KALSİT KARIŞMIŞ UKRAYNA KİLİNİN KAZANIMI VE YER KAROSU ENGOP REÇETESİNDE KULLANIMI

The Benefication of Calcite Bearing Ukraine Clay and Utilization in the Floor Tile Engobe Recipe

[1]Emrah DURGUT, [2]Yıldız YILDIRIM

[1] Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çan Meslek Yüksekokulu, Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümü, Çanakkale-Türkiye

[2] Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Çanakkale-Türkiye

ÖZET: Seramik bünye, engop ve sır reçetelerinde çeşitli amaçlarla farklı türde killer kullanılmaktadır. Duvar ve yer karosu bünyeleri için genellikle İstanbul Bölgesi killeri, porselen karo bünyeler için ise pişme rengi daha iyi Ukrayna killeri satın alınmaktadır. Bunların yanında engop ve sırlarda daha kaliteli ve pahalı killer tercih edilmektedir.

Kaleseramik fabrikalarında porselen karo bünye kompozisyonlarının oluşturulmasında Al_2O_3 kaynağı olarak, yüksek kuru mukavemet sağlaması ve iyi pişme rengi gibi özelliklerinden dolayı Ukrayna kili kullanılmaktadır. Kullanılan kil tedariki sırasında Ukrayna'dan gemiyle Bandırma Limanı'na gelmekte, daha sonra kamyonlara yüklenerek Çan'a sevk edilmektedir. Bu aşamada hammaddeye agrega karıştığı anlaşılmış ve sevkiyat durdurulmuştur. Kil ile birlikte bünye değirmenine beslenen agregadan gelen iri kalsit parçaları yeterli tane boyutuna öğütülmediğinde pişme sonrasında sır yüzeyinde delik, rutubet genleşmesi gibi hatalara yol açabilmektedir.

Yapılan kil stoku incelemesinde kalsit miktarının ve tane boyutlarının homojen olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla bu çalışmanın amacını kalsitli Ukrayna kil stokunun kil açıcıyla açılıp elenmesi vasıtasıyla saflaştırılarak daha pahalı kil yerine yer karosu engop reçetesinde kullanılması oluşturmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Seramik, Ukrayna Kili, Kalsit, Saflaştırmak, Engop.

ABSTRACT: *Different kinds of clays are used for various purposes in ceramic body, engobe and glaze recipes. Generally for wall and floor tile bodies Istanbul Region clays and for porcelain sotneware bodies Ukraine clays with high sintering color are bought. In addition to these more quality and expensive clays are preferred for engobe and glazes.*

Ukraine clays are used as Al_2O_3 source, high dry bending strength and better sintering color for porcelain stoneware body composition in Kaleseramik factories. The used clay is turned up from Ukraine to Bandırma harbor by ship and then is sent to Çan by loading to the trucks in the supply process. In this stage calcite contamination in the raw material was realized and the delivery was stopped. Big calcite particles that is fed to the grinding mill with clay may cause glaze hole, moisture expansion problems when it is not milled to the required particle size.

Calcite amount and size distribution was found inhomogeneous in the clay stock research. The aim of this study was to purify calcitic Ukraine clay stock by mixing in the blunger and sieving and use in the floor tile engobe recipe instead of more expensive clay.

Keywords: *Ceramic, Ukraine Clay, Calcite, Purify, Engobe.*

GİRİŞ

Kil; ince mineraller içeren malzemelerin taşınmasıyla doğal olarak oluşmuş, yapısına su aldıkça plastikleşen, kurudukça ve sinterlendikçe mukavemet kazanan hammaddeler olarak tanımlanmaktadır (Guggenheim & Martin, 1995). Killer tane boyutu olarak ise 2 μm altındaki ince malzemeleri ifade etmektedir (Sazcı 2001).

Killer çeşitli özelliklerinden dolayı farklı endüstri dallarında kullanılmaktadır. Bu yüzden fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakteristikleri konusunda birçok araştırma yapılmıştır (Teixeira vd. 2011, Lee & Yeh, 2008). Fakat kil hammaddesinin ana kullanıcısı seramik endüstrisidir.

Türkiye'de seramik karo üretiminde İstanbul Bölgesi'nden yurtdışında ise öncelikle Ukrayna olmak üzere farklı ülkelerden kil satın alınmaktadır. Ukrayna bağlama killeri yüksek plastisite ve pişme sonrası beyazlatıcı özellikler sergilemektedirler (Dondi vd. 2014). Seramik üretiminde killer özelliklerine göre bünye, engop ve sır kompozisyonlarında kullanılmaktadır.

Engop seramik karolarda bünye ve sır yüzeyi arasına uygulanan bir çeşit astar tabakasıdır. Engop tabakası kısmi camsı, kimyasal ve mekanik olarak dayanıklı ürün olarak ifade edilmektedir (Kornmann 2007). Temel görevi bünye renginin sırın vereceği rengi etkilemesini engellemektir. Engop içerisindeki camsı fazın artmasıyla geçirimsizliğin arttığı gösterilmiştir (Aksan ve Ediz, 2011). Ayrıca engop olası deformasyon problemlerinden dolayı termal genleşme açısından bünye ve sırla uyumlu olmalıdır. Engop kopozisyonlarında kil, feldspat ve frit vb. malzemeler kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacını granit bünyede kullanılan yapısına kalsit karışmış Ukrayna kilinin cevher hazırlama tesisine nakliyesi olmadan seramik masse üretim tesisindeki imkânlar dâhilinde safsızlaştırılarak yer karosu engobunda bulunan daha pahalı kil yerine kullanımı oluşturmaktadır.

MATERYAL VE METOD

Bandırma girişindeki stok sahasında bulunan, çalışmaya konu olan kalsit karışmış stokun çevresi ve alt-üst taranarak 100 kg. numune alınmış, Kaleseramik Ar-Ge Merkezi'ne getirilmiştir. Numune 105^{o}C'de etüvde kurutulmuş ve boğaz açıklığı 2 mm. olan laboratuvar tipi çeneli kırıcıyla kırılmıştır. Kırılan numune homojenize etmek amacıyla geniş bir poşet üzerine serilerek konileme-dörtleme yöntemiyle karıştırılmış ve yaklaşık 25 kg.'lık numune deneylerde kullanılmak üzere alınmıştır. Deneylerde ve analizlerde bu numuneler kullanılmıştır.

1. Kimyasal ve Mineralojik Analizler

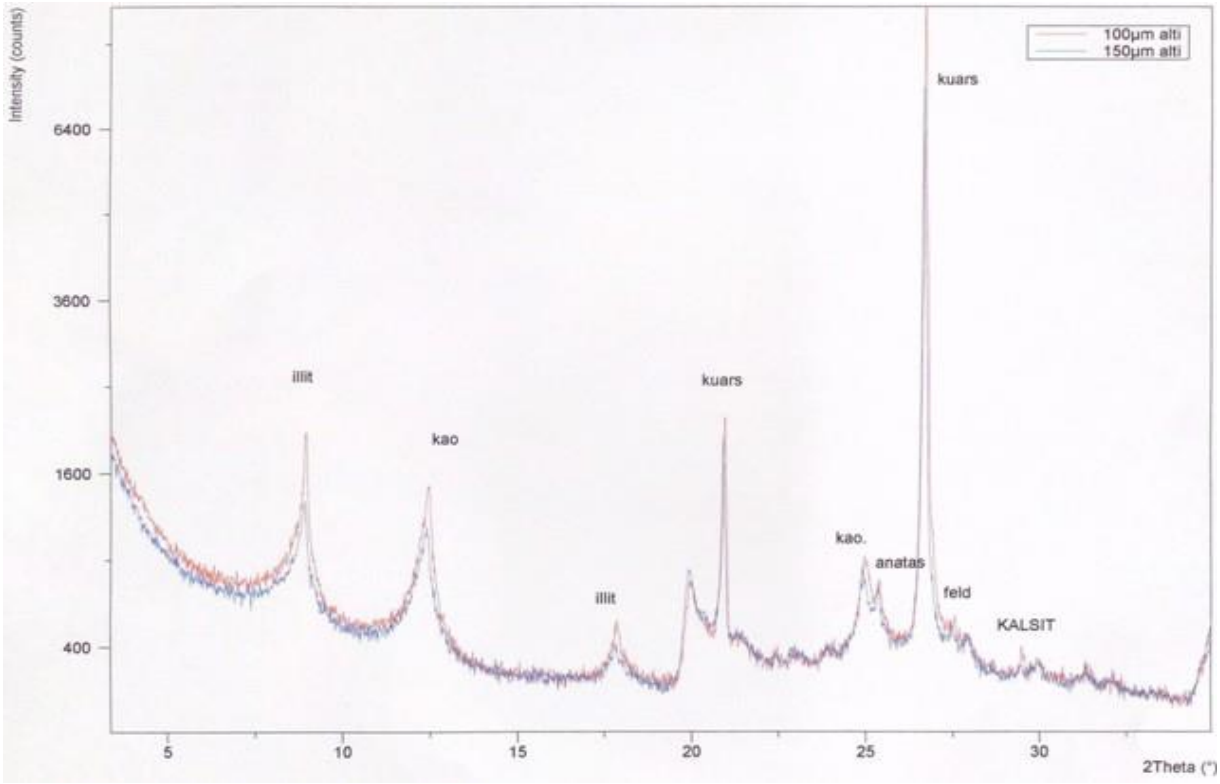
Deneylerde öncelikle CaO oranının artışını görmek amacıyla kalsit karışmamış tüvenan, kalsit karışmış stok, kalsit karışmış stokun ±150 μm ve ±100 μm boyutundaki Ukrayna killeri kimyasal analize verilmiştir (Tablo 1).

Numune Bilgisi	Birim	Kalsit Karışmamış Tüvenan Numune	Kalsit Karışmış Stok	Kalsitli +150 µm	Kalsitli -150 µm	Kalsitli +100 µm	Kalsitli -100 µm
K. K.	%	7,74	7,40	14,97	6,57	7,87	7,56
SiO_2		58,88	60,79	62,94	62,08	76,82	57,99
Al_2O_3		27,01	24,84	3,13	24,34	3,78	26,92
TiO_2		1,44	1,46	0,2	1,39	0,4	1,46
Fe_2O_3		1,55	1,48	1,64	1,41	1,41	1,61
CaO		0,30	0,87	15,94	0,6	8,63	0,48
MgO		0,51	0,52	0,45	0,5	0,41	0,54
Na_2O		0,43	0,40	0,25	0,68	0,19	0,74
K_2O		1,98	2,08	0,32	2,05	0,31	2,29
Toplam		99,84	99,84	99,84	99,62	99,82	99,59

Tablo 1. Kalsit Karışmamış ve Karışmış Ukrayna Kili Kimyasal Analiz Karşılaştırma

Tablo 1'den Kalsit Karışmamış Tüvenan Ukrayna kili %0,30 ve Kalsit Karışmış Ukrayna kilinin %0,87 CaO içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Yani Kalsitli stok Tüvenan'a göre %0,57 daha fazla CaO içeriğine sahiptir. Daha sonra Kalsitli Stok laboratuvar tipi kil açıcıda açılarak belirtilen elek açıklıklarındaki eleklerden elenmiş ve % CaO miktarlarının değişimi gözlemlenmiştir. Kalsitli Stok kil açıcıda açılıp 150 µm.'luk elekten elendiğinde CaO %0,60'a, 100 µm.'luk elekten elendiğinde ise %0,48'e düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca kil açıcıda açılarak 150 µm. ve 100 µm.'luk eleklerden elenmiş malzemeler 105°C'deki etüvde kurutulup, hassas terazide tartılarak % elek üstleri ve % elek altları oransal olarak belirlenmiştir. 150 µm. için elek üstü %3,23, elek altı %96,77 oranında olduğu görülürken 100 µm. için elek üstü %4,44, elek altı %95,56 oranında olduğu gözlemlenmiştir.

Kalsitli Stok'un -100 ve -150 µm boyutundaki içerdiği mineralleri incelemek için mineralojik analiz yapılmış ve her iki numunede kalsit mineralinin varlığı görülmüştür. XRD analizinin sonuçları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kalsitli Stok -100 ve -150 µm Boyutundaki XRD Analizi

2. Sinterleme Özellikleri

Kalsit Karışmamış Tüvenan ve Kalsitli Stok yer karosu hammadde hazırlama şartları kullanılarak -150 + 63 µm. için elek bakiyesi yaklaşık %2'ye getirilerek laboratuvar tipi değirmende öğütülmüş ve 105°C'de etüvde kurutulmuştur. Kalsitli Stok'un kil açıcıda açılarak -150 µm. ve -100 µm. tane boyutuna getirilmiş numunelerine tane boyut kontrolü amacıyla mastersizer analizi yapılmış, -150 µm.'a elenmiş numunenin %100'ünün 65,51 µm. altında ve -100 µm.'a elenmiş numunenin %100'ünün 56,23 µm. altında olduğu görülmüştür. Değirmende hazırlanıp kurutulan Kalsit Karışmamış Tüvenan ve Kalsitli Stok numuneleri ve kil açıcıda açılarak -150 µm. ve -100 µm. tane boyutuna getirilmiş kalsitli stok numuneleri %6 rutubet verilerek 360 kg/cm^2 spesifik basınçta 5x5 cm. ebadında preslenmiş ve 1185°C / 40 dk. yer karosu şartlarında sinterlenmiştir. Değirmende hazırlanan tabletlerin L renk değerlerinin(72), kil açıcıda hazırlanan tabletlerin L renk değerlerinden(70) daha yüksek olduğu görülmüştür. Değirmende hazırlanan Kalsit Karışmamış Tüvenan numunesinin küçülme değerinin %9,17 iken Kalsitli Stok tabletinin küçülme değeri %7,94 olduğu görülmüştür. Bu büyümenin kalsitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Kalsit Karışmış Stok'un -150 µm. numunesinin pişme küçülmesinin %8,97 ve -100 µm. numunesinin pişme küçülmesinin %9,25 olduğu görülmüştür. % CaO içeriği azaldıkça ve kil mineralleri arttıkça küçülmenin arttığı gözlemlenmiştir. Tablo 2'de numunelerin sinterleme özellikleri görülmektedir.

Numune Bilgisi	Birim	Kalsit Karışmamış Tüvenan	Kalsitli Stok	Kalsitli Stok -150 µm	Kalsitli Stok -100 µm
Na_2SiO_3	%	0,45	0,45	1	1
STPP	%	0,16	0,16	0,45	0,45
Yoğunluk	gr/lt	1406	1406	1300	1300
Viskozite	sn	Yok	Yok	12	12
Elek Bakiye (-150+63 µm)	%	1,7	2	-	-
Mastersizer Analizi (µm)	D_{100}	-	-	65,51	56,23
	D_{90}	-	-	11,55	13,84
	D_{50}	-	-	2,51	2,36
	D_{10}	-	-	0,37	0,31
Granül Rutubeti %6					
Pres Basıncı 360 kg/cm^2					
Maksimum Fırın Sıcaklığı 1185^{0}C					
Pişme Süresi 40 dakika					
Küçülme	%	9,17	7,94	8,97	9,25
Su Emme	%	1,25	1,15	0,65	0,83
Renk	L	72,99	72,7	70,88	70,99
	a	3,8	3,31	3	3,02
	b	17,66	17,7	17,32	17,48

Tablo 2. Ukrayna Kil Numuneleri Sinterleme Davranışları

3. Engop Çalışmaları

3.1. Hammadde Özellikleri

Kalsit içeriği işletmedeki kil açıcı vasıtasıyla açılıp ve 140 µm'luk elenerek azaltılan Saflaştırılmış Ukrayna Kili, Yer Karosu Engop reçetesinde alternatif olarak denenmiştir. Engop denemeleri için öncelikle yerine kullanılacak Kil A ile kimyasal ve sinterleme özellikleri yönünden karşılaştırılmıştır.

Killerin kimyasal analizleri ve yer karosu pişirim şartlarındaki sinterleme davranışları Tablo 3'te verilmiştir.

Numune Bilgisi		Birim	Kil A	Saflaştırılmış Ukrayna Kili
KİMYASAL ANALİZ	**Kızdırma Zaiyatı**	%	7,39	7,10
	SiO_2		62,13	59,05
	Al_2O_3		24,29	26,37
	TiO_2		1,5	1,43
	Fe_2O_3		1,03	1,78
	CaO		0,23	0,42
	MgO		0,31	0,56
	Na_2O		0,86	0,67
	K_2O		1,96	2,22
ÇAMUR ÖZELLİKLERİ	**Na_2SiO_3**	%	1	0,5
	STPP	%	0,45	0,5
	Yoğunluk	gr/lt	1587	1308
	Viskozite	sn	20	12
	Elek Bakiye (-150+63 µm)	%	2,19	0,92
SİNTERLEME ÖZELLİKLERİ	**Granül Rutubeti** %6			
	Pres Basıncı 360 kg/cm^2			
	Maksimum Fırın Sıcaklığı 1170^{0}C			
	Pişme Süresi 40 dakika			
	Küçülme	%	7,5	9,37
	Su Emme	%	3,46	0,63
	Renk	L	83,32	72,08
		a	0,27	3,34
		b	15,15	17,01

Tablo 3. Saflaştırılmış Ukrayna Kili ve Kil A Analiz Kıyasları

Tablo 3'te görüldüğü üzere zenginleştirilmiş Ukrayna kilinin CaO içeriğinin %0,43 olduğu görülmektedir. Kil A ile kıyaslandığında CaO içeriğinin %0,20 fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca hazırlanan tabletlerin yer karosu fırınlama şartlarında sinterlenerek pişme özellikleri incelenmiştir. Kil A'nın pişme küçülmesi(%7,5) daha düşükken su emme değeri(%3,46) daha yüksektir. Renk özelliklerine bakıldığında Kil A'nın zenginleştirilmiş Ukrayna kiline göre L değerinin 11 puan daha yüksek olduğu görülmektedir.

3.2. Reçete Çalışmaları

Reçete çalışmaları kapsamında yer karosunda kullanılan mevcut engop reçetesindeki Kil A yerine saflaştırılmış Ukrayna kilinin kullanımı araştırılmıştır. Tablo 4'te belirtilen oranlara göre hammaddeler girilerek laboratuvar tipi değirmende elek bakiyesi %0,5, yoğunluğu 1700 gr/lt olacak şekilde çamur hazırlanmış ve ham yer karosu üzerine kızak çekme yöntemiyle uygulanmıştır. Ayrıca hazırlanan çamur etüvde kurutulmuş, daha sonra %6 rutubet verilerek granül haline getirilmiş ve 5x5 cm. tableti basılarak yer karosu fırınlama şartlarında sinterlenmiştir.

Reçete Bilgisi		Birim	Mevcut	Deneme
HAMMADDELER	**Frit A**	%	25	25
	Frit B		2	2
	Kuvars		7	7
	Zirkon		10	10
	Kaolen		12	12
	Feldspat		22	22
	Kil A		22	15
	Saflaştırılmış Ukrayna Kili		-	7
KIZAK DEĞERLERİ	**Elektrolit Oranları**			
	K11: %0,20 **MM3HD:** %0,12			
	Elek Bakiye (+45 µm): %0,50			
	Yoğunluk: 1700 gr/lt			
	Renk	L	89,05	88,31
		a	-0,58	-0,21
		b	7,17	7,26
TABLET DEĞERLERİ	**Granül Rutubeti:** %6			
	Spesifik Pres Basıncı: 325 kg/cm^2			
	Maksimum Fırın Sıcaklığı: 1170^0C			
	Fırın Süresi: 40 dakika			
	Küçülme	%	4,35	4,47
	Su emme	%	2,07	1,05
	Renk	L	89,03	87,8
		a	-0,27	0,02
		b	8,55	8,42
	Sinterleme Sonrası Termal Genleşme Katsayıları ($10^{-7}.K^{-1}$)	α_{300}	59,11	59,19
		α_{400}	61,26	61,49
		α_{500}	63,42	63,78
		α_{600}	67,98	68,36

Tablo 4. Mevcut ve Deneme Engop Reçete Kıyaslaması

Karo üretiminde engobun yüksek su emmeye sahip olması bünyeden gelebilecek suyu sır tabakasına iletip renk ton farklılıkları yol açmasına neden olabilmektedir. Engobun termal genleşme açısından bünye ve sırla uyumsuz olması ise deformasyon problemine yol açmaktadır. Yapılan tablet çalışmalarında deneme reçetesini su emme değerinin mevcut reçeteye göre daha düşük olduğu ve termal genleşme katsayılarının birbirine çok yakın olduğu ölçülmüştür.

Tablet pişmelerinin renk değerlerine bakıldığında mevcut reçete için L: 89,03; a: -0,27; b: 8,55 iken deneme reçete için L: 87,80; a: 0,02; b: 8,42 değerleri elde edilmiştir. Fakat tablet pişmelerindeki renk farklılığının ham yer karosu üzerine kızak çekme yönteminde azaldığı görülmüştür.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bünyedeki kalsitin yeterince öğütülmediğinde seramik karo üretiminde kalite problemlerine yol açtığı görülmüştür.

Yapılan laboratuvar çalışmalarında tablet bazında yapılan pişme sonucu renk farklılığının ham karo yüzeyinde kızak çekme yönteminde azaldığı ve ürün denemelerinde farklılık yaratmadığı gözlemlenmiştir.

Kil açıcıda çamur haline getirilen Kalsit karışmış Ukrayna kili 150 μm'luk titreşimli elekten elendikten sonra granül haline getirilmiş ve mevcut reçetedeki Kil A azaltılarak yerine %7 oranında yer karosu engop reçetesine girilmiştir. Engop reçetesiyle çeşitli ürünlerde yapılan üretim denemelerinde teknik açıdan uygunsuzluk, renk açısından farklılık gözlemlenmemiş ve yer karosu engop reçetesinde kullanılmıştır.

Kalsit karışmış Ukrayna kili mevcut bünye hazırlama tesislerinde karo üretiminde kullanıma uygun hale getirilebilmiştir.

KAYNAKLAR

Aksan S. & Ediz N. (2011) Yer Karolarında Geçirimsiz Engop Kompozisyonları, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 256-261.

Dondi M., Raimondo M. & Zanelli C. (2014) Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification, Applied Clay Science, (96), 91-109.

Guggenheim S. & Martin R.T. (1995) Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, Clays and Clay Minerals, (43), 2, 255-256.

Kornmann M. (2007) Clay, Bricks and Roof Tiles - Manufacturing and Process. Geneva, Paris, 26-32.

Lee V. & Yeh T. (2008) Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, Materials Science and Engineering, 485, 1-2, 5-13

Sazcı H. (2001) Seramikte Kullanılan Killerin Tanımı, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 28-42.

Teixeira S.R., De Souza, S.A. & Nobre M.A.L. (2011) Physical and mechanical properties of ceramics from clays of the west of S. Paulo State, Brazil, Ceramica, (50), 268-273.