

ASİTBORİK TESİSLERİNİN
FLOTASYON ATIĞI ŞLAMIN
YER KAROSU BÜNYESİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİ

MEHMET ÇİFCİ

Yüksek Lisans Tezi
Seramik Mühendisliği

Ana Bilim Dalı

Haziran 99

Mehmet Çiççi'nin yüksek lisans tezi olarak hazırladığı asit borik tesislerinin flotasyon atığı şlamın yer karosu bünyesinde değerlendirilmesi başlıklı tez 23./06/1999 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye(Tez Danışmanı) : Yrd. Doç. Dr. Ferhat Kora

Üye : Doç. Dr. Nuran Ay

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sekir KARASU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23.06.1999 tarih ve 15/9 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****ASİTBORİK TESİSLERİNİN FLOTASYON
ATIĞI ŞLAMIN YER KAROSU BÜNYESİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİ****MEHMET ÇİFÇİ****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı****Danışman : Yr. Doç. Dr. Ferhat KARA
1999, Sayfa 38**

Bu çalışmada yer karosu bünyesine belirli oranlarda şlam ilave edilerek bünyenin fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan üç farklı elek bakiyedeki çamura 0'dan % 1,0'e kadar şlam ilave edilmiş, farklı sıcaklıklarda pişirilerek % çekme, % su emme, % kütle kaybı ve mukavemet değişimi incelenmiştir.

Karoya ilave edilen şlam yüzdesinin artmasıyla karonun % çekmesi ve mukavemeti artarken, % su emmesi azalmıştır. Böylece yüksek elek bakiyeli çamur ile yer karolarının teknik özelliklerinin değiştirilmeden korunabileceği veya roller fırın süresi ve fırın sıcaklıklarının düşürülebileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Şlam, Karo, Öğütme, Roller fırın, Sıcaklık

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**THE UTILISATION OF FLOATATION
WASTE FROM AN ACID BORIC PLANT
IN FLOOR TILE PRODUCTION**

MEHMET ÇİFÇİ

**Anadolu University
Natural Sciences Institute
Ceramic Engineering Department**

**Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ferhat KARA
1999, Page 38**

In this study, certain amounts of floatation waste from an acid boric plant was added to a floor tile body in order to see its influence on the tile's physical properties. For this purpose, 0-1 % waste was added into a tile body milled for various times.

Then, the mixtures were fired at various temperatures and shrinkage, water absorption, mass loss and strength of the resultant products were measured.

It was observed that increasing amount of waste increases shrinkage and strength of the body while it decreases water absorption. In this way, body milled at shorter times can be fired to desired water absorption values or can be sintered at shorter times or at lower temperatures in a roller kiln.

Key Words: Waste, floor tile, grinding, roller kiln, temperature.

ÖNSÖZ

Seramikler atalarımızın ilk buluşlarıydı. Daha sonra onların torunları ona benzeyen bir malzeme ile yeryüzünden uzaya geçtiler. Bir gün kim bilir belki de torunlarının torunları bu uçsuz evrende yine seramikten yapılmış araçlarla gezinecekler. Bu bakımdan seramikle ilgili yapılacak her çalışmanın insanoğlunun merakını tatmin etme açısından az da olsa faydalı olacağı inancındayız.

Seramik sektörünün ileride en büyük sorunlarından birisinin düşük ergime sıcaklıklarına sahip hammaddelerin tükeneceği düşünülmekte bu yüzden de her gün yeni alternatifler ortaya çıkmaktadır. Bir endüstri artığının diğer bir endüstrinin ana hammaddesi olacağı günler uzak değildir aslında.

Seramik mühendisliğindeki tüm hocalarıma bana gösterdikleri ve öğrettiklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. YER KAROSUNDA KULLANILAN HAMMADDELER.....	2
2.1. Kil ve Kaolen.....	2
2.2. Feldispat.....	2
2.3. Pegmatit.....	3
2.4. Kuvars.....	3
2.5. Talk.....	3
3. YER KAROSU ÜRETİMİ.....	4
3.1. Öğütme.....	5
3.2. Püskürtmeli kurutucu.....	6
3.3. Presleme.....	6
3.4. Kurutma.....	7
3.5. Sırlama bandı.....	7
3.6. Roller fırını.....	7
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	9
4.1. Kullanılan Malzemeler.....	9
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	10
4.3. Deneyin Yapılışı.....	10
4.3.1. Kütle kaybını belirleme deneyi.....	11
4.3.2. Çekme %'sini belirleme deneyi.....	11
4.3.3. Su emme %'sini belirleme deneyi.....	11
4.3.4. Kırılma mukavemetini belirleme deneyi.....	11
4.4. Deney Sonuçları.....	12
4.4.1. Kütle kaybını belirleme deney sonuçları.....	12
4.4.2. Çekme %'sini belirleme deney sonuçları.....	12
4.4.3. Su emme %'sini belirleme deney sonuçları.....	12
4.4.4. Kırılma mukavemeti deney sonuçları.....	12

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	27
6. GENEL SONUÇLAR.....	28
7. KAYNAKLAR.....	29

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	Yer karosu proses akış şeması.....	4
Şekil 4.1	Şlam ilaveli kurutulmuş ham karonun sıcaklık karşısındaki % kütle kaybı değişimi.....	13
Şekil 4.2	Elek bakiyesi 9,79 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık karşısındaki % küçülmesi.....	14
Şekil 4.3	Elek bakiyesi 6,77 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık karşısındaki % küçülmesi.....	15
Şekil 4.4	Elek bakiyesi 5,00 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık karşısındaki % küçülmesi.....	16
Şekil 4.5	Farklı elek bakiyelere sahip olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karoların 1150 °C'de % küçülmesi.....	17
Şekil 4.6	Farklı elek bakiyelere sahip olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karoların 1125 °C'de % küçülmesi.....	18
Şekil 4.7	Farklı elek bakiyelere sahip olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karoların 1100°C'de % küçülmesi.....	19
Şeki 4.8	Elek bakiyesi 9,79 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık ve % su emme ilişkisi.....	20
Şekil 4.9	Elek bakiyesi 6,77 olan çamura şlam ilavesi ike elde edilen karonun sıcaklık ve % su emme ilişkisi.....	21
Şekil 4.10	Elek bakiyesi 5,00 olan çamura şlam ilvesi ile elde edilen karonun sıcaklık ve % su emme ilişkisi.....	22
Şekil 4.11	Farklı elek bakiyelere sahip olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karoların 1150 °C'de % su emmesi.....	23
Şekil 4.12	Farklı elek bakiyelere sahip olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karoların 1125 °C'de % su emmesi.....	24
Şekil 4.13	Farklı elek bakiyelere sahip olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karoların 1100 °C'de % su emmesi.....	25
Şekil 4.14	%0 ve %1 şlam ilaveli karoların pişmiş mukavemetlerinin elek bakiye ve sıcaklığa göre değişimi.....	26

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_0	:Kurutma sonrası ağırlık
A_1	:Pişme sonrası ağırlık
B_0	:Yaş boyut
B_1	:Pişme sonrası boyut
S_0	:Su emmeden çıkan numune ağırlığı
S_1	:Su emmeye girmeden önceki numune ağırlığı
l	:Yükleme tablası arasındaki açıklık
p	:Deney cihazında kırma anındaki en büyük yük
b	:Kırılma kesitinin ortalama genişliği
h	:Kırılma kesitinin ortalama yüksekliği
γ	:Yüzey enerjisi
η	:Camın viskozitesi
r	:Tane boyutu
t	:Zaman

1. GİRİŞ

Seramik endüstrisi günümüzde en hızlı gelişen ve teknolojisini sürekli yenileyen sektörlerden birisidir. Gelişmekte olan ülkelerde ileri teknoloji seramikleri, geleneksel seramikler kadar gelişmemiştir. Bunun temel sebebi ileri teknoloji seramiklerinin hem zor teknoloji gerektirmesi, hem de tüketiminin sınırlı olmasıdır. Geleneksel seramikler ise ucuz ve fazlaca tüketilen malzemelerdendir. Ağırlıkça inşaat sektörüne hizmet ederler. Konut ihtiyacı tamamlanıncaya kadar aynı eğilim görülmeye devam edecektir.

Geleneksel seramikler içerisinde en fazla tüketimi ve üretimi yapılan seramik karolardır. Seramik karolar kendi içinde yer ve duvar karoları olmak üzere ikiye ayrılırlar. Duvar karoları yüksek su emme %'si ve düşük mukavemete sahiptir. Üretimleri yer karolarına göre daha kolaydır.

Yer karolarının su emme %'si EN 176 B1'e göre 3'ün altındadır. Mukavemetleri minimum 27 N/mm^2 'dir. Bu şartlar altında gerek pişirme gerekse öğütme açısından duvar karolarına göre pahalıdır. Genelde tek pişirim yoluyla üretildiklerinden kontrol edilebilirlikleri duvar karolarına göre zordur.

Bu çalışmada yer karolarının hem pişirim hem de öğütme maliyetlerini düşürmek amacıyla bünye reçetelerine düşük oranlarda asitborik tesislerinin flotasyon atığı şlam ilave edilerek teknik özellikleri standartlar arasında tutularak maliyet düşürülebilir.

2. YER KAROSUNDA KULLANILAN HAM MADDELER

2.1. Kil ve Kaolen

Yer karolarında en çok kullanılan ham maddelerdendir. Tane boyutu, tane şekli ve bünyelerinde buldukları sudan dolayı plastik karakterlidirler. Sudan başka alkali oksitlerin yanı sıra karbon, kükürt ve karbonatları da içerirler. Bu nedenle pişirim esnasında bir çok reaksiyon gerçekleşir. Isıtıldığında 200 °C 'ye kadar serbest suyunu atar. 200 ile 650 °C arasında, karbon ve kristal suyu bünyeden uzaklaştırır. 650 ile 900 °C arasında karbonatlar ve sülfatlar parçalanır. 980 °C 'de ise mullit oluşumu başlar. Aynı zamanda kayda değer bir çekme meydana gelir. Bu sıcaklıklardan itibaren de camlaşma başlar.

Killer yer karolarında ham mukavemet, kuru mukavemet, pişme mukavemeti, çekme %'si ve su emme % 'sini etkileyen en önemli ham maddedir. Montmorillonit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 4 H_2O$) ve halloysit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$) minerallerinden oluşan killere bentonitik killer denir. Bentonitik killerin diğer killere göre en büyük fark bünyelerinde diğerlerine göre daha fazla su tutmalarıdır. Tuttukları suyun büyük bir kısmını 200 °C 'de kaybederler. Bu nedenle kuruma sırasında çok küçülürler.

İllitik killer ise yer karolarında en çok kullanılan killerdir. Bunlar diğer killere göre daha çok hidroksil bağlı su bulundururlar. Genelde tane şekilleri, tane boyutu ve içerdikleri alkalilerden dolayı kaolenlere göre daha düşük ergime sıcaklığına sahiptirler.

Kaolenler killere göre daha saf olduklarından ve içerdikleri Al_2O_3 %'si daha fazla olduğundan dolayı ergime sıcaklıkları yüksektir. Pişme renkleri, safsızlıkların az olmasından dolayı beyazdır. Kaolenlerin taneleri altıgen plaka şeklindedir. Plakaların geniş yüzeyleri (-) yüklüdürler. Kenarları ise buldukları ortamın pH'ına bağlı olarak değişir. Altıgen plaka yüzeyin (-) yüklü olması kaolene çok iyi bir yüzdürücü özelliği kazandırır. (-) yüzeyler birbirlerini iterek sulu ortamda dağıtılabirler. Böylece buldukları çözeltinin uzun süre çökmeden kalmasını sağlayabilir.

Kaolenler killere göre çok az plastiktirler. Bünyelerinde daha çok kristal su bulundururlar. Yer karolarında kullanılan kaolenler daha çok karonun ısı karşısında deforme olmasına engel olur. Killere göre kaolenlerin ısıl genişleme değerleri yüksektir. Su emme %'si , çekme %'si ve kuru mukavemet açısından killere karşılaştırılmayacak kadar önemsizdirler.

Genelde kaolenler yer karolarında dolgu malzemesi olarak kullanılır.

2.2. Feldispat

Kil ve kaolenlerin ana kayacı olan feldispat, bünyesindeki alkalilerden dolayı kil ve kaolenlere göre ergime derecesi düşük olan bir seramik ham maddesidir. Feldispat, seramik ürünlerinin oluşumunda bünyesindeki alkali

oranına bağılı olarak sinterleşme ve camlaşmayı sağlar. Sert mineraller olup, üretim işleminde öğütülmeleri gerekmektedir. Kimyasal olarak alkali alümina silikatlarıdır. Potasyum feldispatın kimyasal bileşimi (Ortoklaz) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ dir. Sodyum feldispatın (Albit) kimyasal bileşimi ise $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ dir.

Potasyum feldispatın sinterleşme aralığı sodyum feldispata göre daha geniştir. Yumuşama başlangıç sıcaklığı 1150 °C, ergime sıcaklığı 1280 °C 'dir. Sodyum feldispatın ergime sıcaklığı 1180 °C 'dir. Fakat % 65 potasyum feldispatla, %35 sodyum feldispat 1060 °C 'de ötektik oluşturur. Böylece ergime sıcaklığı daha da düşürülmüş olur.

Potasyum feldispat sodyum feldispata göre daha geniş ergime aralığına sahiptir. Çekme %' leri killere göre daha azdır.

2.3. Pegmatit

Feldispat ailesinden olup bünyelerinde hem sodyum feldispat hem de potasyum feldispat bulundurlar. Yapılarında ayrıca kil ve serbest kuvars da bulunur. Ergime sıcaklıkları alkali içeriğine göre değişir. Çekme ve su emme açısından feldispatlara benzerler.

2.4: Kuvars

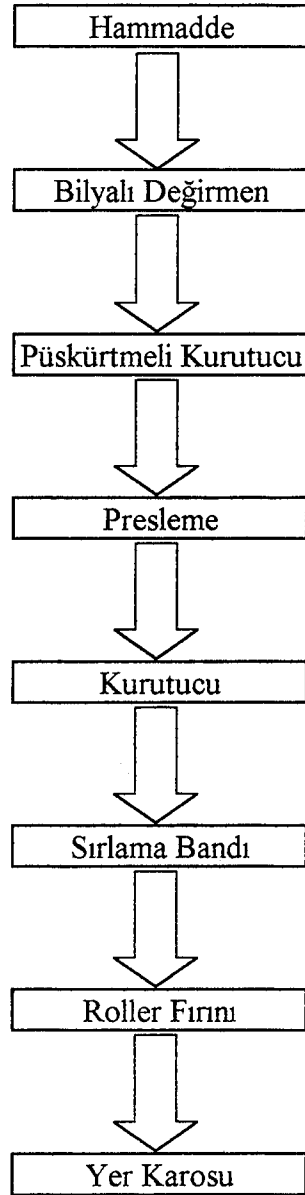
Diğer ham maddelere göre çok daha serttir. Öğütülmesi zor olduğu için daha çok kuvars kumu şeklinde kullanılır. Genelde karo bünyesinin ısıl genleşme katsayısını yükseltmek amacıyla kullanılır. Karo pişirim sıcaklığından fazla etkilenmezler. Çekme %'sini azaltırken, su emme %' sini yükseltir. Silika kuvars, kristobalit ve tridimit kristal formlarında bulunabilir. Bu üç kristal form sıcaklık etkisiyle kendi aralarında farklı kristal yapılara dönüşebilir. Kuvars yer karosu reçetelerinde öğütüldükçe ısıl genleşme katsayısını artırır. Bu nedenle kullanımında tane boyutu çok önemlidir. Isı karşısındaki hacimsel genleşmeler, soğutma esnasında ise büzölmeler meydana geldiğinden dönüşüm sıcaklıkları yavaş geçilmelidir.

2.5. Talk

Talk bir magnezyum silikat bileşimidir. Plastik oluşu ve potasyum feldispat ile yaptığı düşük sıcaklık ötektiğinden dolayı yer karosu reçetelerinde % 5'in altında kullanılır. 900 ile 1000 °C 'de kristal suyunu atarak steatit denilen sert bir faz oluşturur.

3. YER KAROSU ÜRETİMİ

Yer karosu üretim kademeleri şematik olarak şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Yer karosu proses akım şeması

3.1. Öğütme

Karo üretiminin en önemli kademelerinden öğütme, çekme %' si, su emme, darbe mukavemeti ve ısısal genişleme değerini belirleyen en önemli parametredir.[1,2] Öğütme ne kadar kontrollü yapılırsa ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri de o derece kontrol edilebilir.

Öğütme zamanı hem enerji hem de kapasite açısından son derece önemlidir. Dolayısıyla öğütme, üretimin hassas dengelerini oluşturur. Karo üretiminde bu işlem genellikle bilyalı değirmenlerde ve sulu ortamda yapılır. Öğütülecek ham maddelerin tane boyutu, sertliği, reolojik özellikleri öğütme zamanını etkileyen parametrelerdendir.[3] Bundan dolayı yapılacak reçete kabul edilebilir öğütme zamanıyla hazırlanabilir olmalıdır. Yer karolarında genel olarak % 15-25 plastik killer, %15-25 yarı plastik killer, %25-50 feldispat veya pegmatit ham maddeleri, %0-10 kuvars ve % 0-3 talk kullanılır[4,5,6,7,8].

Reçetelerden anlaşıldığı üzere yer karolarının bünyelerinde %50 ye varan oranda sert ham maddeler mevcuttur. Bu nedenle yer karolarının öğütme zamanları daha uzundur. Bilyalı değirmenler silindirik şekilde olup genellikle 34,000 litrelik hacme sahiptirler. Kaplama malzemesi lastik, alümina tuğla veya sileks taşıdır. Kaplama malzemesinin kalınlığına bağlı olarak değirmen kapasitesi azalır veya artar. Değirmen bilyası olarak flint taşı, alümina bilya veya bunların karışımı kullanılır. Son yıllarda toplam öğütmenin % 30'unun cidarlarda, % 70'inin de bilyalar arasında olduğu düşünülerek lastik kaplamalı değirmenler kullanılmıştır. Bu değirmenlerin kapasitesi sileks taşı kaplamalı değirmenlere göre daha fazladır. Çamur değirmenlerinde kullanılan bilyaların küresel şekilli olmalıdır. Çünkü değirmen içindeki öğütme iki türlü gerçekleşir. İlki yuvarlanarak meydana gelen öğütme, ikincisi çarpışma ile meydana gelen öğütmedir. Yuvarlanma esnasında kürenin yüzey alanının büyük olması öğütmeyi iyi yönde etkileyecektir. Değirmen içine ilave edilen bilyalar öğütme ortamının hacimce %25-35'idir.

Genelde çamur değirmenlerinde çapı 8-10 cm'lik bilyalar %20-35, çapı 6-8 cm'lik bilyalar %25-35, çapı 4-6 cm'lik bilyalar %35-50 oranlarında kullanılır. Bilya dağılımı küçüldükçe çarpışmayla yapılan öğütme artar. Bilyalar irileştikçe yuvarlanmayla yapılan öğütme artar. Yuvarlanma ile yapılan öğütme, değirmende öğütme zamanının ilk iki saatinde aktiftir. Daha sonraki zamanlarda çarpma ile yapılan öğütme etkilidir. Bu yüzden öğütmenin son bölümünde elek bakiyesini düşürmek zorlaşır. Değirmenin öğütme zamanı, belirlenen elek bakiyesiyle sınırlanır. Daha düşük bir elek bakiyesine ulaşmak için daha çok öğütme zamanı gereklidir. Çamurun viskozitesi düştükçe öğütme zamanı azalır. Bu nedenle viskoziteyi düşürmek için değirmenlere elektrolit ilavesi yapılır. Özellikle yer karosu reçetelerinde kil oranı arttıkça viskozite yükselir. Bu nedenle kullanılacak elektrolit son derece önem kazanır. Genellikle elektrolit olarak sodyum silikat, sodyum tripolifosfat veya nadiren de hegza metafosfat kullanılır. Çamur değirmenlerine ilave edilen suyun viskozite üzerinde etkisi büyüktür. Bu nedenle

düşük sertlikte ve sülfatsız su kullanılarak viskozite de düşürülebilir. Çamurun litre ağırlığı azaldıkça viskozitesi de düşecektir. Ayrıca öğütme zamanı azalacaktır. Değirmene ilave edilen ham maddelerin miktarı da öğütme zamanı açısından önemli parametrelerdendir. Öğütme işlemi sonrası elde edilen çamurun elek bakiyesi, viskozitesi ve litre ağırlığı ölçülebilen kolay parametrelerdendir. Bu parametreler bir sonraki üretim kademesi için sabitlenmelidir.

3.2. Püskürtmeli Kurutucu

Homojenize edilmiş stok tankından alınan çamur basınçla türbülanslı sıcak hava akımına karşı püskürtülür. Püskürtme esnasında yüzey alanı genişlemiş olan çamur hızlı bir şekilde kurutulur. Meydana gelen granüller küresel olup belli tane boyut aralığındadırlar. Tane boyutunu etkileyen parametreler membran pompa basıncı, viskozite, düze çapı ve kalınlığıdır. Genelde granüllerin tane boyutu ortalaması 300-350 mikron arasında değişir. İri taneli granüldeki rutubet küçük tanelideki rutubetten fazladır. Üretilen granüllerin rutubeti preslemeye uygun bir değerde olmalıdır. Genellikle bu değerler %5,30 ile %6,30 arasında değişir.

Granüllerin akıcılığı ve litre ağırlığı granül dağılımına bağlıdır. Püskürtmeli kurutucularda enerji tüketimi açısından litre ağırlığı son derece önemli bir parametredir. Litre ağırlığı arttıkça tüketilecek enerji azalırken kapasite artar. Litre ağırlığının azalması halinde ise enerji tüketimi artar, kapasite azalır. Litre ağırlığının yükselmesi ile viskozite yükseleceğinden uygun elektrolitle akıcılık artırılarak litre ağırlığı yükseltilir. Püskürtmeli kurutucunun baca gazlarıyla çıkan tozların yakalanabilmesi için sağlanacak krepe açısı ile enerji tüketimi azaltılabilir. Çamurun sıcaklığındaki artış ile de viskozite düşeceğinden ve buharlaştırma için gerekli olan sıcaklıkta azalacağından enerji tasarrufu sağlanmış olur [9].

Granüllerin rutubetleri arttıkça preslenmiş ürünün yoğunluğu da artar [10]. % 95' i 100 mikron ile 500 mikron arasında olan granülün bu sınırların dışında olan granüllerden daha iyi preslendiği tespit edilmiştir [11].

0,315 mm'den büyük.....	%22
0,315 mm-0,250 mm arası.....	%32
0,250mm-0,125 mm arası.....	%37,4
0,125 mm'den küçük.....	%8,6

Şeklindeki granül dağılımıyla hem ham mukavemet hem de pişme sonrası mukavemetinin yüksek olduğu tespit edilmiştir [7].

3.3. Presleme

Optimum şartlarda üretilen granül 300-350 kg/cm²'lik basınçla preslenir [12]. Preslemede granüle iki tür basınç uygulanır. Birinci preslemede aglomere tanelerde ki veya tanecikler arasındaki havayı sistemden uzaklaştırmak için 50-60

barlık bir basınç uygulanır. Uygulanan bu basınçtan hemen sonra ikinci presleme yani ana presleme 300-350 bar basınçla yapılır. Bu geçen toplam süre darbe süresi (dakikada vuruş sayısı) şeklinde tanımlanır.

Preslemede basınç arttıkça ham mukavemet artar, pişme sonrasında Çekme %'si ve su emme %'si azalır [10]. Pres basıncındaki değişim üretim kapasitesi ve toleranslarına göre ayarlanır. Pres kalıpları genelde izostatik kalıp olduklarından preslenen ürünün her yüzeyine eşit basınç uygulanır. Fakat kalıp doldurma homojenliği sağlanmazsa karonun her bölgesi eşit kalınlığa erişemez. Rutubetin yüksek olması halinde rutubetli granüller kalıba yapışırlar. Ters durumda ise karolar havalı basma ile karşılaşılırlar. Hava karo merkezinde kenarlara paralel, kalınlığa dik yönde meydana gelir. Granül dağılımının çok ince olması halinde de havalı basma olayı ile karşılaşılabilir. Bu nedenle preslenecek granüllerin tane dağılımı ve rutubetlerinde kararlılığa ihtiyaç vardır. Bunun en kolay yolu stoklu çalışmaktır. Preslenen ürün preslendikten sonra bir miktar genişir. Buna pres genişmesi denir. Genleşme % 0,8 civarındadır [13].

3.4. Kurutma

Preslenen ürün bünyesindeki rutubeti atmak ve kurutma mukavemetini arttırmak amacıyla kurutulur. Kurutma işlemi yaklaşık 200 °C'de yapılır. Kurutma sonrası karoda % 0,2-0,8 arasında bir çekme meydana gelir. Kurutmadan çıkan karonun sırlama bandlarına gidiş sıcaklığı yaklaşık olarak 80-90°C olmalıdır [13].

3.5. Sırlama Bandı

Sırlama bandlarında rutubeti alınmış, yaklaşık 2,5 N/mm² mukavemetine sahip, 80 °C sıcaklığındaki karo üzerine önce angop atılır. Ardından sır uygulanır, daha sonra da aplikasyona bağlı olarak desen baskı yapılır. Genelde yer karolarına angop 300 gr/m², sır ise 780 gr/m² miktarında atılır. Kurutmadan çıkan ürün bandlarda uygulanacak aplikasyonlara dayanıklı olmalıdır.

Sırlama bandlarında kullanılan angop örtücülük (karonun rengini yüzeye yansıtması için), sağlamak, sır gramajını azaltmak, karo yüzeyi ile sır arasındaki bağı güçlendirip tek bir parça gibi davranmalarına imkan vermek için uygulanır.

Sırlama sonrası başlangıçta rutubeti alınmış karo angop, sır, pasta, üst sır gibi aplikasyonlardan gelen rutubeti bünyesinde taşır. Bu nedenle fırına girmeden önce bu rutubetin bir kısmının atılması gerekir.

3.6. Roller Fırını

Hızlı pişirim fırınlarıdır. Preslenmiş, kurutulmuş ve sırlanmış ürün dönen rulolar üzerinde 1200 °C 'de 35-40 dakikada pişirilir. Bu fırınlar dört bölümden meydana gelir: Ön ısıtma, ateş bölgesi, ani soğutma ve yavaş soğutma.

Ön ısıtma bölgesinde oda sıcaklığındaki karo 700 °C 'ye kadar ısıtılır. Bu ısıtma işlemi 10-15 dakika içerisinde gerçekleşir. 700 °C ile 900 °C arasındaki ısıtmanın hızı daha düşüktür. Bu bölgede ise karbonlar, kristal su, karbonatlar ve sülfatlar parçalanırlar. Dolayısıyla, yavaş geçilmelidir. Gaz çıkışı ve reaksiyonların tamamlanması açısından 900 °C ile 1200 °C arasındaki ısıtma hızı ön ısıtma hızına yakındır. 1200 °C 'deki karo aniden 600 °C 'ye soğutulur. Bu hızlı soğuma ile sıvı fazdaki sır camsı formda kalır. Yavaş soğutma bölgesinde özellikle 650 °C ile 550 °C arası yavaş geçilmelidir. Bu bölgede β -kuvars, α -kuvarsa dönüşür. Dönüşüm sonucu hacimsel daralma meydana geleceğinden bu geçiş yavaş olmalıdır. Aksi taktirde ısıl şoka maruz kalınır.

Roller fırınlarda her bölümde farklı bir basınç vardır: Ön ısıtma bölgesi emiş(-), ateş bölgesi(0), ani soğutma bölgesi(+), yavaş soğutma bölgesi(0).

(0) basınç sisteme giren hava miktarı ile sistemden emilen hava miktarının eşit olduğunu tanımlar. (+) basınç sisteme giren havanın sistemden emilen havadan daha fazla olduğunu gösterir. (-) basınç sisteme giren havanın sistemden emilen havadan daha az olduğunu simgeler. Bu nedenle ısı akımı ateş bölgesinden ön ısıtma bölgesine doğru yayılır. Ani soğutma bölgesinde okunan 600 °C 'lik sıcaklık, ateş bölgesinden çıkan karonun getirdiği sıcaklıktır. Genellikle roller fırınlarından çıkan karonun sıcaklığı 50-80 °C arasında değişir. Pişme sonrası karolar genellikle pres kalıbına bağlı olarak %6 ile %7 bir çekmeye maruz kalırlar. Roller fırınlarda toplam beş adet fan kullanılır. Bu fanlardan baca fanı ve sıcak hava fanı emiş yapan fanlardır. Yakma havası fanı, ani soğutma fanı ve yavaş soğutma fanı fırına basınçlı hava gönderirler. Bazen ani soğutma fanı ile yavaş soğutma fanı yerine tek fan kullanılır. Roller fırınlarının hacim olarak en geniş yeri ateş bölgesidir. Brülör sayısı ve sıcaklığı en fazla olan bölümdür.

Roller fırını, rulo merkezlerine göre simetriktir. Ama emiş olarak rulo altındaki emiş rulo üstündeki emişten fazladır. Bunlara ters olarak da rulo üstündeki brülör sayısı rulo altındaki brülör sayısından fazladır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada ergitici amaçlı olarak kullanılan boraks şlamı Etibank Bandırma tesislerinden temin edilmiş olup, bu tesislerin atık malzemesidir. Boraks şlamının kimyasal analizi tablo 4.1'de verilmiştir. Kimyasal analizi aynı tesisten temin edilmiştir. Boraks şlamının ergime sıcaklığının yaklaşık 720 °C olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Boraks şlamının ağırlık % 'si olarak kimyasal analizi

A.Z.	B ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SrO	Fe ₂ O ₃	SO ₄
35,51	16,05	13,47	12,6	12,01	7,43	1,02	0,94	0,25	0,67

Şlam ilavesinin yapıldığı yer karosu çamuru Termal Seramik A.Ş. 'de üretilen bünye olup, çamurun kimyasal analizi Tablo 4.2 'de gösterilmiştir. Kimyasal analizi Matel A.Ş.'de yapılmıştır.

Tablo 4.2. Yer karosu çamurunun ağırlık %'si olarak kimyasal analizi

A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
5,3	65,4	17,8	0,8	1,1	3,01	3,2	2,5

Üç tip çamur kullanılmıştır:

I. Tip: 63 mikronluk elektteki bakiye %' si.....:9,79
 Litre ağırlığı:1632 gr/lt
 Akıcılık(Ford kap 4).....: 32 sn

II. Tip: 63 mikronluk elektteki bakiye %' si.....:6,77
 Litre ağırlığı:1633 gr/lt
 Akıcılık(Ford kap 4).....: 35 sn

III. Tip: 63 mikronluk elektteki bakiye %' si:5,00
 Litre ağırlığı:1634 gr/lt
 Akıcılık(Ford kap 4).....: 37 sn

4.2. Kullanılan Cihazlar

Öğütme için kullanılan değirmen 34 m³ lük Remas marka olup, işletme değirmenidir. Değirmen içi sileks taşı kaplı olup, öğütücü ortam olarak flint bilyalar kullanılmıştır.

Kurutma işlemleri Gabriella marka etüvde numuneler 150 °C 'de 1 saat tutulmak sureti ile yapılmıştır.

Kullanılan pres Nanetti markadır. Tüm numuneler 100 barda basılmıştır. Kalıp boyutları 55x110 mm ebadında olup, kalınlıklar 6 mm şeklinde sabit tutulmuştur. 100 barlık basınç yaklaşık olarak 300 kg/cm² 'lik bir basma oluşturmuştur.

Kullanılan fırın sıcaklık gradyan fırını olup, her segmentde bir ısıl çift vardır. Fırın Kılns & Furnaces Ltd. markadır. 1150 °C' ye 1 saatte ulaşmaktadır. Soğutma normal seyrinde gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan mukavemet cihazı Gabrielli marka, CRAB 424 modeldir.

4.3. Deneyin Yapılışı

Deneyde kullanılan üç tip çamura sırasıyla, %0, % 0,2, % 0,4, % 0,6, % 0,8 ve % 1,0 oranlarında şlam ilave edilmiştir. Şlam, çamur formunda katılıp yarım saat mikserde karıştırma yapılmıştır. Her karışım etüvde 150 °C 'de kurutulduktan sonra havanda dövülerek 600 mikronluk elekten geçirilmiştir.. Toz karışımlar % 7,0 oranında rutubetlendirilerek preste, 300 kg/cm² basınçta preslenmiştir. Numuneler 150 °C 'de 1'er saat kurutulduktan sonra ağırlıkları ölçülmüştür. Kurutulan numuneler gradyan fırına yerleştirilerek , fırın maksimum sıcaklığı 1150 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Sinterleme süresi 1 saattir. Sinterlenen numunelerin tartımı alındıktan sonra çekmesi %' si, su emme %' si kırılma mukavemeti ölçülmüştür. Bu parametreler aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

4.3.1. Kütle Kaybını Belirleme Deneyi :

$$\% \text{ Kütle Kaybı} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (4.1)$$

A_0 : Kurutma sonrası ağırlık

A_1 : Pişme sonrası ağırlık

4.3.2. Çekme % 'sini Belirleme Deneyi :

$$\% \text{ Çekme} = \frac{B_0 - B_1}{B_0} \times 100 \quad (4.2)$$

B_0 : Yaş boyut

B_1 : Sinterleme sonrası boyut

4.3.3. Su Emme % 'sini Belirleme Deneyi:

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100 \quad (4.3)$$

S_0 : Su emme sonrası numune ağırlığı

S_1 : Su emmeye girmeden önceki numune ağırlığı

4.3.4. Kırılma mukavemetini Belirleme Deneyi :

$$\text{Kırılma Mukavemeti (kg/cm}^2\text{)} = \frac{3.p.l}{2.b.h^2} \quad (4.4)$$

l : Yükleme tablası arasındaki açıklık(cm)

p : Deney cihazında kırma anındaki en büyük yük(kg)

b : Kırılma kesitinin ortalama genişliği(cm)

h. : Kırılma kesitinin ortalama yüksekliği(cm)

4.4. Deney Sonuçları

4.4.1. Kütle Kaybı Deney Sonuçları

Eşitlik 4.1 'den hesaplanan ilavesiz ve % 1 şlam ilaveli çamurların kütle kaybı sonuçları Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Buna göre, % 1,0 şlam ilaveli çamur, ilavesiz çamurdan daha fazla bir kütle kaybına uğramıştır. % 1 şlamlı çamur 1150 °C 'de % 0,1 daha fazla kütle kaybına uğramıştır. Sıcaklık azaldıkça bu fark da azalmaktadır.

4.4.2. % Çekme Deney Sonuçları

Eşitlik 4.2 'den hesaplanan % çekme sonuçları her bir sıcaklıkta değişik elek bakiyeleri için Şekil 4.2 , Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 gösterilmiştir. Şekil 4.5 , Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 ' de 1100 °C, 1125 °C ve 1150 °C 'lerde değişik elek bakiyelerde şlam ilavesinin % Çekme'ye olan etkisini göstermektedir.

Bu şekiller incelendiğinde ,şlam ilavesinin düşük sıcaklıklarda ,yüksek elek bakiyelerinde daha etkin olduğu ,sıcaklık artıkça elek bakiyesi düşük çamurlarda şlamın daha etkili olduğu görülmektedir.

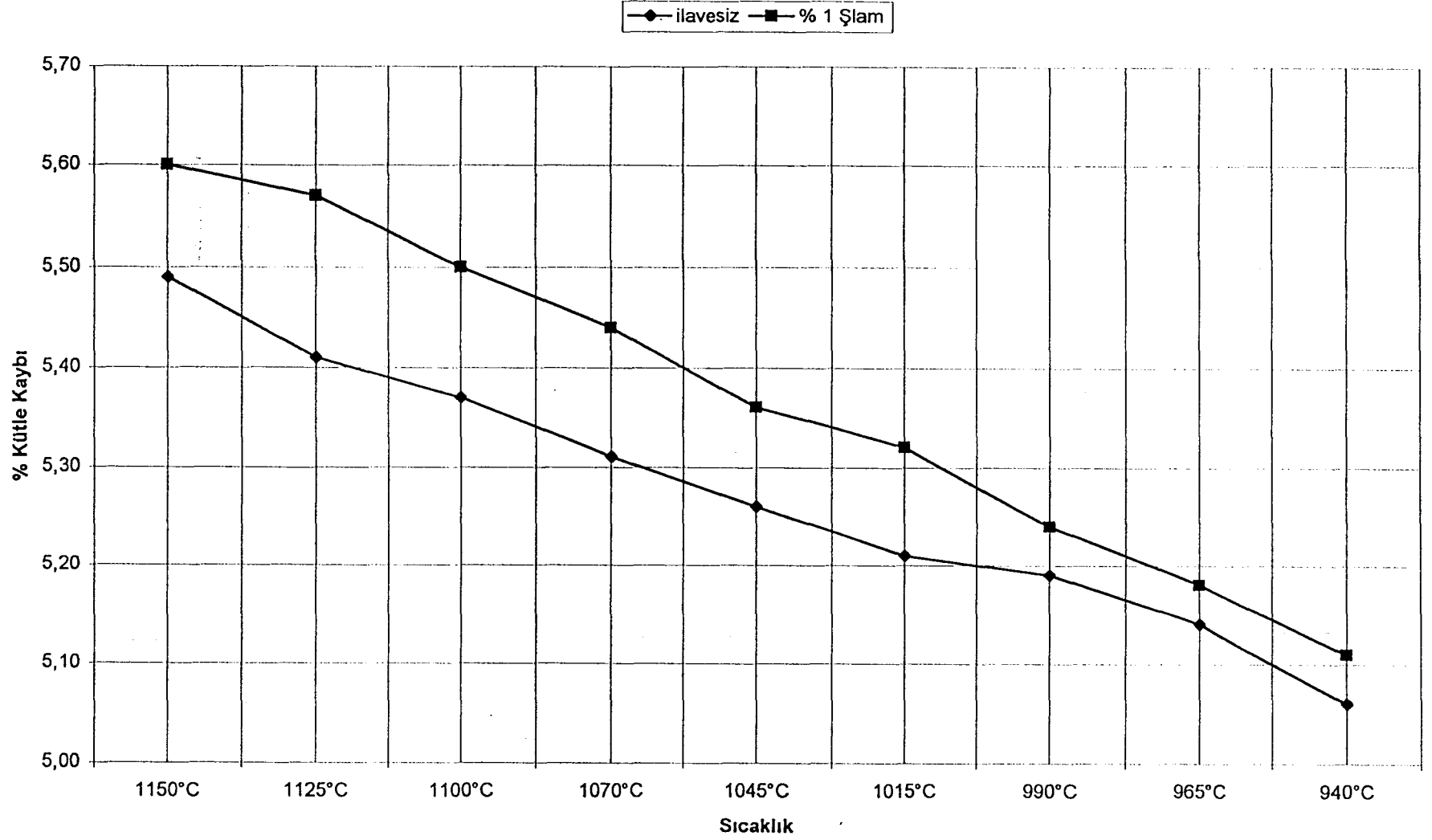
4.4.3. % Su Emme Deneyi Sonuçları

Eşitlik 4.3 'den hesaplanan su emme sonuçları değişik sıcaklıklarda her bir elek bakiyesi için Şekil 4.8 ,Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 'da verilmiştir. Şekil 4.11,Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 ' de ise değişik elek bakiyeleri için her bir sıcaklıkta % Su emme değerlerini vermektedir.

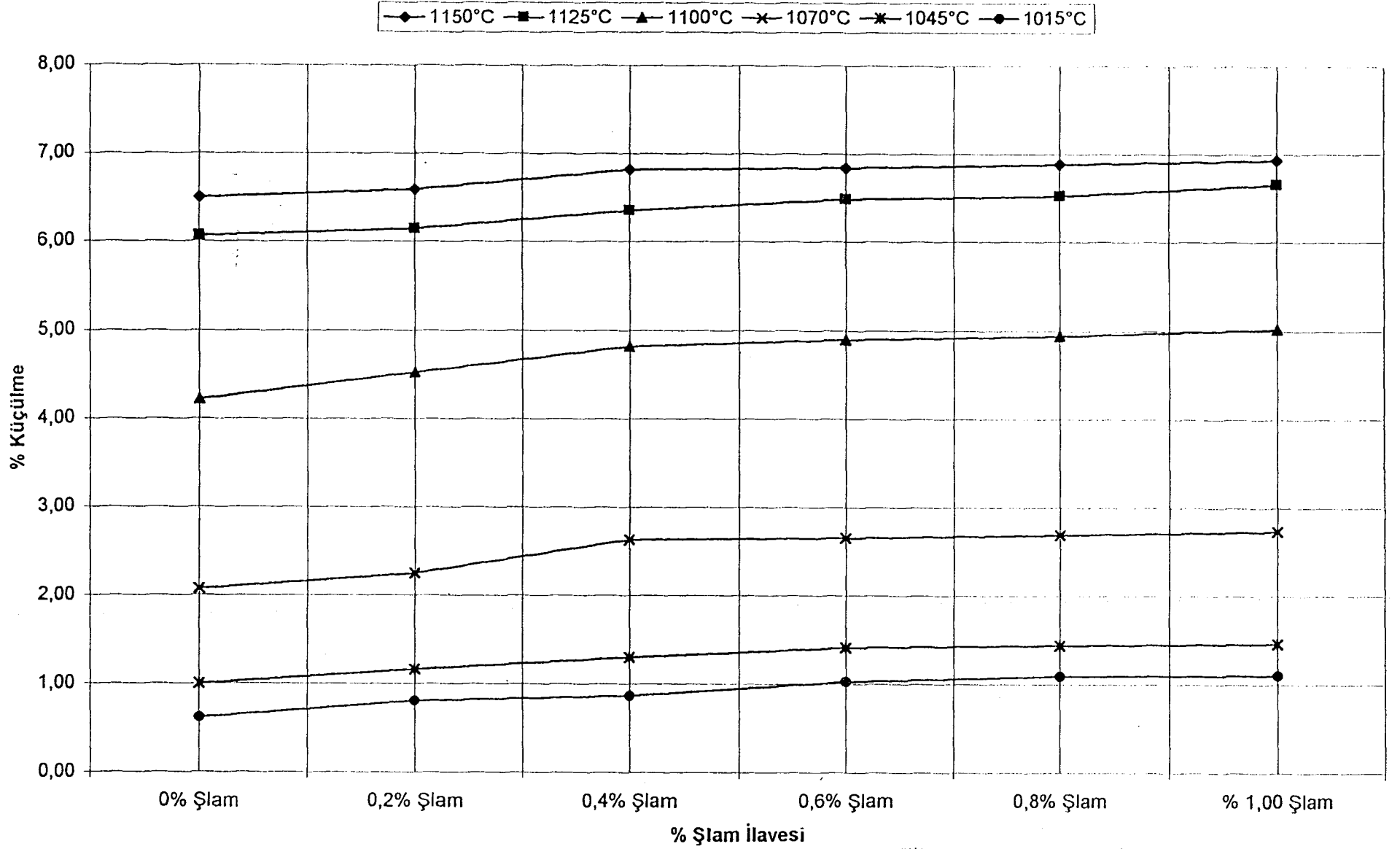
Bu şekillerden görüldüğü gibi her bir sıcaklıkta artan şlam ilavesi ile % Su emme düşmektedir. Doğal olarak sabit şlam ilave değerinde sıcaklığın artmasında % Su emme'yi düşürmektedir. % Çekme değerleri ve sonuçlarına paralel olarak şlamın % Su emme üzerindeki etkisi düşük sıcaklıklarda daha belirgindir.

4.4.4. Kırılma Mukavemeti Deney Sonuçları

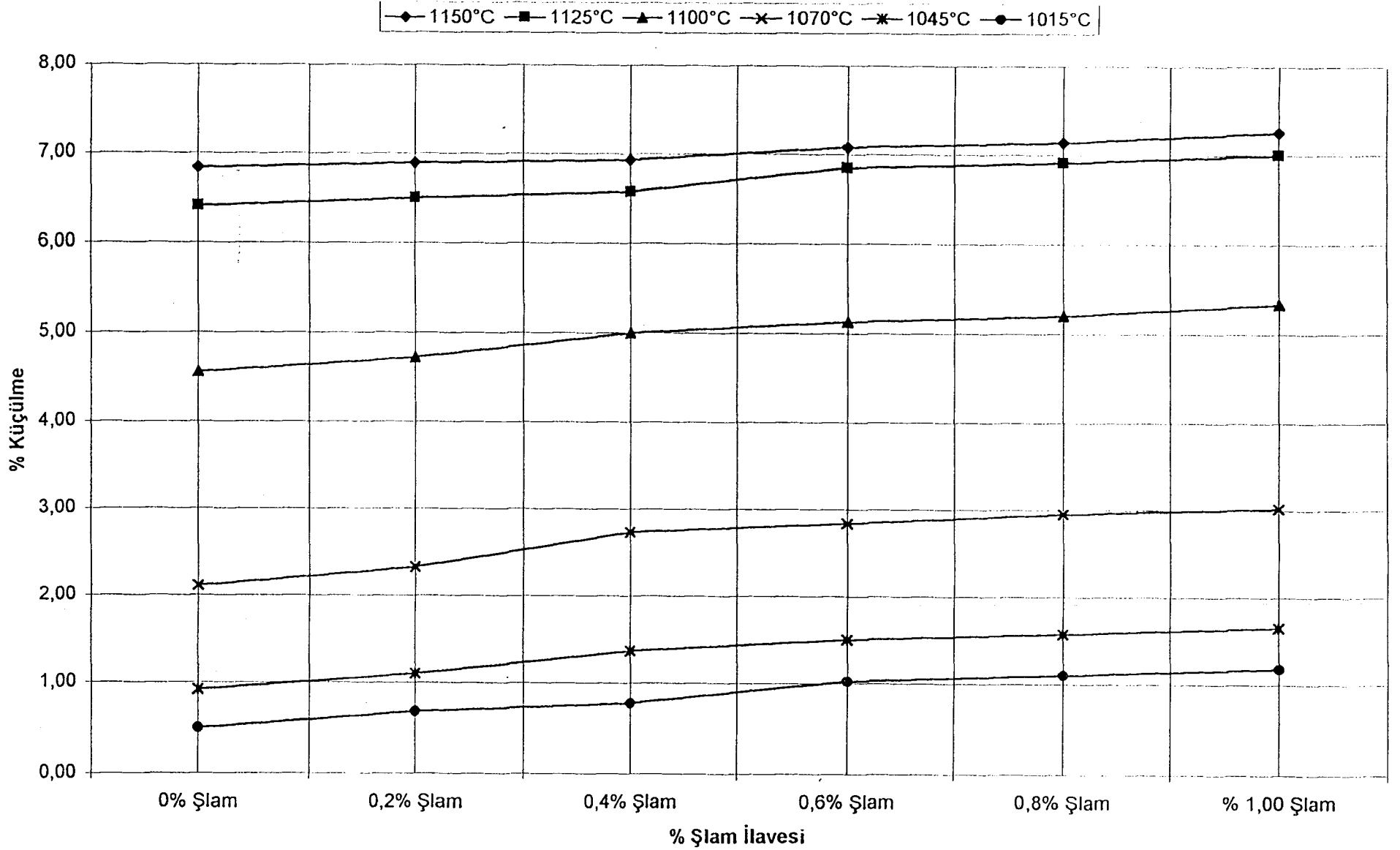
Eşitlik 4.4 ' den hesaplanan kırılma mukavemeti değerleri Şekil 4.13 'de görülmektedir. Artan sıcaklıkla daha iyi sinterleşme sağlandığı için mukavemet artmaktadır. Buna paralel olarak artan şlam ilavesi ile daha fazla sinterleşme sağlandığı için mukavemetin artığı gözlenmiştir.



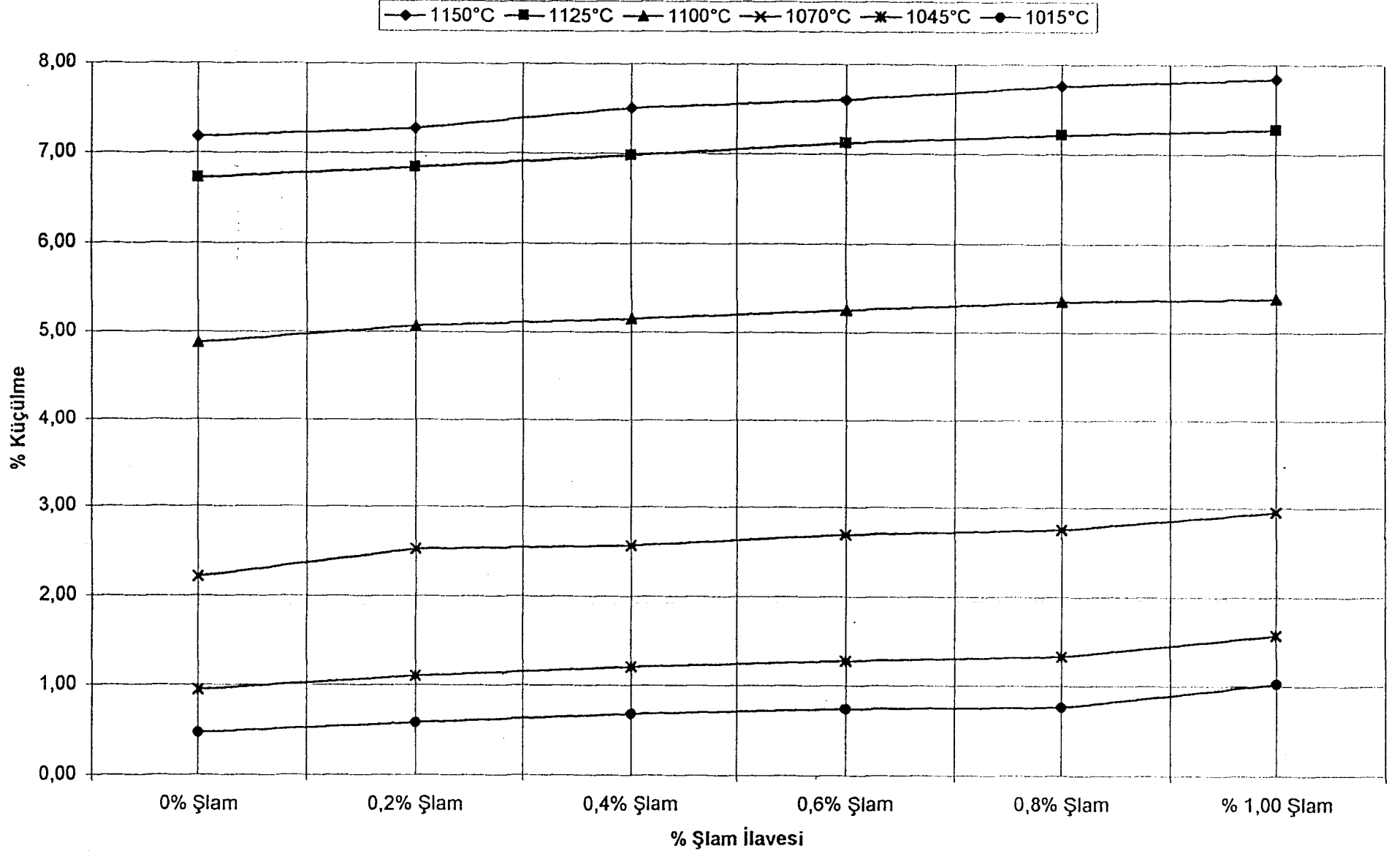
Şekil 4.1 Şlam ilaveli kurutulmuş ham karonun sıcaklık karşısında ki % kütle kaybı değişimi



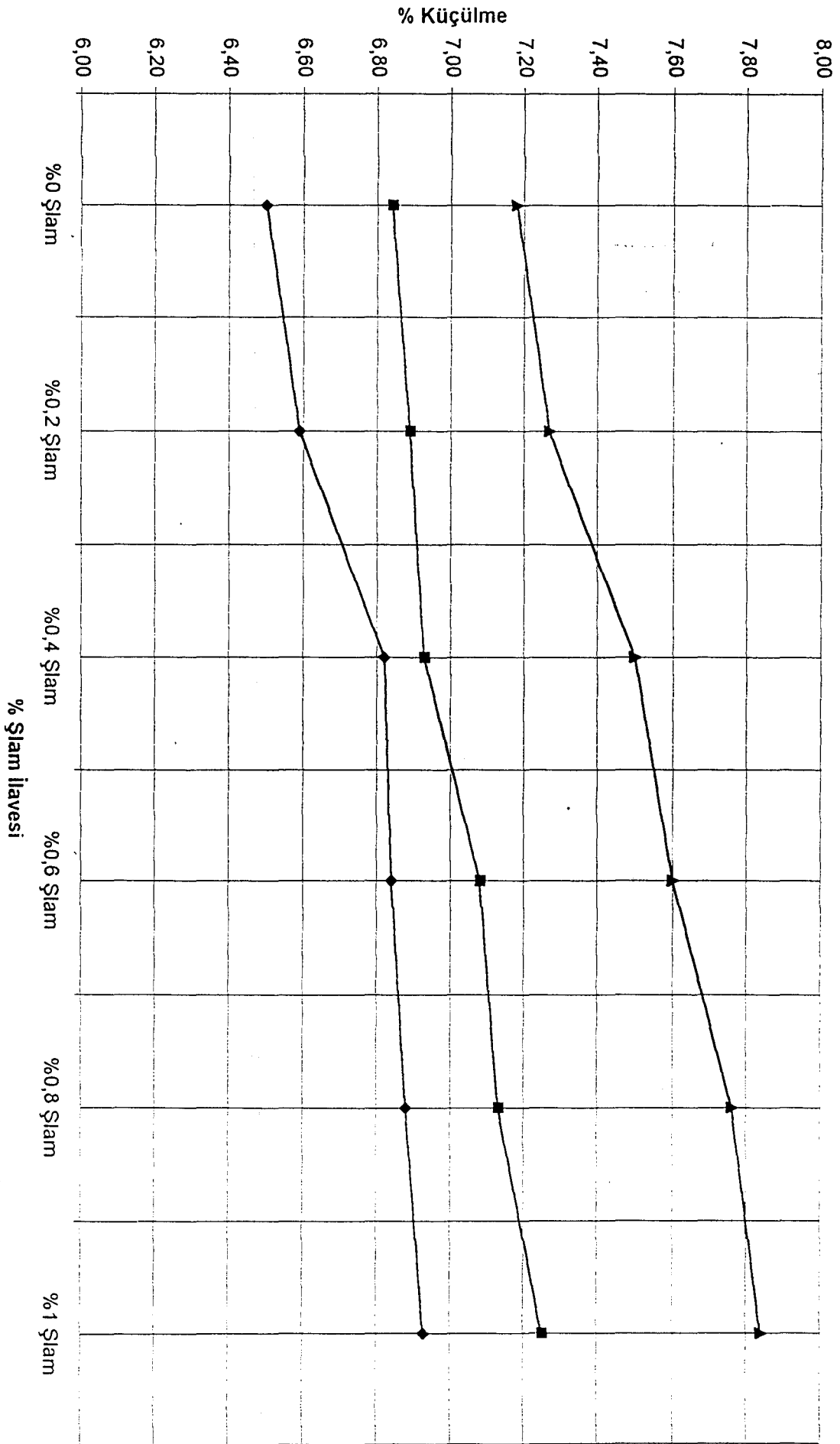
Şekil 4.2 Elek bakiyesi 9.79 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık karşısında ki % kütülmesi

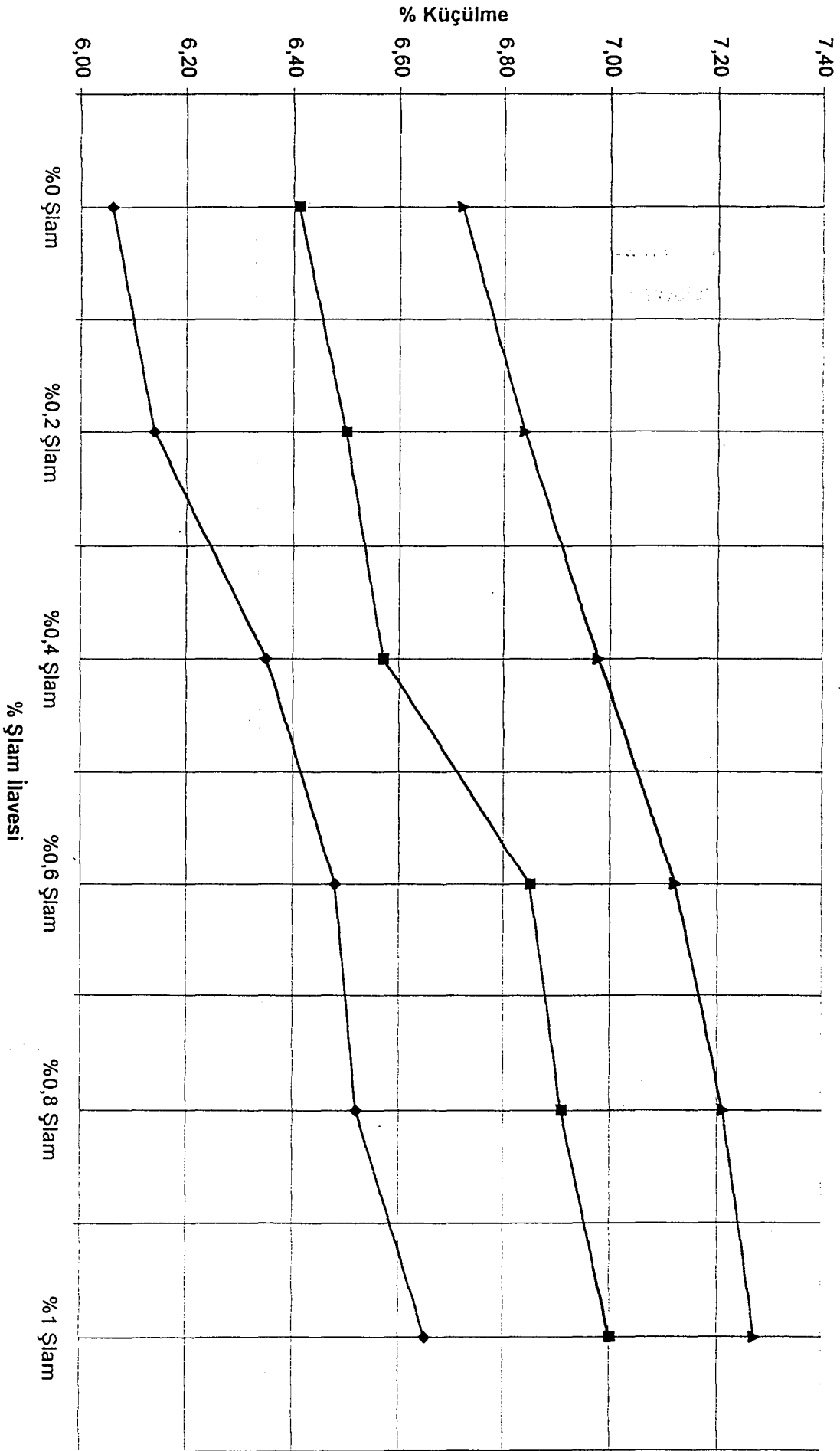


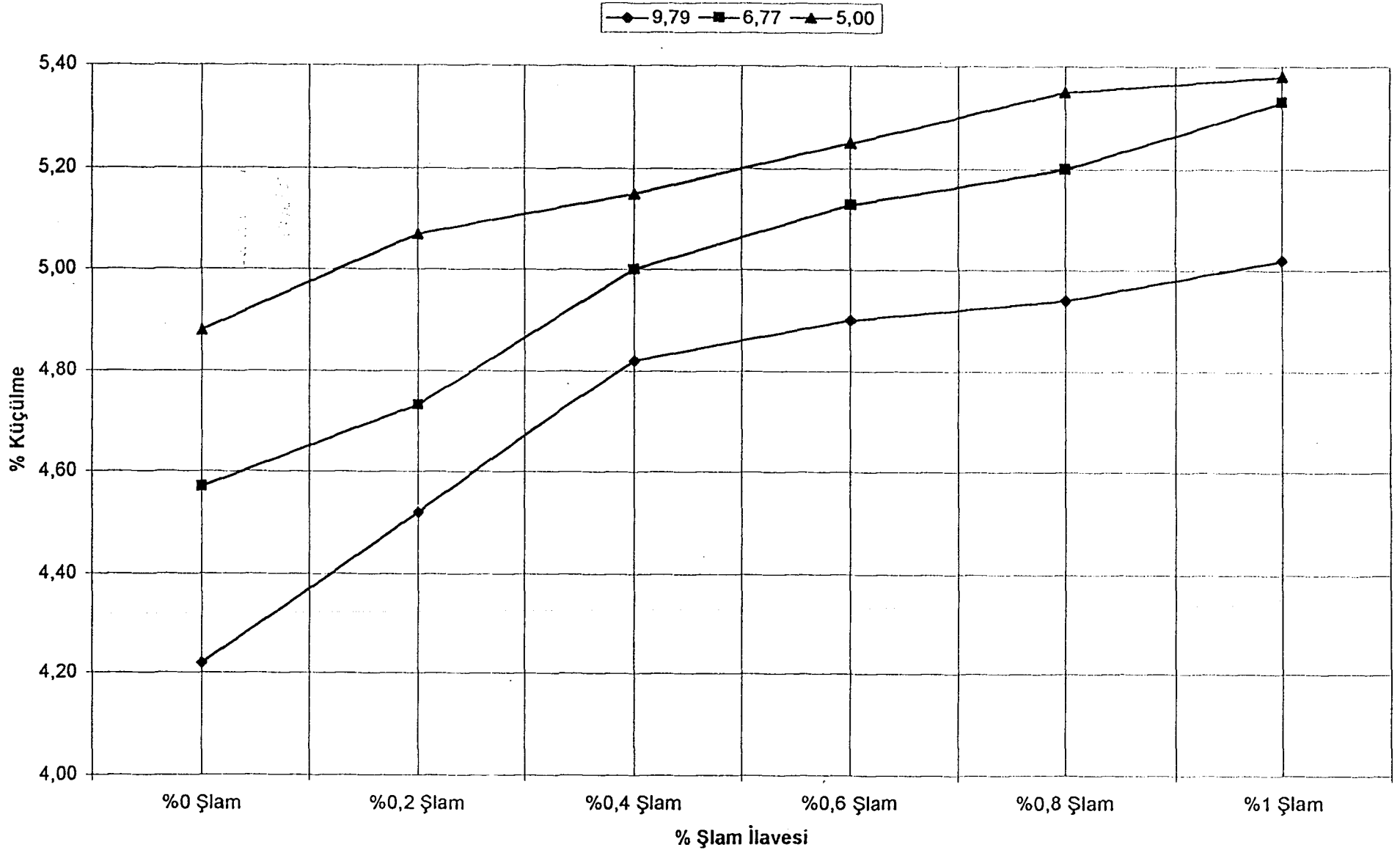
Şekil 4.3 Elek bakiyesi 6.77 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık karşısında ki % kūşūlmesi



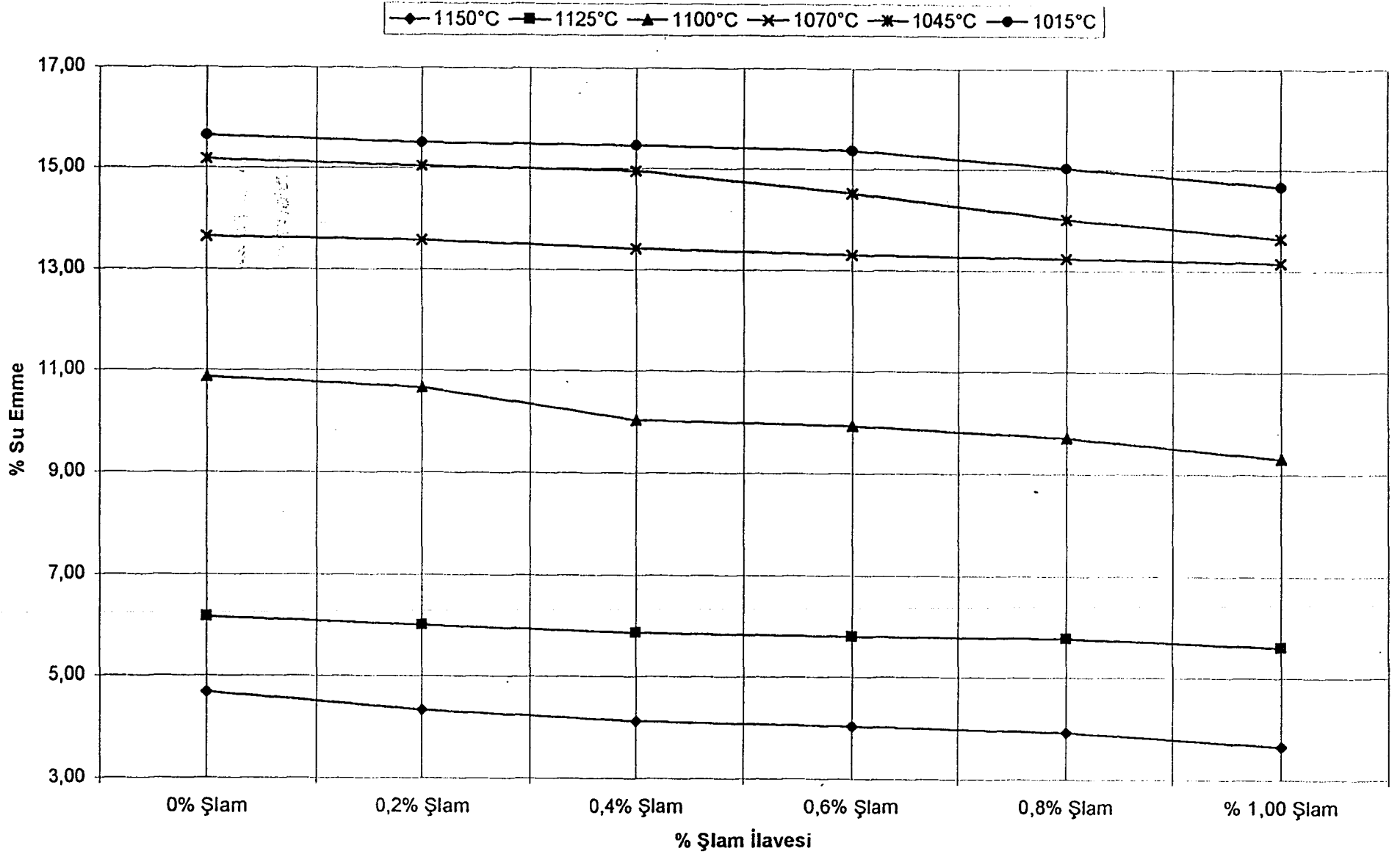
Şekil 4.4 Elek bakiyesi 5.00 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık karşısında ki % küçülmesi



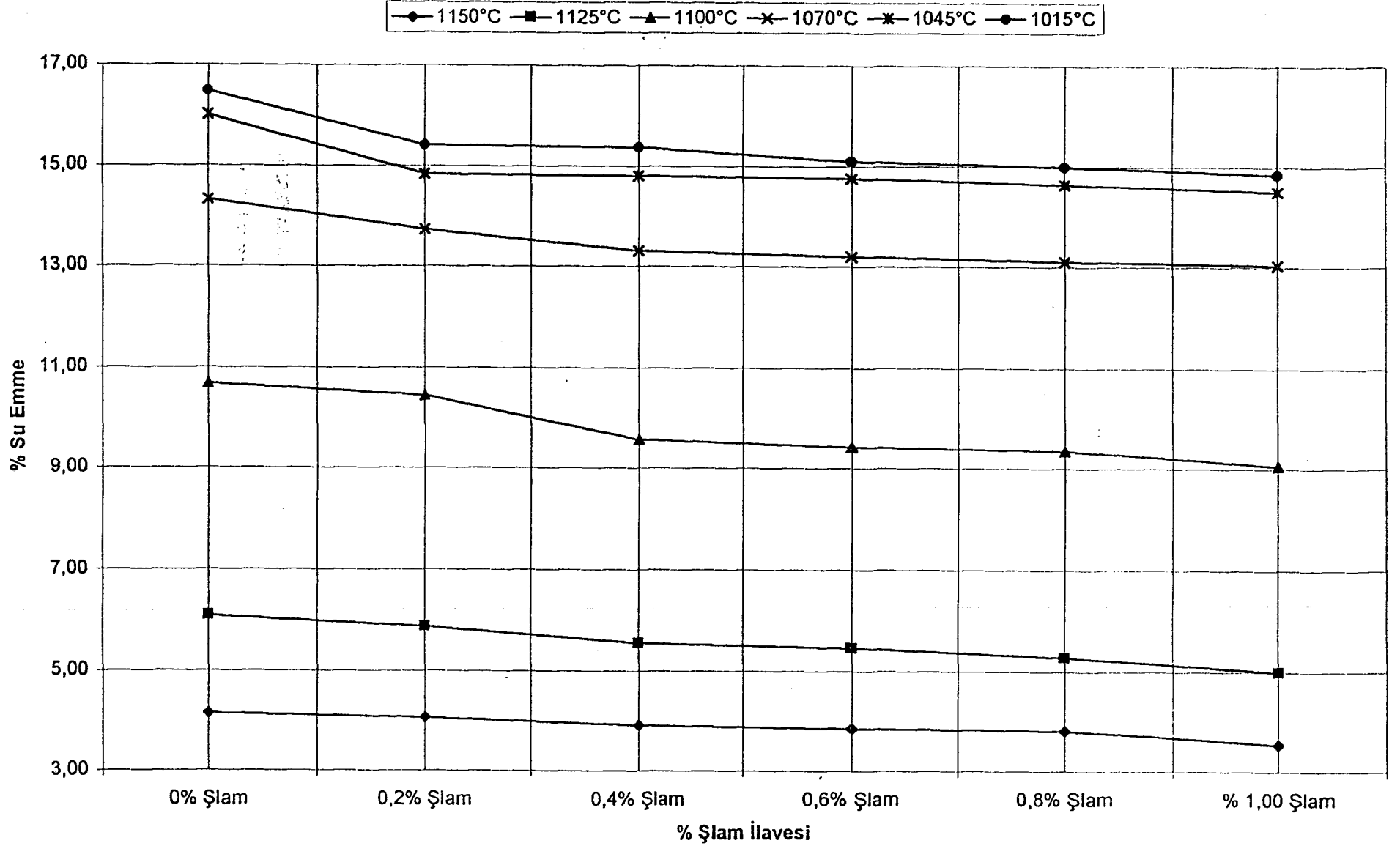




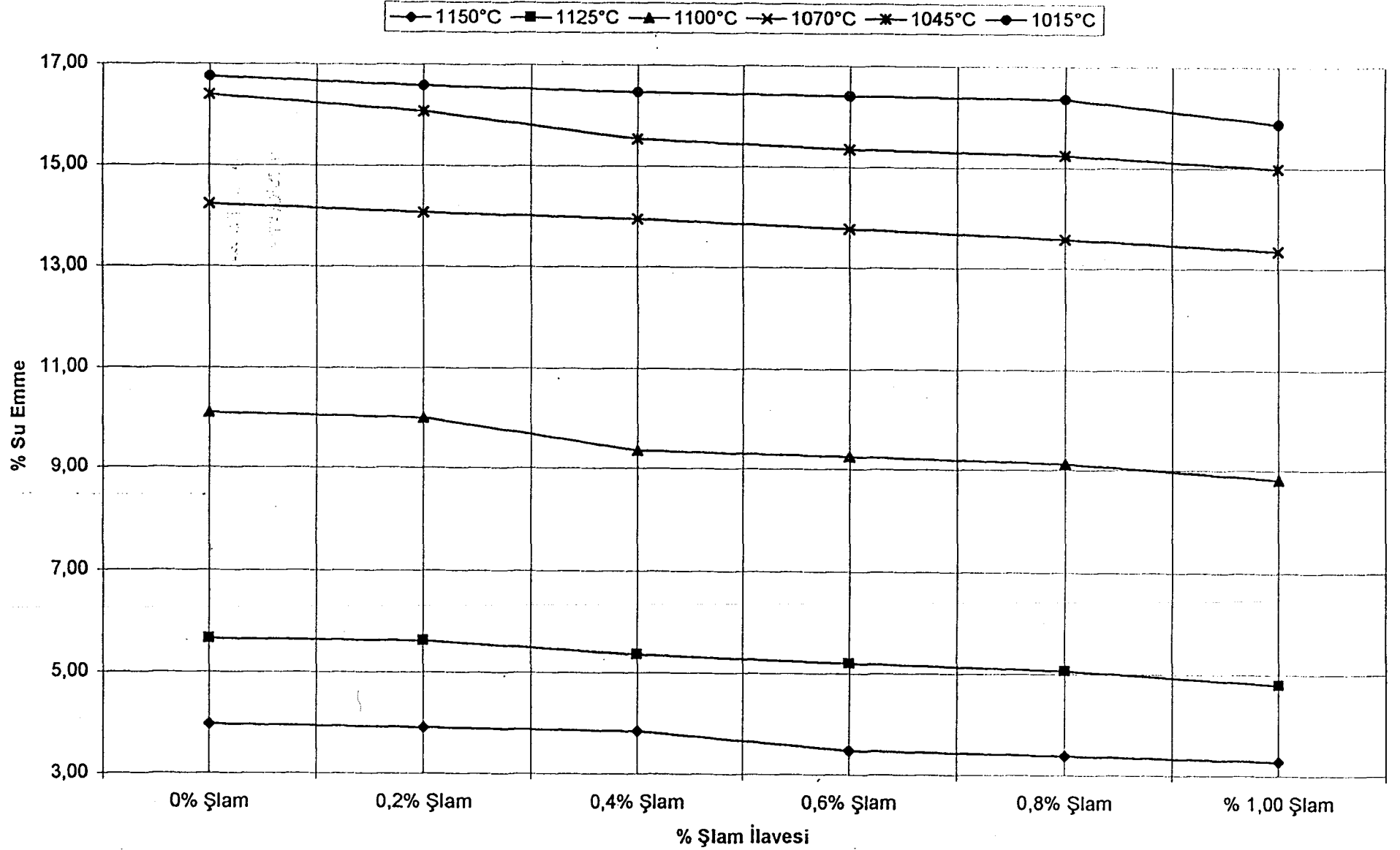
Şekil 4.7 Farklı elek bakiyelerine sahip olan çamura Şlam ilavesi ile elde edilen karoların 1100  C'de % küçülmesi



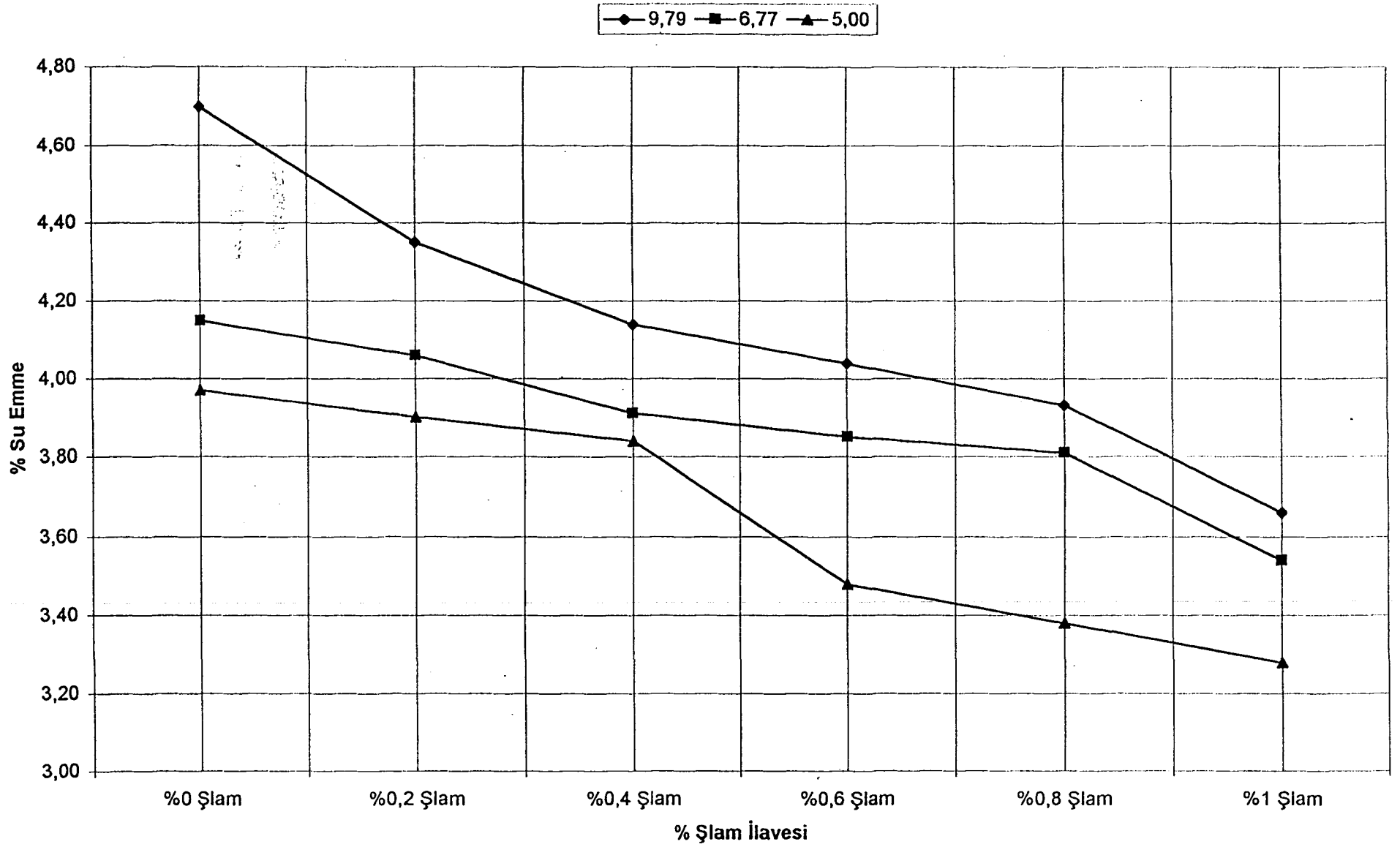
Şekil 4.8 Elek bakiyesi 9.79 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık ve % su emme ilişkisi

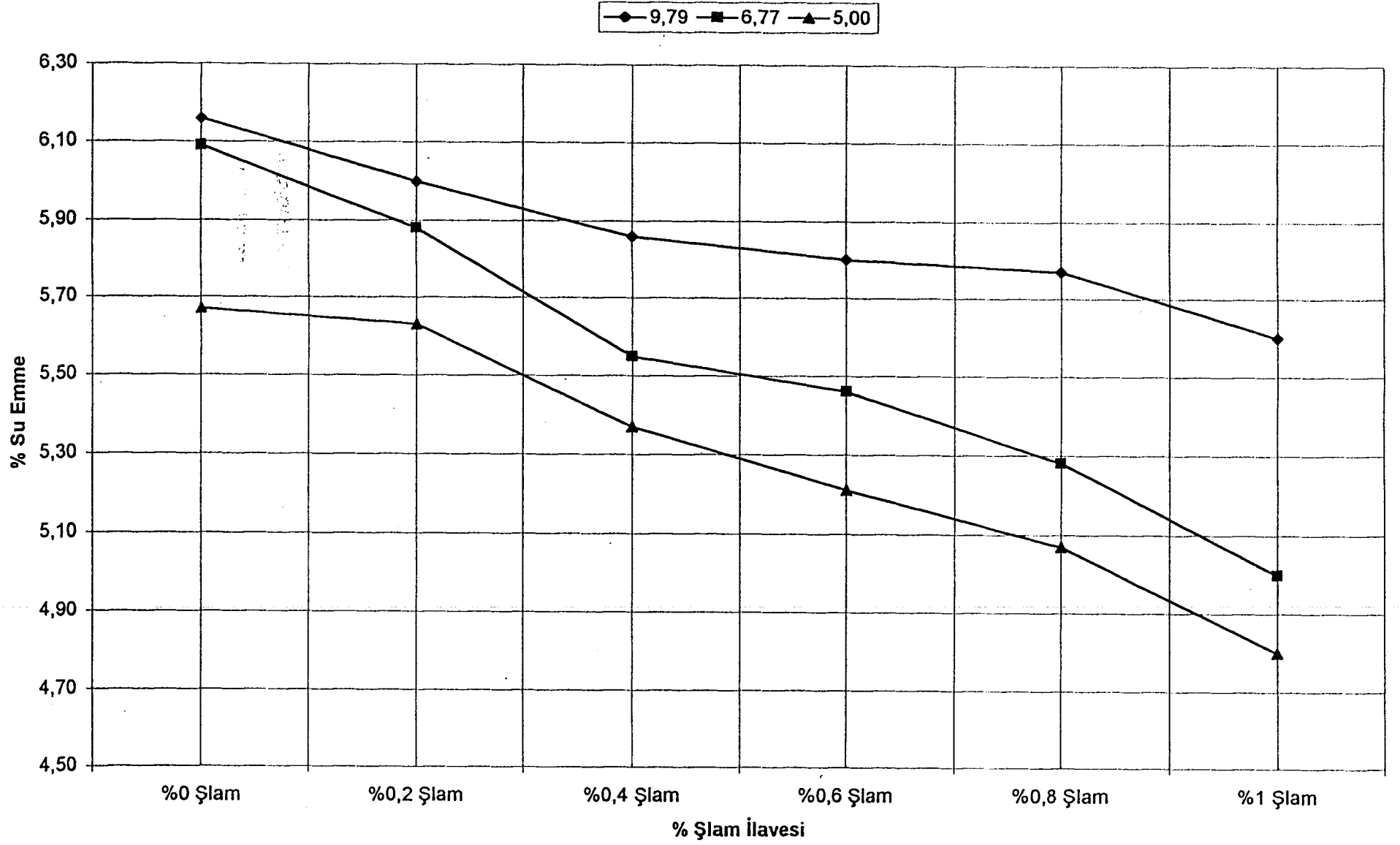


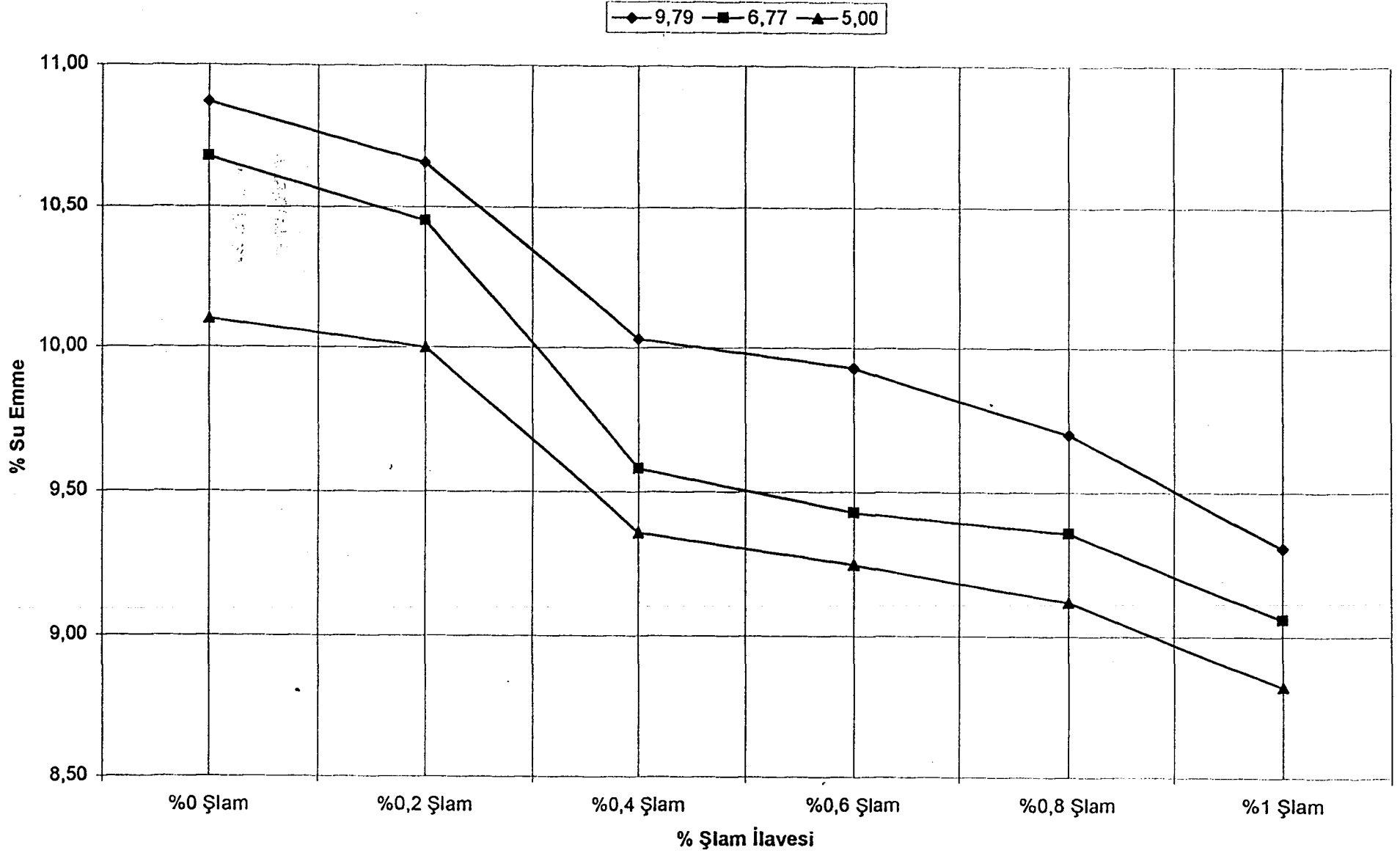
Şekil 4.9 Elek bakiyesi 6.77 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık ve % su emme ilişkisi



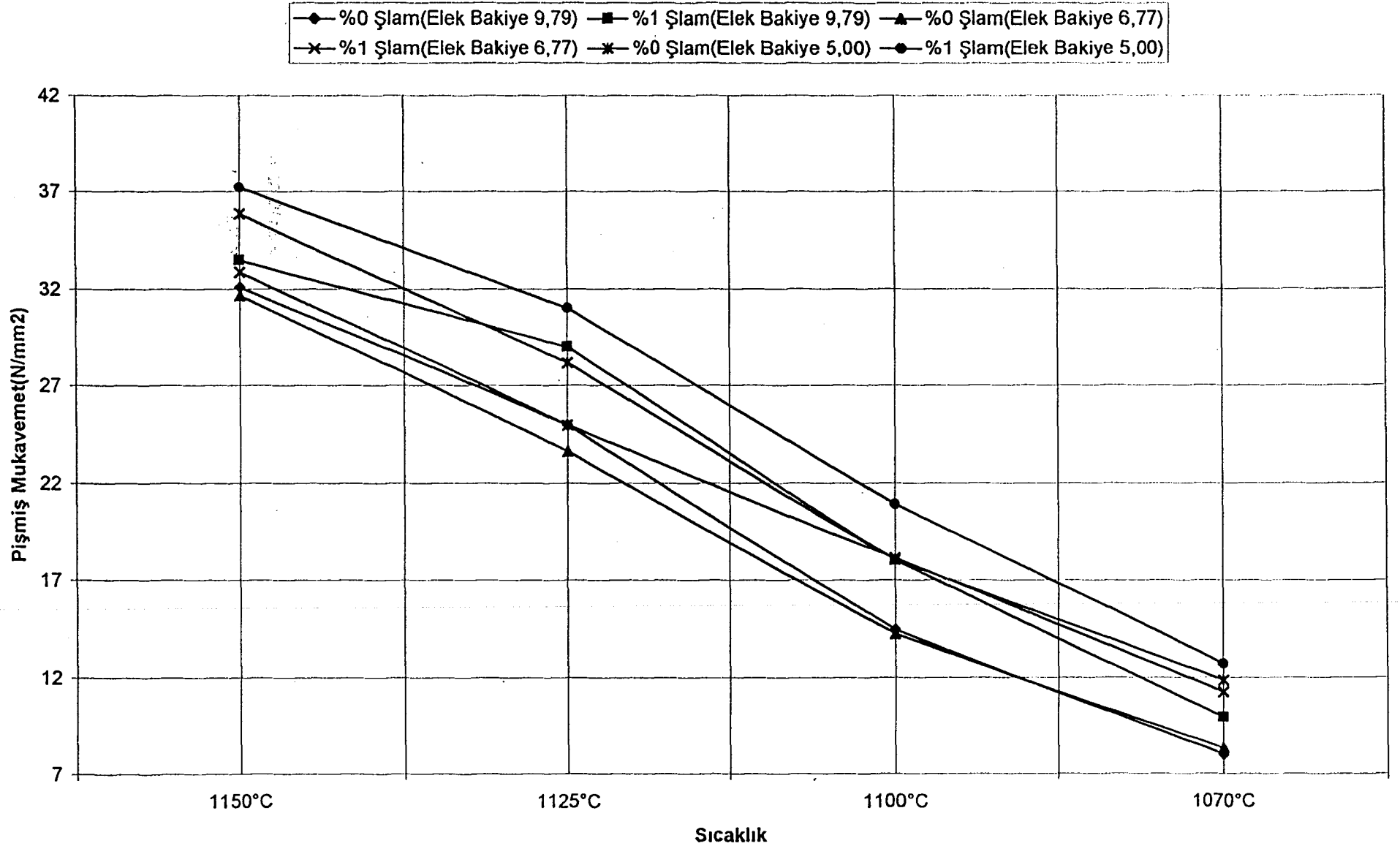
Şekil 4.10. Elek bakiyesi 5.00 olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karonun sıcaklık ve % su emme ilişkisi







Şekil 4.13 Farklı elek bakiyelerine sahip olan çamura şlam ilavesi ile elde edilen karoların 1100 °C'de % su emmesi



Şekil 4.14 %0 ve %1 şlam ilaveli karoların pişmiş mukavemetlerinin elek bakiye ve sıcaklığa göre değişimi

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yer karosu çamur reçetesine boraks şlamı ilavesinin % Su emme 'yi düşürdüğü ve % Çekme' yi arttırdığı görülmüştür .Yer karosu bileşiminde önemli oranlarda camsı faz bulunmaktadır. Bu tür silikat bünyeler hacimce % 40 ' a varan oranlarda camsı faz içermektedir.[14] Dolayısı ile sinterleme, bu camsı fazın kapiler etkisi ile viskoz akışı sonucu boşlukları doldurması ile olmaktadır. Viskoz akış yolu ile sinterlemede çekme miktarı:

$$\Delta V/V_0 = 3\Delta L/L_0 = 9\gamma t/4\eta r \quad (4.5)$$

Şeklinde ifade edilir.[14] Burada;

γ : Yüzey enerjisi (sıvı-gaz)

η : Camın viskozitesi

r : Tane boyutu

t : Zaman

Eşitlik 4.5 ' de görüldüğü gibi sinterleşmeyi etkileyen temel parametreler γ , η , r dir. Silikat sistemlerde γ pek değişmemektedir. Dolayısı ile sinterleşme η ve r tarafından kontrol edilir. Daha öncede belirtildiği gibi şlam 720 °C civarında ergimektedir. Düşük ergime sıcaklığı ,içerdiği yüksek bor miktarına bağlanabilir. Bu özelliğe bir şlamın , karo bünyesinde bulunan sadyum ile zengin camsı fazla reaksiyonu sonucu , bu camsı fazın ergime sıcaklığını ve dolayısı ile viskozitesini düşürmesi aşıkardır. Viskozite düşüşü artan şlam ilavesi ile daha da artacaktır.

Şekil 4.5 ' den görüldüğü gibi sabit tane boyutunda (elek bakiye) ve sıcaklıkta viskozitenin şlam ilavesi ile azalması % Çekme' yi artırmaktadır. Bu eğilim deneysel olarak Şekil 4.5 , Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 ' de görülmektedir. Sabit bir viskozitede (sabit sıcaklık ve aynı şlam miktarı) tane boyutunun küçültülmesi (elek bakiyenin azalması) yine eşitlik 4.5 ' den görüleceği gibi çekmeyi artıracak su emmeyi düşürecektir. Şekil 4.11 , Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 ' de gösterilen sonuçlar bunu göstermektedir.

Şekil 4.5 ve Şekil 4.11 incelendiğinde elek bakiyesi 9,79 olan çamura %0,8 şlam ilave edilerek 1150 °C 'de elek bakiyesi 5,00 olan çamurdan elde edilen % Su emme ve % Çekme değeri elde edilmektedir. Bunun teknolojideki anlamı , şlam ilavesi çamurun daha kısa bir sürede öğütülmesine imkan verir.

6. GENEL SONUÇLAR

Yer karosu bünyesine %1 'e kadar ilave edilen atık şlam bünyenin sinterleşmesini artırmaktadır. Şlamın sinterleşmeye olan etkisi düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Bunun nedeni ; şlam ilavesinin viskoziteyi düşürmesi olarak öngörülmüştür. Şlamın sinterleme üzerindeki olumlu etkisinden dolayı daha iri taneli bünyeler düşük su emme değerlerine sinterlenebilmektedir. Buda öğütme zamanının kısalmasını sağlar.

Yer karosu üretim fabrikalarında değirmen öğütme zamanı , üretim hızı ve enerji tasarrufu açısından çok önemlidir. Değirmenin elek bakiyesini % 9 'dan % 5'e düşürmek için yaklaşık 3-4 saatlik bir ekstra öğütmeye ihtiyaç duyulur. 4 saatlik ekstra bir öğütme zamanı hem üretim kaybı, hem de enerji sarfiyatına yol açar. Şlam ilavesi ile değirmenin öğütme zamanı azaltılabilir, yani değirmenin elek bakiyesi yükseltilebilir. Aynı zamanda roller fırınlarda sinterleme süresi azaltılabilir veya fırın tepe sıcaklığı düşürülebilir. Böylece hem üretim parametreleri rahatlatılmış olur, hem de enerji tasarrufu sağlanmış olur.

Günümüzde endüstri artıklarının değerlendirilmesi çevre sağlığı açısından faydalıdır. Bu tür endüstri artıkları hammadde maliyetinin yanında çok daha ucuzdur.

KAYNAKLAR

1. Christopher A. Lombardo, "Optimizing Throughput in Tile Plants", *Ceram. Eng. Sci.*, 17 [1] 163-166 (1996)
2. F. Billi, Z. Zani, S.Dr.Primio, A. Fabbroni, P. Ravagli, "Influence of Raw Materials on The Thermal Expansion Coefficient" *Fourth Euro Ceramics- 11.* [9] 37-52 (1993)
3. L. Lorici, A. Bresciani, "Some Remarks to Ceramics Grinding", *Interceram.* 39 [7] 35-41 (1990)
4. A.L. Christopher, "Futher Studies on the Effects of Different Ball Clays on Fast-Fire Floor and Wall Tile"
Ceram. Eng. Sci. Proc. 18 [2] 151-167 (1997)
5. P. Grosjean, "Influence of Talc on Single-Fired White Floor Tile Bodies"
Interceram. 19 [5] 25-36 (1986)
6. K.E. Bridger, "The Glazing of Fast Once-Fired Tiles", *Interceram.* 17 [3] 32-43 (1985)
7. Jonjaua Ranogajec, R. Marinkovic, et al, "Correlation between Atomized Powder Composition and Final Floor Tile Texture", *Ceramic Bulletin*, 71 [2] 42-52 (1992)
8. Konrad C. Rieger, "Wollastonite, Pyrophyllite, and Talc for Rapid-Fire Wall Tile Bodies", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 17 [1] 180-182 (1996)
9. A. Blasco Fuentes, C. Feliu Mingarro, et al, "Measures to Save Spray Dryer Energy in Wall and Floor Tile Plants", *Interbrick*, 2 [4] 43-46 (1986)
10. S.L.A. Albaro, A.E. Benloch, V.B. Parcar, J. E. E. Navarro "Quality Control in Tile Production", *Interceram.* 14 [2] 51-55 (1984)
11. A. Geigle, K. Hauswurz, S. Mager, "Optimization of Spray-Dried Granulates for Isostatic Pressing of Tableware", *Interceram.* 42 [1] 23-31 (1993)
12. A. Brusa, A. Bresciani, "Using a Multipurpose Tile Body" 74 [9] 15-22 (1995)

13. L.Contoli, A. Brusa, "Evolution and Development of The Tile Manufacturing Technology from Double Firing to Fast Single Firing", Research Labaratory Sacmi, Imola (1982)
14. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann "Introduction to Ceramics"
Wiley-Intercience (1976)