gelmektedir. Buna göre sodyum poliakrilat solüsyonuna batırılan alçı örneğine solüsyon işlemektedir. Bu oran sodyum silikat solüsyonuna batırılardan daha fazladır. Yani sodyum poliakrilatın kalıba işleyişi sodyum silikattan daha fazladır.

Daha sonra bu solüsyonlara maruz bırakılan kalıpların bir gece kurutulduktan sonra ağırlıklarına bakılmıştır ve sonuçta sodyum poliakrilat solüsyonuna maruz bırakılan kalıbın ağırlığında bir değişiklik olmazken, sodyum silikat solüsyonuna maruz bırakılan kalıbın ağırlığında sürekli bir artış olduğu gözlenmiştir [22].

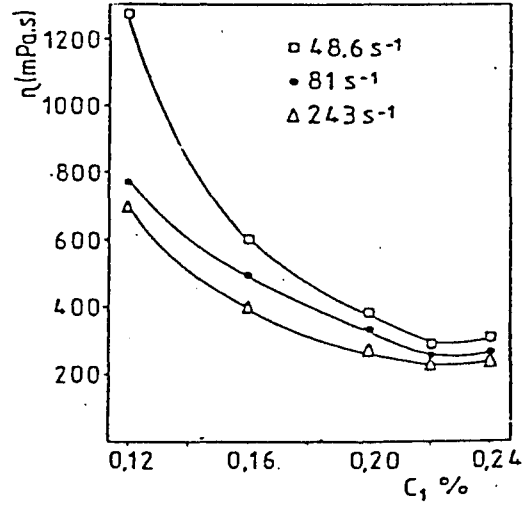
Yine çalışmalar sonucunda sodyum silikat ile deflokule edilmiş standart bünyenin nem içeriğinin sodyum poliakrilat ile deflokule edilmiş deneysel bünyenin nem içeriğinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Döküm ile üretilen deneysel bünyeler standart bünyelerden daha kurudur ve sodyum poliakrilat ile deflokule edilmiş deneysel bünyelerin dökümünün plastik özelliğini iyileştirici bir özelliği bulunmaktadır [22].

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak kalıp yüzeyleri incelendiğinde poliakrilata maruz kalan kalıplarda açık porlar gözlenirken sodyum silikata maruz kalan kalıpların yoğun olduğu saptanmıştır [22].

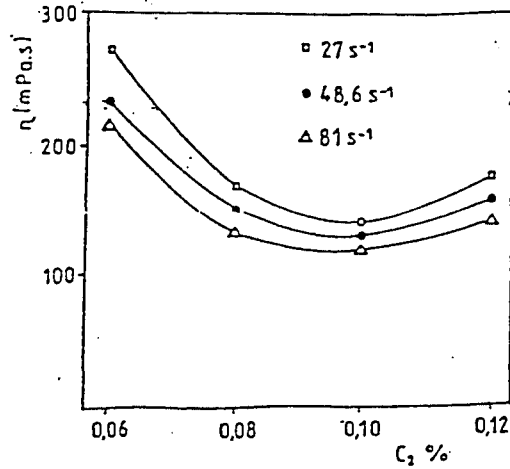
Sodyum silikat ile sodyum poliakrilat kullanılarak hazırlanan döküm çamurlarında elde edilen kek 'in içerdikleri Ca^{2+} ve Si^{+4} miktarlarına bakarak da karşılaştırmak mümkündür. Sodyum poliakrilatın Ca içeriği sodyum silikattan daha fazladır. (Sodyum poliakrilatta % 29,8 sodyum silikatta % 28,6) Buna karşın sodyum silikatın Si içeriği de sodyum poliakrilattan daha fazladır (sodyum poliakrilatta % 0,5 sodyum silikatta % 1,76)

Sodyum poliakrilat daha çok Ca^{2+} yani SO_4 içermektedir ve SO_4 içeriği arttıkça çalışma aralığı da artmaktadır. Dolayısıyla sodyum poliakrilatın çalışma aralığı sodyum silikattan daha fazladır [22].

Yapılan diğer bir çalışma sodyum silikat ve sodyum tripolifosfat karşılaştırıldığında, sodyum tripolifosfat şekil 5.3 ve şekil 5.4' de görüldüğü gibi daha düşük kayma oranlarında vizkoziteyi daha fazla düşürmektedir [23].



Şekil 5.3. Farklı kayma oranlarında porselen çamurunun vizkozitesine sodyum silikat (C_1) konsantrasyonunun etkisi



Şekil 5.4. Farklı kayma oranlarında porselen çamurunun vizkozitesine sodyum tripolifosfat (C_2) konsantrasyonunun etkisi

Yapılan araştırmada porselen çamuruna uygun reolojik özellikler sağlamak için sabit miktarda soda külüyle birlikte her iki deflokulantın farklı oranlarda ilavesi yapılarak aşağıdaki en uygun deflokulant kombinasyonları elde edilmiştir.

Kombinasyon 1: %0,08 Soda külü+ % 0,22 Sodyum Silikat

Kombinasyon 2: % 0,08 Soda külü + % 0,20 Sodyum Silikat + % 0,10 Sodyum Tripolifosfat

Her iki elektrolit kombinasyonunun kullanılmasıyla döküm oranında diğer araştırmalar ile uyumlu olacak şekilde bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Son döküm bünyelerinin poroz mikroyapısı kuru durumda daha yüksek kuru büzülme ve daha düşük mekanik mukavemet gösterdiğinden dolayı bu durum porselen çamurlarında istenen bir özelliktir.

Porselen çamurlarına, araştırılan elektrolit kombinasyonlarının ilavesi akma gerilimini, efektif vizkoziteyi, dilatent davranışı ve döküm oranını önemli miktarda azaltmıştır.

Porselen çamurlarının azaltılmış su içeriği, kurutmada daha az enerji tüketimiyle sonuçlanır ve üretim prosesini kolaylaştırır [23].

Ceramic-T ticari bir ürün olduğundan sadece metasilikat ve tripolifosfat karışımı olduğu bilinmekte, fakat bileşim yüzdeleri bilinmemektedir.

Yapılan bir araştırmada; kaolenin Na- metasilikat, Na- pirofosfat ve Na- poliakrilat ile deflokulasyonun mekanizması, süspansiyonun pH' ının geniş bir aralıkta değiştiği gibi, elektrolit konsantrasyonundaki reolijik özelliklerinin bağlılığındaki değişiklik takip metodu ile incelenmiştir.

Solüsyondaki metasilikat türleri kaolen partiküllerinin yüzeyine üç yolla bağlandığı belirtilmiştir.

- * (-) yüklü iyonlarla, (+) yüklü kenarlar arasındaki elektrostatik çekme etkileşimi
- * İyonlar ve / veya kenar yüzey atomları arasındaki Hidrojen ve Van der Waals bağları
- * Silanol grupları ve yüzey hidroksilleri arasındaki kondensasyon reaksiyonları

Tek bir poliakrilat zincirinin, 25 metasilikat iyonunun ve 12 pirofosfat iyonunla aynı etkiye sahip olduğu belirtilmiştir [24].

Giesfix C- 91 ticari bir ürün olduğundan sadece silikat ve fosfat karışımı olduğu bilinmekte fakat bileşim yüzdeleri bilinmemektedir.

6- DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada öncelikle seramik sektöründe yaygın olarak kullanılan İstanbul ve Söğüt yöresi killlerinden hazırlanan çamurların reolojik özellikleri üzerine değişik deflokulantların etkileri incelenmiştir. Bunu yapmaktaki amaç seramik çamur bünyelerinde yüzey alanının % 90' dan fazlasını oluşturan killerin deflokulantlara olan tepkisini belirlemektir. Daha sonra çıkan sonuçlar çerçevesinde en etkin görülen deflokulantlar seramik sektöründe üretim yapan çeşitli firmaların bünyelerinde denenmiş ve elde edilecek maksimum katı konsantrasyonları belirlenmeye çalışılmıştır.

Killer üzerinde yapılan çalışmada, değişik deflokulantların kil hammaddeleri üzerindeki etkileri araştırılacaktır. Bu tür çalışmada, hangi deflokulantların ya da deflokulant kombinasyonlarının killeri deflokule etmede en etkin olduğu belirlenecektir.

Yapılan çalışmada bir İstanbul yöresi kili, bir Söğüt yöresi kili ve çeşitli firmalardan hazır karışmış ve öğütülmüş olarak temin edilen yer ve duvar karosu bünyeleri reçeteleri kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında distile su kullanılmış, bazı deneylerde de işletmelerde kullanılan su ile kıyaslamalar yapılmıştır. Toplam katı-su miktarı 800 gr. olacak şekilde % 60-73 katı oranlarında çalışılmıştır.

Kullanılan deflokulantların listesi ve üretilen ülkeler çizelge 6.1 'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Diflokulant Cinsleri ve Üretim Yerleri.

Deflokulant Cinsi	Üretim Yeri veya Firma Adı
STPP (Na-tri polifosfat,)	İsrail
Giessfix C 91 (Fosfat - silikat bileşiği)	(Zschimmer & Schwarz)
Ceramic - T (Metasilikat - tri polifosfat karışımı)	İsrail
Na - silkat (Cam suyu, % 50 lik)	Türkiye
Na – poliakrilat	(RT Vander bilt, ABD)
Na- polikarboksilat	(Noramer 9210, Fransa ve KaoD-3010 İspanya)

6.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda; maksimum 1400 devir/ dk hızla çalışabilen RW 20N pervaneli karıştırıcı, Brookfield DV-II tipi viskozimetre, pH metre, agat havan, nem ölçüm cihazı, 180-63 mikronluk elekler, 4 ve 6 mm çaplı Lehman akıtma kabı, NÜVE FN-500 etüv kullanılmıştır. Çamurlar 500 ml' lik beherlerde hazırlanmıştır.

6.3. Çamurların Hazırlanması

Başlangıç olarak çeşitli deflokulantların kil, duvar ve yer karosu bünyelerinin üzerinde olan etkilerini belirlemek amacıyla deflokulantsız öğütülmüş kil, yer ve duvar karosu bünyeleri kullanılmıştır. Bu amaçla kurutulmuş bünyeler havanda döğüldükten sonra 180 µm elekten elenmiş ve laboratuvar tipi, dakikada 700 devirde çalıştırılan pervaneli karıştırıcıda hazırlanmıştır. Açılma sırasında, istenen katı oranda yeteri derecede akma özelliklerine sahip olacak şekilde hazırlanan çamurlar, bir gece bekletilmiş ve daha sonra deflokulant ilaveleri yapılmıştır. Deflokulant ilaveleri katı bazda olup vizkozite

değerleri Brookfield DV II viskozimetre ile ölçülerek bu çamurlara ait deflokulasyon eğrileri (deflokulant miktarı - vizkozite değişimi) elde edilmiştir.

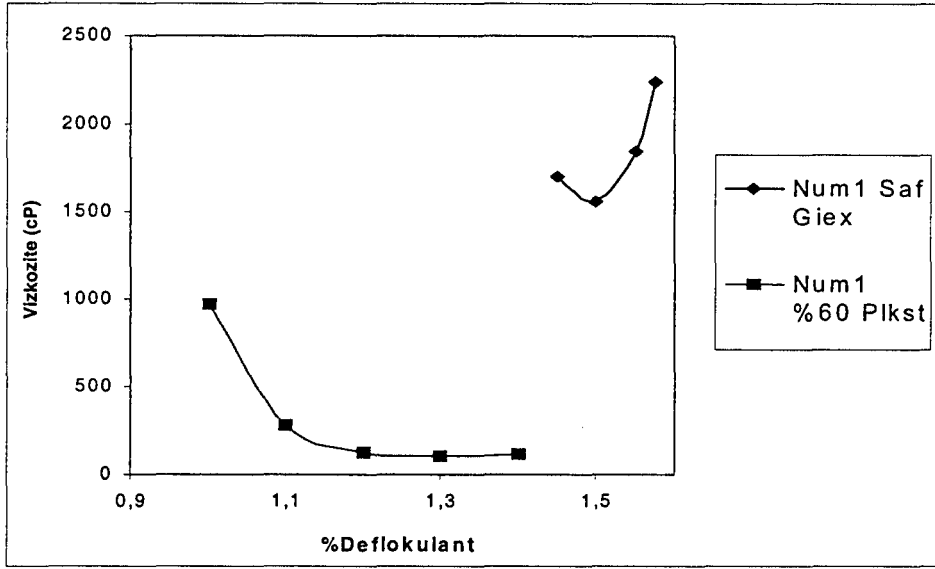
Hazırlanan çamurlarda saf suyun kullanılması, fabrika ortamında hazırlanan deflokulantsız masse reçeteleri üretim aşamasında kullanılan su ile hazırlandığından etüv de kurutulma esnasında su içerisinde çözünmüş tuzlar kalacağından dolayı saf su ile hazırladığımız masse fabrika ortamı ile benzer olacaktır.

7. SONUÇLAR

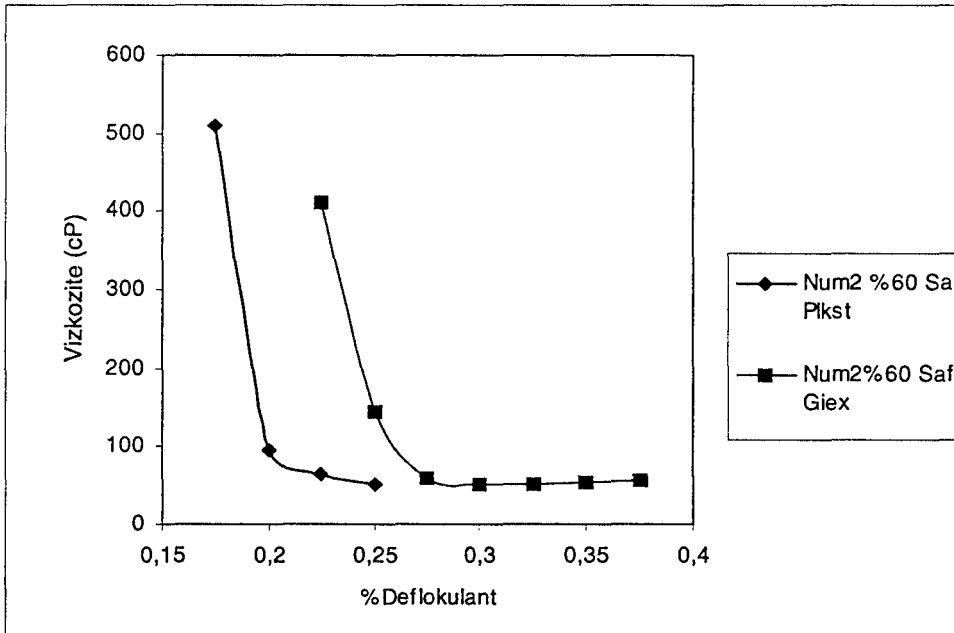
7.1. Killer Üzerine Yapılan Çalışmalar

Çalışmada kullanılan killerin minerolojik analizleri şekil 7.1' de görülmektedir. Söğüt kili (Şekil 7.1a), İst 1 (Şekil 7.1b), İst 2 (Şekil 7.1c) ve İst 3 (Şekil 7.1d) killeri benzer oranlarda kaolinit, illit ve kuvars içermektedir. Ancak kaolinit piklerinin şeklinden de anlaşılacağı üzere İstanbul killерinin daha düşük tane boyutlu ve / veya zayıf şekilde kristalleştiği söylenebilir. Diğer yandan yüksek bağlayıcılık özelliği olan İst 3 (Şekil 7.1d) kilinden, kaolinit ve kuvarsın yanında önemli oranda montmorilonit içermesidir. Montmorilonitte değişebilen katyonlar (Ca^{2+} gibi) fazla olduğundan, bu minerali içeren killerin deflokulasyonu zordur.

Numune 1 ve numune 2, İstanbul ve Söğüt yöresi killерine yapılan deneylerin hazırlanması; numune 1' in toplam 800 gr (kil + su) ' lik % 60 katı oranında distile.su ile 63 µm elek altı tozlardan 500 ml' lik cam beherde hazırlanan kademeli olarak sabit oranda deflokulant miktarını (% 0,025) artırılarak ilave edilmiştir. Deflokulant ilavesi katı bazda gr deflokulant / gr kil olarak yapılmıştır. Deflokulant ilavesine bağlı olarak vizkozitenin değişimini tespit edebilmek amacıyla Brookfield vizkozimetresi ile çamurların vizkozite değerleri ölçülmüştür. Vizkozite ölçümleri 20 rpm 'de yapılmış ve 15 sn 'de ölçülen vizkozite değeri alınmıştır. Her bir sabit oranda artırılan deflokulant ilevesinden sonra ölçüm alınmadan 3 dk süreyle karıştırılmıştır. Ayrıca 4 mm ve 6 mm delik çapı olan Fordcup vizkometre ile akma zamanları ve çamurların tiksotropik özellikleri hakkında kalitatif fikir sahibi olabilmek amacıyla yine Fordcup vizkometresi ile 5 dk bekletilen çamurun akma değerleri ölçülmüştür. Hazırlanan çamurların Orian marka pH metre ile pH 'ları ölçülmüştür. Numune 1 ve numune 2 'ye % 60 katı oranlarında farklı deflokulant kullanılarak saf giessfix ve polikarboksilat' la denenmiş ve karşılaştırılmıştır. Deney sonucunda elde edilen deflokulant - vizkozite grafikleri şekil 7.2a ve 7.2b' de çıkartılmıştır

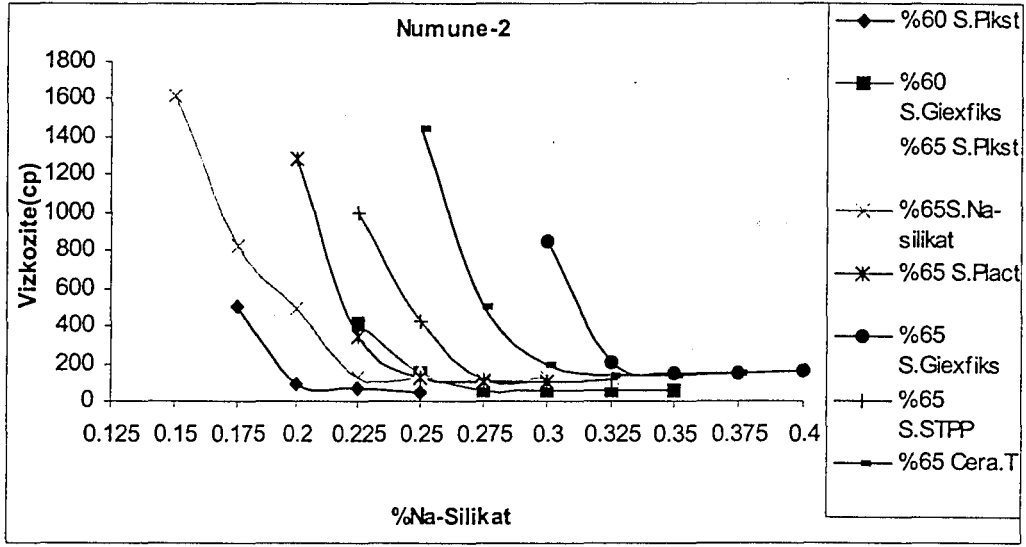


Şekil 7.2a. Numune 1 vizkozite sodyum silikat grafiği



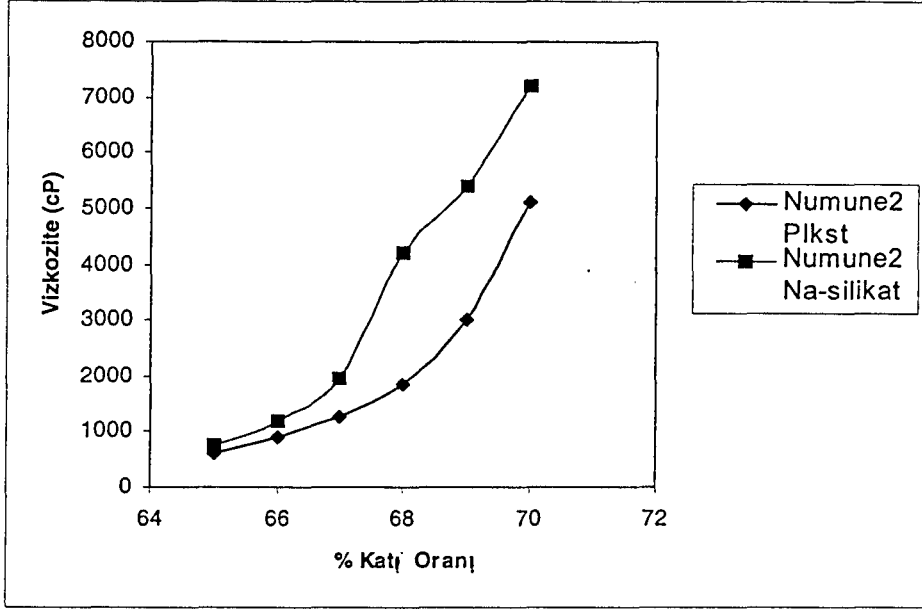
Şekil 7.2b. Numune 2 vizkozite sodyum silikat grafiği

Numune 1' de çıkan sonuçlarda hem elektrolit miktarında, hem de vizkozite değerleri çok yüksek çıkmıştır. Numune 2 ile yapılan çalışmada % 60 -65 katı oranlarında çamur hazırlanarak inorganik (Na-silikat, Na - tri polifosfat ve fosfat + silikat karışımı olan giessfix ve ceramic - T ve organik deflokulantların (Na-poliakrilat, Na-polikarboksilat) her biri için ayrı ayrı katı bazda deflokulant kullanılarak deflokulant - vizkozite grafiği şekil 7.3' de çıkartılmıştır.



Şekil 7.3. Numune 2 'ye ait vizkozite sodyum silikat grafiği

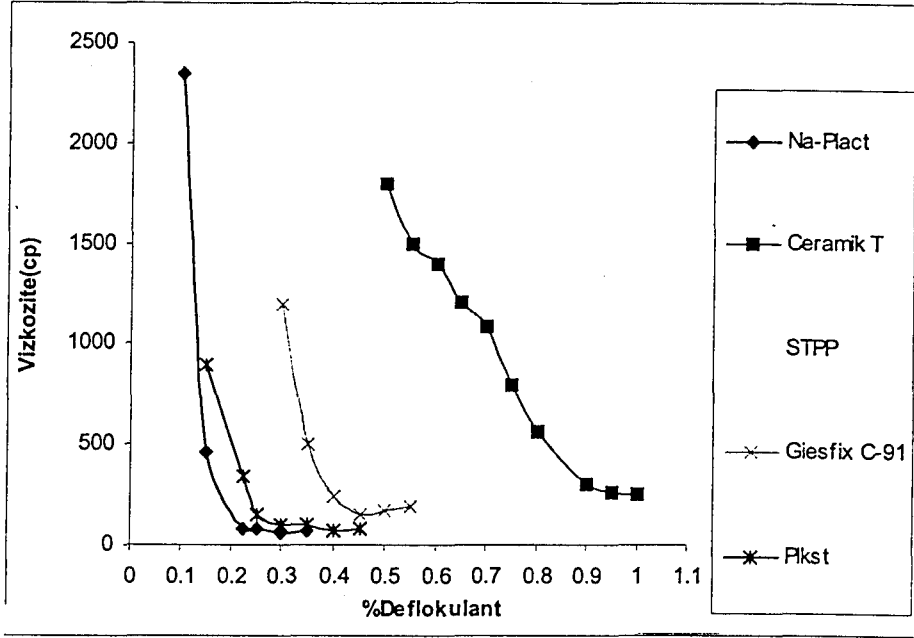
Numune 2 üzerinde yapılan diğer bir çalışmada saf polikarboksilat ve cam suyu deflokulantları ile ayrı ayrı % 70 katı oranlarında çamurlar hazırlanmıştır. Şekil 7.4 'de vizkozite yüzde katı oranı grafiğinde, % 70' le başlanan katı oranlarında minimum vizkozitedeki değerlerden itibaren deflokulant miktarı sabit bırakılarak saf su ilavesi yapıp katı oranları düzenli olarak düşürülmüştür. Özellikle polikarboksilatın (organik) yüksek katı oranlarında etkili olduğu gözlenmiştir.



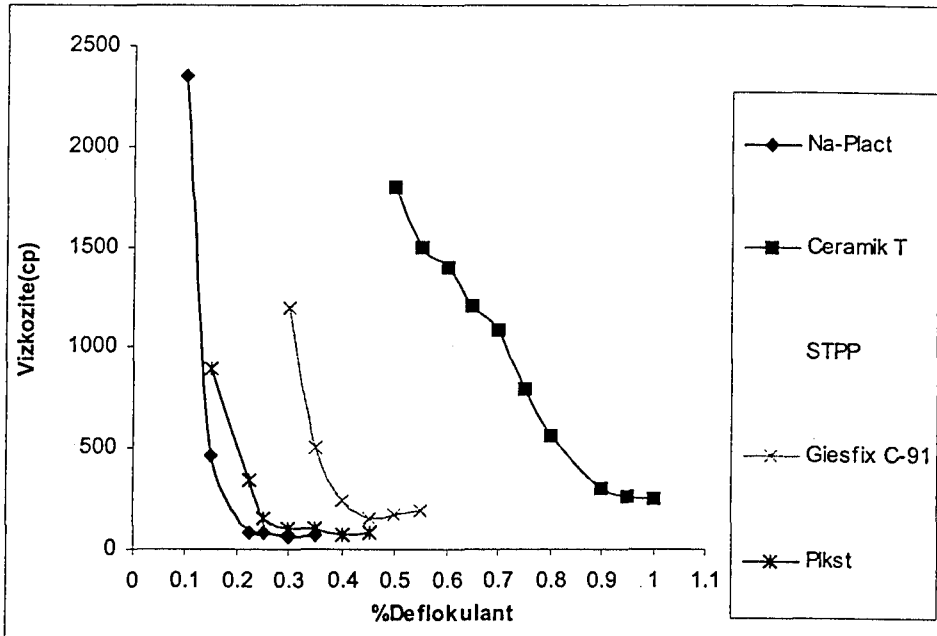
Şekil 7.4. Değişen katı oranlarında vizkoziteye bağlı değişim grafiği

İstanbul ve Söğüt yöresine ait killeri üzerine yapılan çalışmada % 60 katı konsantrasyonunda giessfix ceramic - T (fosfat silikat karışımı) stpp, polikarboksilat ve poliakrilat deflokulantları ile hazırlanan kil çamurlarının artan deflokulant miktarına bağlı olarak vizkozite - deflokulant grafiği Şekil 7.5 a ve 7.5b 'de verilmektedir.

Elde edilen grafiklerdeki başlangıç katı oranları deney sırasında buharlaşma, çamur kaybı gibi nem kayıpları ile başlangıçtaki katı oranlarındaki % 0,5 - 1 oranlarında artışa neden olabilir.

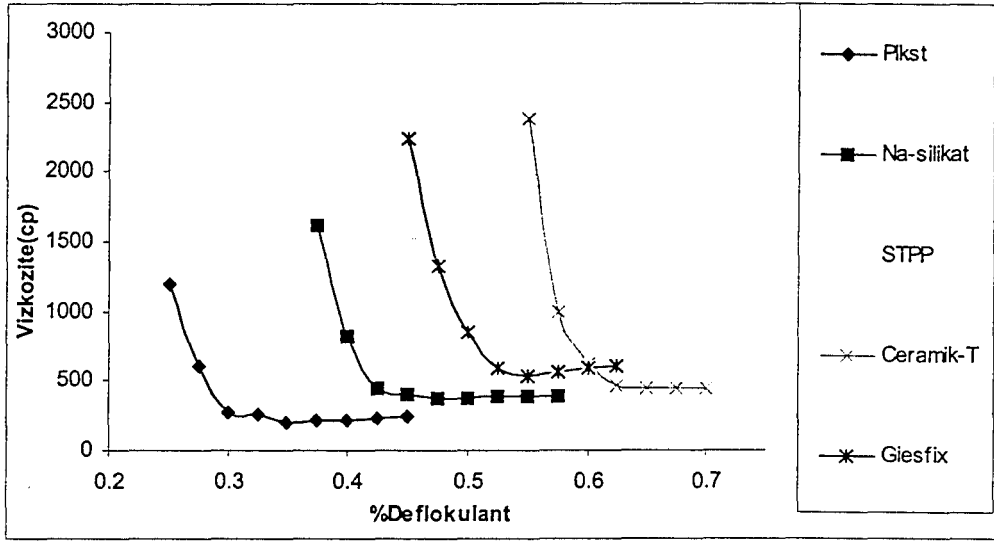


Şekil 7.5 a. İst. 1 kilinin % 60 katı oranında değişik deflokulantlarla elde edilen vizkozite değerleri.



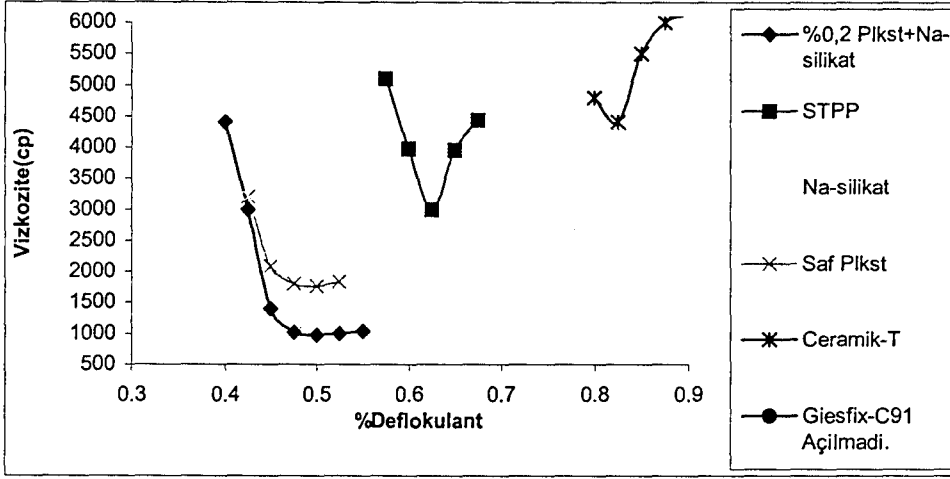
Şekil 7.5b Söğüt kilinin % 60 katı oranında değişik deflokulantlarla elde edilen vizkozite değerleri.

% 60 katı oranında hazırlanan söğüt kiline uygulanan deneyde kullanılan deflokulantlar (Na-poliacrilate, ceramic-T, stpp, giesfix C-91, polikarboksilat) kullanılarak vizkozite deflokulant grafiği Şekil 7.5 b 'de çıkarılmıştır. Şekil 7.6'da İst. 1 kiline yapılan deneyde % 65 katı konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Elde edilen viskozite-deflokulant grafiği şekil 7.6'da verilmiştir.



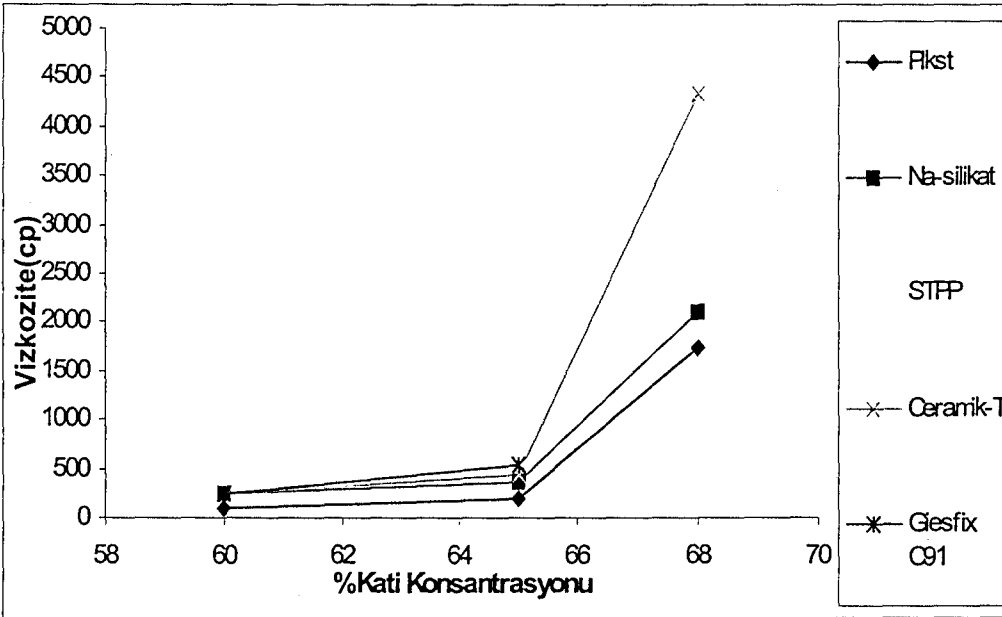
Şekil 7.6. İst. 1 kilinin % 65 katı oranında değişik deflokulantlarla elde edilen vizkozite değerleri.

Aynı kil üzerinde yapılan diğer bir deneyde % 68 katı konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Kullanılan deflokulantlarda giessfix C-91, ceramic - T (fosfat silikat karışımı) stpp, Na- silikat, polikarboksilat ve sabit oranda % 0,2 polikarboksilat + Na silikat karışımı için ayrı ayrı çamurlar hazırlanarak grafikleri şekil 7.7'de çıkarılmıştır. Kullanılan deflokulant kombinasyonu hem saf polikarboksilat, hem de inorganik bazlı deflokulantlara kıyasla vizkozite değerlerinde ve deflokulant miktarlarında azalma sağlamıştır.



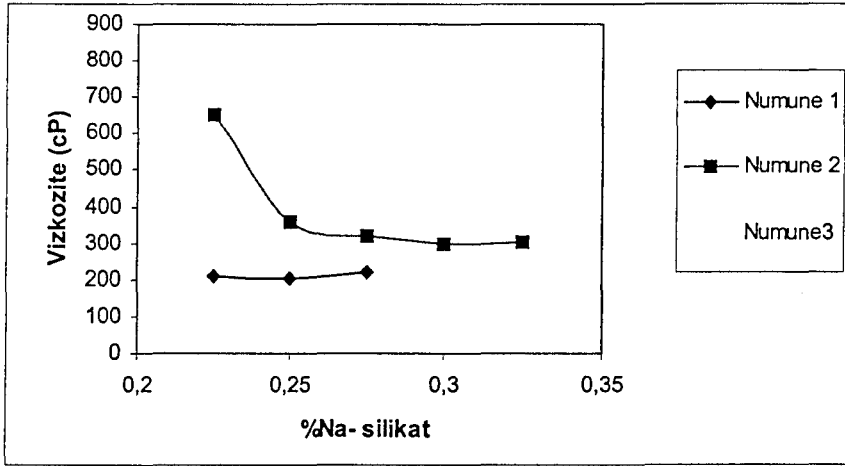
Şekil 7.7. İst. 1 kilinin % 68 katı oranında değişik deflokulanlarla elde edilen vizkozite değerleri.

% 60, 65 ve 68 katı konsantrasyonlarına sahip kil çamurlarının farklı deflokulanlarla elde edilen minimum vizkozite değerlerinin oluşturduğu katı konsantrasyonu - vizkozite değişim grafiği şekil 7.8' de görülmektedir [25].



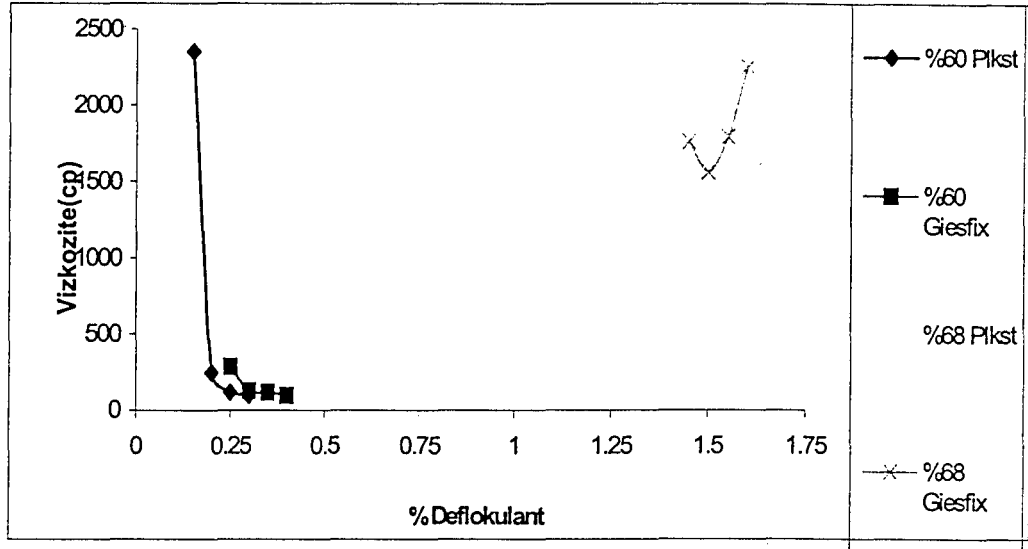
Şekil. 7.8. Katı konsantrasyonu vizkozite değişimi

Yüksek bağlayıcılık özelliği olan İstanbul 3 (Şekil 7.1d) kilinin mineralojik analizinden de görüldüğü üzere bileşiminde kaolinit ve kuvarsın yanında önemli oranda montmorilonit bulunmakta olup, bu kilin bağlayıcılık özelliğinin sebebidir. Montmorilonit veya montmorilonit grubu kil minerallerinin tabakalı yapısı tabakalar arasında su ve katyonları içermesi sebebi ile şişebilen kil çeşidi olup son derece plastiktirler. Bu nedenle bu tür killeri açmak yani, deflokule etmek diğer kil çeşitlerine göre oldukça zordur. Çünkü tabakalar arasındaki katyonların partiküller üzerindeki negatif şarjlanmayı (Zeta potansiyeli) azaltıcı etki göstererek dağılmasını önleyecektir. İstanbul yöresinden alınan numune 1,2 ve 3 için yapılan deneyde % 69 katı konsantrasyonunda, % 0,05 polikarboksilat sabit oranda katılarak artan Na - silikat' a bağlı olarak vizkozite grafiği Şekil 7.9' da çıkartılmıştır.



Şekil 7.9. Kil çamurlarının vizkozite – sodyum silikat grafiği

Şekil 7.10' da, değişik katı oranlarında, İstanbul 3 kilinin deflokulantlara olan tepkisini göstermektedir.



Şekil 7.10. İst 3 kilinin % 60 ve % 68 katı oranlarında değişik deflokulant ilaveleri ile elde edilen vizkozite değerleri.

İstanbul ve Söğüt yöresi killeri üzerine yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda organik deflokulantlar (Na-poliakrilat, Na-polikarboksilat) özellikle yüksek katı konsantrasyonlarında, fosfat ve fosfat silikat karışımı anorganik deflokulantlara göre killeri deflokule etmede daha etkin olduğu görülmüştür. Diğer bir sonuçta poliakrilat ve karboksilatların benzer deflokulasyon gücüne sahip olduğudur.

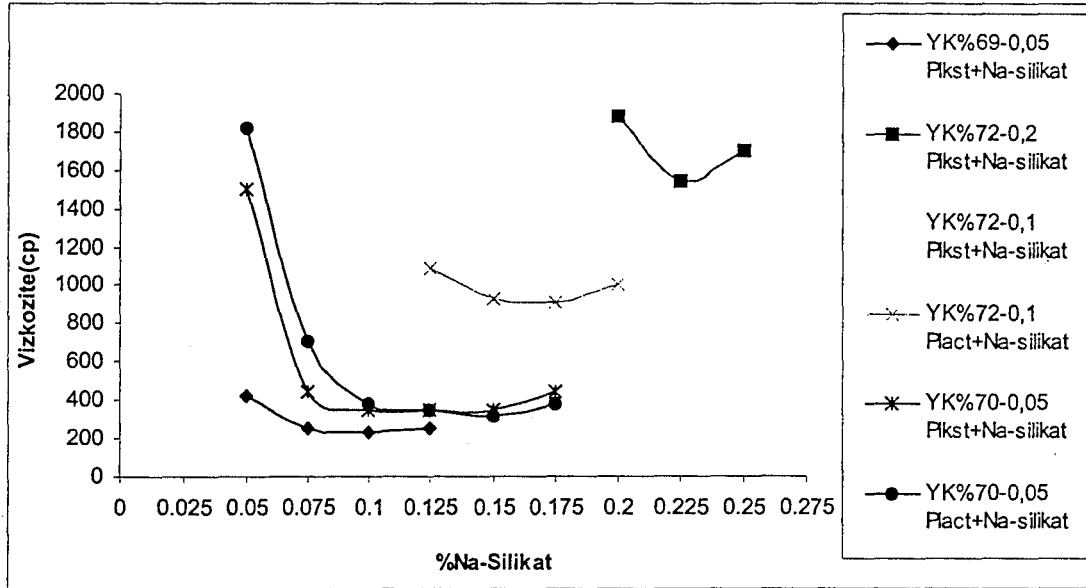
Killer üzerine yapılan çalışmalar göstermektedir ki organik defloklantların Na-silikat ile birlikte kullanıldıklarında deflokulasyon gücü artmaktadır. Bu yüzden firmalardan gönderilen bünyeler üzerindeki çalışmalar, akrilat/ karboksilat + Na silikat kombinasyonları üzerinde yoğunlaşmıştır. Sistematik olarak pahalı olan organik deflokulantların kullanımının azalması yönüne gidilmiş ve % 0,2 den % 0,05 ' e kadar organik deflokulant miktarlarının etkileri incelenmiştir.

7.2. Yer ve Duvar Karosu Bünyeleri Üzerindeki Çalışmalar

Çeşitli firmalardan öğütülmüş olarak gönderilen yer karosu (YK) ve / veya duvar karosu (DK) bünyelerinin çeşitli katı konsantrasyonlarında açıcılarda açılması suretiyle elde edilen çamurların vizkozite-deflokulant miktarı grafiklerinin göstermektedir. Bu deneyler yapılırken dikkat edilen temel nokta, firmalardan gelen işletme vizkozite değerlerinin hangi deflokulant miktarları ve katı oranlarında elde edilebildiğinin saptanması olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda, halen işletme koşullarındaki parametrelerle karşılaştırılarak ekonomikliği, avantajları ortaya konulmuştur. Kullanılan organik (poliakrilat ve polikarboksilat) bazlı deflokulantların sabit oranlarda tutulup, Na-silikat oranları artırılarak grafikleri çizilmiştir.

7.2.1. Bünye 1' e Yapılan Deney Sonuçları

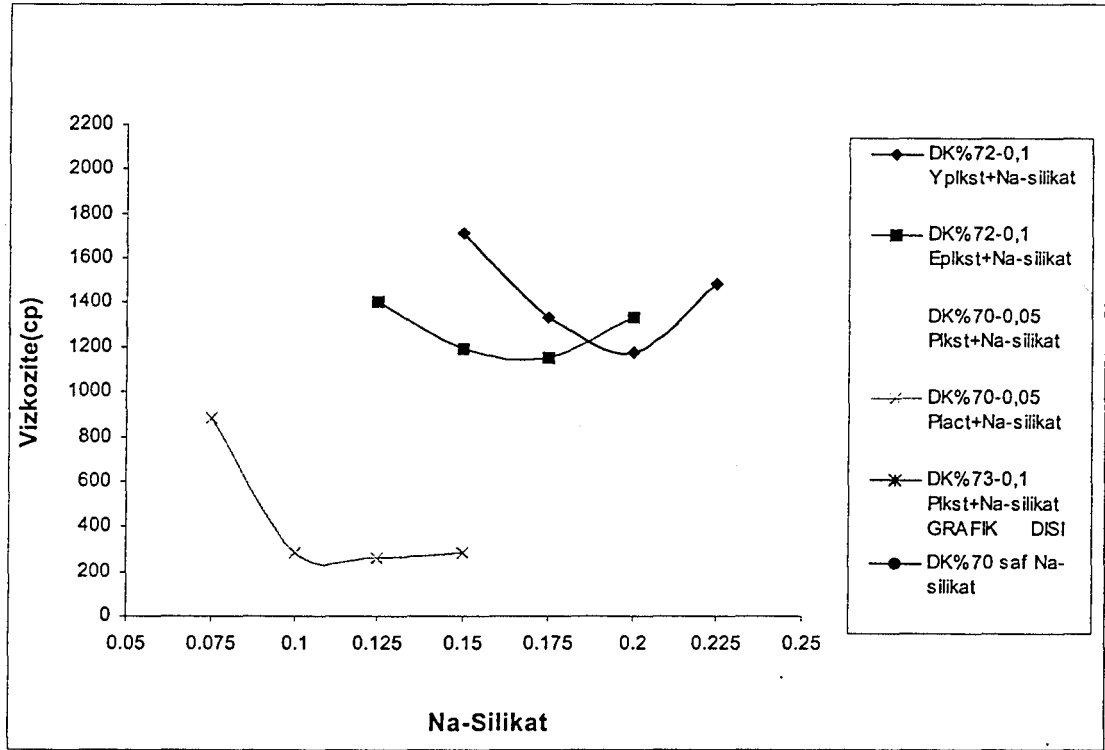
Öğütülmüş olarak gönderilen yer karosu (YK) bünyesine % 69-70 ve 72 katı konsantrasyonlarında açıcılarda açılması suretiyle elde edilen vizkozite - deflokulant grafiği şekil 7.11' de çıkarılmıştır.



Şekil 7.11. Bünye 1' e ait vizkozite sodyum silikat grafiği

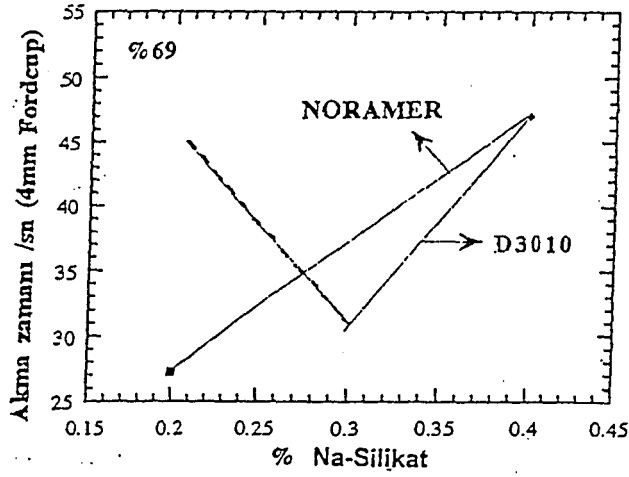
7.2.2 Bünye 2'ye Yapılan Deney Sonuçları

Öğütülmüş olarak gönderilen duvar kerosu (DK) bünyesine % 70-72 ve 73 katı konsantrasyonlarında açıcılarda açılması suretiyle elde edilen vizkozite - deflokulant grafiği şekil 7.12'de çıkarılmıştır. % 70 katı konsantrasyonunda kullanılan deflokulantlara bağlı olarak grafiğin dışındaki değerler olduğundan grafikte çizilmemiştir.



Şekil 7.12. Bünye 2' ye ait vizkozite sodyum silikat grafiği

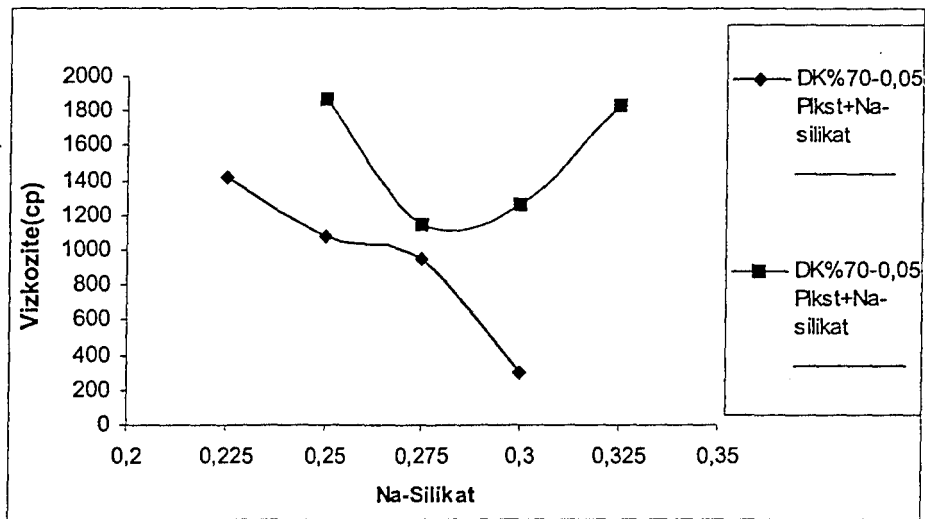
% 69 katı oranında % 0,05 sabit polikarboksilat (Noramer 9210 ve Kao. D 3010) kullanılarak artan cam suyu ilavelerine bağlı olarak vizkozitedeki değişimi Şekil 7.13' de çıkarılmıştır.



Şekil 7.13. Bünne 2'ye ait duvar karosu bünnesinin % 0,05 sabit polikarboksilat (Noramer ve D 3010) miktarında artan Na-Silikat ilavelerine bağlı olarak vizkozitesindeki değişim grafiği verilmiştir. Minimum viskozite % 0,2 Na-Silikat ile Noramerde, % 0,3 Na-Silikat ile D 3010'da sağlanmıştır. Artan Na-silikat oranı ile birlikte viskozite doğru orantılı olarak artmıştır.

7.2.3. Bünne 3' e Yapılan Deney Sonuçları

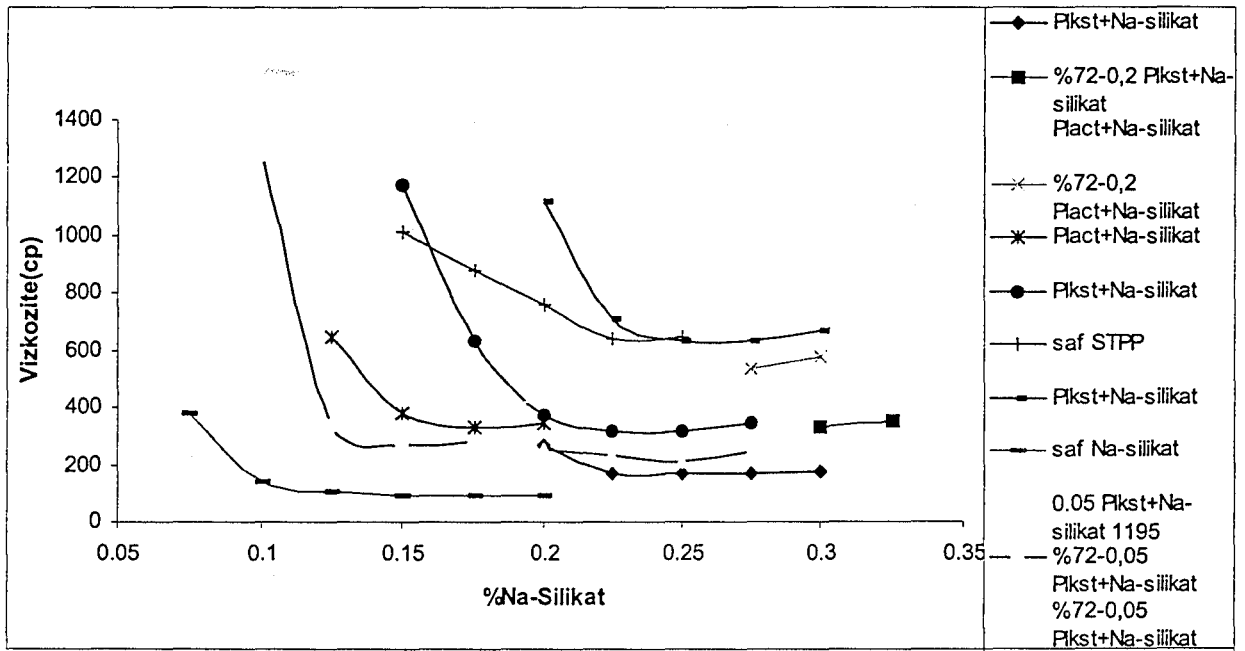
% 70 katı konsantrasyonunda duvar karosunun (DK) vizkozite - deflokulant grafiği şekil 7.14' da çıkarılmıştır.



Şekil 7.14. Bünne 3'e ait vizkozite sodyum silikat grafiği

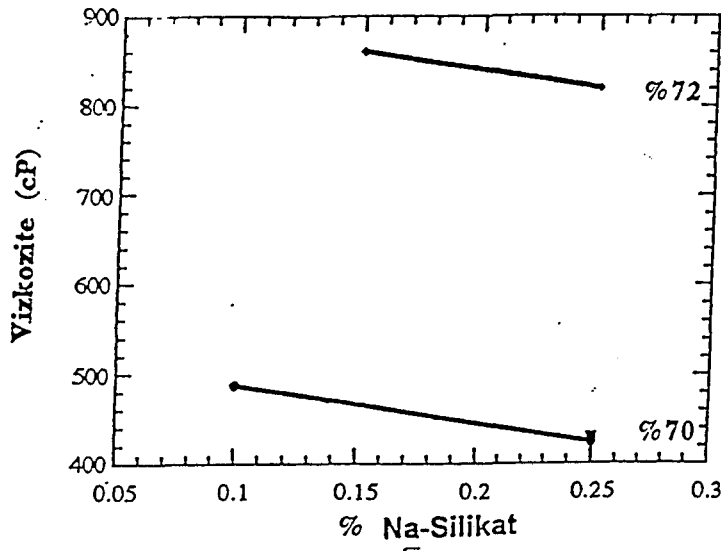
7.2.4. Bünye 4' e Yapılan Deney Sonuçları

% 67, 70 ve 73 katı konsantrasyonlarda hazırlanan duvar karosu (DK) bünyelerinin hem distile su ile hem de kendi işletme suları ile karşılaştırma yapmak üzere aynı deflokulant ve katı oranda hazırlanmış ve farkı belirlenmiştir (Şekil 7.15).



Şekil 7.15 Bünye 4'e ait vizkozite sodyum silikat grafiği

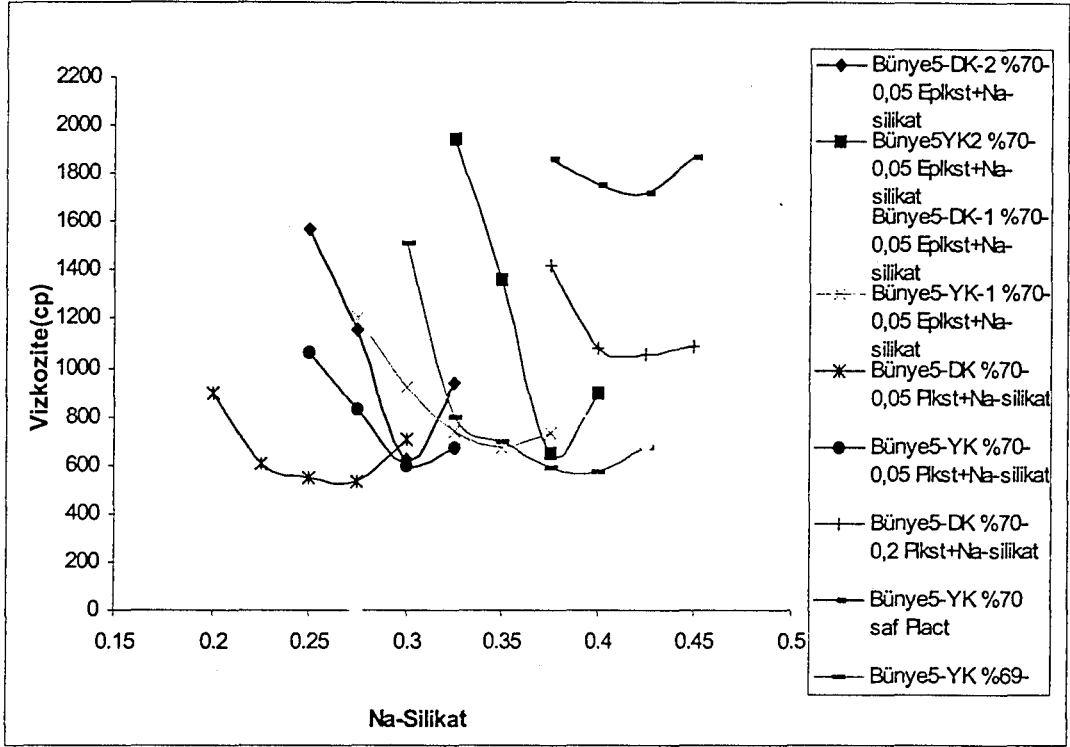
% 70 ve 72 katı oranlarında % 0,05 sabit polikarboksilat miktarlarında artan cam suyu ilavelerine bağlı olarak vizkozitede meydana gelen değişim Şekil 7.16' da görülmektedir.



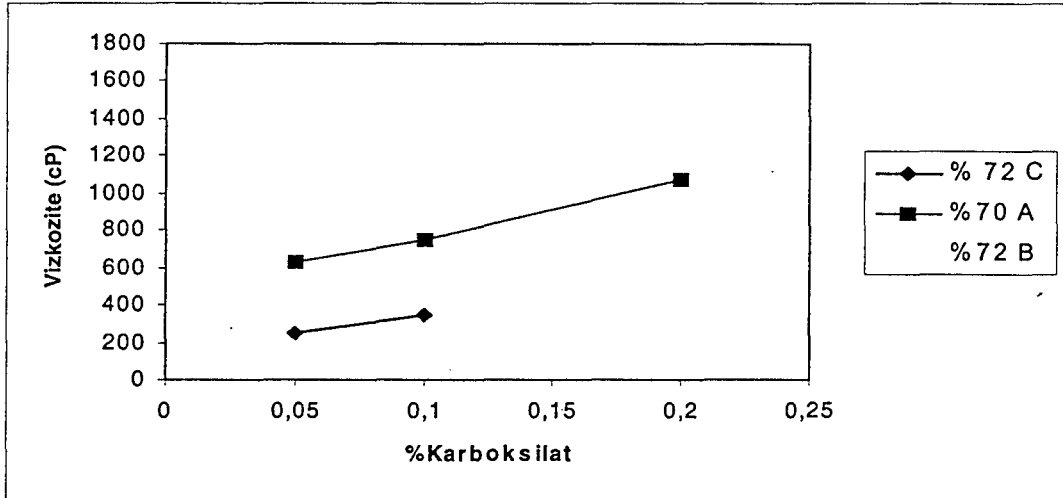
Şekil 7. 16. Bünye 4 duvar karosunun % 0.05 sabit polikarboksilat miktarında, artan Na-silikat ilavelerine bağlı olarak vizkozitedeki değişimi görülmektedir.

7.2.5. Bünye 5' e Yapılan Deney Sonuçları

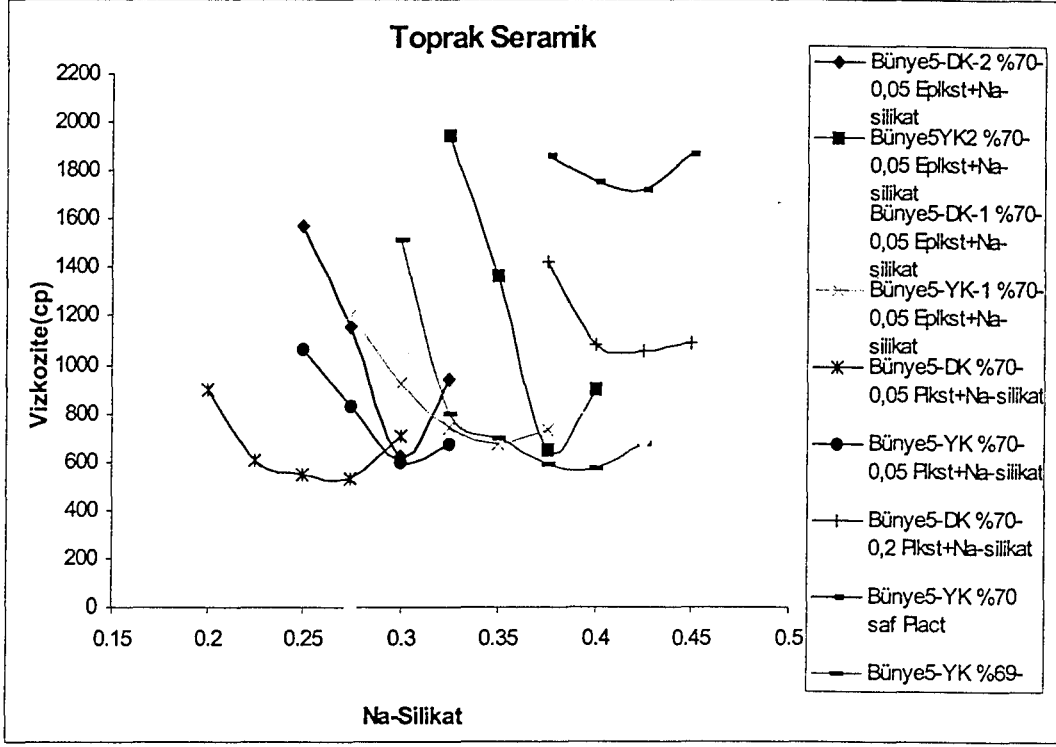
% 69, 70 katı konsantrasyonlarında yer karosu (YK) ve duvar karosu (DK) birlikte verilmiştir. Her iki bünyede de kullanılan organik (poliakrilat ve polikarboksilat) bazlı deflokulant miktarı % 0,2 oranından % 0,05 deflokulant oranına düşmesi çamuru deflokule etmede daha etkili olduğu görülmüştür (Şekil 7. 17 ve 7.18).



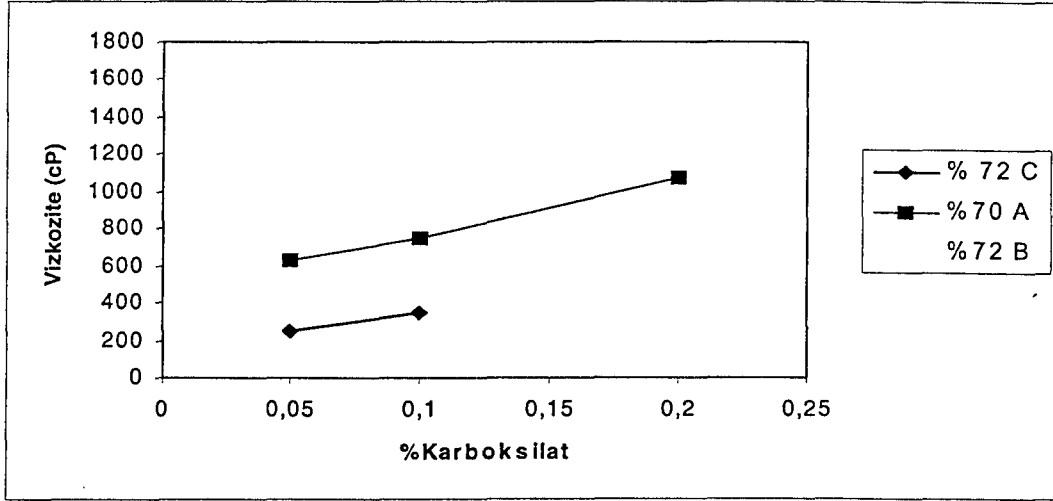
Şekil 7.17. Bünye 5'e ait vizkozite silikat grafiği



Şekil 7.18: Çeşitli firmaların değişik katı oranlarında sabit karboksilat miktarlarına bağlı olarak artan Na-silikat miktarlarında elde edilen her katı oranında iki veri noktası elde edilmiştir. Bu noktalar lineer olarak birleştirilmiştir.



Şekil 7.17. Bünye 5'e ait vizkozite silikat grafiği



Şekil 7.18: Çeşitli firmaların değişik katı oranlarında sabit karboksilat miktarlarına bağlı olarak artan Na-silikat miktarlarında elde edilen her katı oranında iki veri noktası elde edilmiştir. Bu noktalar lineer olarak birleştirilmiştir.

8-DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Kolloid sistemi içindeki partiküller sahip oldukları yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla yüzey enerjilerinden dolayı termodinamik olarak kararsızdırlar ve flokule olma eğilimindedirler. Partiküllerin kararlılığı (yani deflokulasyonu) sahip oldukları yüzey özellikleri ile yakından ilgilidir. Bu nedenle süspansiyonu oluşturan katı partiküllerin özelliklerine bağlı olarak yüksek katı konsantrasyonlarının istenen vizkozite değerlerinde elde edilebilmesi ancak yüzey özelliklerini çeşitli deflokulantlar ile modifiye ederek sağlanır.

Bu çalışmada % 60 ile % 73 oranlarına varan katı konsantrasyonuna sahip yer ve duvar karosu çamurları hazırlanmıştır. Hazırlanan kil çamurlarının vizkoziteleri ölçülmeden önce kilin suyu ve deflokulantı içine absorbe edilmesi için çamurlar bir gece bekletilmiştir.

Spreyli kurutma ile üretim yapan tesislerde çamurun istenilen akışkanlığı fazla su kullanılmadan elde edilmek istenmektedir. Yüksek katı konsantrasyonu içeren çamurların spreyli kurutucularda kurutulması esnasında daha az su buharlaştırılacak ve böylelikle enerji tasarrufu sağlanacaktır. Herhangi bir masse çamurunda katı konsantrasyonunun artırılmasıyla sağlanacak verim artışı aşağıda gösterilmiştir [26].

$$P=E \times C_1 / (C_2-C_1) \quad (8.1)$$

P: Çıkan Bünye (kg/saat)

E: Sprey Kurutucunun Su Buharlaştırma Kapasitesi (kg/saat)

C₁: Çamurun % Katı Oranı

C₂: Granüllerin % Katı Oranı

E: 1000 ve C₂= % 98 olan bir çamur için katı konsantrasyonu % 64 ' ten % 68 ' e çıkarıldığı durumda;

$$P_{\% 64} = 1000 \times 64 / (98-64)$$

$$P_{\%64} = 1882,3 \text{ kg/ saat}$$

$$P_{\%68} = 1000 \times 68 / (98 - 68)$$

$$P_{\%68} = 2266,6 \text{ kg/ saat}$$

$$\% P = 100 \times 2266,6 - 1882,3 / 1882,3$$

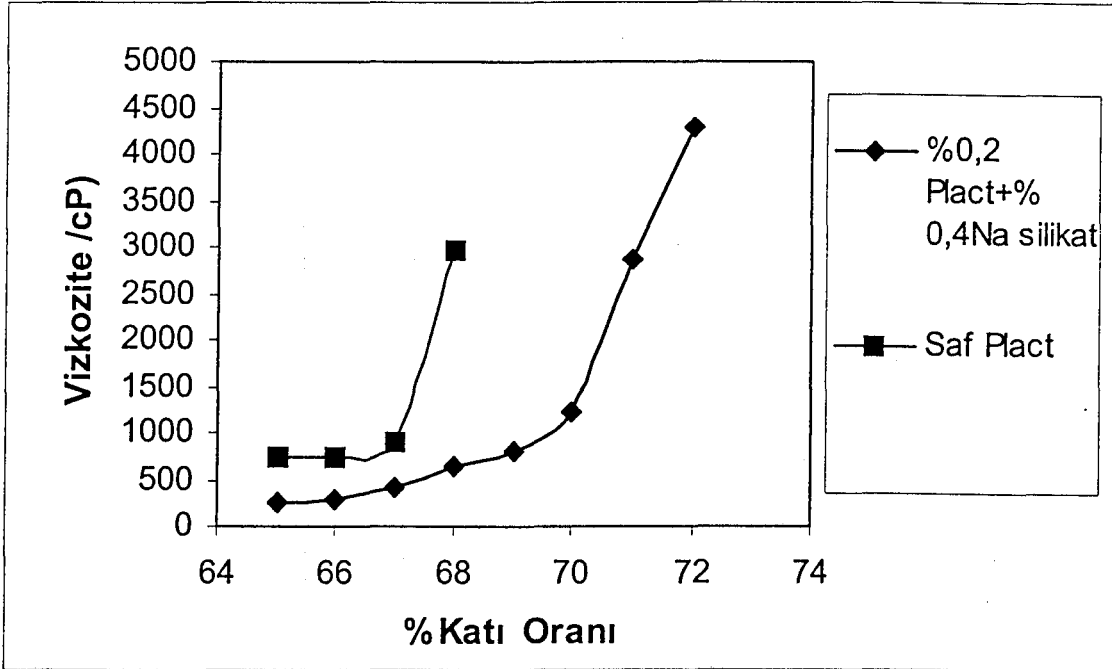
$$\% P = 20,42$$

Hesaplamadan da görüldüğü üzere katı konsantrasyonunun % 4' lük bir artışı, bünye çıkışını % 20,42 gibi çok yüksek bir oranda arttırmıştır. Bünye çıkışındaki bu derecede bir artış aynı zamanda tasarruf edilen enerji yüzdesini de temsil etmektedir. Bünye gereksinimi değişmediği zaman sprey kurutucudan granüllerin akma zamanı azalır. Eğer akma zamanı korunursa aynı miktarda su buharlaşması için bünye çıkışı, diğer bir deyişle verimlilik artar [27].

Deflokulant olarak, sodyum poliakrilat, sodyum polikarboksilat, giessfix C-91, sodyum tripolifosfat, ceramic- T ve sodyum silikat kullanılmış, sodyum poliakrilat, sodyum polikarboksilat, giessfix C-91, sodyum tripolifosfat, ceramic-T ve sodyum silikat için akış eğrileri çizilmiştir. Şekil 7. bölüm grafiklerinde ve diğer grafiklerde görüldüğü gibi deflokulant miktarının artmasıyla vizkozite değeri önce azalırken belli bir değerden sonra artmaya başlamıştır. Bu artışın nedeni, minimum vizkozite değerinden sonra ortamda aşırı miktarda Na^+ katyonlarının bulunmasından kaynaklanmaktadır. Aşırı miktarda Na^+ katyonları, difüz tabakaya yığılarak difüz tabakanın kalınlığını azaltır. Bunun sonucunda zeta potansiyeli düşer ve çamurun flokulasyonuna neden olur.

Killerin deflokulasyonunda kullanılan Na-silikat, polifosfatlar, akrilatlar/karboksilatlar temelde killerin kenar yüzeylerine adsorbe olarak, izoelektrik noktasını düşürürler. Böylelikle kilin kenar yüzeyleri de taban yüzeyleri gibi negatif yüklü olur ve deflokulasyon sağlanır. Genelde, aynı miktarda negatif özelliğe sahip yüzey, Na- silikat ve polifosfatlara göre çok daha az akrilat / karboksilat kullanılarak elde edilebilir [18].
(bkz. 7. bölüm)

Organik deflokulantların diğerlerine göre avantajı, özellikle düşük partiküllerarası mesafelerde, diğer bir deyişle yüksek katı konsantrasyonlarında yüzeydeki organik zincir molekülleri sayesinde partiküllerin bir araya gelmesini fiziksel olarak önlemesidir. Bu şekilde sterik stabilizasyon da sağlanır (Şekil 3.4). Sterik olarak stabilize edilmiş çamurlar elektrolitlere daha az duyarlıdır. Yüksek katı konsantrasyonunda organik deflokulantların daha etkin olduğu şekil 7.7 'de açıkça görülmektedir..STPP ve ceramic-T ile hazırlanan % 68 konsantrasyonundaki kil çamurunun vizkozitesi organik deflokulanta göre daha yüksektir. Şekiller 7.5a, 7.5b, 7.6 ile Şekil 7.7 kıyaslandığında özellikle yüksek katı konsantrasyonunda organik deflokulantların daha etkin olduğu görülmektedir. Şekil 7.7 ve Şekil 7.19'da akrilat ve silikat kombinasyonu saf akrilata göre daha düşük vizkoziteler sağlamıştır. Bunun nedeni, cam suyu sayesinde elektrostatik, akrilat/karboksilat sayesinde de sterik etki sağlaması ve böylelikle sinerjik elektrosterik stabilizasyonun sağlanmasına bağlanabilir.

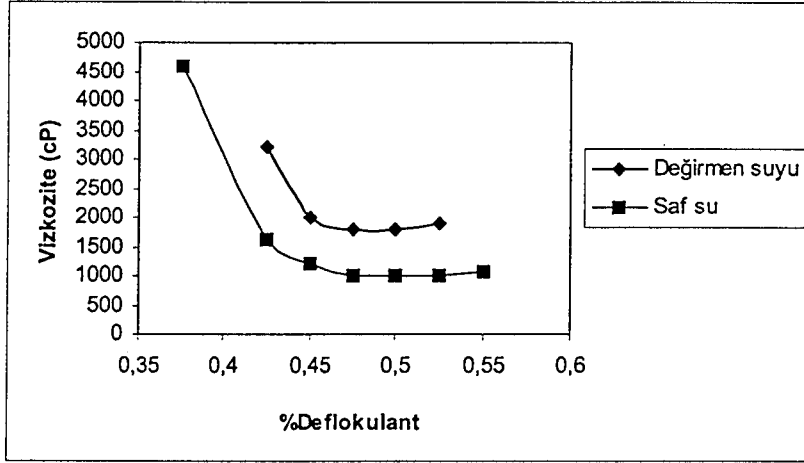


Şekil 7.19 : Saf poliakrilat ve % 0,2 poliakrilat + % 0,4 Na-silikat kullanıldığında katı oranına bağlı olarak vizkozitede ki değişim.

Organik deflokulantların inorganik deflokulantlara göre çok daha etkin olduğu, çözünen katyonların fazla miktarda olduğu montmorilonit içeriği yüksek kilin deflokulasyon eğrisinden anlaşılabılır. Şekil 7.3 Şekil 7. 10' da İst 2 ile İst 3' ün % 60 katı konsantrasyonunda dağıtıldıklarında Giessfix C 91 ve Na-poliakrilat deflokulantlarına olan tepkileri görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi İst 3 kilinin İst 2 kilinden farkı önemli oranda montmorilonit içermesidir. Montmorilonitte değişebilen katyonlar (Ca^{2+} gibi) fazla olduğundan, bu minerali içeren killerin deflokulasyonu zordur.

% 60 katı konsantrasyonunda hazırlanan kil çamurlarında Şekil 7.5' den de görüleceği gibi sodyum poliakrilat ve sodyum polikarboksilatın aynı oranlarda ilavelerinde istenilen akışkanlığı sağlamadaki etkilerinin birbirine benzer olduğu görülmüştür. Bu durum her iki deflokulantın da benzer özellikte olmasına bağlanabilir.

Saf su ve değirmen suyu ile deflokulant olarak sodyum polikarboksilat kullanılarak ayrı ayrı hazırlanan çamurlarda saf suyun reolojik özellikler üzerindeki iyileştirici etkisi belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bu durum Şekil 7.20'de görülmektedir. Minimum vizkoziteye ulaşmak için gerekli deflokulant miktarları aynı olmasına karşılık, işletme kuyu suyu ile hazırlanan çamurun minimum vizkozitesi 1800 cP iken, saf su ile hazırlanan çamurun viskozitesi 1000 cP'dir. Bu durum saf suyun, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi flokule edici iyonlardan arınmış olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 7.20: Değirmen suyu ve af suyun viskoziteye etkisi

% 65 katı konsantrasyonunda hazırlanan çamurlarda yapılan pH ölçümleri sonucunda ölçülen değerler 4,91 ile 6,06 arasında değişmektedir. Dolayısıyla bu sonuçlar C - 104 ve Numune - 2 istanbul killerin asidik karakterli olduğunu ve izoelektrik noktasının düşük olduğunu göstermiştir.

% 65 katı konsantrasyonunda hazırlanan çamurlarda yapılan tiksotropi ölçümlerinde en düşük tiksotropiyi sodyum polikarboksilat, daha sonra sırasıyla sodyum silikat, giessfix - C 91 , sodyum tripolifosfat ve ceramic - T ile hazırlanan çamurlarda organik deflokulantların diğer bir avantajını göstermektedir.

Firmalardan gelen öğütülmüş bünye kompozisyonlarının deflokulasyon eğrilerinden çıkan özet sonuç şekil 7. 9' da da görüldüğü gibi % 0.05 karboksilat / akrilat miktarlarının en düşük viskoziteyi elde etmede optimum değer olduğudur. Bu miktarın üzerinde kullanıldığında viskozite artmaktadır. Bunun nedeni, fazla miktarda katılan organik moleküllerinin silikat ilavesi ile yeterince negatif yüklenmiş yüzeylere Coulombic itmeden dolayı yapışamaması olabilir, çünkü organik moleküllerin net yükü negatiftir. Yüzey aktif özelliklerinden dolayı bir kısmı adsorbe olabilirken serbest kalanlar akma yollarını bloke ettiklerinden dolayı viskoziteyi artırırlar [28].

Firmalara ait bünyelerin çalışma parametreleri çıkan değerler ile kıyaslandığında, benzer akma zamanlarında elde edilen katı oranları litre ağırlığı, vizkozite ve deflokulanlar çizelge 8.1' de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 8.1. Vizkozite ve deflokulanların karşılaştırılması

	Bünye 1	Bünye 2	Bünye 3	Bünye 4	Bünye 5
İt ağırlığı (gr/lt)	1650-1670 *1781	1690 -	-	1680-1700 * 1830	1660-700 *1780
Akma zamanı (Ford cup iv-vı mm) Vizkozite cp	22,5 sn *28,5	32 sn * 30,64	200-300 cp * 296 cp	22- 28 sn * 28	10,88 (6 mm) * 13,90
Katı oranı (%)	62-64 * 69	66 * 70,5	- * 69,10	67 * 72	646-666 * 69,80
Deflokulant	Na- silikat * Plact + Na Silikat	- * Plact + Na Silikat	- * Plact + Na Silikat	Na- silikat * Plact + Na Silikat	STPP * Plact + Na Silikat

* Çalışmalar sonucu elde edilen değerler

9. GENEL SONUÇLAR

- Bünyeleri oluşturan hammaddelerin özellikle killerin mineralojik yapısı tane boyutu, boyut dağılımı, deflokulant miktarını ve vizkoziteyi etkilemektedir.
- Organik deflokulantlar killeri deflokule etmede inorganik defloklantlara göre daha etkilidir. Bu tip deflokulantlar hem düşük oranda kullanılmaktadırlar, hem de benzer vizkozite değerlerinde yüksek katı oranlarında çamur hazırlanmasına imkan vermektedirler.
- Organik deflokulantlar, sodyum silikat (cam suyu) ile beraber kullanıldıklarında sinerjik bir etki yaratarak, bu deflokulantların yalnız başına kullanılmalarına göre çok daha etkin deflokulasyon sağlamaktadırlar.
- Yer ve duvar karosu bünyeleri için; cam suyu ile kombine edildiğinde optimum Na-poliakrilat/ karboksilat miktarı % 0,05 civarındadır. Bu miktarın üzerinde kullanıldıklarında ise vizkoziteyi artırmaktadırlar. Cam suyu miktarı ise % 0,25- 0,30 civarındadır.
- Yukarıdaki değerlerde cam suyu- akrilat/ karboksilat beraber kullanıldığında bünye kompozisyonuna bağlı olarak yaklaşık % 70 oranında katı içeren bünyeler hazırlanabilmektedir. Ancak kullanılan suyun kalitesinin düşmesi (suda çözünen katyonların bulunması) bu oranı negatif yönde etkilemektedir. Kullanılan deflokulant sistemine göre, bahsedilen miktarlarda Na-polikarboksilat ve Na-silikat ile beraber kullanıldığında maliyet ve / veya granül üretim artışı mümkün olmaktadır.

10. ÖNERİLER

Bulunan bu sonuçlar doğrultusunda, yapılan bu deflokulant deneyleri masse çamurları için yapılırsa uygun deflokulant ilaveleri ile minimum viskozite sağlanıp katı konsantrasyonu arttırıldığında endüstride kullanım açısından büyük avantajlar teşkil edeceği açıktır. Katı konsantrasyonunun arttırılmasıyla spreyci kurutma esnasında daha az su buharlaştırılacak ve böylelikle büyük oranda enerji tasarrufu sağlanacaktır. Ayrıca katı oranının arttırılmasıyla birlikte hem granül veriminin (kg/saat) hemde değirmen şarjının artması sağlanmış olacaktır.

9. KAYNAK DİZİNİ

- 1- GRIM, R.E., Clay Mineralogy. Mc. Graw-Hill Book Campany New York. 1968
- 2- BATES,R. L., Geology of the Industrial Rocks and Minerals. Dover Publications inc. New York, 1968
- 3- ÇAĞATAY, N., ERLER, A., Jeokimya Temel Kavramlar ve İlkeler, Ankara, s. 65-66,1984
- 4- GRIMSHAW, R.W., The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials, Ernest Benn Limited, London, 1971
- 5- STANEVA, N., KASABOV, I., The Influence of Electrolytes on the Casting Properties of Porcelain Slips, Interceram, 45 (1) p. 12-15, 1996
- 6- SHAW, D. S., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Butter Worth and Co. (publisher) Ltd. p. 213 -226,1980
- 7- GÜNER, Y., Seramik, İstanbul, s. 10-21, 1987
- 8- ROSHENTAL. D., ASIMOW, R. M., Introduction to Properties of Materials, p. 195-196.1971
- 9- N. ÇELİK,I.E.MELTON and B. RAND, Reological and Casting Behaviour of Kaolinitic Clay Suspensions.
- 10- GÜNGÖR, N., DILMAÇ, Ş., Kil- su Sistemlerinin Reolojik Özellikleri Üzerine Elektrolitin Etkisi, 2. Ulusal Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, Geleneksel Seramikler Türk Seramik Derneği Yayınları, No: 10, 24-28 Ekim 1994

KAYNAK DİZİNİ (Devam)

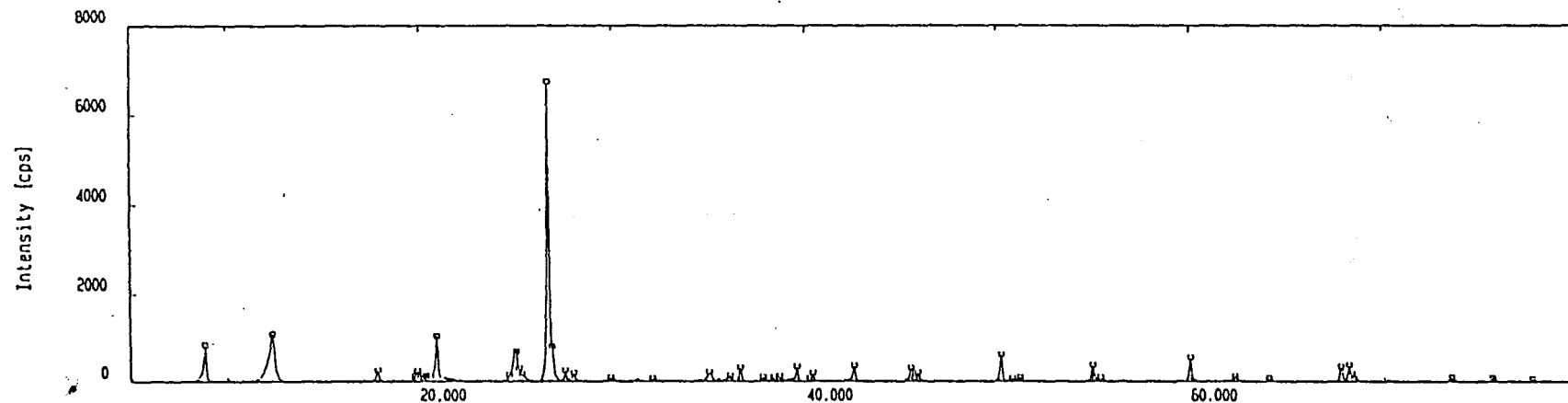
- 11- ANDREW, C., ANDERS, J. A., Rheology of Ceramic Suspensions, Ceram. Eng. Sci. Proc., 8 (11-12), p 1193-1201, 1987
- 12- RAJALA, M., KOSKELA, E. and FABABU, D., " On the Dependence of Viscosity on Concentration for Different Clays and Deflocculants ". Ceram Eng. Sci. Proc. 13 [1-2], 122-131, 1992
- 13- RAJALA, M., Using the Mooney Equation for Analyzing the Sensitivity of Casting Clays, American Ceram. Soc. Bull., Vol. 71, No: 12 , p.1817-1818,December 1992
- 14- SCHELKER, D. H., PLANCHART, F. A., THOMAS, R. S., Recent Advances in Understanding Gelation in Sanitaryware Slips, Ceram. Eng. Sci. Proc.,17[1], 187-193, 1996
- 15- ERKUT, H., TÜZÜN. Ş., Kolloid Kimya İstanbul, s. 4-9, 27-36,1995
- 16- H.M.M. DİZ and B. RAND, The Mechanism of Defloculation of Kaolenite by Polyanions, Ceram. Trans. J., 89,77-82, 1990
- 17- LEACH, B., KELLY. B., KNOTTS., AND YARBBOROUGH., M., Kentucky-Tennessee Clay Company Sanitaryware Survey, 1990-1991. Ceram Eng. Sci. Proc. 4, (1-2), p. 190-205,1993
- 18- ÇELİK, N., MELTAN, I. E. and RANEL, B, " Rheological and Casting Behaviour of Kaolinitic Clay Suspensions ", Trans. J. Br. Ceram. Soc., 82, 136 - 142, 1983.
- 19- YURTSEVER. H.Ö., Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 1998

KAYNAK DİZİNİ (Devam)

- 20- BILL LEACH, HAL WHEELER, AND TRENT BUSCH, Kentucy-tennesse Clay Company, Mayfield, Kentucky, Ceram. Eng. Sci. Proc. 17 [1] 11-116,1996
- 21- YERSEL, G.,Seramik Hammaddeleri Ders Notları, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, 1991
- 22- WILLIAM KOHUT Sanitaryware Body Study, Ceram. Eng. Sci. Proc., 13 [1-2] pp. 151-165, 1992
- 23- WILLIAM KOHUT Sanitaryware Body Study, Ceram. Eng. Sci. Proc., 13 [1-2] pp. 151-165, 1992
- 24- FRANKLIN, F. Y. W., Ceramic Fabrication Process Treeatise on Materials Science and Technology, Academic Press, 1976
- 25- Çakır, A., Kil Çamurlarının Reolojik Özellikleri Üzerine Çeşitli Deflokulantların Etkileri ve Katı Konsantrasyonunun Arttırılması. Seramik Mühendisliği Bitirme Projesi 1999
- 26- HSIEN LI, C., MANCINI, K., ROBINSON, G.C, Improved Casting Slip Properties with Extended Particle Size Distribution and Change in Deflocculation, Ceram. Eng. Sci. Proc.15(1), 1-15,1994
- 27- ZSCHIMMER & SCWARZ GmbH & Co CHEMISCHE FABRIKEN, Deflokulants and dispersants kataloğu
- 28- HUNTER, R. J., Foundations as Colloid Science

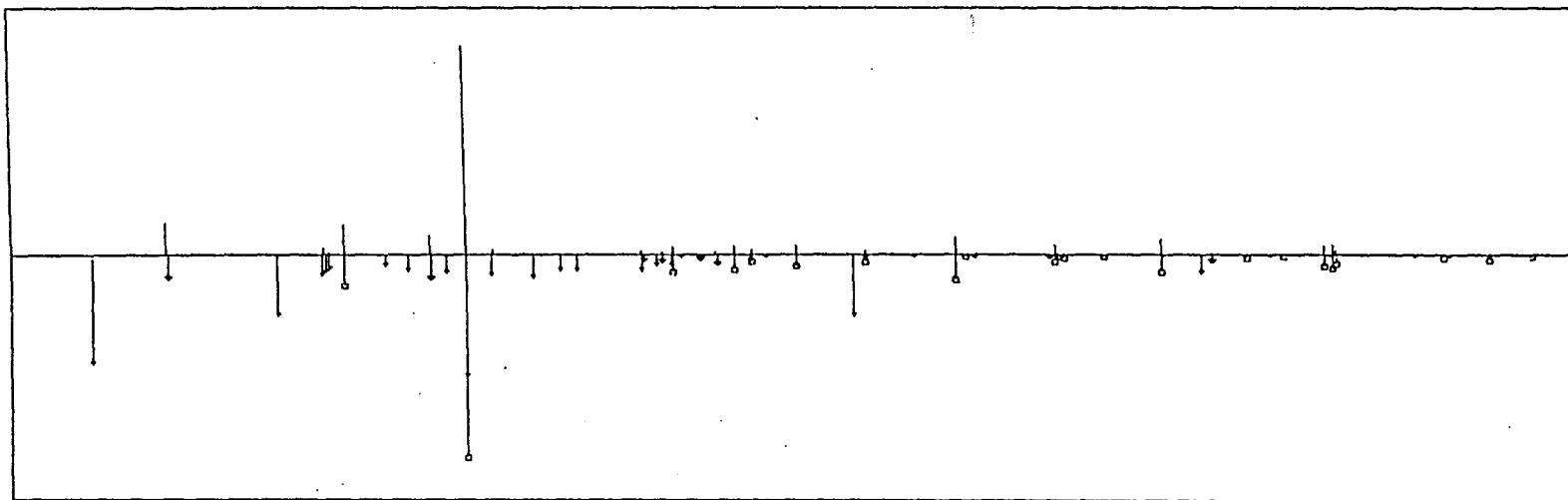
Qualitative analysis (Verification)

Sample : File : SAM.0165 Date : 11-Dec-98 15:22 Operator : Rigaku
 Comment : Memo :



Peak data

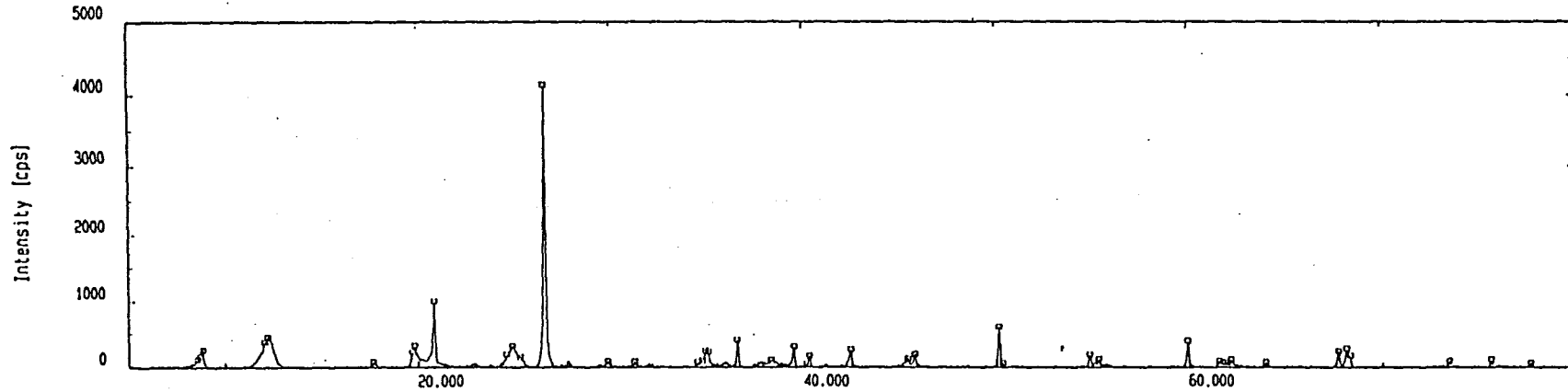
Card peak



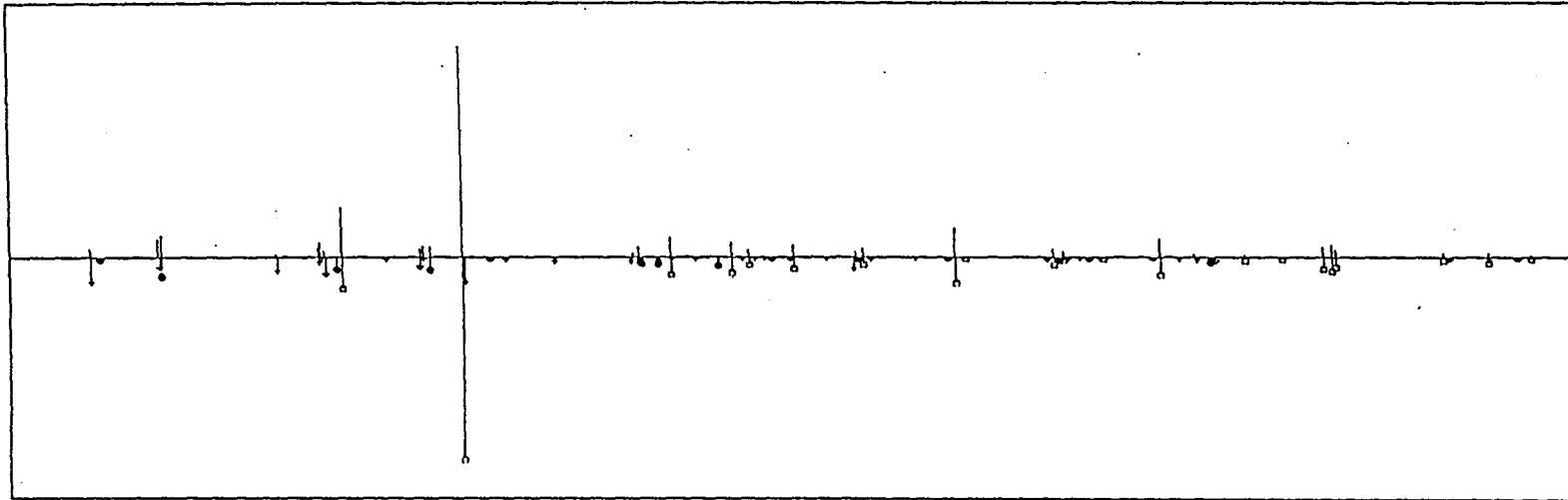
—	46-1045 Si O ₂	Quartz, syn	X
—	29-1488 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite-1Md	
+	26-0911 (K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃	Illite-2M#1	I

Qualitative analysis (Verification)

Sample : File : SAM.0166 Date : 11-Dec-98 16:10 Operator : Rigaku
 Comment : Memo :



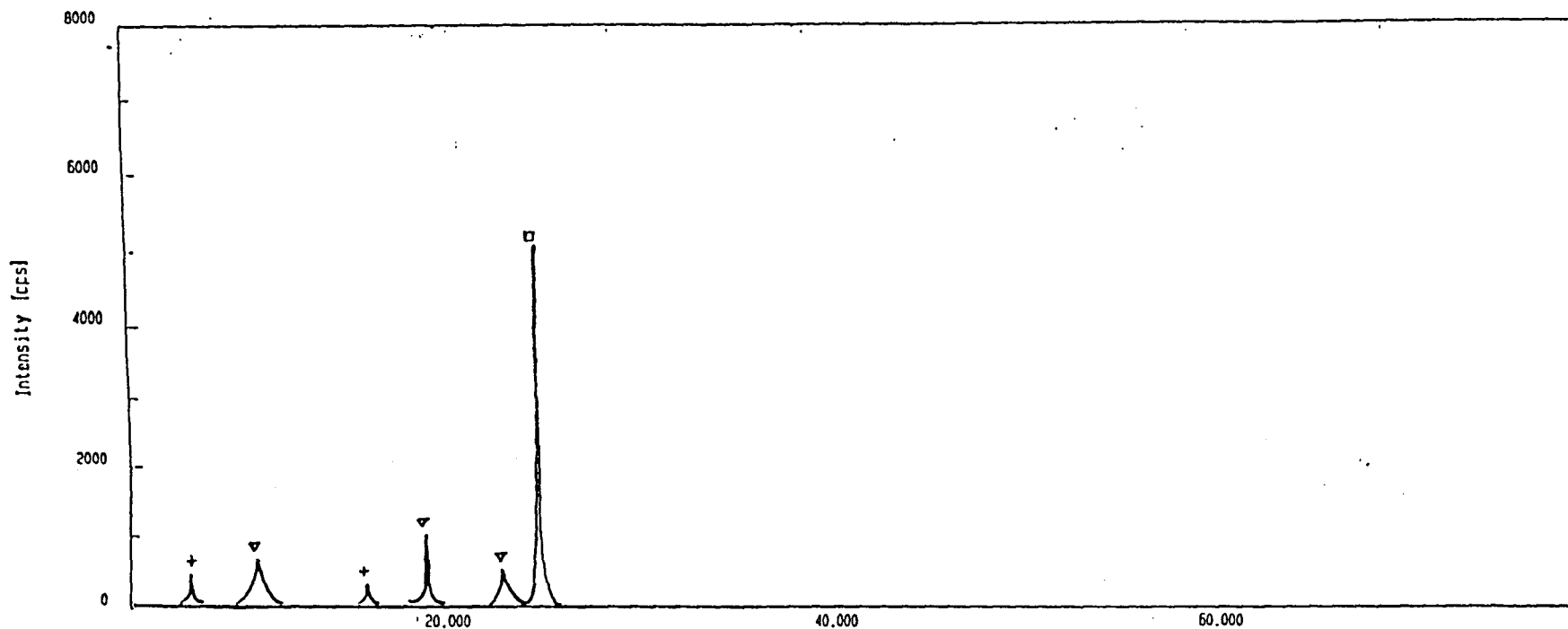
Peak data



□	46-1045 Si O ₂	Quartz, syn	x
▽	29-1487 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Halloysite-7A	x
+	07-0042 (K, Na) [Al], Hg	Muscovite-3T	I
●	29-1490 Na _{0.3} Al ₄ Si ₆ O ₁₅ (	Kaolinite-montmorill	

Peak search

Sample : NUKUNE-1	[Smoothing	] Points	: 7
File : SAM(KA).0546	[B.G. elimination	] Curvature	: 3.00
Comment : KALE MADEN	[Ka2 elimination	] Intensity ratio	: 0.500
Date : 14-Apr-99 13:43	[Peak search	] Typical width	: 0.12
Operator : Rigaku		Minimum height	: 100.000
Memò :			

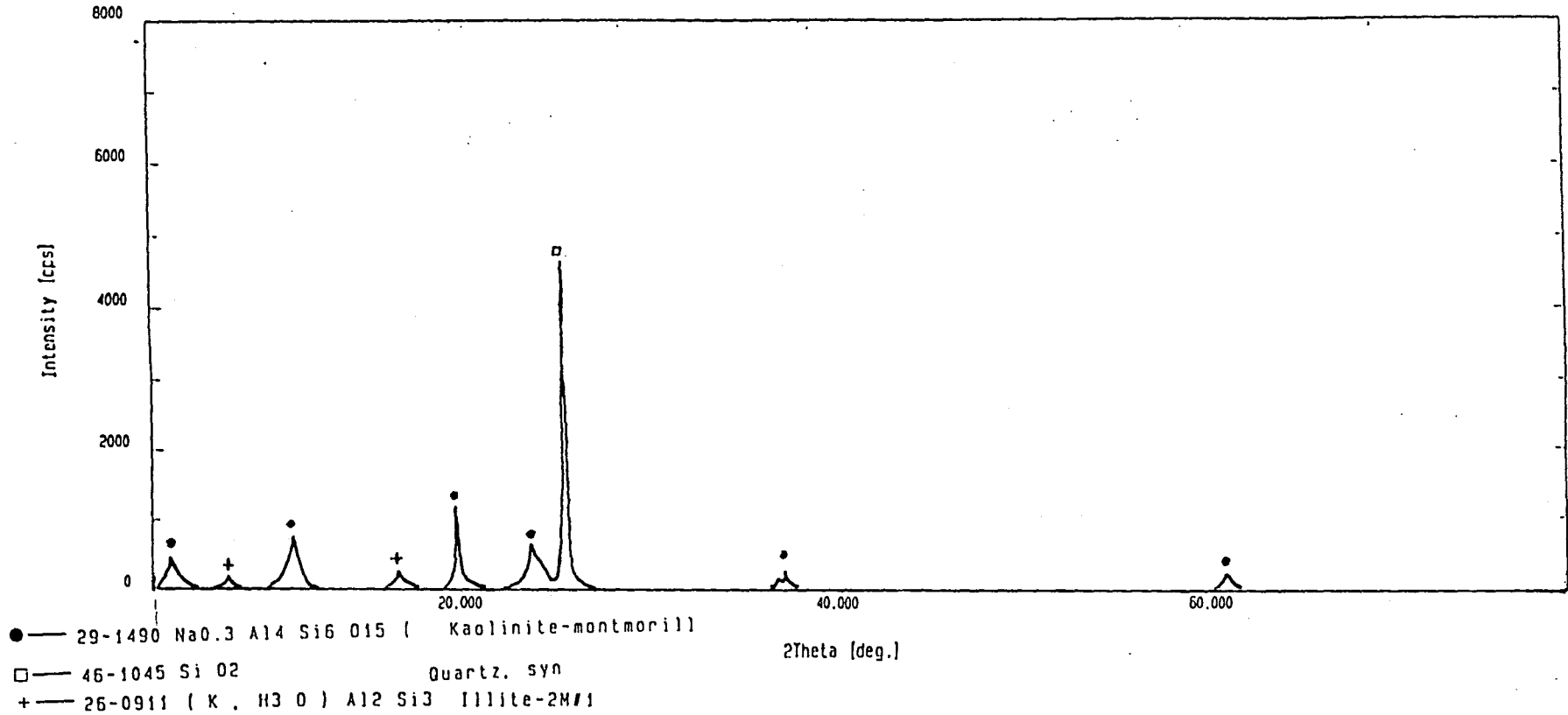


□ — 46-1045 Si O ₂	Quartz, syn
▼ — 29-1488 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite-1Hd
+ — 26-0911 (K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃	Illite-2M1

2Theta [deg.]

Peak search

Sample : NUHUNE-1 [Smoothing : Points : 7
 File : SAM(KA).0546 [B.G. elimination : Curvature : 3.00
 Comment : KALE MADEN [Ka2 elimination : Intensity ratio : 0.500
 Date : 14-Apr-99 13:43 [Peak search : Typical width : 0.12 Minimum height : 100.000
 Operator : Rigaku
 Memo :



Şekil 7.1d İst 3kilinin XRD spektrumu