

T. C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ

MUĞLA YÖRESİ GRAFİT CEVHERLERİNİN METALURJİK AMAÇLAR İÇİN BİRİKETLENMESİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

Hazırlayan :

İsmail Hakkı METECAN

Yöneten :

Doç. Dr. Mehmet SAĞLAM

İZMİR, TEMMUZ - 1983

Ö Z E T

Briketlenmiş grafit demir-çelik endüstrisinde karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu amaç için dünyada tüketilen miktar toplam üretimin yaklaşık % 25 ini oluşturmaktadır. Ülkemizde de bu gereksinim ya briketlenmiş grafit halinde dış alım ile ya da grafit yataklarındaki zengin damarlardan çıkarılan toz halindeki grafitin kullanılması halinde % 70 e varan bir kayıp oluşmaktadır. Bu kaybın önlenmesi için grafit çelik ergitme fırınlarına katılmadan önce briketlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada grafitin metalurjik amaç için kimi bağlayıcılarla briketlenebilme koşulları araştırılmıştır. Kullanılan kükürt ve azot içermeyen bağlayıcılardan polistiren, fenol-formaldehit reçinesi ve poli etilenin bu amaçlar için uygun olduğu saptanılmıştır.

S U M M A R Y

Graphite briquettes have been used as a source of carbon in steelmaking industry. Approximately 25% of the total world production has been consumed for this purpose. The requirement of Turkey is supplied by either imported graphite briquettes or fine-size graphite mined from the natural graphite resources. When the fine-size graphite is used, required amount would be at least two times of the briquetted graphite used, because of the losses. It is necessary to make briquettes of natural graphite before adding to steel melting furnace, because of the elimination of these losses.

In this study, the conditions of briquetting of graphite with some binders have been investigated for the metallurgical purpose. It is found that the binder, in which is not include nitrogen and sulphur such as polystyren, phenol-formaldehyde resins and polyethylen, are available for this purpose.

I Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET

SUMMARY

I	GİRİŞ.....	1
II	GENEL BİLGİLER.....	4
	1. Grafit.....	4
	1.1. Bulunuşu ve yapısı.....	4
	1.2. Fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
	1.3. Dünya grafit yatakları.....	6
	1.4. Türkiye'de grafit yatakları.....	7
	1.5. Kullanım alanları.....	9
	2. Bağlayıcılar.....	12
	2.1. Bağlamanın yürüyüşü.....	12
	2.2. Bağlayıcıların sınıflandırılması.....	13
	2.3. Bazı bağlayıcı örnekleri.....	14
	3. Briketleme tekniği.....	25
	3.1. Bağlayıcısız biriketleme.....	25
	3.2. Bağlayıcı ile biriketleme.....	26
III	LİTERATÜR ÖZETİ.....	27
IV	MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
V	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
	1. Bağlayıcısız biriketleme çalışmaları.....	31
	1.1. Uygun nemin saptanması.....	31
	1.2. Uygun briketleme basıncının saptanması.....	32
	1.3. Uygun sıcaklığın saptanması.....	34
	1.4. Uygun tanecik boyutunun saptanması.....	36
	2. Kırma ve öğütme işlemleri.....	37

3.	Bağlayıcılarla yapılan birikeme çalışmaları.....	41
3.1.	Melas ile yapılan denemeler.....	41
3.2.	Nişasta ile yapılan denemeler.....	45
3.3.	Tabii reçine ile yapılan denemeler.....	48
3.4.	Na-Karboksimetilsellüloz (CMC) ile yapılan denemeler.....	49
3.5.	Furfurilalkol ile yapılan denemeler.....	53
3.6.	Furan reçinesi ile yapılan denemeler.....	54
3.7.	Fenolik reçinelerle yapılan denemeler.....	57
3.8.	Polietilen ile yapılan denemeler.....	58
3.9.	Polistiren ile yapılan denemeler.....	60
VI	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	63
VII	KAYNAKLAR.....	70
	Teşekkür.....	73

I. GİRİŞ

Tabii grafitin çok değişik kullanım alanları vardır. Bunlardan birisi de metalurji endüstrisidir. Grafit karbon içeriğinin yüksek, kükürt ve kül içeriğinin düşük olması ve ergimiş demir içerisinde kolayca ve homojen olarak dağılabilmesi nedenleriyle çelik üretiminde karbon % sini ayarlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Petrol koku, antrasit, kullanılmış elektrotlar gibi alternatif kaynaklar olmasına rağmen tüm dünyada tabii grafit tüketiminin yaklaşık %25 i bu amaçla tüketilmektedir. Bu tüketim çelik endüstrisinin gelişmesine paralel olarak yılda ortalama %1.4 lük bir hızla artmaktadır(1). Grafit ülkemizde de çelik endüstrisinde karbon % sini ayarlamak için büyük ölçüde kullanılmaktadır.

Çok çeşitli doğal kaynaklara sahip olan ülkemizin bazı yörelerinde grafit cevherlerine rastlanmaktadır. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü'nün raporlarına göre Türkiye'nin 17 ilinde grafit sahalarına rastlanmıştır. Bunların tümü hakkında kesin rezerv tespiti yapılamamış olmakla beraber 6 sahada tespit edilen rezerv bir milyon tonu aşmaktadır. Ancak bu rezervlerin tenörleri %20 nin altındadır(2).

Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine göre 1980 lere kadar maden dairesine bildirilen bir iç tüketime rastlanmamıştır. Ancak bazı demir-çelik fabrikalarının gereksinim duydukları grafiti özel sektörde işletilen bazı yataklardan sağladıkları bilinmektedir. Bu üretimler için istenilen nitelikteki grafit daha çok grafit yataklarındaki zengin damarlardan çıkarılmaktadır. Bu yataklar ve bu yataklardan yapılan üretimin toplam gereksinimin ne kadarını

karşılatabildiği konusunda da bir bilgi edinilememiştir.

Türkiye'deki resmi ve özel demir-çelik tesisleri için arzu edilen kalitedeki grafit gereksinmesinin büyük bir kısmı briketlenmiş grafit olarak dış alım ile, geri kalan kısmı ise amorf olarak tanımlanan toz grafit şeklinde iç alım ile karşılanmaktadır. Elde edilen bilgilere göre bu endüstri kolunun grafit gereksinimi yılda yaklaşık 5000 tona ulaşmaktadır.

Diğer taraftan dünya piyasasında grafit fiyatları çok hızlı olarak artmaktadır. Kristalin flake grafit fiyatı 1977 de tonu 271 Dolar iken, 1978 de 327, 1979 da 391 Dolara yükselmiştir. Son üç yıldaki artış hızı % 44 dür. Amorf grafitin tonu ise 1977 de 66 Dolar iken, 1978 de 82 Dolar, 1979 da 100 Dolar olup, ortalama % 52 oranında artış göstermiştir(3).

1982 yılında ise grafit fiyatları olağanüstü bir artış göstererek, flake(pulsu)için 660 Dolar/ton'a, iri taneli yapraklı için 1030 Dolar/ton'a ve amorf(Srilanka, % 96) için de 634 lb/ton'a ulaşmıştır(4,5).

Çelik üretiminde ergimiş demir içerisine C içeriğini ayarlamak için verilen grafit eğer değişik tane iriliğinde ise bu sıcaklıkta küçük tane iriliğinde olanları ya ergimiş demir içersine karışmadan yanabilmekte ya da yanma gazları tarafından sürüklenerek bacadan atılmaktadır. Bu iki nedenle oluşan kayıplar çoğu zaman ilave edilen grafitin % 70 ine kadar yükselebilmektedir. Bu kaybın önlenmesi için de grafitin ocaktan çıkarıldığı şekliyle değil, briketlenerek kullanılması gerekmektedir. Yukardaki açıklamaların ışığı

altında grafit fiyatlarındaki artışlar, ülkemiz gereksiniminin büyük bir kısmının dış alımla sağlanması ve kendi öz kaynaklarımızın kullanılmasında ortaya çıkan büyük kayıplar dikkate alındığında bu doğal kaynağımızın briketlenerek kullanılmasının önemi daha da artmaktadır.

Bu çalışmada grafit cevherlerinin metalurji endüstrisinde briketlenerek kullanılması koşulları araştırılmıştır. Briketleme işlemi genellikle bir bağlayıcı yardımı ile yapılmaktadır. Bu amaçla da çok çeşitli bağlayıcılar kullanılmaktadır(6,7). Ancak bu bağlayıcıların bir çoğunun içeriğinde çeliğe zarar verecek kükürt ve azotlu bileşikler ile curufu artıran inorganik maddeler bulunduğu için özellikle grafitin bu amaç için briketlenmesinde kullanılmasından sakınılması gerekmektedir.

Bu düşünceden hareketle bu çalışmada S,N ve büyük ölçüde inorganik maddeler içermeyen polistiren, polietilen, fenolik reçineler, furan reçinesi, furfuril alkol, karboksimetilselüloz, tabii reçine, nişasta ve melas gibi bağlayıcılar kullanılarak grafitin briketlenebilme koşulları incelenmiştir.

II. GENEL BİLGİLER

II.1. Grafit

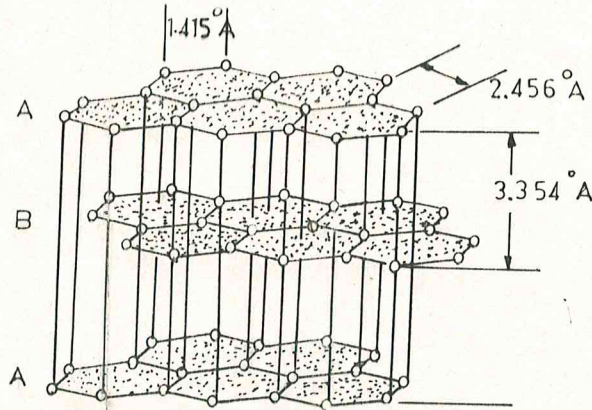
II.1.1. Bulunuşu ve Yapısı

Tabii grafit elementel karbonun hegzagonal sistemde kristalize olmuş bir allotropudur. Genellikle değişik yüzdelerde silikat mineralleriyle birlikte bulunur. Doğada üç fiziksel görünümde bulunmaktadır.

a) Saf damar şeklinde: % 75-100 ticari değerde grafit içerir. Precambrian devri metamorfik kayalarda oluşmuştur.

b) Pulsu "Flake" grafit şeklinde: % 8-20 arasında C içerir. İnce tabakalar şeklinde ve değişik yoğunluklarda bulunur.

c) "Amorf grafit" şeklinde: Bunlar çok değişik miktarlarda grafit içerirler. % 80 veya daha fazla grafit içerenlerin bir ticari değeri vardır. Metamorfize olmuş kömür ya-



Şekil.1. Grafitin kristal yapısı

taklarında oluşmuştur ve çok ince tanelidir(8).

Grafitin kristal yapısı şöyledir: Her karbon atomunun komşu üç karbon atomu ile bağlanması sonucu altıgen halkalardan oluşan düzlemler meydana gelmekte ve bu düzlemler de birbirine paralel olarak bağlanmaktadır. Şekil. 1. de görüldüğü gibi her düzlemdeki, her karbon atomu üç altıgenin ortak üyesidir. Aynı şekilde her C-C bağı iki altıgene ortaktır. Bubağların uzunluğu $1,415 \text{ \AA}$ dur ve bunlar arasında 120° lik açılar vardır. Birbirine paralel olarak sıralanan düzlemler arasındaki uzaklık ise $3,354 \text{ \AA}$ olup, Vander Walls kuvvetleriyle bağlanmıştır. Grafitin kristal yoğunluğu $2,269 \text{ gr/cm}^3$ dir.

II.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tabii grafitin fiziksel özellikleri, içerdığı diğer maddelerin özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir.

Çizelge.1. de tabii grafitin fiziksel özellikleri verilmiştir(9).

Çizelge.1. Tabii grafitin fiziksel özellikleri

Yoğunluğu gr/cm^3	2,269
Sıkışabilirliği (cm^2/kg) (saf Seylan)	3×10^{-6}
Kayma modülü dyn/cm^2	$2,3 \times 10^{10}$
Young " "	$1,13 \times 10^{15}$
Buharlaşma ısısı Kcal/mol	170
Sublimasyon noktası $^\circ\text{K}$	3620 ± 10
Üçlü nokta	
grafit-sıvı-gaz	$3900 \pm 50^\circ\text{K}$ (100 atm)
grafit-elmas-sıvı	$4100-4200^\circ\text{K}$ 120-130 kbar

Morh serliği	0,5-1,5
Termal genleşmesi (15-800°C)	238×10^{-7}
Termal iletkenliği (cal/sec. em°C) (20°C de)	0,6
Özgöl ısısı (1500°C-3500°C) $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$	6
Öz direnci (Ω/cm) (20°C de)	
paralel yönde	10^{-4}
dik yönde	1

Grafit kimyasal olarak inert bir maddedir. Bu özelliği nedeniyle pek çok kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca grafitin kimyasal reaktivitesi de önemlidir. Belirli şartlar altında grafit başlıca üç tip reaksiyon verir. Bunlar oksidasyon, karbit ve ara bileşikler oluşumudur. 450°C den daha yüksek sıcaklıklarda grafit havada yavaşça yanmaya başlar, yanma hızı temperatur ve yüzeyle artar. Bu yüzden flake grafit oksidasyona karşı amorf grafitten daha dayanıklıdır.

II.1.3. Dünya Grafit Yatakları

Grafit yatakları yeryüzünde oldukça geniş bir dağılım göstermesine karşın rezervleri henüz kesin olarak bilinmemektedir. Bugün bilinen ve aktif olarak işletilmekte olan grafit yatakları olarak; Madagaskar(flake), Seylan(damar), Meksika(amorf), Avusturya(amorf), B. Almanya(flake), Kore(amorf ve flake), Norveç(damar) ve A.B.D.(flake) sayılabilir.

Çizelge.2. de yıllara göre bazı ülkelerin grafit üretimleri gösterilmiştir(3).

Çizelge.2. Kimi ülkelerin son yıllardaki grafit üretimi(ton)

Ülke	1976	1977	1978	1979
Arjantin	160	94	28	100
Avusturya	36.439	38.898	44.645	45.000
Brezilya	6.634	10.127	11.417	12.000
Çin	55.000	66.000	88.000	110.000
B. Almanya	15.461	14.833	13.147	14.653
Hindistan	42.189	53.412	66.201	55.000
Kuzey Kore	83.000	83.000	83.000	83.000
Güney Kore	45.955	72.703	62.081	52.000
Madagaskar	19.193	17.336	18.326	18.700
Meksika	66.510	64.410	57.611	54.900
Norveç	9.999	10.028	11.153	12.000
Siri-Lanka	10.073	9.783	11.581	12.000
Sovyetler Birliği	105.000	105.000	110.000	110.000
Dünya toplam	507.216	557.544	589.270	576.680

II.1.4. Türkiye'de Grafit Yatakları

Ülkemizde irili ufaklı olmak üzere çok sayıda grafit yatakları bulunmaktadır. MTA raporlarına göre bunlardan önemli sayılabilecekler çizelge.3. de gösterilmiştir(2).

Çizelge.3. Türkiye'nin grafit yatakları ve rezerv durumları

Yeri	Rezerv(ton)	Kalite(% tenör)
Afyon-İsçehisar	30.000(1)	
İzmir-Tire-Çeşme-Boğazderesi	40.000(1)	6 sabit C

Izmir-Tire-Başköy	60.000(2)	10 sabit C
Izmir-Tire-Hakikler	20.000(2)	4,5 " C
Izmir-Tire-Karamersin	150.000(1), 200.000(2)	8 " C
Yozgat Akdağ madeni	200.000(1-2)	düşük C

1-Görünür rezerv

2-Muhtemel rezerv

Ayrıca aşağıdaki çizelge.4. da gösterilen illerde grafit yataklarına rastlanılmış fakat bunlar hakkında henüz kesin rezerv tespiti yapılamamıştır(10).

Çizelge.4. Halen rezerv tespiti yapılmamış grafit yatakları

İl	İlçe	Bucak	Köy	Mevki
Afyon	Merkez	İhsaniye	Karamürsel	Gedikeren Deresi
Aydın	Bozdoğan	Merkez	Genzile	Memişler Mah.
Aydın	Bozdoğan	Merkez	Kazandere	Beyler Mah. üstü
Aydın	Germencik	-	-	-
Balıkesir	Erdek	Marmara	Kalembey	Inceburun
Balıkesir	Gönen	Sarıköy	Çıgılmış	Olu deresi yukarı kısım
Bursa	Merkez	Merkez	Gözede	Çataltepe
Çanakkale	Biga	-	Yuvalar	Köyün kuzey doğusu
Çorum	Kargı	-	-	Tosya-Akkaya-Yeltepe ve Kargı arasındaki alan
Çorum	-	-	-	Çorum-Kastamonu ilçeleri arasında
Denizli	Çal	-	Ortaköy	Ayvacık Deresi Çalış mevki
İstanbul	Çatalca	-	-	Domuzdere-Çatalca İncegiz yolu tahta köprüünün 500 m. güney batısında
İstanbul	Üsküdar	-	Kuzguncuk	Domuz çiftliği Al-Bunizade Camii ve

Kütahya	Merkez	Aslanapa	-	Tava Köyü ile Gediz ilçesi Yağmurlar Köyü arası
Kütahya	Merkez	-	Aydoğdu	-
Maraş	Elbistan	Nurhak	Kullar-Tatları	-
Muğla	Merkez	Merkez	Kozağaç	Pamuk tarlası
Muğla	Merkez	Merkez	Kozağaç	Koğukdere
Muğla	Milas	Ören	Gerit	Gökçebelen
Muğla	Milas	Ören	Kalemköyü	Kalem yaylası Kuru dere
Muğla	Milas	Ören	Yoğunluk	Kuşça
Sivas	Suşehri	Ezbider	Ağragöz	-
Sivas	Yıldızeli	Merkez	Seren	-
Zonguldak	Bartın	Amasra	-	-

II.1.5. Kullanım Alanları

Tabii grafitin en büyük kullanım alanlarından biri dökümcülükte yüzey kaplamadır. Yaklaşık olarak dünya tabii grafit üretiminin dörtte birinden fazlası bu amaçla kullanılmaktadır. Kalsine edilmiş karbon ve kok, olivin, silisyum tozu ve toz edilmiş zirkon aynı amaçla kullanılmasına rağmen, grafitte karşı eğilimin sebebi özellikle maliyet sorunudur. Fakat tabii grafitin yeni uygulama alanları bulunmasıyla fiyatlarındaki hissedilir artışlar dökümcülükte kullanımını etkileyebilecektir.

Tabii grafitin ikinci büyük kullanım alanı ise giriş kısmında belirtildiği üzere çelik endüstrisinde ergimiş demir içersindeki karbon yüzdesini artırmada kullanımıdır. Ve bu miktarda yıllara göre farklılık göstermesine rağmen toplam

üretimin % 15-25 i kadardır. Antrasit, petrol koku ve kullanılmış elektrotlar gibi grafitte alternatif olabilecek maddeler olsa da bu sahadaki tüketimi azaltacak yeni bir teknoloji henüz görülmemektedir. Grafit ergimiş demir içerisinde oldukça homojen dağılır. Bir ölçüde çözünür demek daha doğru olacaktır. Ayrıca grafitin yanmasının diğer bütün karbonlu maddelere kıyasla zor olduğu hatırlanırsa, elektrik fırınlarına ilave edilirken yanmadan meydana gelecek en düşük madde kaybı grafitle elde edilebilir.

Grafit, düşük termal genişlemesi, şok şeklindeki ısı-lara üstün dayanıklılığı, yüksek refrakter özelliği, kalıplara yapışmama, yükselen sıcaklıkla dayanıklılığın artması, çok iyi termal ve elektrik iletkenliği sebebiyle refrakter olarak kullanılır. Refrakter amaç ile kullanılacak grafit en az % 85 grafit içermeli, mümkün olduğu kadar mika, pirit, demir oksit ve diğer uçucu olmayan safsızlıklardan arı olmalıdır. Pota, retort, v.s. yapımı amacıyla kullanılacak grafit, refrakter killeri ile katran, zift gibi bağlayıcılar yardımıyla yaş veya kuru olarak preslenerek şekillendirilir. Veya bu amaçla bilinen seramik şekil verme yöntemlerinden biri de kullanılabilir. Daha sonra kurutulur ve 750-1350°C aralığında yakılır. Grafitin bu amaçla kullanılmasında bağlayıcı olarak yukarıda söylenenlerden başka dextrin ve pekmez de kullanılmıştır. Son zamanlarda ise bu amaçla bazı organik bağlayıcılar kullanılmaktadır.

Grafit yüksek elektrik iletkenliği sebebiyle, kuru piller ve bataryalarda, elektrolit içine karıştırılarak (MnO_2)

iletkenliğin artırılmasında da kullanılır. Ayrıca yüksek iletkenlik ve anisotropikliği (altıgen tabakalara dikey ve paralel yönde farklı elektriksel direnç) sebebiyle motor ve jeneratör fırçalarının yapımında, bazı elektrolitik kaplama ve klışecilikte iletken bir film oluşturmakta kullanılır.

Grafitin yaygın kullanımyerlerinden birisi, kurşun kalem imalidir. Sentetik grafit daha sert olduğundan bu amaçla tabii grafit tercih edilir. Kil ile bağlanmış grafit kızdırıldıktan sonra odun ile kaplanır. Kalem sertliği içerdiği kil-grafit oranına göre değişir.

Tabii grafitin diğer kullanım alanlarını sadece isim olarak sayacak olursak; kuru kaydırıcı olarak, kimyasal inert boyaların yapımında, Metalurji endüstrisinde, barut yapımında, motor yatakları ve frenlerde, kauçuk sanayiinde, soba boyalarında, boru bağlama yerlerinde, conta yapımında, petrol sondaj çamuru olarak, yüksek fırınlarda kokla karıştırılarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda, grafitin çok değişik sahalarda yeni kullanım alanları üzerindeki araştırmalar gizli fakat hızlı bir tempo ile sürdürülmektedir. Örneğin grafit-epoksi gibi bazı reçine kompozisyonları uçak ve otomobil sanayiinde hafif yapı malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır(3).

Nükleer reaktörlerde de moderatör olarak sentetik grafit kullanılmakla beraber çıkış maddesi tabii grafit olmaktadır. Tabii grafit furfuril alkol gibi bir bağlayıcı ile şekillendirilirken sonra serleştirilip, yüksek sıcaklıkta grafitleştirilirse düşük geçirgenlik özelliği gösteren grafit elde edilir.

II.2. Bağlayıcılar

II.2.1. Bağlamanın Yürüyüşü

Bir maddenin diğerine bağlanma sebeplerini araştıran, çok sayıda çalışmalar olmasına rağmen, adhesyon kuvvetlerinin sıvı bağlayıcıların bağlanacak madde üzerindeki pürüzlülük-
lere girip sertleşmesi ile oluşan mekaniksel bir çekim ol-
duğuna inanılırdı. Yine pürüzlü yüzeyler arasındaki mekanik-
sel kilitlenmeye bağlı kuvvetler sanılırdı. Dolayısıyla bu
tür bir bağlanma mekanik adhesyon olarak isimlendirilirdi.
Bugün ise gerçekte adhesyonun daha çok molekül ve atomları
bir arada tutan kuvvetlere benzer fiziksel ve kimyasal kuv-
vetlerden oluştuğu düşünülmektedir. Bu kuvvetler sekonder
ve primer valans kuvvetleri olarak isimlendirilmektedir.

Bir yapıştırıcının iki yüzeyi bağlayabilmesi için ö-
nemli olan ilk şart, bağlayıcının yüzeyi tam ıslatabilmesidir.
Ancak bu durumda moleküler boyutta bir kontakt kurulabi-
bilir. İkinci olarak ta bağlayıcı ile bağlanan yüzey arasın-
daki ara yüzey sınır tabaka enerjisi, bağlayıcıların ve bağ-
lanan yüzeylerin toplam yüzey enerjilerinden düşükse, sürekl-
li adhesyonun meydana geldiği kabul edilir. Ancak kompleks
yapıştırıcılar için bu enerjilerin ölçülmesi güç olduğundan,
adhesyon kuvvetlerini primer ve sekonder bağları içeren kuv-
vetler olarak kabulü ile yetinilecektir.

Adhezyon kuvvetlerinin yapısı, teorik düşünceden hare-
ketle pek çok araştırmacı tarafından araştırılmış ve çok sa-
yıda spekülasyon ve tartışma yayınlanmıştır. Bu bilgilerin
çoğu, bağlayıcıların kendileriyle ilgili deneysel çalışmalar-

dan çok, genel fiziksel ve kimyasal düşüncelere dayanmaktadır. Reinhart'a göre(11) primer bağların, yapıştırıcı ile madde atom ve molekülleri arasında elektron alışverişi veya paylaşması sonucu oluşan elektrovalent, kovalent veya koordine kovalent bağları içerdiği belirtilmiştir.

Kovalent bağlar metal ve inorganik maddelerin bağlanmasını daha iyi açıklarlar. Cam ile klorasilan arasında böyle bir bağ oluştuğuna inanılır. Koordine kovalent bağlar organik maddelerin bulunduğu durumlarda daha tipiktirler. Yapısında hidroksil (sellüloz) veya karbonil grubu bulunan maddelerin organik bağlayıcılarla aralarında Hidrojen bağları oluşturması veya bu grupların bağlayıcının yapısında bulunması durumunda yine aynı tip bağların oluşması şeklinde açıklanmaktadır. İki metal parçasını birleştiren metalik bağlar, atomlar arasında devamlı hareket eden serbest elektronlardan oluşurlar. Yüzey üzerindeki bu elektronların geçişleri nedeniyle yüzeyler eşdoğru fakat ters yüklenirler. Böylece valans bağları oluşur. Sekonder bağlar ise van der Waals kuvvetleridir.

II.2.2. Bağlayıcıların sınıflandırılması

Bağlayıcıların sınıflandırılmasında en yaygın yöntem, kimyasal oluşumlarına göre ayırmadır.

Çizelge.5. Bağlayıcıların kimyasal oluşumlarına göre sınıflandırılması

Doğal bağlayıcılar
Bitkisel esaslı (Nişasta, dekstrin, bitkisel reçineler, v.s.)
Hayvansal esaslı (Kan, kazein, jelatin, v.s.)
Fosil esaslı olanlar (Asfalt, katran, zift, v.s.)
Diğerleri (Sodyum silikat, kil ve diğer inorganik maddeler)
Sentetik bağlayıcılar
Termoplastik reçineler: selüloz esterleri, eterleri, alkid ve akrilik esterler, poliamidler, polistiren, sentetik kauçuk, polivinil alkol ve türevleri.
Termoset reçineler: üre, melamin, fenol, resorsinol, furan, epoksi polimerleri, doymamış polyesterler.

II.2.3. Bazı Bağlayıcı Örnekleri

Nişasta

Nişasta temel taşı α -D-glikoz olan makromoleküler bir karbonhidrattır. Bitkilerin kök ve tohum yumrularında birikerek depo edilir. Nişasta öncelikle bir besin maddesidir. Bu sahada toplam nişastanın % 67 si tüketilir. Geri kalan kısmi yapıştırıcı, kıvamlaştırıcı, tekstil sanayiinde apre v.s. amacı ile kullanılır.

Nişasta soğuk su ve organik çözücülerde özünmez. Isıtıldığı zaman belli bir temperaturde şişer. Bu şişme temperaturü her nişasta cinsi için karakteristiktir. Bu sıcaklık genellikle 60-75°C arasındadır. Isıtmaya devam edilirse taneler şeklini kaybeder, hacmi artar, nişasta peltesi meydana gelir.

Nişasta düşük maliyeti ve tabiatda bol bulunuşu sebebiyle çok kullanılan bir bağ layıcıdır. Genellikle kağıt yapıştırıcıların formülasyonunda kullanılır. Polivinil asetat veya başka bir sentetik bağlayıcı ile karıştırılırsa daha kuvvetli bir bağ kuvveti meydana getirir.

Nişasta polisakkaridi iki tür maddeden oluşmuştur. Bunlar amiloz ve amilopektindir. Amilopektin molekülleri dallanmış, genellikle daha uzun, amorf ve daha kolay özünür. Amilaz ise düz zincir şeklinindedir. Amorf yapı gösterir ve kolaylıkla özünmez. Bağlayıcı olarak en çok mısır nişastası kullanılır. Çünkü bunlar esas olarak amilopektin yapısında olmasına rağmen aynı zamanda jelleşme ve sonra sertleşmeyi sağlayacak yeterlilikte amiloz da içerirler.

Nişastanın ısı ve asit etkisiyle daha küçük yapılara dönüştürülmesi ile elde edilen Dekstrin de bağlayıcı amacıyla çok kullanılır. Bu parçalanmış küçükpolimer zincirleri tekrar polimerleştiklerinde oldukça dallanmış, çözünebilen polimerler oluştururlar.

Melas

şeker fabrikasında, pancardan şeker elde edildikten sonra geriye kalan ve içerisinde % 50 sakkaroz bulunmasına rağmen kristallendirilme ile sakkarozu ayrılamayan viskoz

koyu renkli yapışkan bir maddedir. Bileşiminde ortalama % 50 sakkaroz, % 30 şekerden başka diğer organik maddeler ve % 20 su bulunur. Melas, bileşiminde bulunan bu şekeri kullanabilmek için genellikle alkol fabrikalarında; fermantasyon yoluyla alkol ve maya üretiminde, asetik asit, laktik asit, limon asidi, mannit, sorbit, C vitamini eldesinde ham madde olarak kullanılır. Ayrıca melas ülkemizde hayvan yemi olarak da kullanılmaktadır.

Melasın bağlayıcı olarak kullanımını fazla yaygın değildir. Ancak bu alanda gerek kömür, briketlenmesinde ve gerekse bazı grafit parçalarının yapımı üzerinde bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmaların sonuçlarına göre melas, bağlayıcı amacıyla bu sahada kullanılan bazı maddeler alternatif olabilecek özelliklere sahiptir.

Tabii Reçine

Özellikle tropikal ve subtropikal bölgelerde yetişen bazı ağaçların bünyesinde oluşan ve bu ağaçların kabukları soyularak çıkarılan maddelere genel olarak reçine adı verilir. Genel özellikleri olarak, sert kristalin yapıda olmayan katılardır, suda çözünmezler, bazı organik çözügenlerde kısmen veya tamamen çözünürler. Isıtıldıkları zaman önce yumuşarlar, sonra erirler, bazen bozunurlar, dumanlı bir alevle yanarlar, esas olarak kompleks aromatik bileşiklerden ibarettirler.

Çok yaygın olarak bilinen tabii reçine kolofan reçinesidir. Kolofan reçinesi, çok değişik çam ağaçlarından sızdırılarak elde edilen yağlı reçinelerin destilasyonundan geriye kalan bir üründür. Uçucu olan sıvı kısım sadece bir çözügen olarak değil aynı zamanda terpen türevlerinin üretimi için değerli bir hammaddedir. Terpenler ise parfüm ve benzeri

endüstrilerin önemlibir hammaddesidir. Dünya reçine üretiminde toplam üretim % 68 ile A.B.D. başta olup bunu % 17 ile Fransa, % 10 ile İspanya ve Portekiz izlemektedir. Yunanistan ve Hindistan da başlıca üretici ülkeler arasında sayılabilir (12).

Reçine parmaklar arasında toz edilebilen sertlikte bir katıdır. Karakteristik bir kokusu vardır. 80°C de erir, alkol ve hidrokarbonlar dahil bütün organik çözügenlerde çözünür. Çözgen uçtuğunda normal olarak düzgün bir film oluşturur.

Kolofan reçinesi en çok boya sanayiinde, matbaa mürekkepleri yapımında, elektriksiz yalıtım amacıyla, döküm mağası deri ve kibrit yapıştırırmada kullanılır. Ancak bu kullanımlarda istenmeyen üç kötü özelliği nedeniyle sorun yaratır. Bu özellikler: kolofanın kullanılan çözügenden kristalize olma eğilimi, yapısındaki doymamışlık sebebiyle hava oksijeni ile oksidasyonu ve ağır metal tuzları ile reaksiyon vermesidir. Bu kötü özelliklerde reçinenin modifiye edilmesi ile giderilebilir. Bugün genel olarak modifiye reçineler kullanılmaktadır.

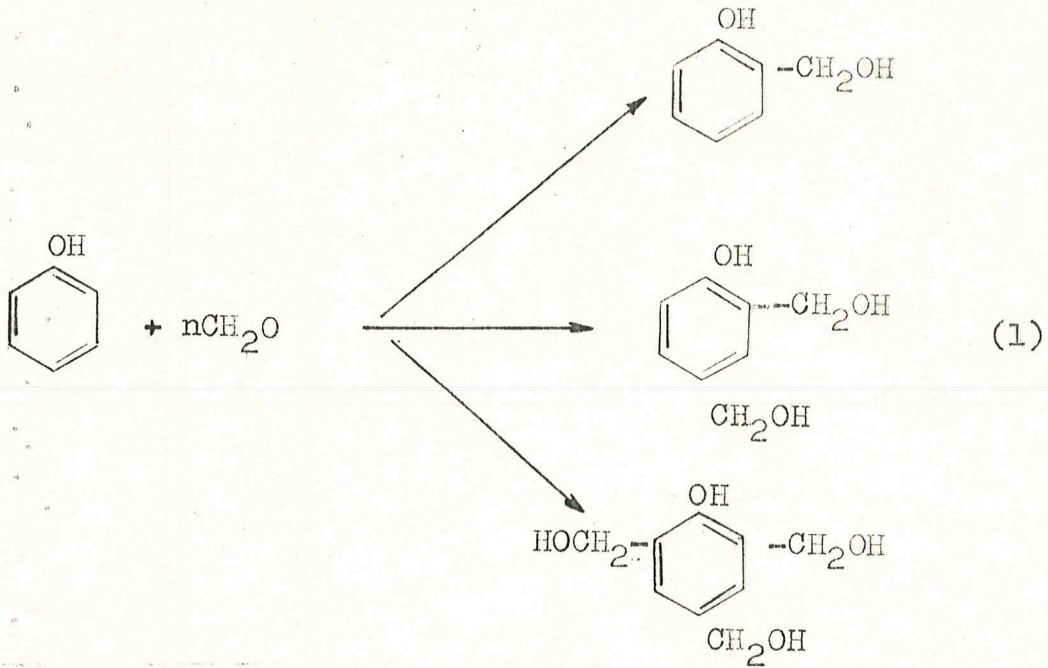
Fenolik Reçineler

Fenoller ile aldehitlerin reaksiyonundan oluşan polimer ürünlere fenolik reçineler denir. Adi fenolün kendisi kullanıldığı gibi, resorsinol ve alkil substitüentli fenoller de kullanılabilir. Aldehit olarak da en fazla kullanılanı formaldehittir. Azmiktarda asetaldehit ve furfural (furilaldehit) de kullanılmaktadır. Fenol-aldehit reaksiyonlarının ürünleri, suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı, organik çözügenlerde çözünebilen orta molekül ağırlıklı veya

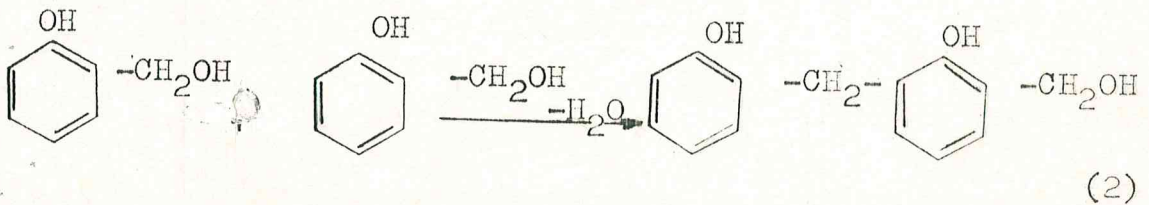
kata yüksek molekül ağırlıklı olabilir. Ticari olarak ise; sıvı bir çözelti veya katta ve saf toz reçine olarak ya da bir inert dolgu maddesiyle doldurulmuş halde bulunur. Çoğu fenolik reçineler sıcaklıkla sertleşebilir ve ısıtılmaya devam edildiğinde geriye dönmez, bozunmaya kadar gider. Bu yüzden termoset reçineler(plastikler) olarak bilinirler.

Fenol ile formaldehit üç temel reaksiyona göre polimerleşir.

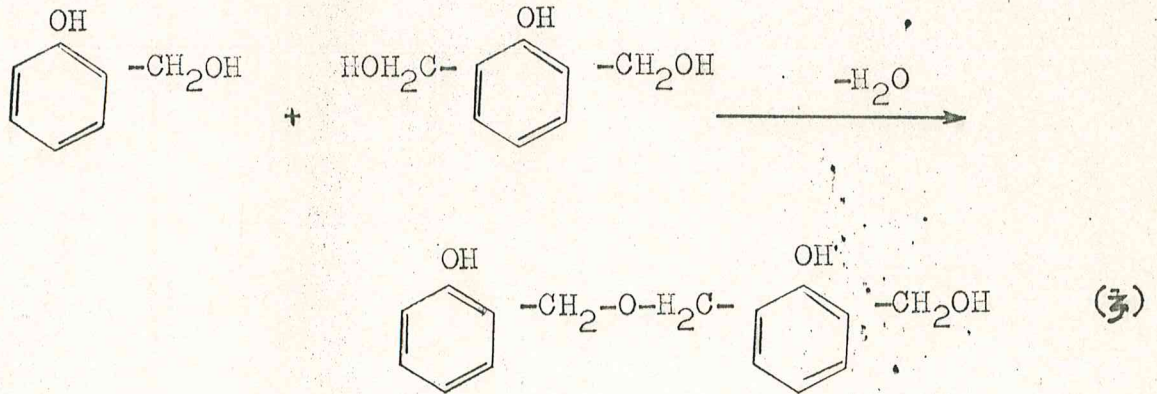
a) Hidroskimetilasyon



b) Metil köprüsü oluşumu



c) Eter oluşumu



Temel şartlar altında (1) reaksiyonu oluşur. Ortamda fazla formaldehit bulunur ve fazla ısıtılırsa (2) ve (3) reaksiyonları da oluşur. Daha fazla ısıtmada ise erime yeteneğini kaybederek çapraz bağlanmış novalak yapısı oluşturur. Eğer temperatur düşürülür ve temel katalizör nötralleştirilecek olursa reaksiyon herhangi bir noktada durdurulabilir. Böylece amaca göre istenilen molekül ağırlıklı ürünler elde edilir. Küçük molekül ağırlıklıların suda daha iyi çözümlerine karşın daha yüksek molekül ağırlıklı reçineler organik çözügenlerde çözünürler. Bunlardan değişik vernikler üretilir. Reaksiyon suda çözünme noktasından daha ileriye götürülecek olursa, vakum ile suyu uzaklaştırılır. Eğer reaksiyon oda temperaturünde reçine kırılma hal alınca kadar ilerletilecek olursa "tek kademeli" katı reçine elde edilir.

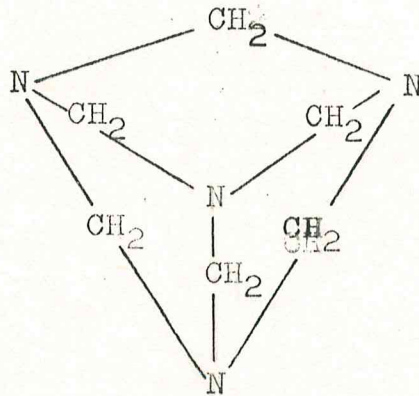
Burada hem asidik hem de bazik katalizör bu polimerleşme reaksiyonunu hızlandırabilmektedirler. Oluşan bu reaksiyonların kinetikleri birbirinden farklı olup reaksiyona giren fenol/formaldehit mol oranlarının da oluşan ürün üze-

rinde büyük etkisi gözlenmektedir. Bu durum aşağıdaki çizelge.6. da özet olarak gösterilmiştir.

Çizelge.6. Fenol/formaldehit mol oranının reçine oluşumuna etkisi

Kataliz tipi	1>(fenol/formaldehit) mol oranı	1<(fenol/formaldehit) mol oranı
Asit	Kontrol edilemez	Kontrol edilebilir novalak
Alkali	Kontrol edilebilir ve tek kademeli reçine	Oldukça orta substitüentli novalak

Bu polimerleşmede genel olarak asit katalizörü kullanılmakta olup bu koşullarda fenol/formaldehit (1) ve (2) reaksiyonları üzerinden novalakları oluştururlar. Formaldehit katılması, debiyi kontrol eden bir reaksiyondur. Ortamda her mol fenol için bir molden fazla formaldehit varsa reçine jelleşir. Bu nedenle bir molden az formaldehit kullanılmalıdır. Oluşan ürün termoplastik novalak bir reçine olup olgunlaştırmak için çapraz bağlanması gerekir. Bu amaçla kullanılan en yaygın çapraz bağlama maddesi ise heksametilen tetramindir.



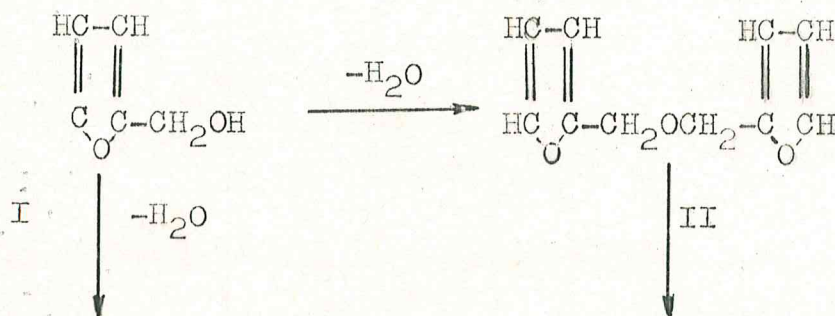
Fenolik reçineler çok değişik türde elde edilebilmeleri sebebiyle yaygın kullanma alanlarına sahiptirler. Bu yönüyle

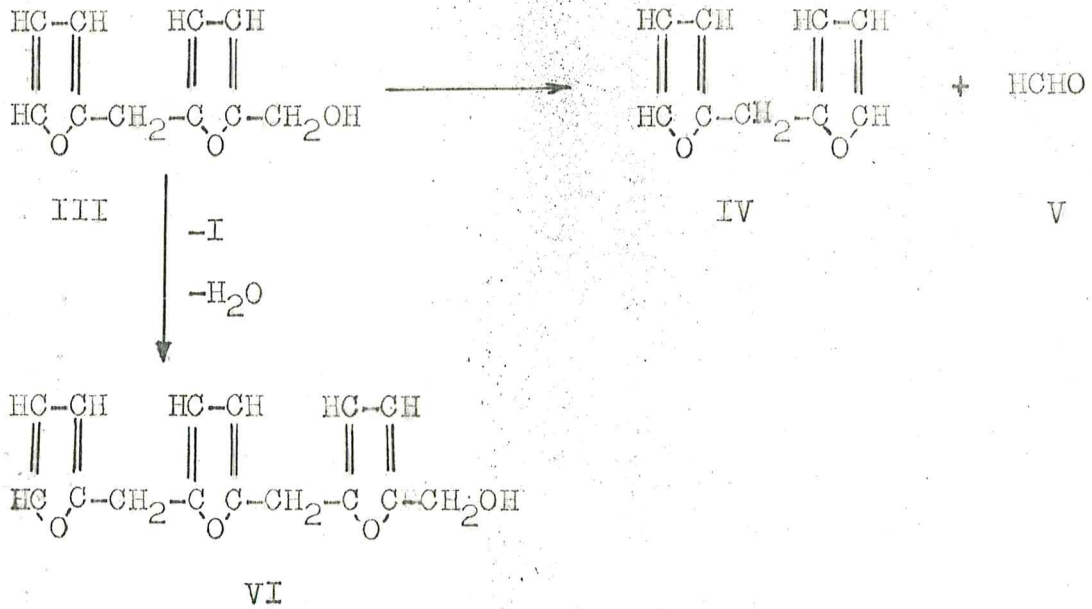
polimer kimyasının en eski ve en bol üretilen grubunu oluştururlar. En çok kullanıldığı yerler; termoset ısı ve elektrik yalıtım maddesi olarak; odun talaşı ile karıştırılarak sıcakta preslenerek, şekillendirilir, endüstriyel ve dekoratif amaçlı olarak, plaka halinde reçineler üretilir.

Furan Reçineleri

Furfural, ticari önemi bulunan türevlerinden furfuril alkol ve tetra hidrofuran homopolimer veya diğer bir maddeyle beraber kopolimer yapma özelliklerine sahiptirler. Ve bu maddelerin genel olarak meydana getirdikleri polimerlere furan reçineleri adı verilir. Burada sadece çalışmalarda kullanılan iki tanesi açıklanacaktır. Bunlar furfuril alkol polimerleri ve furfuril alkol-formaldehit kondenzasyon polimerleridir.

Furfuril alkol, furfuralın hidrojenasyonu ile elde edilir. Polimerleşebilme özelliğine sahiptir. Polimerleşme hızı, mineral asitleri gibi kuvvetli katalizörler ve sıcaklıkla artar. Başlangıçta hafif yeşilimsi sıvı, koyu kahverengiye döner, sonuçta jelleşerek sert kırmızımsı-siyah renkte katı reçine oluşturur. Polimerleşme sıcaklığı 150-160°C dir. Furfuril alkolün polimerizasyonu aşağıdaki basamaklardan geçmektedir.





Furfurilalkolün üre veya formaldehit ile polimerleşmesinden daha üstün özellikli furan reçineleri elde edilebilir. Diğer taraftan furfurilalkolün üre ve formaldehit ile verdiği kopolimerleri ticari olarak daha büyük öneme sahiptirler. Furfurilalkol miktarı % 15 (min) den, %85 (maks.) a kadar değişebilir. Üre-formaldehit-su dengesi (1,8-3-1) dir. Polimerizasyonu kolaydır. Hem asidik hem de bazik şartlarda çalışabilir. Furfurilalkol-formaldehit polimerleri kimyasal maddelere karşı anti-korozif etki göstermesi sebebiyle, SiO₂ ve karbon gibi inert dolgu maddeleriyle karıştırılarak anti-korozif harçlar yapımında kullanılmaktadır. Dökümcülükte kum ile % 12 oranında karıştırılarak maça yapılır.

Furfurilalkolün en hızlı gelişen ve araştırılan bir kullanım alanı da grafit ve karbon endüstrisidir. Burada karbon ve grafitten mamul parçaların impregnasyonu, bir grafitleşme basamağından önce furfural, furfurilalkol monomerleri ve polimerlerinin zift ile karışımları bağlayıcı amacı ile kullanılırlar.

Grafit, önceden katalizlenmiş furfuralalkol ile impregne edildikten sonra en az 1000°C de karbonize edilirse; oldukça kaliteli, düşük geçirgenlikli grafit elde edilir. Bu ürün, nükleer uygulamalarda moderatör, metal ergitme fırınları, sıvı soğutmalı elektrotlar ve kimyasal dayanıklılık gerektiren parçaların yapımında çok yaygın olarak kullanılır.

Polietilen

Plastik endüstrisinin en önemli bir ögesidir. Ağır petrol fraksiyonlarının krakingi sırasında ele geçen artık rafineri gazlarından veya propan ve etanın pirolizinden elde edilen etilenden üretilir.

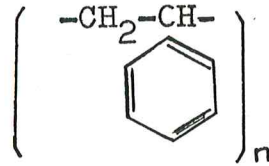
Polietilen, renksiz, kokusuz ve tatsız bir maddedir. Fizyolojik bakımdan herhangi bir sakıncası yoktur. Oda temperaturünde tüm çözücülerde çözünmezler, asit ve alkalilere dayanıklıdırlar. Fakat derişik oksidan asitler tarafından tahrip edilirler. 80°C de esnek polietilenleri çözebilen çözücülerin çoğu, aynı temperaturde sert polietilenlerin sadece şişmelerine sebep olur. Oda sıcaklığında sert olan polietilen, sıcaklığın artmasıyla yumuşar ve erir. Erime noktası değişik polietilenler için farklıdır. Genel olarak $110-130^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Sıcaklık arttığında viskozite düşer, 137°C de akışkan hale gelir. Daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrar. Bozunma sıcaklığı $300-400^{\circ}\text{C}$ aralığındadır.

Polietilen çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Polietilen filmleri ambalaj sanayiinde ve seracılıkta kullanılır. Düşük elektrik iletkenliği sebebiyle, kablo kaplamada, ince ve kalın borular olarak çok değişik sahalarda uygulama alanı bulurlar. Enjeksiyonla kalıplanarak plastik mutfak eş-

yaları ve oyuncaklar yapılır.

Polietilenin bağlayıcı olarak kullanımına pek rastlanmamaktadır. Lineer yapısı dolayısıyla diğer yüzeylerle adhezyon kuvvetleri oluşturması güç olmaktadır. Ancak inert dolgu maddeleriyle karıştırılıp preslenirse dolgu maddeleri etrafında bir ağ oluşturup hapsedmesi ile dayanıklı sayılabilen parçalar elde edilir. Bazı araştırmalarda grafit ve karbon gibi inert dolgu maddeleriyle, bazı parçaların yapıldığı belirtilmiştir(13-14).

Polistiren



Stiren veya etil benzen, etilen ve benzenin Friedel-Crafts yöntemine göre katalitik reaksiyonuyla elde edilir. Polimerleşmesi bilinen bütün polimerizasyon yöntemleri ile gerçekleştirilebilir. Polistiren 80-100°C de yumuşamaya başlar, 240-250°C de akışkan bir hal alır. 300-400°C de ise bozunmaya uğrayarak monomerini de içeren çok sayıda piroliz ürünleri verir.

Stirenin homo- ve kopolimerlerinin çok yaygın kullanılmaları vardır. Sıcakta kalıplanabilme ve haddelenebilme özelliği, şeffaf oluşu, düşük su absorpsiyonu, kimyasal maddelere karşı direnci ve üstün elektriksel özellikleri pek çok endüstri kollarında kullanımını sağlar. Elektrik, ses ve ısı izolasyonu sağlayan polistiren köpüklerinin üretimini-

de kullanılır. Stiren-butadien kopolimeri sentetik lastik üretiminde kullanılır. İyon değiştirici reğinelerde polistiren esaslıdır. Stiren-butadien kauçuğu olarak bilinen SBR, fiyat olarak daha pahalı olmasına karşın daha üstün bağ bağlama özelliklerine sahiptir. Ağaç, deri, kauçuk, film, kağıt endüstrisinde çok geniş kullanım alanları vardır.

II.3. Briketleme Tekniği

Grafit ve bağlayıcılar konusunda verilen bilgilerden sonra, deneysel çalışmalara geçmeden önce briketleme tekniğinde kısaca açıklanması yararlı olacaktır. Briketleme de-yince toz ve incetaneli malzemelerin basınç altında şekillendirilmesi anlaşılır. Briketleme genel olarak iki şekilde yapılır.

- Bağlayıcısız briketleme
- Bağlayıcı ile briketleme

II.3.1. Bağlayıcısız Briketleme

Linyitler yer ve oluşumlarına göre değişen oranlarda nem içerirler. Bünyede bulunan bu nem soğuk briketlemede bağlayıcı olarak etki göstermektedir. Bu bağlama(15) KEGEL teorisine göre yüzyde etken olan moleküler enerji yoluyla oluşur. Tanecik boyutu küçüldükçe yüzey büyüdüğünden moleküler enerjinin şiddeti de artmaktadır.

Sıcakta briketleme ise bitümlü kömürlere uygulandığında iyi sonuç vermektedir. Bitümlü kömürler 380-450°C ye kadar ısıtılıp plastik hale getirilip preslenirse, uçucu kısımların büyük bir bölümü uzaklaşmış, dayanıklı, dumansız yakıt tipi bir kömür elde edilir. Linyit gibi plastikleşme özelliği

göstermeyen kömürlerde, basınç altında ısıtılıp preslenirse belirli bir plastikleşme kazanabilmektedirler.

Grafit gibi inert maddelerin briketlenmesinde ise briket dayanımına bünye neminin etkisi yine KEGEL'in moleküler enerji teorisiyle açıklanabilmektedir. Hiç bağlayıcısız briketlemede briketin az da olsa bir dayanıklılık göstermesi yüzey pürüzleninin basınç ile birbirine kilitlenip mekanik bir adhezyon kuvveti meydana getirmesiyle açıklanabilmektedir.

II.3.2. Bağlayıcı ile Briketleme:

Bağlayıcı ile briketleme uygulanan, çok eski olan bir yöntemdir. İlk olarak kullanılan bağlayıcı kildir. Ancak kömür briketlenmesinde kullanılıyorsa kil, kül içeriğini artırmaktadır. Bu alanda bazı endüstrilerde yan ürün olarak oluşan zift ve meşas ile kağıt fabrikasının da genel olarak atılan bisülfid atık çözeltisi de bağlayıcı olarak kullanılabilir. Bu bağlayıcılar yapılarında kükürt ve azot gibi maddeleri içermeleri nedeniyle bazı sahalar için yapılacak briketlerde kullanılması uygun olmamaktadır. Örneğin demir-çelik endüstrisinde C- ayarlayıcı olarak metal ergitme fırınlarına ilave edilen grafitin briketlenmesinde kükürt ve azot çeliğe kötü özellikler kazandırırılar. Bu nedenle kullanılacak bağlayıcılarınının kükürt ve azot içermesi istenmez.

III. LİTERATÜR ÖZETİ

Grafitin briketlenmesi veya bazı amaçlar için kimi bağlayıcılarla şekillendirilmesi üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. İlk kullanılan bağlayıcı kil olup halen grafit potaları yapımı için kullanılmaktadır. 1918'lerden önce Linbarger, grafit-kil karışımının şekillendirilmesini incelemiş ve bu karışıma az miktarda SiC ilave edildiğinde elde edilen potanın ani temperatur değişmelerine daha iyi dayanabileceğini göstermiştir(16,17).

Kil yerine dekstrin veya pekmez kullanıldığında tatmin edici sonuçlar alınamamıştır. 1920'de Trutzler kolloidal grafiti bağlayıcı olarak kullanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde etmiştir(18).

Bugün başta pota ve elektrot yapımı olmak üzere diğer alanlarda kullanılan grafit briketlenmesinde bağlayıcı olarak en çok katran ve türevleri ile zift kullanılmaktadır. Elektrot yapımı için grafit %30-10 oranında zift ile sıcakta karıştırılarak şekillendirilir(19). Daha sonra elektrik fırınlarında 1100-1500°C de ısıtılır. Potaların yapımında ise grafit-katran iyice karıştırıldıktan sonra şekillendirilip sıcakta tam bağlanma oluşuncaya kadar ısıtılır. Daot'a göre klorlanmış hidrokarbonlar veya saflaştırılmış is karası da bağlayıcı olarak kullanılabilir(20,21).

Anorganik esaslı bağlayıcı olarak Na-silikat, mono ve diamonyum fosfat gibi maddeler de karbon veya grafit esaslı refrakter malzemelerin yapımında kullanılmışlardır(22).

Son zamanlarda polimer kimyasındaki gelişmelere paralel olarak, organik esaslı polimer bağlayıcılar ve yapıştırıcıların doğması ile klasik bağlayıcılar bir ölçüde ikinci dereceye düşmüşlerdir. Örneğin novalak tipi fenol-formaldehit; üstün bağlayıcılık özellikleri, termoset yapıları, karbonize edilme durumunda kömürleşerek yavaşça grafitik bir karbona dönüşebilmeleri, bdl ve ucuz olarak elde edilebildikleri sebebiyle en çok kullanılan bağlayıcılar arasındadırlar. Çok değişik incelemelerde hem briketlemede hem de kurşun kalem, elektrot, diğer grafit esaslı malzemedен yapılmış parçalarda kullanılabilirliği araştırılmıştır(23, 24, 25, 26, 27, 28).

Polietilen, polistiren, polipropilen gibi termoplastik maddelerle, tabii kauçuk, butadien-stiren ve silikon kauçuğu gibi maddeler de grafit için bağlayıcı olarak kullanılmışlardır(13, 14).

Üzerinde en fazla durulan ve araştırılan bağlayıcılar furfuril alkol türevleri ve furan reçineleridir. Özellikle nükleer amaçlı düşük geçirgenlikli parçaların yapımında (moderatörler gibi) bağlayıcı olarak kullanılmışlardır(29, 30, 31, 32). Grafit esaslı parçaların yapımında furfuril alkol reçinelerinin kullanımı gün geçtikçe klasik bağlayıcı katran ve ziftin yerini almaktadır(33).

Epoksi reçineleri ile değişik oranlardaki kompozisyonları otomobil ve uçak endüstrisinde çok yeni uygulama alanları bulunmuşlardır. Bu kompozisyonlarda çelik, alüminyum ve titandan daha hafif fakat daha kuvvetli konstrüksiyon malzemelerinin yapımı sağlanmıştır. Mc Donnell-Douglas F-18 askeri uçaklarında grafit-epoksi kompozisyonları kullanılarak % 20-% 30 kadar ağırlık azalması başarılmıştır(2).

IV. MATERYAL VE YÖNTEM

Briketleme çalışmaları, Muğla yöresinde çıkarılan ve METAŞ metalurji fabrikasında çelik üretimi için karbon kaynağı olarak kullanılan grafit ile yapılmış olup bileşimi aşağıda verilmiştir.

Sabit karbon : % 80,0

Yıyucu madde : % 5,5

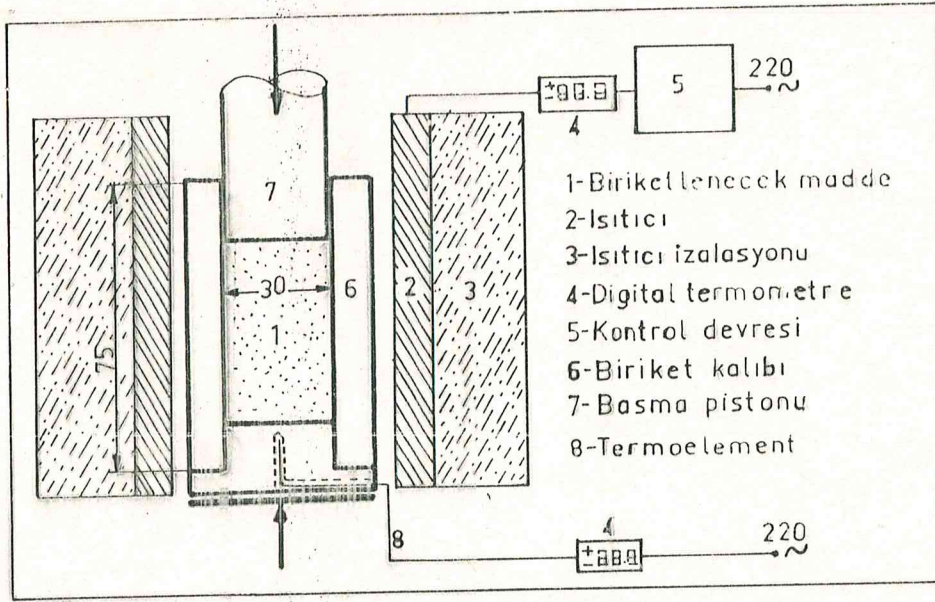
Kül : % 14,0

Kükürt : % 0,5

Kalori değeri H_o : 6055 Kcal/kg

Karıştırma işlemleri için VEB MLW Prufgerate marka LR 10 tipi 220 V/ 25 W ile çalışan devir sayısı ayarlanabilen karıştırmacı kullanılmıştır.

Örneklerin briketlenmesi, 11 ton basınç uygulayabilen CARVER marka bir laboratuvar tipi hidrolik bir presde yapılmıştır. Sıcakta yapılan briketleme denemeleri için briket kalıbı üst ve alt kısmı açık bir ısıtıcı içine yerleştirilmiş ve kalıp içersindeki sıcaklık ile fırın sıcaklığı Fe-konstantan ve Ni-Cr / Ni termo çiftleri yardımıyla NEL TM 45 marka digital termometrelerde devamlı olarak ölçülmüştür(şekil-2). Fırın devresi 0-250 V aralığında 10 A lik bir varyak ve NEL TS 600 marka 0-400°C lere ayarlanabilen 220 V/ 8 A ile çalışan bir role ile kontrol edilerek, mümkün olabildiği kadar sabit sıcaklıklar elde edilmeye çalışılmıştır. Kalıplar paslanmaz çelikten yapılmış olup 30, 40, 60, 80 mm iç çapındadır. Çalışmalarda en çok iç çapı 30 mm, dış çapı 50 mm ve boyu 80 mm olan kalıp kullanılmıştır. Hazırlanan briketlerin basınca karşı dayanıklılığı ise INSTRON model 1114 marka çekme cihazında ölçülmüştür.



Şekil.2. Briketleme düzeneği

V. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bağlayıcı ile biriketlemeye geçmeden önce, grafi-
tin bağlayıcısız olarak biriketlenip biriketlenemeyece-
ği araştırılmış, bunun için en uygun nem, basınç, sıcak-
lık ve tanecik boyutu saptanmaya çalışılmıştır.

V.I. Bağlayıcısız Biriketleme Çalışmaları

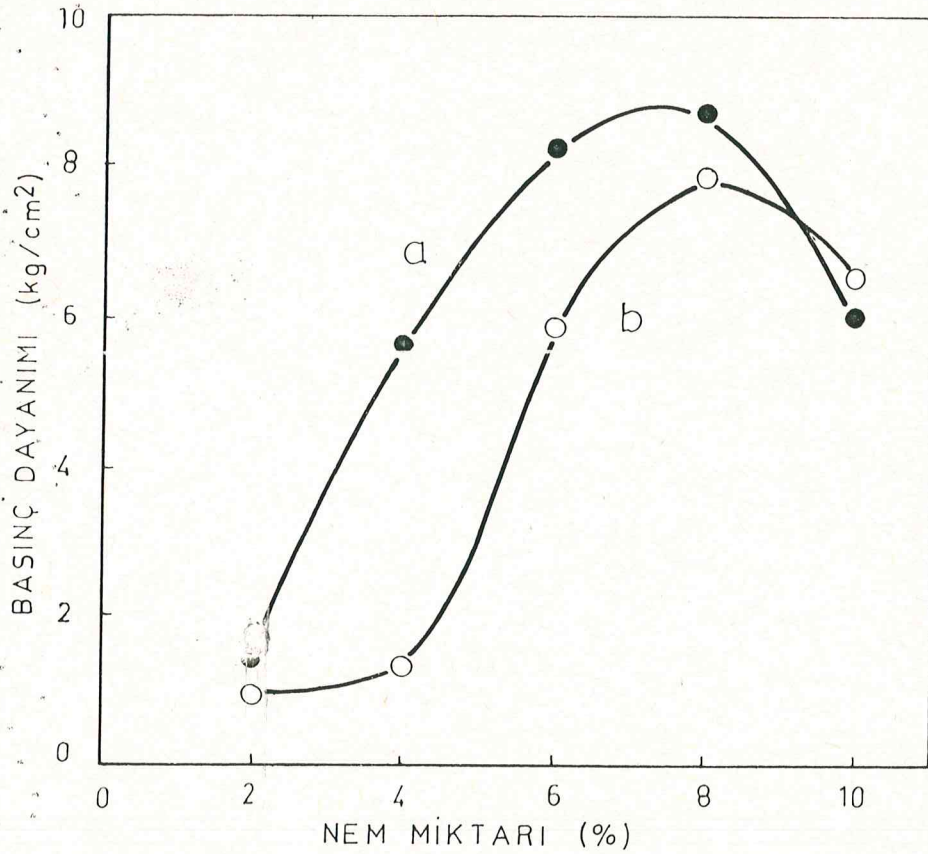
V.1.1. Uygun Nemin Saptanması

Ocaktan çıkarılarak getirilen birkaç cm den birkaç
mikrona kadar değişen tanecik boyutuna sahip örnekten
 $0,5 > \phi > 0,2$ mm elek aralığındaki fraksiyonundan 100 er
gr lık örneklerle değişik oranlarda su ilave edilmiş ve
40 mm iç çaplı kalıplarda 400 kg/cm^2 presleme basıncı
ile ve 3 dakika süre ile biriketlenmiştir. Biriketlerin
basınç dayanımları hemen ve 24 saat sonra ölçüldüğünde
Çizelge.6. daki değerler bulunmuştur.

Çizelge. 6. Değişik nem yüzdelerine sahip biriket-
lerin basınç dayanımları.

% Nem	Basınç dayanımı (kg/cm^2)	
	Hemen	24 saat sonra
2	3,42	2,94
4	5,65	3,34
6	8,28	5,88
8	8,75	7,96
10	6,04	6,53

Bu değerler nem % sine karşı grafiğe geğirildiğinde Şekil. 3. deki eğri çifti elde edilmiştir.



Şekil.3. Nemin dayanıklılığa etkisi

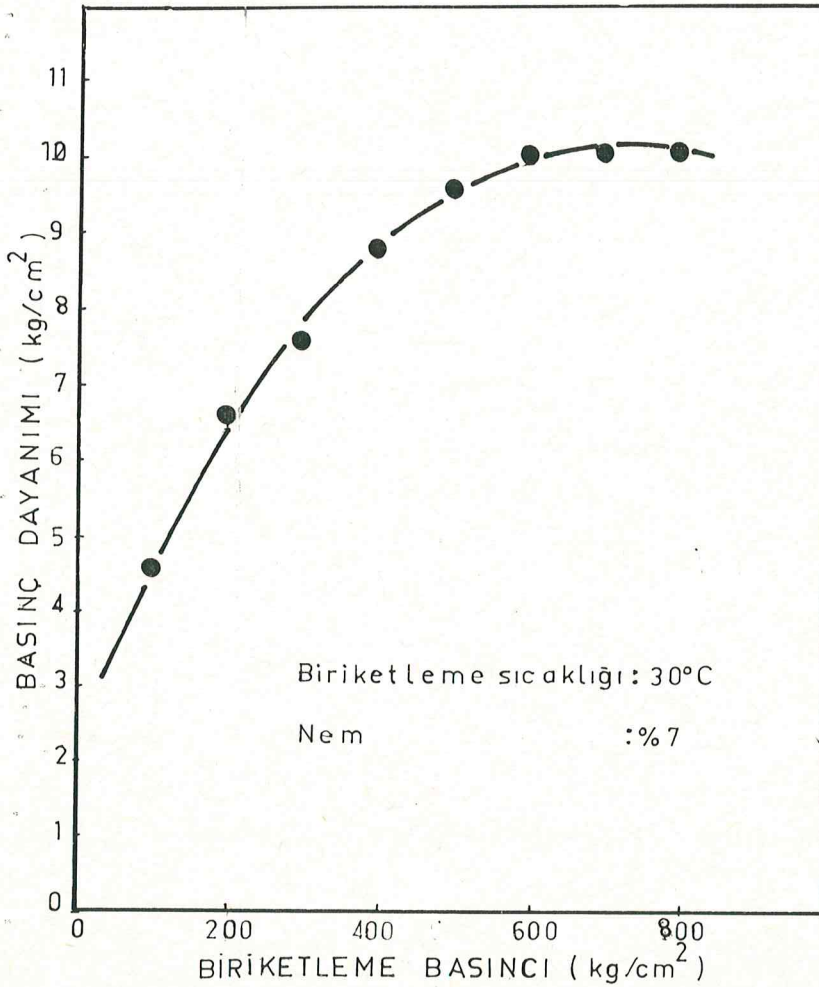
Şekilden görüldüğü gibi 400 kg/cm^2 lik bir basınç ile biriktlemede %7 nem içeriğinde maksimum dayanıklılık göstermektedir (a eğrisi). Eğer biriket 24 saat bekletilirse bu dayanım bir miktar düşmektedir (b eğrisi).

V.1.2. Uygun Briketleme Basıncının Saptanması

Önceki deneydeki uygun tanecik boyutu kullanılarak, saptanılan %7 sabit nem oranında, gittikçe artan biriktleme basınçları ile çalışılmış ve elde edilen biriketlerin basınç dayanımları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge.7. de verilmiştir.

Çizelge.7. Artan basınçlara göre biriketlerin basınç dayanımları

Biriketleme basıncı(kg/cm ²)	Biriketin basınç dayanımı (kg/cm ²)
100	4,6
200	6,6
300	7,6
400	8,9
500	9,6
600	10,8
700	10,8
800	10,9



Şekil.4. Basınç dayanımına presleme basıncının etkisi

Çizelge.7. deki değerler birikitleme basıncına karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen Şekil.4. incelendiğinde, birikitleme basıncı arttığında elde edilen biriketlerin basınç dayanımları da artmakta ve 700 kg/cm^2 lik birikitleme basıncından sonra bu dayanıklılığın pratikçe sabit kaldığı, bu nedenle 700 kg/cm^2 nin en uygun birikitleme basıncı olduğu görülmüştür.

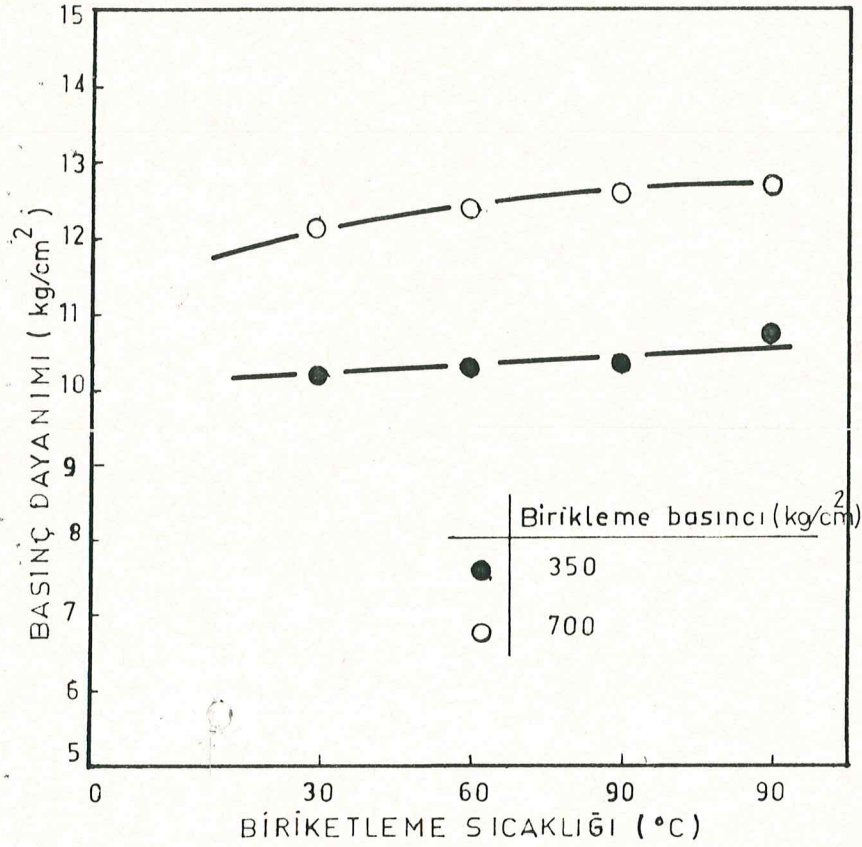
V.1.3. Uygun Sıcaklığın Saptanması

Nem % si sabit (%7) olan aynı tanecik boyutundaki örneklerden, 700 kg/cm^2 ve 350 kg/cm^2 presleme basınçlarında ve de geniş sıcaklıklarda biriketler hazırlanarak basınç dayanımları ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge.8. de verilmiştir.

Çizelge.8. Değişik birikitleme sıcaklıklarında yapı-
biriketlerin basınç dayanımları

Birikitleme sıcaklığı($^{\circ}\text{C}$)	Biriketinin basınç dayanımı	
	350 kg/cm^2	700 kg/cm^2
30	10,2	12,3
50	10,3	12,4
70	10,3	12,6
90	10,8	12,7

Bu değerler 350 kg/cm^2 ve 700 kg/cm^2 birikitleme basınçları için ayrı ayrı sıcaklığa karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil.5. deki eğriler elde edilmiştir.



Şekil.5. Biriketin basınç dayanımına birikeme sıcaklığının etkisi

Elde edilen sonuçlara iki yönlü varyans analizi uygulandığında, Çizelge.9. dan da görüldüğü gibi sıcaklık biriketin basınç dayanımına etken olmamakta, basınç ise etken olmaktadır.

Çizelge.9. Değişik sıcaklık ve basınca göre iki yönlü varyans analiz tablosu

Varyansın kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Orta.	F	F _{tablo} ($\alpha=0.05$)	Sonuç
Sıcaklık	0,291	3	0,097	6,46	9,28	ED
Basınç	8,97	1	8,97	598	10,13	E
Hata	0,045	3	0,015			

E: Etken, ED: Etken değil

Şekil.5. ve varyans analiz tablosundan görüleceği gibi grafitin yapısında sıcaklıkla yumuşayan ve bağlanmayı arttıran bitümlü organik kısımlar bulunmadığından sıcaklığın grafit biriketlenmesine pratikçe etken olmadığı anlaşılmaktadır.

V.1.4. Uygun Tanecik Boyutunun Saptanması

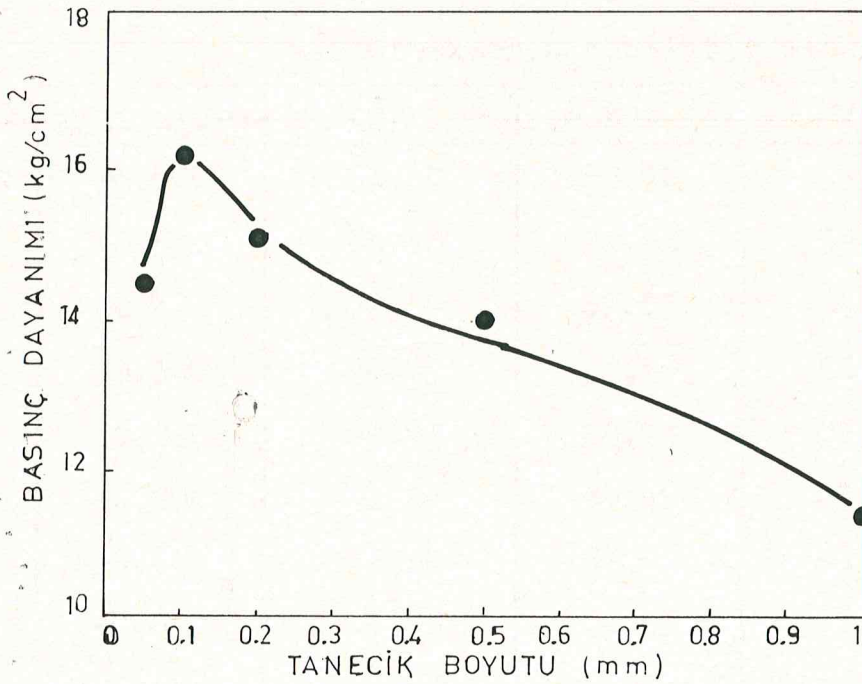
Saptanan en uygun nem (%7), presleme basıncı (700kg/cm^2) ve sıcaklık (30°C) değerleri sabit tutularak, belirli elek altlarından alınan değişik tanecik boyutlarındaki örneklerle hazırlanan biriketlerin basınç dayanımları ölçüldüğünde Çizelge.10. daki değerler bulunmuştur.

Çizelge.10 . Belirli elek altlarından hazırlanan biriketlerin basınç dayanımları

Elek altı	Biriketın basınç dayanımı (kg/cm^2)
-1 mm	12,2
-0,5mm	13,9
-0,2mm	15,0
-0,1mm	16,1
-0,05"	14,4

Bu değerler ortalama tanecik boyutuna karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil.6. daki eğri elde edilmiştir.

Şekil incelendiğinde küçük tanecik boyutlarında daha dayanıklı biriketler elde edildiği görülür.Yalnız 0,1 mm den daha küçük tanecik boyutlarında yüzeyin çok büyümesi dolayısıyla bağlayıcının (burada su) tüm katı yüzeyini ısla-



Şekil.6. Tanecik boyutunun biriketlemeğe etkisi

ıslatamaması nedeniyle dayanıklılık azalmaktadır. Kırma ve öğütme işlemlerini arttıracakları düşünülerek -0,5 tanecik boyutunun yeterli olabileceği kabul edilmiştir. Hiç şüphesiz tanecik boyutu ile bağlayıcının türü birbiri ile çok yakından ilişkilidir. Ancak araştırmayı oldukça genişleteceğinden tanecik boyutu bir parametre olarak ayrıca incelenmemiştir.

V.2. Kırma ve Öğütme İşlemleri

-0,5 tanecik boyutunun elde edilebilmesi için uygun kırma ve öğütme işlemlerinin araştırılması amacıyla, örneklerin diskli kırıcı değirmenden bir kez, iki kez ve üç kez geçirilmesinden sonra ayrı ayrı kümülatif elek analizi yapılmış ve buluna sonuçlar Çizelge.11. ile Şekil.7. de gösterilmiştir.

Ayrıca bir kez kaba öğütücüden geçirildikten sonra çubuklu değirmende en uygun öğütme süresini saptamak amacıyla alınan örneklerin kümülatif elek analizleri yapılmış elde edilen değerler Çizelge.12. ve Şekil.8. de gösterilmiştir.

Çizelge.12. Çubuklu değirmenden zamana göre alınan örneklerin kümülatif elek analizleri

Elek altı	5 dak.	10 dak.	15 dak.	30 dak.	45 dak.	60 dak.	90 dak.
-1,000	99,25	99,15	99,25	99,25	99,45	99,41	99,45
-0,500	87,40	87,00	87,10	88,40	88,50	88,51	88,75
-0,425	80,65	80,75	81,00	82,65	82,70	82,80	82,80
-0,300	71,50	72,40	70,85	74,15	74,05	74,40	74,05
-0,250	64,35	64,80	62,90	66,40	67,00	67,06	66,65
-0,200	57,00	57,10	53,25	59,15	60,09	60,19	58,05
-0,100	24,55	35,35	27,50	37,90	39,85	39,99	41,35
-0,050	5,35	8,45	4,90	10,90	13,60	11,54	12,20

Şekil.7. den görüldüğü gibi, örneği diskli kırıcıdan bir kez geçirdiğimizde %87,1 i 0,500 mm lik elekten geçmektedir. Aynı kırıcıdan üç kez geçirildiğinde ise bu değer %97,63 e yükselmektedir. Yine Çizelge.12. ve Şekil.8. den de görülebileceği gibi, örnek diskli kırıcıdan geçirildikten sonra çubuklu değirmende öğütülürse 90 dakikaya kadar değişik zaman aralıklarında alınan örneklerin elek analizleri yapıldığında öğütme süresinin tanecik boyutu üzerinde etken olmadığı sonucuna varılır.

Elde edilen sonuçların grafiksel görünümlerinin doğruluğunu matematiksel olarak kanıtlayabilmek için iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Çizelge.13. de görülen varyans analiz sonuçlarına göre % 95 güvenilirlikte çubuklu de-ğirmende, eğitim süresinin tanecik boyutu üzerinde etken olmadığı saptanmıştır.

V.3. Bağlayıcılarla Yapılan Briketleme Çalışmaları

V.3.1. Melas ile yapılan denemeler

Çalışmalarda Uşak şeker fabrikasından getirilen Brix derecesi 82 olan melas kullanılmıştır. Melas oldukça viskoz olduğundan karışmanın tam sağlanabilmesi için aşağıdaki yüzdelerde hazırlanan sulu çözeltilerinden yararlanılmıştır.

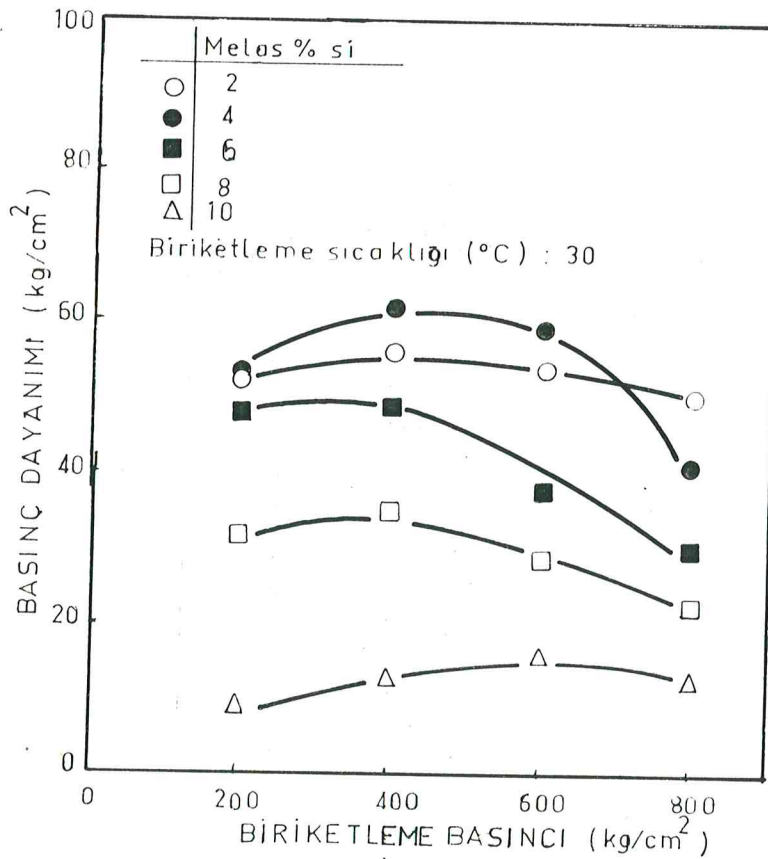
% 50	Bx : 41
% 40	26
% 30	22
% 20	16
% 10	9,2

Her birinden 20 şer ml. alınıp kömür-melas: 100 gr olacak şekilde örnekler hazırlanmış, suyu havada buharlaşmaya bırakıldıktan sonra değişik basınçlarda briketlenmiştir. Elde edilen briketlerin basınca karşı dayanım değerleri çizelge.14. de görülmektedir. Genel olarak 400 kg/cm² lik bir presleme basıncında briketlerin basınç dayanımı maksimum bir değere ulaşmaktadır. % 4 lük melas miktarında da yine aynı şekilde en iyi dayanıklılık gözlenmiştir.

Çizelge.14. Melas miktarındaki ve briketleme basıncındaki değişmeler ile briketlerin basınç dayanımlarındaki değişim(kg/cm^2)

Briketteki melas miktarı (%)	Briketleme basıncı (kg/m^2)				
	2	4	6	8	10
200	52	53	48	32	9
400	56	62	49	35	13
600	54	59	38	29	16
800	50	40	30	23	13

Bu değerler grafiğe geğirildiğinde Şekil.9. daki eğri topluluğu elde edilmiştir.



Şekil.9. Değişen miktarlarda melas içeren briketlerin basınç dayanımının briketleme basıncı ile değişimi.

Yukarıda açıklanan şekilde hazırlanan örnekler bu kez 400 kg/cm^2 sabit basınçta 40 mm lik briket kalıplarında değişen sıcaklıklarda briketlenmiştir. Elde edilen bu briketlerin basınç dayanım değerleri Çizelge.15. de verilmiştir.

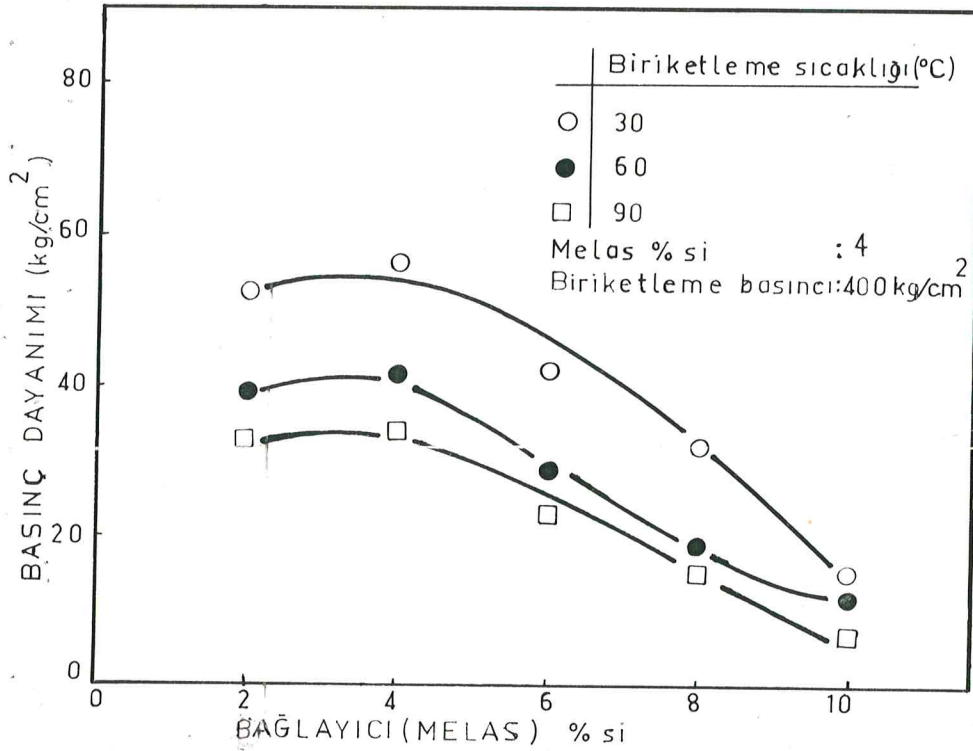
Çizelge.15. 400 kg/cm^2 sabit briketleme basıncında değişik miktarlarda melas içeren briketlerin basınç dayanımlarının briketleme sıcaklığı ile değişimi (kg/cm^2)

Briketteki melas miktarı (%)	Briketleme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)				
	2	4	6	8	10
30	51,7	56,2	42,6	32,0	15,2
60	39,5	41,0	28,5	19,7	12,1
90	33,4	34,6	22,8	16,3	7,6

Bulunan basınç dayanımları her üç sıcaklık için melas % lerine göre grafiğe geçirildiğinde Şekil.10. daki eğri grubu elde edilmiştir.

Şekil.10. dan da görüleceği gibi %4 lük melas konsantrasyonunda ele geçen biriketler en büyük dayanımı göstermektedir. Bu değerler biriketleme sıcaklığıyla ters orantılı olarak değişmektedirler.

Elde edilen sonuçların grafiksel görünüşlerinden hem konsantrasyonun, hem briketleme basıncının ve hem de briketleme sıcaklığının, briketlerin basınç dayanımları üzerinde



Şekil.10. Değişik briketleme sıcaklıklarında, briketlerin basınç dayanımının melas miktarı ile değişimi

etken oldukları anlaşılmaktadır. Bunu matematiksel olarak kanıtlayabilmek için varyans analizi uygulanarak elde edilen sonuçlar Çizelge.16. ve Çizelge.17. de gösterilmiştir.

Çizelge.16. Melas ile yapılan briketlemede briketleme basıncı ve melas konsantrasyonu için iki yönlü varyans analizi

Varyansın kaynağı	Toplam Kareler	Serbestlik derecesi	Ortalama	F	F _{tablo} (α:0,05)	Sonuç
Basınç	367	3	122	5,08	3,49	E
Konsantrasyon	4726	4	1181	49,20	3,26	E
Hata	284	12	24			

E: Etken

ED: Etken değil

Çizelge.17. Melas ile yapılan briketlemede briketleme sıcaklığı ve melas konsantrasyonunu için iki yönlü varyans analizi

Varyansın kaynağı	Toplam kareler	Serbestlik derecesi	Ortalama	F	F _{tablo} ($\alpha:0,05$)	Sonuç
Sıcaklık	717	2	358	12,7	4,46	E
Konsantrasyon	2172	4	543	19,4	3,84	E
Hata	224	8	28			

E: Etken

ED: Etken değil

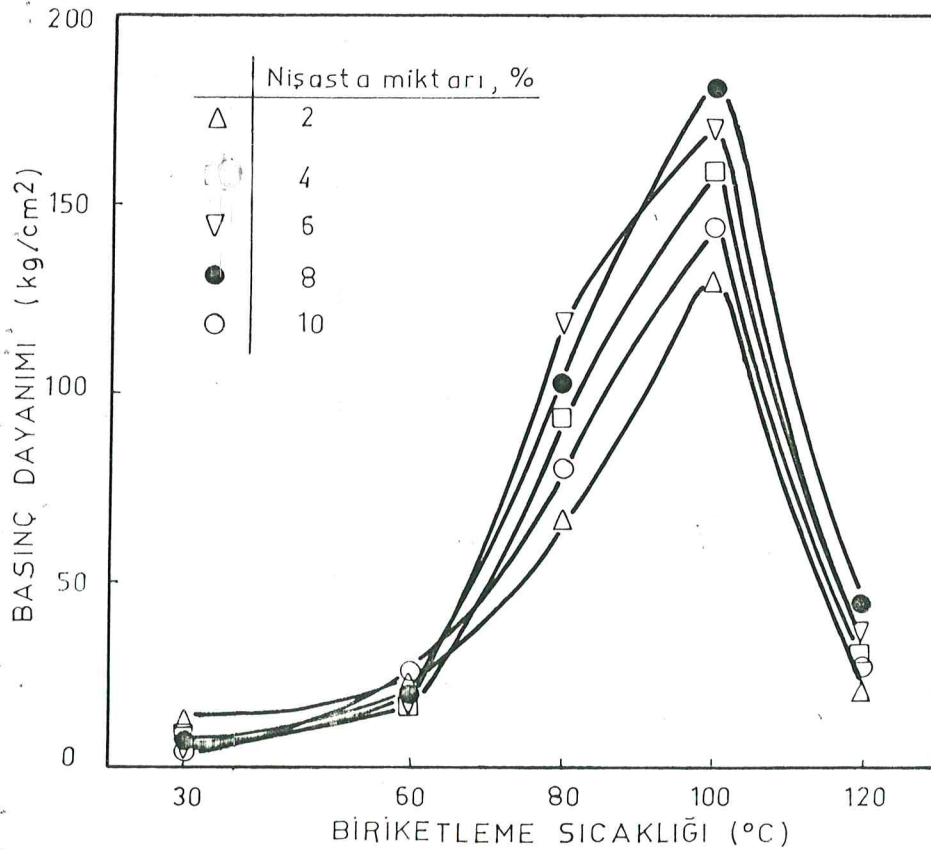
V.3.2. Nişasta ile yapılan denemeler

Nişasta özelliği gereği olarak sıcakta su ile şişmektedir. Şişme temperaturü her nişasta türü için karakteristik olup bu sıcaklığın genellikle 60-70°C arasında değiştiği genel bilgiler bölümünde belirtilmiştir. Nişastanın şişmesi sonucu nişasta peltesi oluşur. Bu nedenle eğer nişasta bağlayıcı olarak kullanılacaksa, çalışma sıcaklığının nişastanın şişme sıcaklığının üzerinde olmasına ve ortamda yeteri kadar su bulunmasına dikkat gösterilmelidir.

Bunun için önce değişik oranlarda grafit ve nişasta % 10 oranında nemlendirilerek karıştırılmış ve değişik sıcaklıklarda sabit briketleme basıncında briketlenmiştir. Elde edilen briketlerin basınç dayanım değerleri Çizelge.18. de verilmiştir. Bu değerlerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğri grubu da Şekil. 11. de verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi 100°C briketleme sıcaklığında briketlerin basınç dayanımında bir maksimuma ulaşılmaktadır.

Çizelge. 18. Değişik miktarlarda nişasta içeren briketlerin basınç dayanımının briketleme sıcaklığı ile değişimi (kg/cm^2)

Briketteki nişasta miktarı (%)	2	4	6	8	10
30	13	8	6	4	3
60	21	15	25	19	24
80	68	94	120	103	90
100	130	159	170	180	145
120	22	30	36	46	28



Şekil.11. Briketlerin basınç dayanımının nişasta yüzdesi ve briketleme sıcaklığı ile değişimi

V.3.3. Tabii reçine ile yapılan denemeler

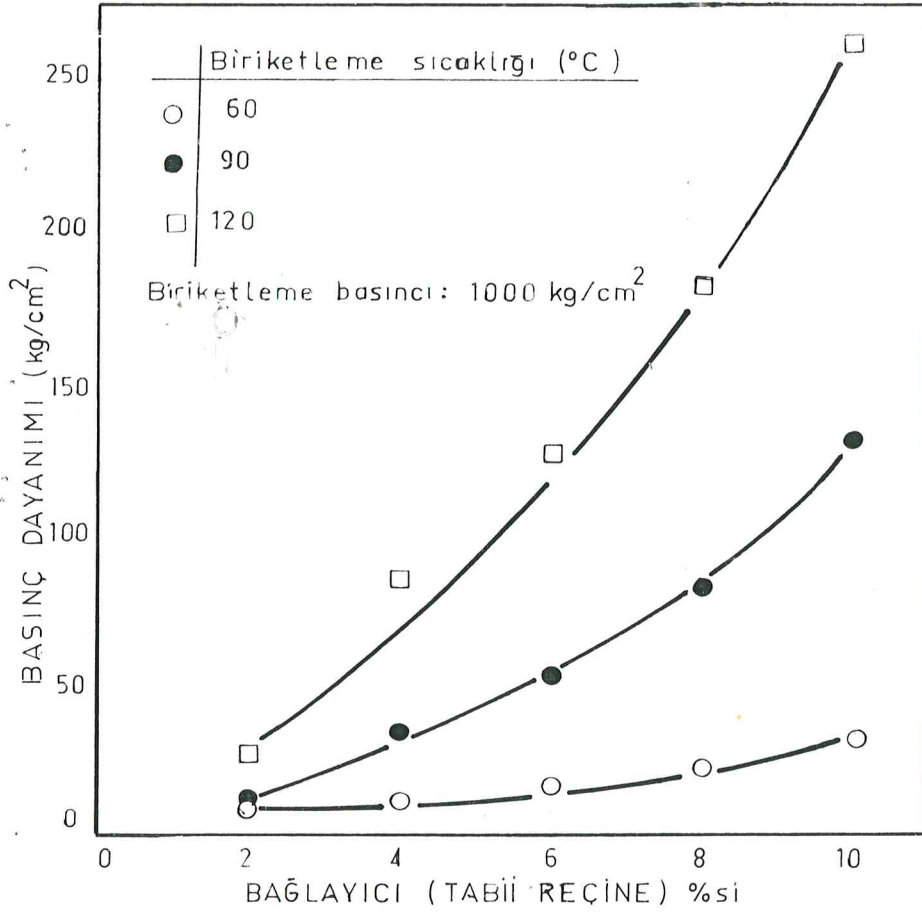
Bazı çam türü ağaçların gövdelerinden çizilerek çıkarılan çam yağı (pine-oil) nın, destilasyon ile uçucu kısımları ayrıldıktan sonra geriye kalan artık tabii reçine veya kolafan reçinesi olarak bilinir. Böyle bir tabii reçine iyice töz edildikten sonra değişik oranlarda grafit ile karıştırılmış ve değişik sıcaklık parametrelerinde 1000 kg/cm^2 sabit briketleme basıncında briketlenmiştir. Basınca karşı dayanımları ölçülen bu briketlerin bulunan değerleri Çizelge.19. da verilmiştir.

Çizelge.19. Değişik miktarlarda tabii reçine içeren briketlerin basınç dayanımının briketleme sıcaklığı ile değişimi (kg/cm^2)

Briketteki tabii Reçine % si	2	4	6	8	10
60	8	10	14	22	30
90	12	34	52	82	132
120	26	84	124	182	266

Bu değerler reçine %sine karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil.12. deki eğri grubu elde edilir.

Şekil.12 deki eğri gruplarından görüleceği gibi tabii reçine miktarı arttıkça briketin basınç dayanımı artmaktadır. %8 ve %10 tabii reçine miktarlarında yeterli briket sağlamlığına ulaşıldığından, daha yüksek bağlayıcı miktarlarında çalışma gereği duyulmamıştır. Şekilde artan briketleme sıcaklığında da biriketinin basınç dayanımında artış gözlenmiştir.



Şekil.12. Değişik briketleme sıcaklıklarında biriketlerin basınç dayanımının biriketlerdeki tabii reçine miktarı ile değişimi.

V.3.4. Na-Karboksimetilsellüloz (CMC) ile Yapılan Denemeler

Deterjan sanayiinde kullanımının yanı sıra bağlayıcı ve yapıştırıcı olarak ta yaygın şekilde kullanılan CMC'in kömür ve grafit briketlenmesinde de kullanılabileceğine ilişkin çalışmalara bazı literatürlerde rastlanmıştır.

Bu çalışmada grafitin briketlenmesinde bağlayıcı olarak kullanılan CMC'nin bazı fiziksel özellikleri aşağıda gösterilmiştir.

Kuru madde üzerinden:

Aktif madde % si : 55

Görünüşü : toz

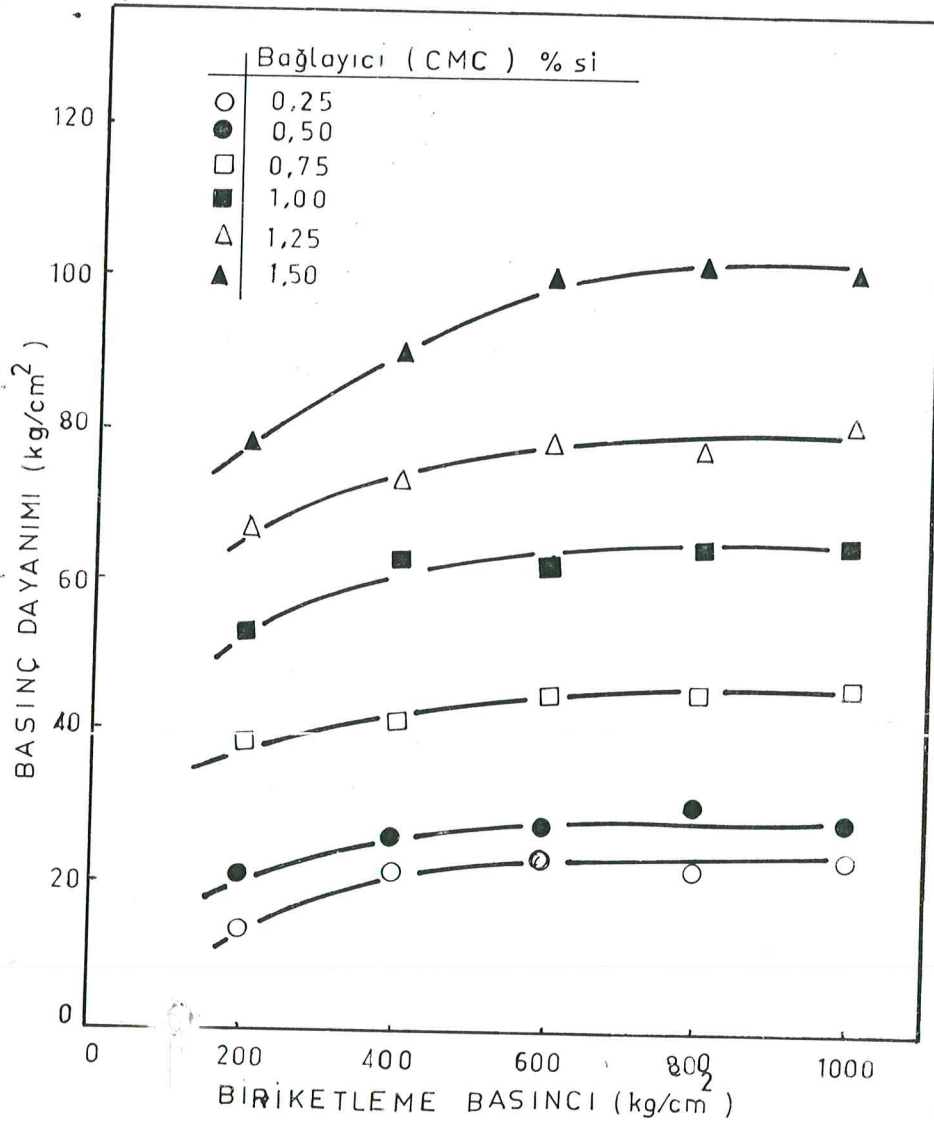
%3 lük çözeltisinin PH sı	: 8-11 (yaklaşık)
Viskozite (cp)	: 20-100
Tipi	: K-400
Rutubet (Max)	: %10
Hazırlanış amacı	: yapıştırıcı

CMC nin %3 lük çözeltisi kullanılarak, 100 gr grafitte 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1,00 - 1,25 ve 1,5 g CMC (katı) karşılık gelecek şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Kullanılan karboksimetilsellüloz un %3 lük çözeltisinin hazırlanmasının nedeni, daha yüksek konsantrasyonlarda viskozitenin çok artarak grafitle karışma özelliğinde güçlük çıkarmasıdır. Hazırlanan bu numunelerden 20 şer gramı ayrı ayrı 200,400,600, 800 ve 1000 kg/cm² lik birikitleme basınçlarında preslenerek basınca karşı dayanımları ölçülmüş ve bulunan değerler Çizelge.20. de verilmiştir.

Çizelge.20. Değişik miktarlarda CMC içeren briketlerin basınç dayanımının birikitleme basıncı ile değişimi (kg/cm²)

Briketteki Briket- CMC % si leme basıncı (kg/cm ²)	1					
	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,50
200	14	21	38	53	67	78
400	22	26	41	63	73	90
600	22	28	45	61	78	100
800	20	31	45	64	75	101
1000	24	28	46	65	82	100

Bu değerler her CMC konsantrasyonu için presleme basıncına karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil.13. deki eğri grubu elde edilmiştir.



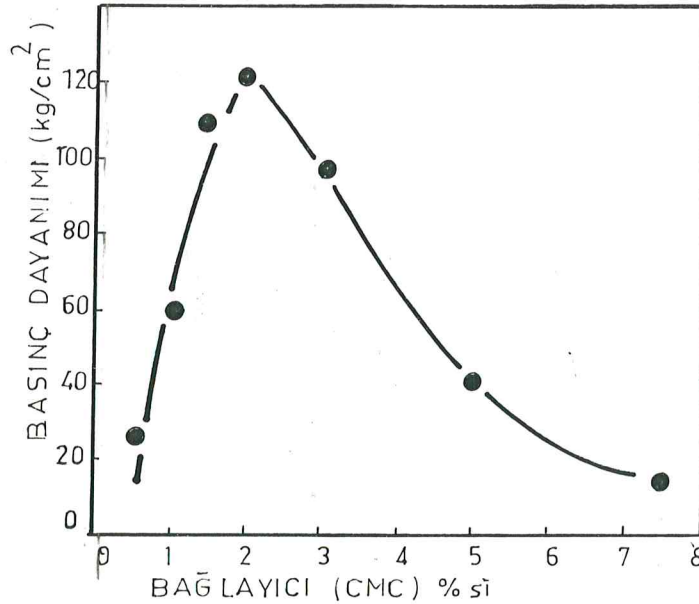
Şekil.13. Değişik briketleme basınçlarında briketlerin basınç dayanımının briketteki Na-CMC miktarı ile değişimi

Şekilden görüldüğü gibi 400 kg/cm² den sonraki basınçlarda eğrilerde önemli bir değişiklik görülmemektedir. Bu da yüksek briketleme basınçlarının briketin dayanıklılığına etken olmadığını göstermektedir. 400 kg/cm² briketleme basıncı dışındaki diğer değerler ile konsantrasyon değerleri arasında iki yönlü varyans analizi yapıldığında, % 95 güvenlilik sınırları içinde Çizelge.21. de de görüldüğü gibi briketlerin basınç dayanımına konsantrasyonun etken ama briketleme basıncının etken olmadığı bulunur.

Çizelge.21. Na-CMC için varyans analiz sonuçları

Varyansın kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama	F	F _{tablo}	Sonuç
Basınç	45	3	15	0,77	3,29	ED
Konsantrasyon	16567	5	3313	170,77	2,90	E
Hata	291	15	19,4			

Aynı şekilde görüleceği üzere denenen konsantrasyon aralıklarında konsantrasyon arttıkça briketlerin basınç dayanımı da artmaktadır. Bu nedenle 600 kg/cm² briketleme basıncında % 2, % 3, % 5 ve % 7 CMC içeren briketler hazırlanmıştır. Bunların basınç dayanımı Şekil.14. de görülmektedir. Basınç dayanımı % 2 CMC konsantrasyonuna kadar artmakta, bu konsantrasyondan sonra da artan CMC konsantrasyonu ile büyük bir azalma göstermektedir.



Şekil.14. Artan CMC konsantrasyonuna göre briketin basınç dayanımının değişimi

V.3.5. Furfuril alkol ile yapılan denemeler

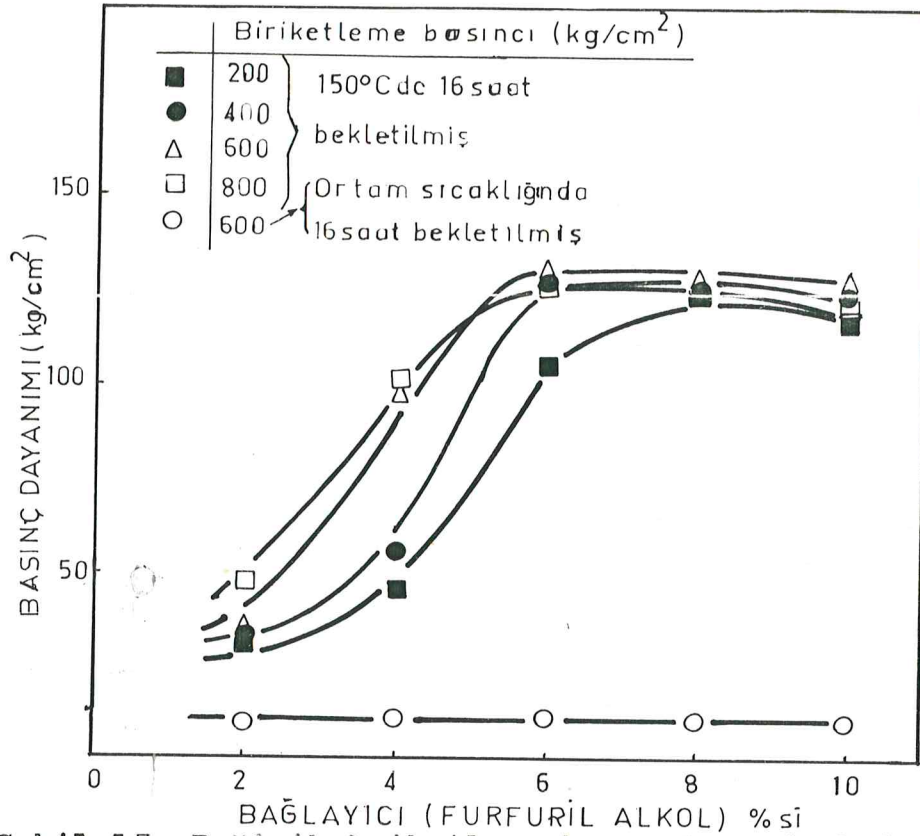
Furfuril alkol mineral asidlerin varlığında sıcakta polimerleşebilme özelliğine sahiptir. Furfuril alkol istenilen oranda etil alkolle seyreltilip içine katalizör olarak derişik H_2SO_4 (0,25 ml asit/100 ml alkol) katıldıktan sonra belirli oranlarda grafit ile karıştırılmıştır. Alkol buharlaştırıldıktan sonra karışım değişik basınçlarda briketlenmiştir. Daha sonra polimerleşmenin tamamlanması için 16 saat $150^{\circ}C$ de bekletilmiştir. Elde edilen briketlerin basınç dayanımları ölçülerek değerleri Çizelge.22. de verilmiştir.

Çizelge.22. Değişik miktarlarda furfuril alkol içeren briketlerin basınç dayanımının briketleme basıncı ile değişimi (kg/cm^2)

Briketteki furfuril alkol miktarı (%) Briketleme basıncı (kg/cm^2)	2	4	6	8	10
200	30	45	106	114	116
400	33	57	124	124	122
600	36	98	129	128	128
800	48	103	124	121	109
600 [¶]	11	11	10	9	9

¶ 16 saat $30^{\circ}C$ ortam sıcaklığında bekletilmiştir.

Bu değerlerher presleme basıncı için furfuril alkol % sine karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil.15. deki eğri grubu elde edilmiştir.



Şekil.15. Değişik briketleme basınçlarında briketlerin basınç dayanımının briketteki furfuril alkol miktarı ile değişimi

Şekil.15. incelendiğinde briketleme basıncı arttıkça briketlerin basınca karşı dayanımlarının da arttığı görülür. Konsantrasyon artışıdaki dayanıklılık ise % 6 furfuril alkol değerine kadar artmakta sonra pratikçe sabit kalmaktadır. Katalizör ilave edildikten sonra 150°C de değilde havada polimerleşmeye bırakılırsa, polimerleşmenin olmadığı, dayanıklılığın çok düşük ve bağlayıcı konsantrasyonu ile değişmediği yine aynı şekilde görülmektedir.

V.3.6. Furan reçinesi ile yapılan denemeler

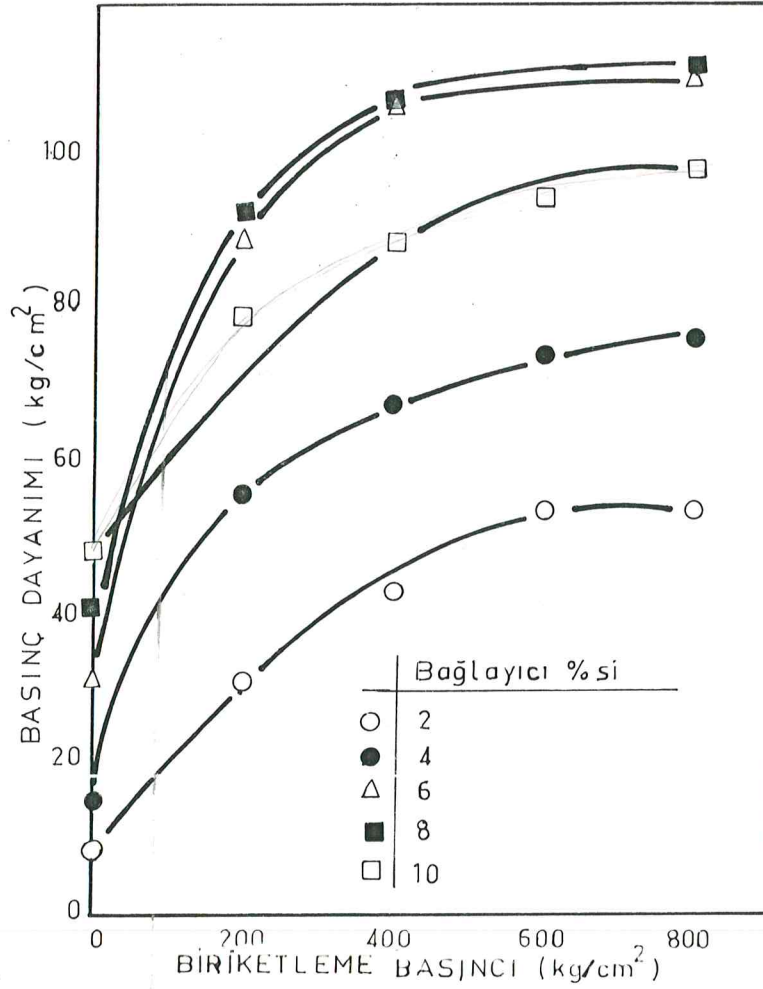
Bu kısımdaki denemeler furfuril alkol ile formaldehitin polimerleşmesi sırasında belirli bir noktada katalizörü nötralleştirilerek polimerleşmesi durdurulmuş, yoğunluğu d:1,25

olan sıvı reçine ile yapılmıştır. Reçine, grafit ile homojen ve iyi bir karışımı sağlayabilmek için etil alkol ile uygun bir viskoziteye getirilmiştir. İçerisine katalizör olarak belirli miktarda fosforik asit ilave edilmiştir. Grafit ile süratle belirli oranlarda karıştırıldıktan sonra değişik briketleme basınçlarında briketlenmiştir. Briketler, polimerleşmeyi hızlandırmak için önce 100°C de iki saat bekletilmiştir. Elde edilen briketlerin basınca karşı ölçülen dayanımları Çizelge.23. de verilmiştir.

Çizelge.23. Değişik oranlarda furan reçinesi içeren briketlerin basınç dayanımının briketleme basıncı ile değişimi (kg/cm²)

Briket- leme ba- sıncı (kg/cm ²) \ Briketteki furan reçinesi mik- tarı (%)	2	4	6	8	10
0	8	14	30	40	48
200	31	55	89	77	85
400	42	66	109	109	83
600	53	73	105	108	92
800	53	76	109	111	99

Bu dayanımlar her bir furan reçinesi konsantrasyonu için presleme basıncına karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil. 16. daki eğri grubu elde edilmiştir.



Şekil.16. Değişik furan reçinesi konsantrasyonlarında briketlerin basınç dayanımının briketleme basıncı ile değişimi

Şekilden görüldüğü gibi briketlerin basınç dayanımları 600 kg/cm² briketleme basıncına kadar artmakta, bu değerden sonra pratikçe sabit kalmaktadır. Şekilden konsantrasyonun etkisine bakılacak olursa, konsantrasyon arttıkça briketlerin basınç dayanımları % 8 reçine konsantrasyonuna kadar artmakta bu değerden sonra ise düşme göstermektedir.

V.3.7. Fenolik reçinelerle yapılan denemeler

Bu amaçla fenol-formaldehit reçinesi kullanılmıştır.

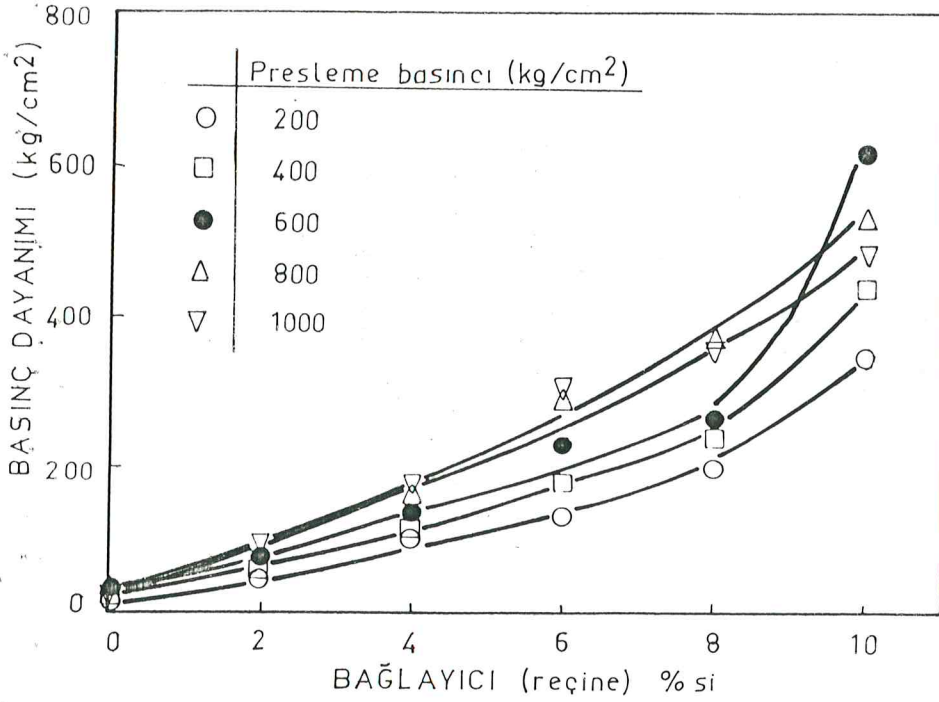
Bilindiği gibi fenol ile formaldehit arasında değişik katalizörler ve değişen fenol/formaldehit mol oranında birbirinden oldukça farklı polimerler oluşmaktadır.

Bu çalışmada fenol-formaldehit reçinesi olarak belirli bir polimerizasyon derecesinde katalizörü nötralleştirilerek polimerleşmesi durdurulmuş şurup kullanılmıştır. Bu şurup etil alkolde çözülerek uygun bir viskoziteye ayarlandı. İçerisine katalizör olarak % 2 oranında H_3PO_4 ve çapraz bağlamayı sağlamak üzere de hegzametilen tetramin ilave edildi. Grafit ile karıştırıldıktan sonra çözgeni uçuruldu. Hazırlanan grafit-reçine karışımı örneklerin 20'şer gramları $130-140^{\circ}C$ arasında değişik basınçlarda 5 dak. süre ile preslendi. Elde edilen briketlerin basınca karşı dayanıklılıkları ölçülmüş ve bulunan değerler Çizelge.24. de verilmiştir.

Çizelge.24. Değişik oranlarda fenolik reçine içeren briketlerin basınç dayanımının briketleme basıncı ile değişimi (kg/cm^2)

Briketteki fenolik reçine miktarı (%) Briketleme basıncı (kg/cm^2)	2	4	6	8	10
200	56	106	129	197	345
400	75	114	180	238	445
600	79	180	238	253	618
800	83	162	313	371	564
1000	114	208	303	364	485

Bu değerler her briketleme basıncı için bağlayıcı madde % lerine karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil.17. deki eğri grubu elde edilmiştir.



Şekil.17. Değişik briketleme basınçlarında briketlerin basınç dayanımınının briketteki fenolik reçine miktarı ile değişimi

Şekil.17. den görüldüğü gibi konsantrasyon ve presleme basıncı arttıkça briketlerin basma dayanımları artmaktadır. En yüksek değer % 10 reçine konsantrasyonunda 600 kg/cm² presleme basıncında elde edilmiş olup değeri 613 kg/cm² dir.

V.3.8. Poli etilen ile yapılan denemeler

Bağlayıcı olarak poli etilen kullanıldığında, polimeri grafit ile karıştırılabilmek için uygun bir çözügede çözmek gerekmektedir. Poli etilen normal şartlarda hiç bir çözügede çözünmez, sadece kaynama sıcaklığında benzen, toluen ve ksilen- de çözünür. Eğer poli etilen yüksek yoğunluklu ise bu çözügen- lerde bile çözünmez. Sadece kaynama sıcaklığında şişer. Ancak yoğunluklu poli etilen kaynama sıcaklığında toluende (veya

briketleme basınçlarında briketlenmiştir. Briketlemede sıcaklık, polistirenin enjeksiyon sıcaklığı (200°C) sabit olarak alındı. Elde edilen briketlerin basınca karşı dayanımları ölçüldüğünde Çizelge.25. deki değerler bulunmuştur.

Çizelge.25. Değişik oranlarda polistiren içeren briketlerin basınç dayanımının briketleme basıncı ile değişimi (kg/cm^2)

Bri- kettleme basıncı (kg/cm^2)	Briketteki po- listiren miktarı (%)	2	4	6	8	10
200		41	170	294	402	659
400		45	171	344	417	705
600		70	261	402	568	833
800		82	273	409	576	788
1000		83	288	480	650	803

Bu değerler değişik her bir briketleme basıncı için bağlayıcı konsantrasyonuna karşı, grafiğe geçirildiğinde Şekil.19. daki eğri grubu elde edilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi artan polistiren konsantrasyonu ile briketin basınç dayanımı artmaktadır. Yine aynı şekilde artan briketleme basıncı ile briketin basınç dayanımı artış göstermektedir.

VI. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada metallurji endüstrisinde önemli bir kullanım yeri bulan grafitin, çeliğe zarar verebilecek kükürt ve azot gibi elementleri yapısında içermeyen kimi bağlayıcılar ile briketlenebilme koşulları saptanmaya çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalardan gözlenmiştir ki grafit hiçbir bağlayıcı kullanılmaksızın yalnız nem ile, briketleme basıncı veya sıcaklık gibi etkenler değiştirilse bile arzu edilen şekilde biriketlenmemektedir. Bu şekilde bağlayıcısız olarak briketlemede ulaşılabilen en yüksek dayanıklılık, 700 kg/cm^2 biriketleme basıncı ile 90°C briketleme sıcaklığında ve $-0,1 \text{ mm}$ tanecik boyutundaki %7 nem içeren örneklerde gözlenmiştir. Bu değer $16,1 \text{ kg/cm}^2$ olup arzu edilen dayanıklılığın çok altındadır.

Bağlayıcı olarak 30°C de melas kullanıldığında, Şekil.9. dan da görüldüğü gibi briketlerin basınç dayanımları melas konsantrasyonu ile önce artmakta sonra ise azalmaktadır. Maksimum dayanıklılık 400 kg/cm^2 briketleme basıncında %4 melas içeren örneklerde elde edilmiş olup değeri: 62 kg/cm^2 dir.

Nişasta bağlayıcı olarak kullanıldığında Şekil.11. den de görüldüğü gibi 60°C ye kadar bir bağlayıcı etkisi gözlenmektedir. $60-80^\circ\text{C}$ aralığında biriketlenen basınç dayanımları nişasta konsantrasyonu ile hızlı bir artış göstermektedir. Bu artış sıcaklık 100°C ye çıkarıldığında da gözlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise önemli ölçüde düş-

mektedir. En yüksek basınç dayanımı nişastanın %8 lik konsantrasyonunda elde edilmiş olup 180 kg/cm^2 dir. %10 luk nişasta konsantrasyonundaki düşüş ise, nişastanın fazla olması nedeniyle şişmek için ortamda yeterli su bulamamasıyla açıklanabilir.

Tabii bir reçine olan kolofan ile briketlemede sıcaklık ve konsantrasyonun artması ile briketlerin basınç dayanımı da artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda bağlayıcı konsantrasyonu ile briketlerin basınç dayanımına artarken yüksek sıcaklıklarda bu artış çok daha fazla olmaktadır. En yüksek basınç dayanımı %10 reçine konsantrasyonun, 120°C de elde edilmiş olup 266 kg/cm^2 dir. (Şekil.12.)

Karboksi Metil Sellüloz (CMC) kullanılarak yapılan briketlemede Şekil.13 ve 14 den de görüldüğü gibi CMC konsantrasyonu arttıkça briketlerin basınç dayanımı da artmaktadır. En yüksek dayanıklılık %2 CMC konsantrasyonunda elde edilmiştir. Basınç dayanımının briketleme basıncı ile değişiminde ise 600 kg/cm^2 briketleme basıncına kadar bir artış gözlenmekte olup bu değerlerden sonra sabit kalmaktadır. %2 CMC den daha yüksek konsantrasyonlarda basınç dayanımının düşmesi de şöyle açıklanabilir; CMC nin %3 lük bir çözeltisinin bile viskozitesi oldukça yüksektir. (20-100cp). Daha yüksek konsantrasyonlarda viskozitesi daha da çok yükselecek hatta CMC çözeltisi pelte haline gelecektir. Böyle bir viskoz çözelti ile grafitin homojen olarak karıştırılabilmesi ise oldukça güç olduğundan basınç dayanımı düşmektedir.

Yüksek bir CMC konsantrasyonu ile iyi bir karıştırma arzu edilirse ortama gereğinden gazla su katılmalıdır. Bu durum ise basınç dayanımına negatif etki yapmaktadır.

Furfuril alkolle yapılan briketlerin basınç dayanımı (Şekil.15.) briketleme basıncı ve bağlayıcı konsantrasyonu artışı ile artmaktadır. Bu artış bağlayıcının %6 lik konsantrasyonuna kadar hızlı olmakta bu değerden sonra ise yavaşlamakta hatta lineer denebilecek bir durum göstermektedir. Elde edilebilen en yüksek değer %8 lik bağlayıcı konsantrasyonunda 800 kg/cm^2 lik briketleme basıncında elde edilmiş olup 111 kg/cm^2 dir.

Furan reçinesi (furfuril alkol- formaldehit) kullanıldığında elde edilen briketlerin basınç dayanımları (Şekil.16) 600 kg/cm^2 ye kadar artmakta bu briketleme basıncı değerinden sonra sabit kalmaktadır. Yine bu dayanım bağlayıcının %8 lik konsantrasyonuna kadar artmakta daha sonra biraz düşme göstermektedir.

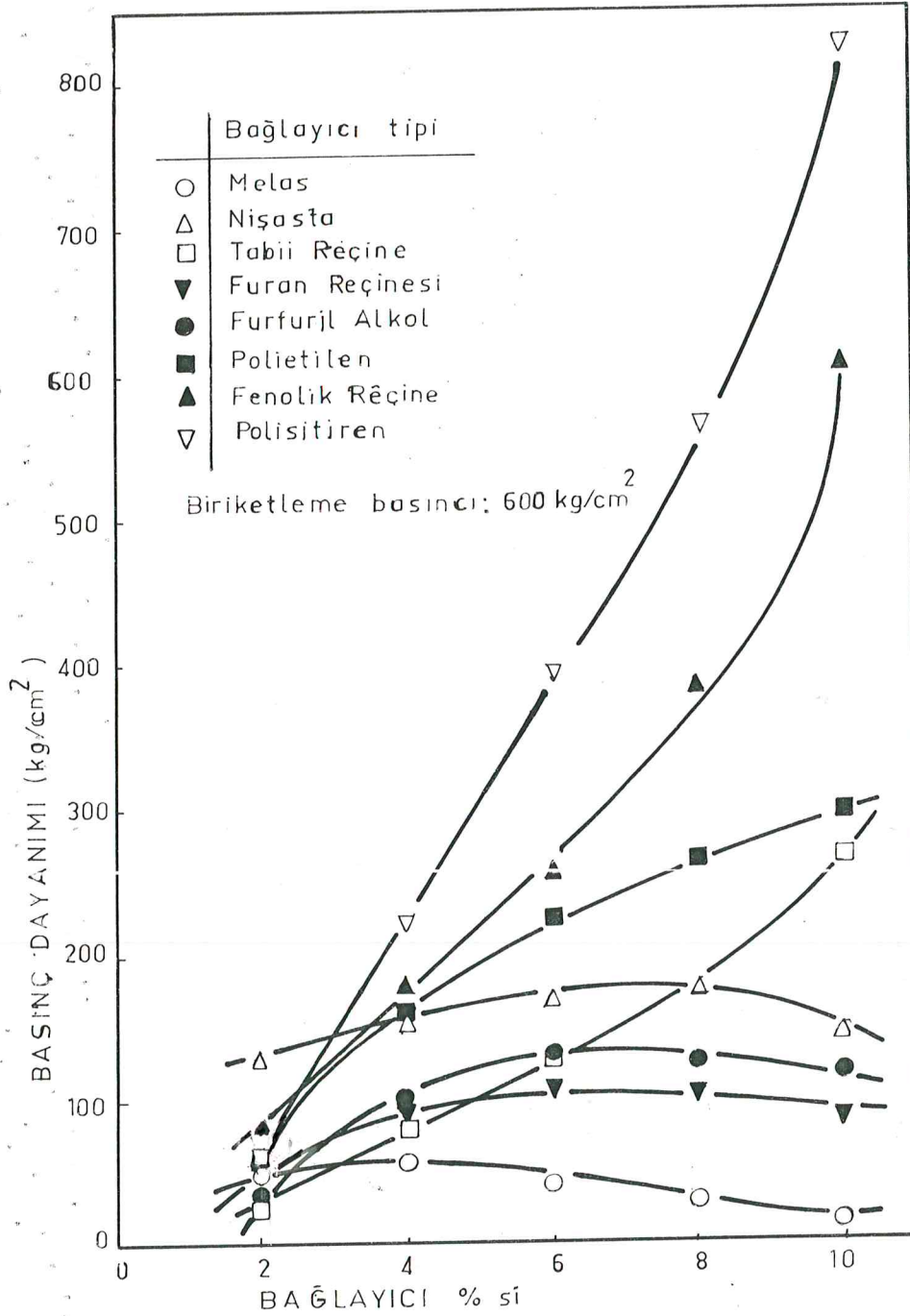
Termoset bağlayıcı olarak seçilen fenol-formaldehit reçinesi kullanıldığında elde edilen briketlerin basınç dayanımları bağlayıcı konsantrasyonu ve briketleme basıncına bağlı olarak önemli ölçüde artmaktadır. En yüksek basınç dayanımı %10 reçine konsantrasyonu ile 600 kg/cm^2 briketleme basıncında elde edilmiş olup, 618 kg/cm^2 dir (Şekil.17.).

Termoplastik bağlayıcı olarak seçilen polietilen ile yapılan briketlerin basınç dayanımları, bağlayıcı konsantrasyonu ve briketleme basıncı ile artmaktadır. 200 kg/cm^2 pres-

leme basıncında, %2 polietilen içeren briketin basınç dayanımı 53 kg/cm^2 iken %10 polietilen içerende 273 kg/cm^2 ye yükselmiştir. Yine %6 bağlayıcı içeren briketlerde 200 kg/cm^2 lik presleme basıncında çalışıldığında briketin basınç dayanımı 170 kg/cm^2 iken 1000 kg/cm^2 lik presleme basıncında 314 kg/cm^2 ye yükselmiştir. Polietilenle yapılan bağlamada briketlerde elde edilen en yüksek basınç dayanımı 327 kg/cm^2 olup bu değer %8-10 polietilen konsantrasyonlarında 1000 kg/cm^2 lik presleme basıncında elde edilmiştir. (Şekil.18.)

Yine termoplastik bir bağlayıcı olan polistiren kullanıldığında ise briketlerin basınç dayanımlarında diğer bağlayıcılara göre çok yüksek bir artış görülmüştür. (Şekil.19.) Briketlerin basınç dayanımları yine bağlayıcı konsantrasyonu ve briketleme basıncı ile artmaktadır. Polistiren için elde edilen en yüksek basınç dayanımı değeri, 600 kg/cm^2 presleme basıncı ve %10 bağlayıcı konsantrasyonunda olup değeri 833 kg/cm^2 dir.

Kullanılan tüm bağlayıcılar ile 600 kg/cm^2 lik presleme basıncında elde edilen briketlerin basınç dayanımlarının bağlayıcı konsantrasyonları ile değişimi Şekil.20. de toplu olarak verilmiştir. Buna göre basınç dayanımı en yüksek olan briketler polistiren ile en düşük olanlar ise melas ile elde edilebilmektedir. Genel olarak polimer yapılı sentetik bağlayıcılar (polistiren, polietilen, fenol-formaldehit reçinesi gibi) ile daha dayanıklı briketler elde edilmekte, nişasta ve melas gibi tabii bağlayıcılarda bu dayanıklılık kısmen düşük olmaktadır.



Şekil.20. Kimi bağlayıcılarla elde edilen briketlerin basınç dayanımlarına bağlayıcı konsantrasyonunun etkisi

%8 lik sabit konsantrasyondaki tüm bağlayıcılar ile elde edilen briketlerin basınç dayanımının briketleme basıncı ile değişimi Şekil.21. de verilmiştir.

VII. KAYNAKLAR

1. Lewis, R. W., Graphite (Natural), Mineral Facts and Problems, Washington, By Staff Bureau of Mines United States Department of Interior, 1970,1035.
2. Apaydın, N. Erseçen, N., Türkiye'nin Bilinen Maden ve Mineral Kaynakları, Ankara, MTA 1981.
3. Taylor, H. A., Graphite, Minerals Year Book, Volume I, Washington, United States Department of Interior, 1978-1979, 401-409.
4. Mineral Industrial Surveys, Bureau of Mines, 30 Aralık 1982.
5. Erz Metall 1 Ekim 1982.
6. Rohstoff Kohle, Verlag Chemie, Weinheim, NewYork, 1978.
7. Brikettierung Der Steinkohle, Verlag Gluckauf GmbH, Essen 1958.
8. Weis, P. L., Graphite, United States Mineral Resources, Washington, 1973 277-283.
9. Kirk- Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Volume: 4, Carbon (Natural Graphite), NewYork 1967, 309.
10. İllere Göre Türkiye Maden Envanteri, Ankara, MTA, 1980.
11. Reinhart, F. W., J. Chem. Educ., 31, 128, March, 1954.
12. Natural Resins, Paint Technology Manuals, Part Two, Solvents, Oils, Resins and Driers, London, 1961, 80-112.
13. Polyethilen Binders for Graphite Electrodes, Yamakawa T. and at. ol., Japan Koka, 74, 75, 478, 20 July 1974.
14. Plugs for Electric Detonators, Higuchi, R., (Asahi Che. Ind. Co. Ltd.) Jpn. Tokkyo Koho 26 Feb. 1977.

15. Kegel, K., Berg und Aufbereitungs Technig Verlag W. Koapp, Teil. 1, 657, 1948.
16. US. Pat. 1.277.227, 1918.
17. Searle, A. B., Refractory Materials, London, Charles Griffin Co. Ltd., 1953, 586.
18. Ger. Pat. 355.484, 1920.
19. Searle, A. B., Carbon Crucibles, Refractory Materials, London, 1953.
20. Carbon Electrode for a Dry Cell, Kino, Yashio (Matsushita Electric Industrial Co. Ltd.), Jpn. Kokai, Tokkyo Koho, 1979.
21. Eng., Pat., 322.476, 1928.
22. Refractory Compositions and Shaped Article Containing Carbon and silicon, Parson, Joseph, R., at al., (Chicago Fire Brick Co.), 22 ocl. 1974.
23. Carbon Articles Schieber, F., Ger. Offen 2.700.866, 13 jul. 1978.
24. Pencil Lead, Ishido, N., (Mitsubishi Che Ind. Co. Ltd.), US., 12 Ap. 1977, Japan.
25. Friction Materials, Yamamoto, Y., (Asian Seiki Co. Ltd.), Jpn. Koko, Tokkyo Koha, 1978.
26. Termal Study of the Preparation of a Graphite Polymer Composition, Antonov, A.N., at al., (USSR), Zh. Prikl Khim., Leningrad, 1974.
27. Effect of Fuller Structure on the Strenght of Some Carbon Material, Zorechenski E.T. at al., (USSR), Mekh, Polim, 1974.
28. Resistors With Resin Binder, Galamszege, Arpad Hung Teljes, 1971.

29. Pencil Lead, Rubisch Ottmer, Ger. Often, 22 may 1974
30. Composition for Preparing Graphite Products, Wharter, M. William, C., United State Atomic Energy Commision, 1973
31. The Use of Furfuryl Alcohol as a Bonding Agent for Low Permability Graphite, MST Price, Dragon Project Semp, Eurepean Nuclear Energy Agency, 1959.
32. Nuclear Graphit, OEEC Dragon Project Symposium, Bourne-
mouth, November 1959
33. Riez, C, H., Susman, S., Synthetic Binders for Carbon
and Graphite Project ARF, 6039-3, Armour Research Foun-
dation of Illinois Institute of Technology, 1959.

Bana yüksek lisans yapabilme olanağı sağlayan ve çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteği benden esirgemeyen sayın Hocam Doç. Dr. Mehmet SAĞLAM'a, her an yardımlarını gördüğüm sayın Doç. Dr. Mithat YÜKSEL'e, ayrıca bu çalışmayı daktilo eden ve yardımlarıyla bana güç veren eşim Feriştah METECAN'a ve tüm çalışma arkadaşlarıma en derin saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Temmuz-1983