



Amasra Bölgesi Westfalen C Damarı Ateş Kilinin Karakterizasyonu

Characterization of Fireclay in Amasra Region Westphalian C Seam

Bülent Haner¹, Serhan Haner^{2*}, Tarık Tunay³

¹Bülent Ecevit Üniversitesi, Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümü, Zonguldak, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Seramik ve Cam Bölümü, Isparta, Türkiye

³Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Öz

Batı Karadeniz Havzası ateş kili (şiferton) bakımından etüd edilmiş olup, ekonomik rezerve sahip önemli yataklar bulunmuştur. Geçmiş yıllarda refrakter endüstrisinde kullanılan bu hammaddenin günümüzde üretimi yapılmamaktadır. Bunun sonucu olarak, bölgede bulunan refrakter tuğla fabrikaları hammadde ihtiyaçlarını ithalat yoluyla sağlamaktadırlar. Westfalen C döneminde oluşmuş bu ateş kilinin kimyasal ve mineralojik analiz sonuçlarından, TS 2334-1976/04, TS 2335-1976/04 ve TS 4973-1986/11 standartlarına göre şamot mamuller sınıfına girdiği görülmüştür. Ayrıca bu ateş kilinin, Bond iş indeksi, gerçek yoğunluğu, Schmidt sertliği ve nokta yük indeksi değerleri belirlenmiş, TG/DTA ile ısıl davranışı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ateş kili, Isıl davranış, İş indeksi, Öğütme

Abstract

The Western Black Sea Basin has been investigated for its fire clay content, and large reserves have been discovered. In the past years this raw material had been used by refractory industry but nowadays there is no production. Hence, the refractory brick factories in region provide the demands of raw material through importation. As a results of chemical and mineralogical analysis this fireclay formed during Westphalian C time are identified as chamotte products classification by using TS 2334-1976/04, TS 2335-1976/04 and TS 4973-1986/11 standards. Bond work index, true density, Schmidt hardness and point load index, thermal behaviour with TG/DTA, microstructure were investigated using scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Fire clay, Thermal behaviour, Work index, Grinding

1. Giriş

Ateş kili olarak tanımlanan şiferton, plastik olmayan refrakter özellikli bir kil türüdür. Ana olarak kaolinit ve sulu mikanın (illit) yanında az miktarda ince taneli kuvars içermektedir. Ateşe dayanıklı killerin metamorfizması sonucu, Paleozoik içerisinde yer alan Karbonifer devrinde kömürle birlikte oluşmaktadır. Oluşumu sırasında ortamın pH ve pOH derecesi önemli rol oynamaktadır. Kömür oluşumu sırasında bitkilerden ortaya çıkan humus asitleri, tabandaki killerde bulunan demir minerallerini ve alkali oksitleri eriterek refrakter özellikli bu killerin oluşumunu sağlamaktadırlar. Ateş kili, yüksek alümina ve düşük alkali içeriğinden dolayı refrakter malzemelerin ana hammaddesidir. Fe₂O₃ içeriği

%2.5-3'den az ve pişme rengi krem olmalıdır (Haner 1980, Anonim 2006).

Ateşe dayanıklı refrakter malzemelerde esas madde türü göz önünde bulundurularak TS 2334-1976/04, TS 2335-1976/04 ve TS 4973-1986/11 standartlarına göre sınıflandırmalar yapılmaktadır. Bu sınıflandırmaların ateş kili (şiferton) ile ilgili kısmı Çizelge 1'de yer almaktadır.

Batı Karadeniz Havzasındaki ateş kili potansiyeli ile ilgili, MTA'nın 1974 yılından başlayan araştırmaları olmak üzere geniş kapsamlı çalışmalar yürütülmüştür. Karadon, Kozlu, Kırat, Ontemmuz, Taşkesen, Amasra, Azdavay, Söğütözü, Kurucaşile Bölgelerinde şifertona rastlanılmış ve bu bölgelerin bazılarında yapılan sondajlar, galeri aramaları ve mostra verileriyle ateş kili rezervleri belirlenmiştir. Havzadaki ateş kili aramaları kapsamında 1978-1987 yılları arasında 15 adet kömür sondajı yapılmıştır. En sığ sondaj

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: serhanhaner@windowslive.com

11 m, en derin sondaj 1125 m'de gerçekleşmiştir. Yapılan bu araştırmalarla havzada saptanmış ateş kili (şiferton) sahaları Şekil 1'de ve bulunan rezervler ise Çizelge 2'de sunulmuştur.

Bu çalışmada, Batı Karadeniz Havzası'nda yer alan ateş kili (şiferton) çalışılmıştır. Bu bölgedeki ateş kili üretimi Zonguldak Yatırım Filyos Ateş Tuğlası Makine Madencilik Enerji San. Tic. A.Ş.'nin Amasra şiferton işletmesindeki yeraltı ocaklarında Eylül 1990 tarihine kadar sürdürülmüştür. Sonrasında değişen teknolojik şartlar nedeniyle talebin yüksek vasıflı refrakter malzemelere kayması, kavurma ve manyetik seperatör işlem maliyetleri nedeniyle ocakta üretim faaliyeti durdurulmuştur (Anonim 2001). Bunun sonucu olarak günümüzde, bölgede bulunan refrakter malzeme üreticileri ateş kilini yaklaşık 180 \$/ton gibi bir fiyata ithal etmektedirler. Bu çalışmada, Amasra bölgesi ateş kilinin, mineralojik ve kimyasal kompozisyonu, ısı, mikroyapısal ve fiziko-mekanik özelliklerini belirledikten sonra ileride kurulması muhtemel cevher hazırlama tesisinin öğütme devresi tasarımında gerekli olan Bond iş indeksi değerini belirlemek amaçlanmıştır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Gereç

Çalışma alanı Bartın ili Amasra ilçesinin Kemerdere mevkiindedir. Numune deniz seviyesine göre -300 m derinlikten alınmıştır. Yaklaşık olarak 50 kg ve 5-20 cm boyutlarındadır. Bu malzemenin tamamı çekiçle kırılarak yaklaşık 5 cm boyuta indirilmiş ve içerisinde bulunan kömürden temizlenmiştir. Temizlenmiş numuneden temsili olarak yaklaşık 20 kg örnek alınmıştır. Bu örnekler çeneli kırıcı ile tamamı 6 mesh (3350 mikron)'in altına geçecek şekilde, az ince oranı üretmek için kapalı devre olarak kırılmıştır. Bu numunelerin kimyasal analizi Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP-OES cihazında yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir.

Numunenin yoğunluk tayininde cam piknometre ve sertliğin belirlenmesi için Mohs sertlik kalemleri kullanılmıştır. Bunların sonucunda ateş kiline ait yoğunluk değeri 2.56 gr/cm³, sertliği ise 3 olarak bulunmuştur.

Çizelge 1. Ateşe dayanıklı (refrakter) malzemenin sınıflandırılması (TSE, 1976, 1986).

Sınıf ismi		Esas madde türü	Ürün
1. Yüksek alüminalı mamuller	1.a) Yüksek alüminalı mamuller GRUP 1	Al ₂ O ₃ > %56	Yüksek alüminalı tuğla GR 1
	1.b) Yüksek alüminalı mamuller GRUP 2	%45 < Al ₂ O ₃ < %56	Yüksek alüminalı tuğla GR 2
2. Şamot mamuller	2.a) Şamot mamuller	%30 < Al ₂ O ₃ < %45	Şamot tuğla
	2.b) Düşük alüminalı şamot mamuller	%10 < Al ₂ O ₃ < %30 SiO ₂ < %85	Düşük alüminalı şamot tuğla
3. Silika mamuller	3.a) Silisli mamuller	% 85 < SiO ₂ < % 93	Sömi silika tuğla
	3.b) Silika mamuller	SiO ₂ > % 93	Silika tuğla



Şekil 1. Batı Karadeniz Havzası ateş kili (şiferton) sahaları jeoloji haritası (Haner vd. 2015).

2.2. Yöntem

Ateş kilinin mineralojik kompozisyonu Panalytical X'Pert Pro model X-Işını kırınımı (XRD) cihazında 7-70° tarama aralığında, 2°/dk tarama hızında, Cu K α (45 kV/40mA) radyasyon ile belirlenmiştir. Isıl davranışı Perkin Elmer TG/DTA cihazı ile azot atmosferde 10°C/dk ısıtma hızında 1300°C'ye kadar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca refrakterlik ısı tespitinde Seger Konisi testi kullanılmıştır. Numunenin morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile tanımlanmıştır. Öncelikle toz örneğin yüzeyi Bal-Tec SCD 005 model karbon kaplama cihazında karbonla kaplanmış sonrasında Leo VP-1430 model SEM ile incelenmiştir. Öğütülebilirlik değeri standart Bond öğütülebilirlik testi kullanılarak belirlenmiştir. Bond öğütülebilirliği, endüstriyel boyuttaki bir aktarılan ortamı değirmenin pinyon şaftında gerekli olan enerji ile ilgilidir. Bundan yararlanılarak normal kapalı devre öğütme işlemlerinde gerekli olan değirmen gücü kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Teorik olarak sonsuz büyüklükteki bir parçanın %80'ini 100 mikronun altına indirmek için gereken enerji olarak adlandırılan iş indeksi malzemelerin öğütülebilirlik özelliklerine bağlıdır. Değirmenlerin boyutlandırılmasında ve enerji tüketimlerinin

hesaplanmasında kullanılmaktadır (İpek ve Üçbaş, 2003). Bond öğütülebilirlik testi için 30.5x30.5 cm boyutlarında standart bilyalı değirmen kullanılmış ve -3.35 mm boyutundaki malzeme kuru olarak beslenmiştir. Test değirmeni kapalı devre olarak çalışmakta ve öğütme devreden yük kararlı hale gelinceye kadar devam etmektedir. İş indeksi test sırasında kararlı duruma ulaşıldıktan sonra Denklem (1) ile hesaplanmaktadır.

$$W_i = \frac{44.5}{P_1^{0.23} \times (G_{bp})^{0.82} \times 10 \left[\frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{F_{80}}} \right]} \times 1.10 \text{ kWh/t} \quad (1)$$

Burada, W_i Bond iş indeksi (kWh/t), P_{80} ürünün % 80'inin geçtiği elek boyutu (μm), F_{80} beslemenin % 80'inin geçtiği elek boyutunu (μm), P_1 seçilen test eleği boyutu (μm), G_{bp} değirmen dönüşü başına taze elek altıdır (g/dev) bu değer değirmen kararlı duruma ulaştıktan sonraki son üç ürünün ortalama öğütülebilirlik değerinden elde edilmektedir (Umucu ve Deniz 2014). Bond öğütülebilirlik testi, Çaytaş Ateş Tuğla Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin ithal ettiği bir boyut olan 106 μm referans eleği için iki kere tekrar edilerek yapılmış ve hesaplamalarda bunların ortalamaları kullanılmıştır.

Çizelge 2. Batı Karadeniz Havzası ateş kili (şiferton) rezervleri (Haner, 1998).

Bölge		Görünür+Muhtemel rezerv (ton)
Filyos ırmağının batısı	Kilimli-Karadon	6185130
	Kırat	150000
	Ontemmuz	750000
Bölge Toplamı		7085130
Filyos ırmağının doğusu	Amasra-Gömü	1500000
	Amasra-Tarlaağzı	10000000
	Tarlaağzı-Gürlek	675000
	Azdavay	2000000
	Bartın-Kazpınar	17816917
	Kurucaşile	5000000
	Pelit Ovası	1000000
Bölge Toplamı		37991917
Genel Toplam		45077047

Çizelge 3. Ateş kilinin kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	A.Z.	Toplam
49.58	31.46	1.92	0.42	0.61	0.52	0.60	0.24	14.65	100

*A.Z. Ateş zayıfatı.

3. Bulgular ve Tartışma

İnceleme alanında yer alan ateş kili % 31.46 Al_2O_3 ve % 1.92 Fe_2O_3 içermektedir (Çizelge 3). Çizelge 1'deki sınıflandırmaya göre ateş kilinin "Şamot Mamuller" sınıfına girdiği görülmüştür.

Ateş kilinin Şekil 2'deki XRD analizine bakıldığında, 20°C'de ana olarak kaolinit (Ka) minerali (JCPDS kart no. 29-1488) içerdiği görülmektedir. İlave olarak az miktarda serbest kuvars (Q) minerali (JCPDS kart no. 79-1906) de görülmektedir. XRD analizi sonucu, Çizelge 3'de görülen düşük SiO_2/Al_2O_3 oranını da desteklemektedir. Şifertonun kaolinitçe zengin bir kil minerali olduğu söylenebilir. 800°C'de kaolinitin latis suyunun uzaklaşmasına bağlı olarak metakaolinit (JCPDS kart no. 89-5695) oluştuğu görülmüştür. 1600°C'de ise mullit (JCPDS kart no. 079-1454) oluşumunun tamamlandığı ve serbest silikanın tamamen amorf yapıya dönüştüğü söylenebilir (Sahnoune vd. 2008).

Çizelge 4'de ateş kili örneğinin pişirme rengi, nokta yük dayanımı testi ve Schmidt sertlik deneyi sonuçları

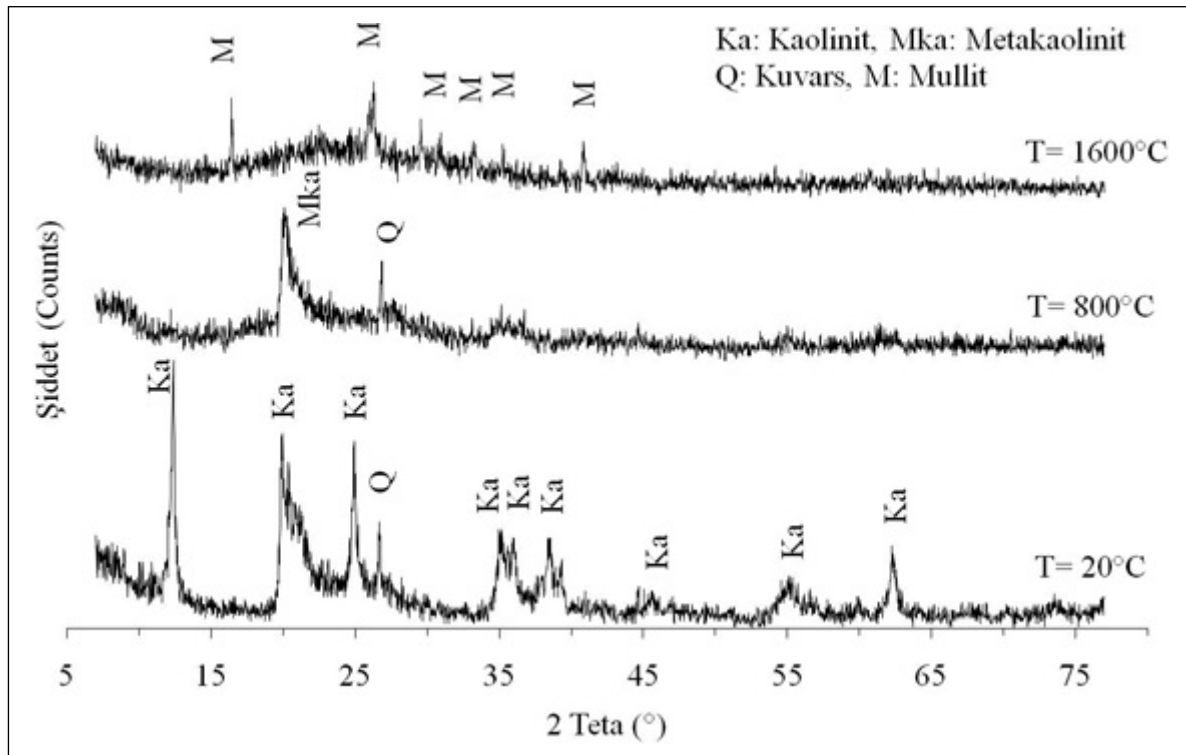
Çizelge 4. Ateş kilinin fiziko-mekanik özellikleri.

	Renk (1610°C'de)	Schmidt çekici değeri	Nokta yük indeksi (MPa)	SK
Ateş kili	Bej	20.53	0.46	>27

görülmektedir. 106 μm boyutundaki toz örneğin 1610°C'deki renginin "bej" olduğu görülmüştür. Ateş kilinin Schmidt çekici geri tepme sayısı ve nokta yük dayanımı değeri sırasıyla 20.53 ve 0.46 olarak bulunmuştur. Bu değerler neticesinde, Brown (1981) ve Bieniawski (1989) tarafından yapılan sınıflandırmalara göre "az sert" ve "çok düşük dirençli" kaya sınıfında yer almaktadır. 1610°C'ye kadar yapılan Seger Konisi (SK) testinde herhangi bir deformasyon görülmemiştir. Bu nedenle SK değerinin 27'nin üzerinde olduğu söylenebilir.

Şekil 3'deki TG eğrisi incelendiğinde, ateş kilinin toplam kütle kaybının % 15.368 olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde ise, metakaolinitin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) oluşumunu gösteren endotermik pik 509.41°C'de ve mullitin ekzotermik kristalizasyon pikinin 968.59°C'de olduğu görülmektedir. TG/DTA analizi sonucu, Şekil 2'de görülen farklı sıcaklıklarda pişirilmiş ateş kilinin XRD analizi sonuçlarını da doğrulamaktadır.

50-200°C arasındaki endotermik pik (kütle kaybı % 4.68), kristallerin yüzeylerine ve ince gözeneklere fiziksel olarak

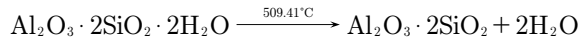


Şekil 2. Pişirilmiş ateş kilinin X-Işını kırınımı desenleri.

bağlanmış suyun uzaklaştığını gösterir. Bir de TG'de 50-200°C'deki % 4.68'lik bu kütle kaybı organik maddelerin çok küçük bir miktarının ve fiziksel bağlı suyun uzaklaştığı göstermektedir. Ayrıca TG eğrilerinde fiziksel bağlı suyun hızlı uzaklaştığı görülmektedir.

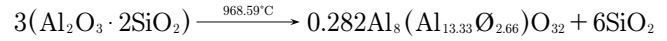
TG eğrilerinde, 200-800°C arasında sırasıyla kristal su kaybı ve karbonatların bozunması reaksiyonları gerçekleşmiştir (kütle kaybı % 10.274).

DTA'daki 509.41°C'deki endotermik pik, metakaolinin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşumuna yol açan silikat latisin suyunun uzaklaşmasını ve kuvarşın allotropik dönüşümü yani kuvarştan kuvarsa dönüşüm pikidir. Bu dönüşümde küçük hacim değişiklikleri olur.

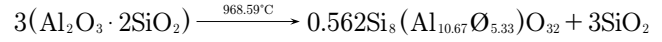


968.59°C arasında metakaolinitin dönüşümüne bağlı olarak

spinel tip yapıların ve serbest amorf silikanın oluştuğu söylenebilir.

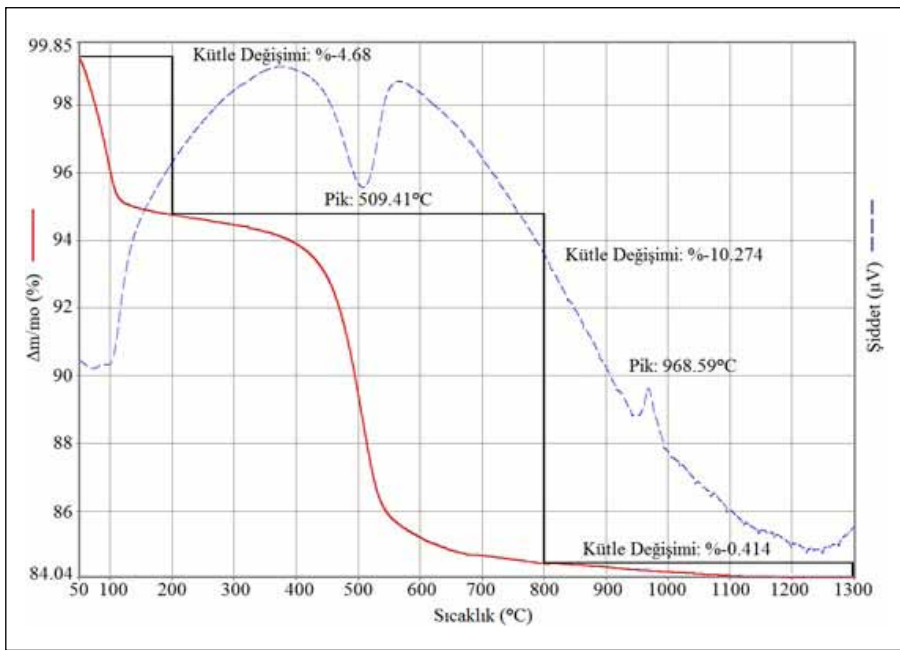


ya da

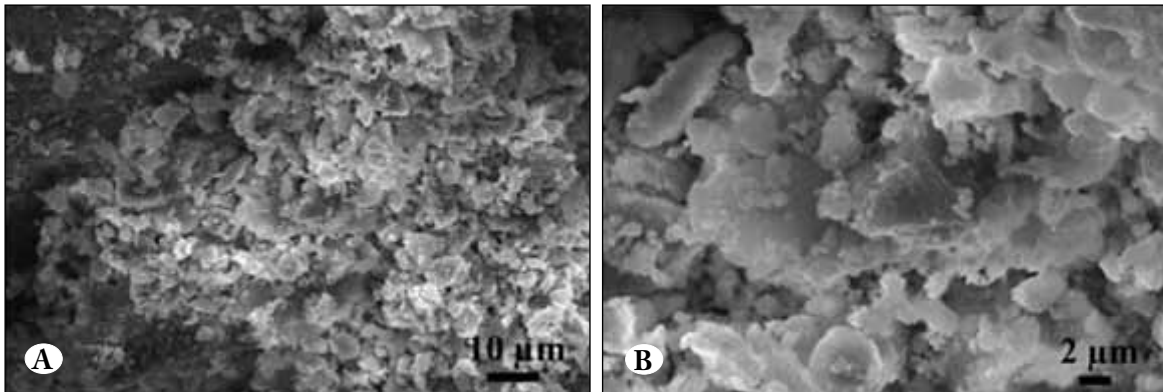


Ø sembolü boşluğu temsil etmektedir. Bir γ -alümina tip faz ($0.282\text{Al}_8(\text{Al}_{13.33}\text{Ø}_{2.66})\text{O}_{32}$) ve bir alüminosilikat spinel ($0.562\text{Si}_8(\text{Al}_{10.67}\text{Ø}_{5.33})\text{O}_{32}$) reaksiyon ürünü olarak tahmin edilebilir. Reaksiyon ürünü olan silika amorfudur (Baumgart vd. 1984, Carty ve Senapati 1998, Chen vd. 2004, Zanelli vd. 2004, Schneider vd. 2008, Martin vd. 2010).

Şekil 4'de görülen ateş kilinin, karakteristik olarak hegzagonal şekilli tabakalara sahip 10 μm 'den küçük tane boyutlardaki tanelerin aglomerasyonu ile oluştuğu görülmektedir. Ayrıca



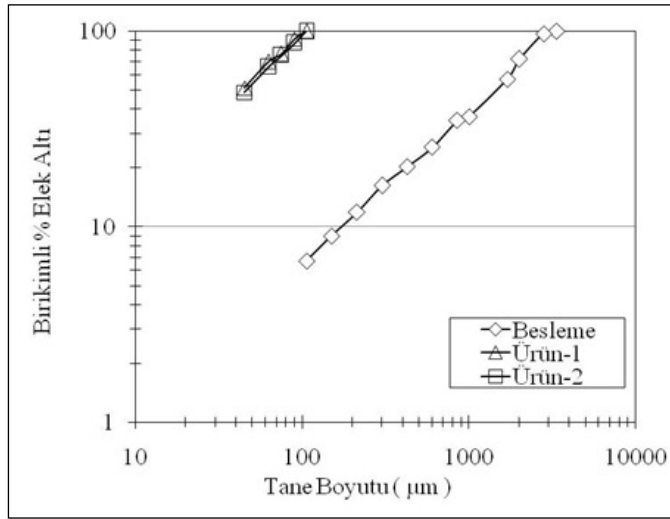
Şekil 3. Ateş kilinin TG/DTA termogramları.



Şekil 4. Ateş kiline ait taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları A) $\times 1000$, B) $\times 3000$ büyütme.

Çizelge 5. Bond testi öğütülebilirlik sonuçları.

	F_{80} (μm)	P_{80} (μm)	G_{bp} (gr/dev)	W_i (kWh/t)	W_i ort.
Ateş kili-1	2211	78.44	1.027	17.88	18.10
Ateş kili-2		80.56	1.017	18.32	

**Şekil 5.** Ateş kilinin besleme ve ürün % elek altı grafiği.

karmakarışık, birbirine paralel ve yelpaze şeklinde dizilen yapraklı agregatlar halinde gözlenmiştir. SEM analizinde XRD ve XRF analizlerinde kullanılan öğütülmüş numuneler kullanılmıştır. Bu nedenle iyi şekillenmiş yapraklı yüzeylerde mekanik etki nedeniyle, morfolojik değişikliklerin oluştuğu da görülmüştür.

Ateş kiline ait besleme ve ürün boyut dağılımı Şekil 5'de, Denklem (1) kullanılarak hesaplanan Bond iş indeksi sonuçları ise Çizelge 5'de gösterilmiştir. Ateş kilinin Bond öğütülebilirlik testi, refrakter tuğla üretimi amacıyla ithal edildiği bir boyut olan 106 μm referans eleği kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 5'e bakıldığında malzemenin ortalama iş indeksinin 18.10 kWh/t olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre plastik özelliği olmayan bu ateş kilinin zor öğütülebilir bir malzeme olduğu sonucuna varılabilir.

4. Sonuçlar

Plastik özelliği olmayan ateş kilinin, Bond iş indeksi sonucuna göre zor öğütülebilir bir kil türü olduğu sonucuna varılmıştır. Malzemenin boyut küçültme işlemine karşı koyduğu kuvvetler, mekaniksel ve elastik özellikleridir. Mekaniksel test sonuçlarına göre az sert ve çok düşük dirençli kaya sınıfına girdiği görülen ateş kilinin, iş indeksi değeri ile elastik limiti arasında bir bağlantı olduğu düşünülmektedir.

Amasra Kemerdere mevki Westfalen C damarı ateş kilinin (şiferton) kimyasal (XRF), mineralojik (XRD) ve SK analiz sonuçlarına göre şamot tuğlası üretimi için uygun özelliklerde olduğu görülmüştür.

5. Teşekkür

Yazarlar, numune temini konusunda yardımcı olan TTK Karadon Müessese Müdürü Sayın Mustafa ÖZÇELİK'e teşekkür ederler.

6. Kaynaklar

- Anonim, 2001.** Sekizinci beş yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, DPT Yayınları, Ankara.
- Anonim, 2006.** Fireclay. <https://www.bgs.ac.uk/> (Erişim Tarihi: 19.01.2016)
- Baumgart, W., Dunham, AC., Amstutz, GC. 1984.** Process mineralogy of ceramic materials, Ferdinand Enke, Stuttgart, 223pp.
- Bieniawski, ZT. 1989.** Engineering rock mass classification, Wiley, New York.
- Brown, E. T. 1981.** Rock characterization testing and monitoring: ISRM suggested methods, Pergamon Press, England, 211pp.
- Carty, WM., Senepati, U. 1998.** Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *ACERS*, 81:3-20.
- Chen, YF., Wang, MC., Hon, MH. 2004.** Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *ECERS*, 24:2389-2397.
- Haner, B. 1980.** Şifertonun önemi ve tanıtılması. *Türkiye 2. Kömür Kongresi*, s.63-73, Zonguldak.
- Haner, B. 1998.** Şiferton'un havzadaki durumu *işletilmesi ve maliyetler*, *Türkiye 11. Kömür Kongresi*, s.251-260, Bartın.
- Haner, B., Haner S., Elitok Ö. 2015.** Bir çevre kirliliği ve savurganlık sorunu, şiferton gerçeği, *5. Madencilik ve Çevre Sempozyumu*, s.278-287, Antalya.
- İpek, H., Üçbaş, Y. 2003.** Temel seramik hammaddelerinin iş indekslerinin belirlenmesi. *ESOGÜ MMF Dergisi*, 18:45-51.
- Martin-Marquez, J., Ma.Rincon, J., Romero, M. 2010.** Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. *ECERS*, 30:1599-1607.

- Sahnoune, F., Chegaar, M., Saheb, N., Goeuriot, P., Valdivieso, F. 2008.** Algerian kaolinite used for mullite formation. *App. Clay Sci.*, 38:304-310.
- Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B. 2008.** Structure and properties of mullite-a review. *ECERS*, 28:329-344.
- TSE, 1976, 1986.** TS 2334 (Nisan 1976), TS 2335 (Nisan 1976), TS 4973 (Kasım 1986). Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- Umucu, Y., Deniz V. 2014.** The evaluation of grinding behaviors of quartz and feldspar. *TOJSAT*, 4:60-67.
- Zanelli, C., Dondi, G., Guarini, G., Raimondo, M., Roncorati, I. 2004.** Influence of strengthening components on industrial mixture of porcelain stoneware tiles. *Key Eng. Mat.*, 264:1491-1494.