

HAM ve KALSİNE KOLEMANİT ATIKLARININ  
TUĞLA YAPIMINDA KULLANIM  
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Şükrü Evren ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs - 2008

HAM ve KALSİNE KOLEMANİT ATIKLARININ TUĞLA YAPIMINDA KULLANIM  
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Şükrü Evren ŞAHİN

Dumlupınar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nezahat EDİZ

Mayıs - 2008

## KABUL ve ONAY SAYFASI

Şükrü Evren ŞAHİN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "HAM ve KALSİNE KOLEMANİT ATIKLARININ TUĞLA YAPIMINDA KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..../..../2008

Üye : Doç. Dr. Remzi GÖREN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nezahat EDİZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. İsmail BENTLİ

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun ..../..../..... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **HAM ve KALSİNE KOLEMANİT ATIKLARININ TUĞLA YAPIMINDA KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

Şükrü Evren ŞAHİN

Seramik Mühendisliği, Tez Çalışması, 2008

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nezahat EDİZ

### **ÖZET**

Tuğlalar yüzyıllardır kullanılan en önemli yapı malzemelerindedir. Bu nedenle tuğla üretimiyle ilgili olarak birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmaların bir kısmı bazı atıkların tuğla endüstrisinde kullanılabilirliği ve değerlendirilmesi ile ilgilidir. Seramik ve emaye sektöründe kullanılan sırların ana hammaddesi olan frit'te bor mineralleri ve ürünleri, fluks ve bağlayıcılık özellikleriyle sırnı camsı görünümünü geliştirmekte ve yüzeyde oluşacak hataları engellemektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda bor minerallerinin geleneksel seramiklerin bünye ve sırlarında değerlendirilebileceği belirtilmiştir.

Bu çalışmada; kolemanit atığı tuğla kiline ham ve kalsine olarak farklı oranlarda ilave edilmiş ve tuğla bünyelerine etkileri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda tuğla bünyesinde ham kolemanit atığının parçalanmalara neden olduğu için kullanımının uygun olmadığı, kalsine kolemanit atığının ise mukavemeti arttırdığı su emmeyi azalttığı için kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Atık, Bor, Kolemanit, Tuğla



## **THE INVESTIGATION OF POSSIBILITIES OF USAGE RAW AND CALSINED COLEMANITE WASTES IN BRICK PRODUCTION**

Şükrü Evren ŞAHİN

Ceramic Engineering, Thesis M.S. Thesis, 2008

Thesis Supervisor: Asist. Prof. Nezahat EDİZ

### **SUMMARY**

Bricks are one of the most important construction materials that are used for hundred years. Because of this, there are so many researches about brick production. Some of these researches are about making use of some wastes in the brick industry. With their flux and binding features the boron minerals and its products, which are the main raw materials at glazes that are used in ceramic and enamel sectors, develop the glass appearance of the glaze and hinder the errors on the surface. The researches that were done before have indicated that boron minerals can be used in the structures and glazes of the traditional ceramics.

In this study; the colemanite waste is added to brick clay as raw and calnsined in different proportions and its effects to the brick structures are investigated. At the end of these investigates, it is concluded that because the raw colemanite causes to the break ups in the structure of bricks, its usage is not suitable; because the calcined colemanite waste increases the strength and decreases the absorption of water, it usage is suitable.

**Key Words:** Waste, Boron Colemanite, Brick

## **TEŞEKKÜR**

Bu alıőmayı tarafıma öneren ve alıőmalarım esnasında göstermiő olduğu yakın ilgi, sabır ve yönlendirici yardımlarından dolayı tez danışmanım Sayın Yrd. Do. Dr. Nezahat EDİZ'e, yüksek lisans tez alıőmalarım sırasında karşılaőtığım her tür zorluğu benimle paylaşıp desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme teőekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. BOR .....	3
2.1. Borun Tanımı.....	3
2.2. Borun Tarihçesi .....	5
2.3. Bor Mineralleri .....	6
2.3.1. Boraks (Tinkal).....	7
2.3.2. Kernit (Razorit).....	8
2.3.4. Üleksit.....	8
2.3.5. Probertit .....	9
2.3.6. Kolemanit .....	9
2.3.7. Pandermit (Priseit).....	10
2.3.8. Hidroborasit.....	10
2.4. Bor Ürün Çeşitleri .....	11
2.4.1. Ham bor ürünleri.....	12
2.4.2. Rafine bor ürünleri.....	12
2.4.3. Uç ürünler .....	14
2.5. Bor Ürünlerinin Kullanım Özellikleri .....	15
2.6. Dünyada ve Türkiye’de Bor .....	19
3. BOR ATIKLARININ SERAMİK SEKTÖRÜNDE DEĞERLENDİRİLMESİ AMACIYLA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	25
4. TUĞLA ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER .....	30
4.1. Kil ve Kil Mineralleri .....	30
4.1.1. Çift tabakalı (T-O) silikatler.....	32
4.1.2. Üç tabakalı silikatler.....	33
4.1.3. Üç tabaka + bir tabaka (T-O-T+O) silikatler.....	35
4.1.4. Karışık tabakalı kil mineralleri.....	35

## İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.1.5. Amorf kil mineralleri.....	35
4.2 Kuvars.....	35
5.TUĞLA ÜRETİM SÜREÇLERİ.....	38
5.1. Tuğla İmalat Safhaları.....	38
5.1.1. Hammaddenin çıkarılması ve depolanması.....	39
5.1.2. Hammadde hazırlama.....	39
5.1.3. Şekillendirme.....	39
5.1.4. Kurutma.....	40
5.1.5. Pişirme ve Soğutma.....	40
5.1.6. Boşaltma.....	41
6.MALZEME VE YÖNTEM.....	42
6.1. Malzeme.....	42
6.2. Yöntem.....	46
6.2.1. Hammadde hazırlama.....	46
6.2.2. Şekillendirme.....	47
6.2.3. Kurutma.....	48
6.2.4. Pişirme.....	48
7. HAM ve KALSİNE KOLEMANİT ATIĞI İLE İLGİLİ DENEY SONUÇLARI.....	49
7.1. Ham Kolemanit Atığı İle İlgili Deney Sonuçları.....	49
7.2. Kalsine Kolemanit Atığı İle İlgili Deney Sonuçları.....	49
7.2.1. Kimyasal analiz sonuçları.....	49
7.2.2. Kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme sonuçları.....	50
7.2.3. Pişme mukavemeti sonuçları.....	51
7.2.4. Su emme sonuçları.....	53
7.2.5. X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi sonuçları.....	54
7.2.6. Mikroyapı değişimlerinin incelenmesi ve EDX analizi.....	55
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	69
EKLER.....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Borun Kristal Yapısı .....	3
2.2. Boraks (Tinkal) .....	8
2.3. Kernit (Razorit).....	8
2.4. Üleksit .....	9
2.5. Probertit.....	9
2.6. Kolemanit.....	10
2.7. Pandemit (Priesit) .....	10
2.8. Hidroborasit .....	11
2.9. Dünya Bor Rezerv Dağılımı.....	20
2.10. Dünya Bor Üretimi.....	21
4.1. Tetrahedral yapı ve ağları.....	32
4.2. Oktahedral yapı ve ağları .....	33
4.3. Silikanın Kristal Dönüşümleri.....	37
5.1. Tuğla üretim süreçleri .....	38
6.1. Deneylerde kullanılan tuğla kilinin XRD analizi sonuçları [S: Simektit, M: Magnezyohornblend, Kl:Klorit, Q:Kuars C:Kalsit; F: Plajioklas.....	43
6.2. Kolemanit atığının XRD analizi sonuçları [S:Simektit, I/M:Muskovit, Q: Kuvars, , C: Kalsit; K: Kolemanit] .....	43
6.3. 700°C sıcaklıkta kalsine edilmiş kolemanit atığının XRD analizi sonucu [M: Muskovit, Q: Kuvars, C: Kalsit, B: Boroksit].....	44
6.4. Deneylerde kullanılan tuğla kili, ham kolemanit atığı ve kalsine kolemanit atığının kümülatif tane boyut dağılımı analiz sonuçları.....	46
7.1. Kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - kuru küçülme ilişkisi .....	50
7.2. Kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - pişme küçülmesi ilişkisi.....	51
7.3. Kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - pişme mukavemeti ilişkisi .....	52
7.4. Kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - su emme ilişkisi .....	53
7.5. 900°C'de sinterlenmiş standart tuğla numunesi ve %10, %20, %30, %45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunelerinin karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları [M:Magnezyohornblend, Q: Kuvars, P: Plajioklas, D: Diopsit, H: Hematit, W:Wollastonit, A:Augit].....	54
7.6. Standart tuğla bünyesinin 150X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü.....	55
7.7. Standart tuğla bünyesinin 250X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü.....	56
7.8. Standart tuğla bünyesinin 350X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü.....	57
7.9. Standart tuğla bünyesinin 500X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüleri .....	57

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.10. Standart tuğla bünyesinin 500X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü.....	58
7.11. Standart tuğla numunesinin (a) EDX analizi yapılan bölgenin görüntüsü (b) EDX spektrumu .....	59
7.12. %45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla bünyesinin 50X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü .....	60
7.13. %45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla bünyesinin 100X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü .....	60
7.14. %45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla bünyesinin 250X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüleri .....	61
7.15. %45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla bünyesinin 500X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüleri .....	62
7.16. %45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla bünyesinin 500X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü .....	62
7.17. %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunesine ait (a) EDX analizi yapılan bölgenin görüntüsü (b) EDX spektrumu.....	63
7.18. %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunesine ait (a) EDX analizi yapılan bölgenin görüntüsü (b) EDX spektrumu.....	64
7.19. %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunesine ait (a) EDX analizi yapılan bölgenin görüntüsü (b) EDX spektrumu.....	64
Ek 2.1.%10 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu [M:Magnezyohornblend, P:Plajioklas, Q:Kuvars, H:Hematit, Fr:Ferrosillit, W:Wollastonit].....	76
Ek 2.2.%10 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu [M:Magnezyohornblend, P:Plajioklas, Q:Kuvars, H:Hematit, Fr:Ferrosillit, R:Ribekit, CMS:Kalsiyum-magnezyum silikat] .....	76
Ek 2.3.%20 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu [M:Magnezyohornblend, Fr :Ferrosillit, Q:Kuvars, H:Hematit,W:Wollastonit, A:Augit, P:Plajioklas Co:Korundum, FS: Demirsilikat] .....	77
Ek 2.4. %30 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu [M:Magnezyohornblend, P:Plajioklas, Q:Kuvars, H:Hematit, Fr:Ferrosillit, A:Augit, W:Wollastonit, FS:Demirsilikat, CB:Kalsiborit].....	77
Ek 2-5.%45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu [M:Magnezyohornblend, P:Plajioklas, Fr :Ferrosillit, Q:Kuvars, H:Hematit, FS:Demirsilikat, W:Wollastonit, D:Diopsit] .....	78

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	4
2.2 Ticari değeri bulunan bor mineralleri ve bulunduğu ülkeler.....	6
2.3 Türkiye'deki görünür bor rezervleri.....	7
2.4 Ham bor ürünleri.....	12
2.5. Rafine bor ürünleri.....	13
2.6. Bor cevher ürünlerinin kullanım alanları.....	13
2.7. Türkiye' nin rafine bor ürünlerine ait kurulu kapasiteleri.....	14
2.8. Ülkeler bazında bor rezervleri ve ömürleri.....	20
2.9. Türkiye Bor Rezervi.....	22
6.1. Deneysel olarak kullanılan tuğla kili, ham kolemanit atığı ve kalsine kolemanit atığının kimyasal analizleri.....	42
6.2. Standart tuğla numunesinin ve %10 oranında 400°C, 500°C, 600°C, 700°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş kolemanit atığı katkılı tuğla numunelerinin ortalama basma mukavemeti değerleri.....	45
6.3. Katkısız tuğla ve kalsine kolemanit atığı katkılı reçetelerinin rasyonel analizleri (%ağırlıkça).....	47
7.1. Standart tuğla numunesi ve kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.....	49
7.2. Hazırlanan reçetelerin kuru, pişme ve toplam küçülme değerleri.....	50
7.3. Hazırlanan tuğla reçetelerinin pişme mukavemeti değerleri.....	52
7.4. Hazırlanan reçetelerin su emme değerleri.....	53

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler**

Å	10 <sup>-8</sup> m
°C	Santigrad derece Sıcaklık Birimi
mm	Milimetre 10 <sup>-3</sup> m
μ m	Mikrometre 10 <sup>-6</sup> m
λ	Lambda XRD dalga boyu

**Kısaltmalar**

DPÜ	Dumlupınar Üniversitesi
XRD	X-Işını Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu



## 1.GİRİŞ

Tuğlalar ve kiremitler, killerin şekillendirilip pişirilmesiyle mukavemet kazanmasının öğrenilmesi kadar eski bir geçmişe sahip yapı malzemeleridir. Tuğla ve kiremit dünya tarihinde üretimi yapılan ilk yapı malzemeleridir. Tuğla ve kiremit, tarih boyunca önemli yapılarda yerini almıştır. Pişmiş tuğlanın endüstriyel anlamda ilk üretimi MÖ. 4000 yılında Babil Kulesinin yapımına denk gelmektedir. Bu kulede 85.000 tuğla kullanıldığı hesap edilmiştir. Kilden üretilen tuğla ve kiremitler, dayanıklılıkları, düşük ses ve ısı geçirgenlikleri ve yanmaya karşı dirençleri ile günümüzde de en çok kullanılan yapı malzemelerinin başında gelmektedir. Böylece tuğla üretimi endüstriyel boyut kazanmıştır [1].

Dünyanın bor rezervlerinin  $B_2O_3$  bazında 1,2 milyar ton olduğu tahmin edilmekte ve rezervlerin %63'ü ülkemize bulunmaktadır [2]. Bu rezerv büyüklüğü bor türevlerinin seramik endüstrisinde kullanma avantajı sunar. Seramik karo fayans, sıhhi gereçler, mutfak gereçleri, laboratuvar gereçleri, elektroporselenler, cam, mühendislik seramikleri (hafif zırh malzemeleri, kesici uç, pota vb.) gibi birçok alanda uygulanabilen malzemelerdir. Bu ürünler üretilirken bünyede, sırda bor ürünleri kullanılmaktadır. Örneğin bor minerali dünyada %43'ü cam ve cam elyafı, %11'i seramik sektöründe tüketilmektedir. Ülkemizde ise %12'si cam ve cam elyafı, %38'i seramik sektöründe tüketilmektedir [3].

Bor minerallerinin yan kayacının çoğunlukla kil mineralleri içermesi, esas hammaddesi kil olan seramik sektöründe bor atıklarının kullanılabilmesini sağlamıştır. Bor atıklarının seramik endüstrisinde kullanıldığı başlıca alanlar frit ve sır hazırlama, çini yapımı, döküm çamuru üretimi, yer ve duvar karosu üretimi olarak sıralanabilir [4].

Yapılan çalışmalar tuğla üretiminde kullanılan killerin bor içerikli kil atıklardan karşılanabileceği, hatta belirli oranlarda normal tuğla kiline karıştırılan bor atığı ilavesiyle daha dayanıklı ve daha düşük maliyetli tuğla üretilebileceği görülmüştür [4].

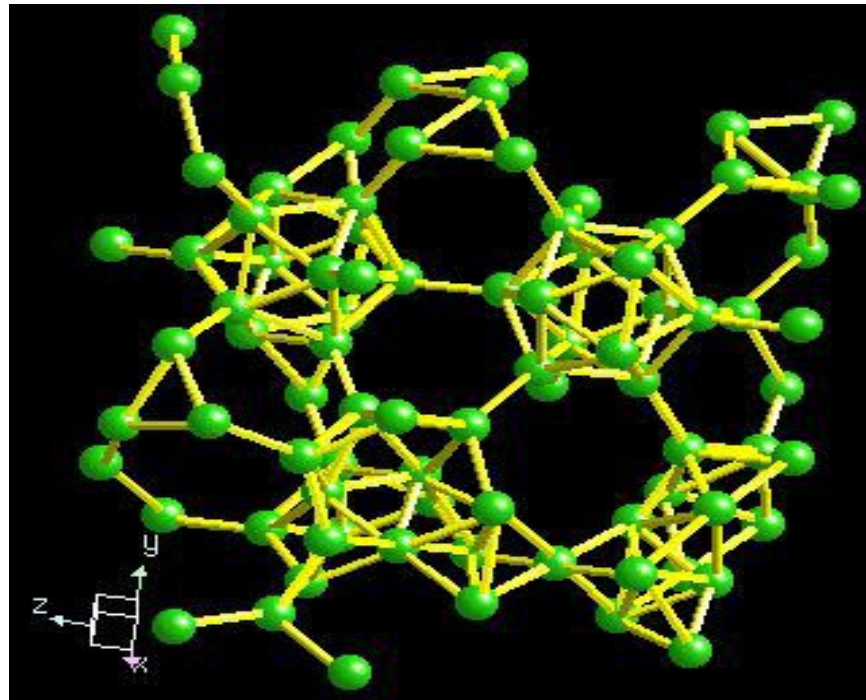
Bu çalışmanın ilk aşamasında; Etibor A.Ş. Kütahya Emet İşletmesinden ham olarak doğrudan alınan kolemanit ( $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ ) katı atığı Kütahya'da faaliyet gösteren bir fabrikadan alınan tuğla kiline yüzde 10 oranla karıştırılıp tuğla üretiminde kullanılabilirliği incelenmiştir. Sinterleme öncesi ve sonrasında elde edilen ürünlere yapılan fiziksel, mekanik ve XRD analizleri sonucunda, kolemanit katı atığının Etibor A.Ş. Kütahya-Emet işletmesinden ham olarak doğrudan alınarak ilave edildiğinde tuğla bünyesinde kullanımının uygun olmadığı görülmüştür.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında; Etibor A.Ş. Kütahya Emet İşletmesinden ham olarak doğrudan alınan kolemanit atığına kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsine kolemanit atığı reçeteye 9 farklı oranda ilave edilmiştir. Sinterleme öncesi ve sonrasında elde edilen bu ürünlere de fiziksel, mekanik ve termal testler ayrıca XRD ve mikroyapı analizi incelemeleri yapılmıştır. Bu incelemeler sonucunda; kalsine kolemanit katı atığının, tuğla bünyelerinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

## 2. BOR

### 2.1 Borun Tanımı

Periyodik sistemin üçüncü grubun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bor elementi yer kabuğunda %0,001 oranında, deniz suyunda ise 3–5 ppm seviyelerinde bulunur. Bor, biri amorf ve altısı kristalin olmak üzere çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500°C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Borun, mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [5].



Şekil 2.1. Borun Kristal Yapısı

Yeryüzünde boratlar ve borosilikatler halinde bulunan bor, periyodik tabloda IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir.150'den fazla mineralin bileşiminde bulunmasına karşın oksijene ilgisi nedeniyle doğada serbest halde bulunamaz. Oksijene bağlanmış olarak bulunur. Borun element olarak kullanımını çok yaygın olmayıp, yenidir [6].

Bor kristal iken siyah renkli, gevrek sert ve katı haldedir. Amorf durumda ise toz halde, siyah ve kahverengidir. Ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermite, Szaybelit, Hidroborasit ve Kernit'tir [3].

**Çizelge 2.1.** Bor elementinin fiziksel özellikleri [5].

<b>Özellik</b>	<b>Değeri</b>
Atom ağırlığı	10,81±0,005 veya 0,007
Ergime noktası	2190±20°C
Kaynama noktası	3660°C
Isıl genişleme katsayısı (25-1050°C için)	$5 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Knoop sertliği	2100–2580 HK
Buharlaştırma ısısı	128 Kcal/gr atom
Ergime ısısı	5,3 Kcal/gr atom
Mohs sertliği	11
Vickers sertliği	5000 HV
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2
İyonlaşma derecesi	191 Kcal/gr atom

## 2.2. Borun Tarihçesi

Bor eski çağlardan bu yana bilinmekte ve kullanılmaktadır. İlk olarak MÖ.4000 yılında Babiller bor ithal edip altın işlemeciliğinde kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan' a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır.

Borik Asit 1700' lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800' lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir. Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur.

Modern bor endüstrisi ise 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852' de Şili' de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciligi başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye' de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [7].

Anadolu'da bor minerallerinin bulunması ve kullanılması çok eski çağlara gitmektedir. İznik çinilerinin özel renkli sırlarında bor elementi bulunması bunun bir kanıtı olarak gösterilebilir. 1865 yılında Balıkesir-Susurluk-Aziziye bölgesinde Fransız "Compagnie Industrielle des Mazures" firması ve daha sonra Sultançayır bölgesinde İngiliz "The Borax Company" tarafından bor minerallerinin üretimi yapılmış, 1961 yılına kadar çalışmaları devam etmiştir. 1950'lerde özel maden şirketlerinin çalışmaları, MTA ve Etibank'ın kurulmasını takiben 1956'da bu iki kurum arasındaki işbirliği ile işletmeye alınan kolemanit yataklarındaki üretim faaliyetleri sonucunda, Türkiye'nin bor ihracatındaki önemi artmıştır. 1957' de "Sputnik uzay" aracında bor yakıtı kullanıldığı varsayımıyla Nato tarafından bor mineralleri stratejik mineraller kapsamına alınmış ancak 1963'de Nato bor ihracatını serbest bıraktığında borun stratejik önemi ortadan kalkmıştır. 1966'dan itibaren Kırka ve Bandırma'da bor türevleri üretilmeye başlanmış, 1977'de tüm stratejik bor minerallerinin işletilmesi Etibank'a devredilmiştir. Günümüzde hemen hemen hepsi Eti Holding tarafından ham cevher ve

konsantreleri (kolemanit, tinkal, üleksit) ile rafine bor ürünleri ve türevleri (boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, sodyum perborat) üretilmektedir [6].

### 2.3 Bor Mineralleri

Çok geniş ve çeşitli alanlarda kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanımı giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [5].

Bor elementi, doğada 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen; ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermit, Szyabelit, Hidroborasit ve Kernit'tir [3].

Ticari değeri olan bor mineralleri ile buldukları ülkeler Çizelge 2.2 'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2** Ticari değeri bulunan bor mineralleri ve bulunduğu ülkeler [5].

Adı	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu Yer
Tinkal (ham boraks)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, ABD
Kernit	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	51.0	Kırka, ABD, Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Probertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49.6	Kestelek, Emet, ABD
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, ABD
Pandermit	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Hidroborasit	CaMgB <sub>4</sub> O <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.5	Emet.

Ülkemizde işletilmekte olan başlıca bor minerallerinden Tinkal Kırka (Eskişehir), Kolemanit Emet (Kütahya), Bigadiç (Balıkesir), ve Kestelek (Bursa), Uleksit ise Bigadiç 'de (Balıkesir) bulunmaktadır. Ülkemizdeki görünür bor rezerv miktarı Çizelge 2.3'de verilmiştir. Konu ile ilgili uzmanlar Eti Holding'in imtiyazı altındaki sahalarda yapılacak yeni arama çalışmalarıyla, ülkemiz rezervlerinin artabileceğini belirtmektedir [3].

**Çizelge 2.3** Türkiye’deki görünür bor rezervleri [3].

<b>İl/İlçe</b>	<b>Bulunan Bor Mineralleri</b>	<b>Cevher Rezervi (x1000 ton)</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tenoru, %</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İtibariyle Rezerv (x 1000 ton)</b>
Balıkesir/Bigadiç	Kolemanit (en çok) Üleksit (yan ürün)	1 029 722	35	360 403
Kütahya/Emet	Kolemanit (en çok) Üleksit (yan ürün) Meyerhofferrit,(yan ürün) Probertit, (yan ürün) Tünelit, (yan ürün) Hidroborasit,(yan ürün)	836 743	35	310 360
Eskişehir/Kırka	Boraks (en çok) Üleksit ( 2. Derece) Kolemanit(3.Derece) Kernit (yan ürün)	518535	25	129 634
Bursa/Mustafakem alpaşa, Kestelek Köyü	Kolemanit (en çok) Probertit, (yan ürün) hidroborasit,(yan ürün) Meyerhofferrit,(yan ürün) Üleksit,(yan ürün)	8142	35	2852
	<b>Toplam</b>	<b>2443142</b>		<b>803247</b>

### 2.3.1 Boraks (Tinkal) (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O)

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2,5, özgül ağırlığı 1,7 gr/cm<sup>3</sup> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 36,5’dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir.

Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir [5].



**Şekil 2.2.** Boraks (Tinkal) [7]

### 2.3.2 Kernit (Razorit) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ gr/cm}^3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütesinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur [5].



**Şekil 2.3.** Kernit (Razorit) [7]

### 2.3.4 Üleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )

Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır [5].





Şekil 2.4. Üleksit [7]

### 2.3.5 Probertit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur [5].



Şekil 2.5. Probertit [8]

### 2.3.6 Kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4–4,5, özgül ağırlığı 2,42'dir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50,8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada A.B.D.'de bulunur [5].



Şekil 2.6. Kolemanit [7]

### 2.3.7 Pandermit (Priseit) ( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

Beyaz renkte ve yekpare olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49,8'dir [5].



Şekil 2.7. Pandermit (Priesit) [7]

### 2.3.8 Hidroborasit ( $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur [5].



**Şekil 2.8.** Hidroborasit [7]

## 2.4 Bor Ürün Çeşitleri

Bor; temizlik maddelerinden uzay teknolojisine kadar yayılan ve çok geniş bir alanda kullanılan bir madde olmasının yanı sıra, Dünyanın bor rezervlerinin Türkiye’de bulunması açısından büyük önem taşımaktadır. Borun ileri teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda kullanılmasının gittikçe artması, borun bir hammadde olarak kullanılmasını ve değerini daha da artırmaktadır.

Dünyanın toplam bor rezervlerinin  $B_2O_3$  bazında 1,2 milyar ton olduğu tahmin edilmekte ve rezervlerin %63’ ü Türkiye’ de bulunmaktadır. Mevcut dünya bor üretiminin değişmeyeceği öngörülür ise, Türkiye’ deki bor rezervlerinin Dünya bor talebini 400 yıl karşılayabileceği; ABD ve Rusya’daki rezervlerin ise ancak 70 yıl kadar yetebileceği söylenebilir. Bu rezervler dikkate alındığında, dünya bor tüketimi açısından Türkiye’ nin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

Türkiye’nin 800 milyon ton dolayında olan rezervinin, %64,4’ ünü kolemanit, %31,8’ini tinkal, %3,7’ sini üleksit mineralleri oluşturmaktadır. Türkiye’ nin geniş bor rezervlerinin yanısıra, üretim açısından da avantajları bulunmaktadır. Bor cevherleri nispeten dar bir sahada büyük yataklar halinde konuşlanmıştır ve açık ocak yöntemleriyle üretim yapılabilmektedir. Aynı zamanda, bor cevherlerinin zenginleştirilmesi de nispeten kolaydır.

Borun çeşitli bor türevi 250’yi aşkın alanda kullanılmaktadır. En önemli kullanım alanlarını deterjan, cam, seramik, tarım, tekstil sanayi oluşturmakta ve bu alanlardaki tüketim toplam tüketimin yaklaşık %80’ nini kapsamaktadır.

Endüstride kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri ile kullanım alanları dikkate alınarak ham bor, rafine bor ürünleri ve uç ürünler şeklinde 3 gruba ayrılmıştır [2].

### 2.4.1. Ham bor ürünleri

Dünyada üretilen bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra, ya parça ya da öğütülmüş konsantre halinde pazarlanır ve kullanılır. Bu tür ürünler ham bor olarak tanımlanabilmektedir. Ham bor ürünlerinin (konsantreler) mineral yapısı ve üretildikleri yerler Çizelge 2.4.' de verilmektedir.

**Çizelge 2.4** Ham bor ürünleri [2].

<i>Ürünün Adı</i>	<i>Formülü</i>	<i>%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Bulunduğu Yer</i>
Tinkal konsantre	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36,5	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit konsantre	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	43,0	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit konsantre	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	50,8	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Kernit konsantre	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	51,0	ABD
Szaybelit konsantre	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41,4	Kazakistan, Çin

Ham bor ürünleri %90 dolayında borik asit, boraks penta ve dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çeşitli amaçlara yönelik cam elyafı (fiberglas), borosilikat cam, nükleer uygulamalar ve metalurjide kullanılmaktadır. Özellikle, borlu çelik yapımında kolemanit, çelik üretiminde fluorit yerine üleksit ve kolemanit tercih edilmeye başlanmıştır.

Türkiye tinkal, üleksit ve kolemanit konsantreleri üretip dünyaya satmaktadır. Türkiye bu satışları ile Dünya konsantre satışlarının yaklaşık % 80' nini karşılamaktadır. Diğer bir ifadeyle, dünya üleksit ve kolemanit konsantresi talebinin hemen hemen tamamını Türkiye karşılamakta ve bu satışlar ile 85–90 milyon US \$ gelir elde etmektedir [2].

### 2.4.2. Rafine bor ürünleri

Rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanları olarak cam ve cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, tarım, nükleer uygulamalar, metalurji, ilaç ve kozmetik, elektronik ve bilgisayar sanayi dalları sayılabilir.

Rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevlerini oluşturmaktadır. Rafine boraks ürünleri ( Boraks penta ve dekahidrat, susuz boraks ) üretim tesislerinin toplam Dünya kurulu kapasitesi 1.600.000 ton dolayında olup bunun 452.000 tonu Türkiye'de bulunmaktadır.

Türkiye'nin boraks penta ve dekahidrat üretimi ise yıllık 135.000 ton  $B_2O_3$  düzeyindedir. Bu üretim düzeyi Dünya üretiminin %23' ünü oluşturmaktadır. Dünya borik asit üretim kapasitesi ise 800.000 ton dolayındadır. Kurulu kapasitenin %25' i US Boraks' a %11' i Eti Holding A.Ş.' ye aittir. Türkiye' nin borik asit üretimi 30.000 ton  $B_2O_3$  dolayında olup Dünya üretiminin ancak %11' ini oluşturmaktadır [2].

**Çizelge 2.5.** Rafine bor ürünleri [2]

<i>Ürünün Adı</i>	<i>Formülü</i>	<i><math>B_2O_3</math> (%)</i>
Boraks penta hidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	47.8
Boraks dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.5
Susuz boraks	$Na_2B_4O_7$	69.3
Borik asit	$H_3BO_3$	56.5
Susuz borik asit	$B_2O_3$	100.0
Sodyum perborat	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$	22.0
Sodyum metaborat	$Na_2B_2O_4 \cdot 4H_2O$	64.2
Sodyum oktaborat	$Na_2B_8O_{13}$	81.8

**Çizelge 2.6.** Bor cevher ürünlerinin kullanım alanları [2]

Ürünün Adı	Kullanım Alanı
Kalsiyum Borat Cevherleri	Cam, Metalurji, Nükleer, Tekstil Türü, Fiberglas
Kalsiyum Sodyum Borat Cevherleri	İzolasyon, Fiberglas, Metalurji, Nükleer, Cam
Boraks Penta ve Dekahidrat, Susuz Boraks	Gübre, Fiberglas, İzolasyon, Metalurji, Cam ağartıcıları, Cam, Yapıştırıcılar, Kozmetik ve İlaç, Tarım, Tekstil boyları, Dericilik, Emaye, Frit, Sır, Metalurji
Susuz Borik Asit	Antiseptik, Kozmetik, Yangın söndürücü, Deri, Metalurji, Naylon ve Tekstil sanayi, Sabun ve Deterjanlar, Sır kaplama, Fotoğraf
Sodyum Perborat	Deterjan ve Ağartıcılar, Dezenfektan, Tekstil boyları, Cam ve boyları
Borik Asit	Cam, Zirai mücadele, Sabun ve Deterjan, Naylon, Tekstil boyları, Ağaç koruyucu, Sır kaplama, Antiseptik, Kozmetik, Yangın Söndürücü, Metalurji, Tekstil, Fiberglas

Türkiye'nin rafine bor ürünlerine ait kurulu kapasiteleri Çizelge 2.7. de verilmiştir.

**Çizelge 2.7.** Türkiye'nin rafine bor ürünlerine ait kurulu kapasiteleri [2]

İşletme	Ürün	Ton/yıl
Kırka Bor İşletme Müd.	Boraks pentahidrat	320.000
	Boraks dekahidrat	17.000
Bandırma Bor ve Asit Fab. İşl. Müd.	Boraks deka+pentahidrat	55.000
	Borik Asit	85.000
	Sodyum perborat	20.000

### 2.4.3. Uç Ürünler

Uç ürünler daha önce belirtilen ham ve rafine ürünlerden üretilirler. En önemli özelliklerin ileri teknoloji gerektiren yöntemler ile üretilmeleri oluşturmaktadır. Ham ve rafine bor ürünlerine göre üretilen uç ürün sayısı daha fazladır. Belli başlı uç ürünler arasında elementer bor, bor karbür, bor nitür ve bor alaşımları (demirli, nikelli ve kobaltlı) sayılabilir.

*Elementel bor*, günümüzde askeri faaliyetler sırasında, aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır. *Bor karbür*, uç ürünler içinde en çok kullanılanlardan biridir. Bu malzemenin en önemli özelliklerinden biri, elmasan sonra ikinci en yüksek sertliğe sahip olmasıdır. Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve nötron absorpsiyon yeteneği vardır. Bu özellikleri sayesinde askeri araçların zırhlanmasında ve nükleer reaktörlerde kullanılır. Bor nitür, hegzagonal ve kübik sistemde kristalleşen bir bileşiktir. Hegzagonal bor nitür, beyaz rafit olarak ta tanımlanır. Oksidasyon direnci olan ve yüksek sıcaklığa dayanan bir bor türevidir. Toz halindeki hegzagonal bor nitür yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kübik bor nitür ise elmas sertliğinde bir üründür. Suni elmas olarak tanımlanabilmektedir. 1320°C ye kadar özelliklerini korur. Çeşitli aşındırıcılarda elmasın yerini almaya başlamıştır. Ferrobor, çeliği bor ile alaşımlandırma ve trafo çekirdeklerinde amorf amorf malzeme olarak kullanılması en önemli kullanım alanını oluşturmaktadır. Nikelli ve kobaltlı bor alaşımları da en yüksek frekanslı trafo çekirdeklerinde kullanılmaktadır. Bu alaşımlardan üretilen teller EKG gibi cihazların sensörlerinin üretiminde tercih edilmektedir.

Sıcak preste üretilen  $TiB_2$ , BN,  $B_4C$  kompozitleri başka malzemelerin sert TiBCN kompozitiyle kaplanmasında kullanılmaktadır.

Son zamanlarda borun otomobil yakıtlarında kullanılmasıyla ilgili birçok çalışma yapılmaktadır [2].

## 2.5.Bor Ürünlerinin Kullanım Özellikleri

Bu bölümde; bor ve borun türevlerine geniş bir kullanım alanı sağlayan özelliklerine, ana kullanım bazında yer verilmiştir.

**Cam ve cam elyafı sanayi;** günümüzde üretilen borun % 40' ı cam ve fiberglas sanayinde tüketilmektedir. Cam sanayinde yararlanılan belli başlı bor özellikleri aşağıda verilmiştir [2].

- Eriyiğin ergime sıcaklığını düşürür.
- Ergimiş ortamın viskozitesini düşürür.
- Camın termal genişleme katsayısını düşürür.
- Camın kırılma indisini artırır.
- Camın saydamlığını ve parlaklığını artırır.

Bor pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz borak, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesin, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır. Dünyada borun %42'si, ABD'de ise %71'i cam endüstrisinde tüketilmektedir [9].

Her türlü yalıtımdan bilişim sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda, farklı amaçlar için kullanılan cam elyafının ( fiberglas ) temel hammaddelerinden birini bor oluşturur. Cam elyafına bor katıldığında yukarıda belirtilen özelliklere ek olarak;

- Kristalleşme eğilimini düşürür.
- Liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini artırır.

Çeşitli metaller ile giydirilmiş fiberglas türleri; mikroçiplerde, fiberoptik kablolarda, yarı iletken elemanların üretiminde ve buna benzer birçok elektronik parçanın üretiminde kullanıldığı gibi, diğer bor türevleri de elektronik sanayinde kullanılmaktadır [2].

**Temizleme ve beyazlatma sanayi;** dünya bor tüketiminin yaklaşık % 20' si sabun, deterjan gibi temizlik ürünlerinin üretimine yöneliktir. Bu sanayide yararlanılan başlıca bor özellikleri;

- Güçlü bir beyazlatıcıdır.
- Lekeleri çözer.
- pH' yı dengeler, suyu yumuşatır ve yağları parçalar.
- Aktif oksijeni dengeler.
- Anti bakteriyeldir.

Bu özellikleri sayesinde kumaşı çok az yıpratır ve renkleri soldurmaz. Düşük sıcaklıkta bile etkin sonuç verir. Çamaşırın yıkanma süresini düşürür. Su tüketimi azalır. Makinelerdeki çeliğin aşınmasını ve matlaşmasını azaltır. Deterjanların % 20-25' ini sodyum perborat oluşturur [2].

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak  $55^\circ\text{C}$ 'nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör (tetracetylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. 1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 242.000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21.000 ton'dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun %35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir [9].

**Seramik ve emaye sanayi;** bor özellikle seramiklerin sırlanmasında ve emaye sanayinde kullanılır. Bu sektör Türkiye' nin en çok bor tükettiği alanlardan birini oluşturmaktadır. Yararlanılan başlıca bor özellikleri aşağıdaki gibidir [2].

- \* Sırın viskozitesini düşürür.
- \* Curufun akışkanlığını artırır.
- \* Çeliği sertleştirir.
- \* Fırın tuğlalarının aşınmasını azaltır.

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si borik oksit olup,



sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1997 yılında batı'nın seramik endüstrisinin borat tüketimi 69.000 ton civarında gerçekleşmiştir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [9].

Demir çelik hammaddelerinin ergime sıcaklığını düşürmek suretiyle tüketilen enerjide tasarruf sağlar. Bor türevlerinin kendisinin ya da çelik ile alaşımlarının yüksek sertliği nedeniyle aşındırıcı kesici aletlerde kullanılır. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metallerin yanı sıra bor da bulunmaktadır. Bor kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimleme işlemlerinde de kullanılmaktadır.

**Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler;** Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit artmasına yol açmıştır. ABD'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir [9].

**Tarım sanayi;** borun tarım ürünleri üzerinde zıt yönlü etkisi vardır. Çok az miktardaki bor bitkilerin gelişimine yardım eder. Bundan dolayı gübrelere katılmaktadır. Fakat borun fazlası bitkiler üzerinde öldürücü etki yapar. Bu özellikten yararlanılarak yabancı otlar ile mücadelede kullanılmaktadır [2].

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ( $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) veya disodyum oktaboratın ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol

gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır [9].

**Metalurji;** Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir [9].

**Nükleer Uygulamalar;** Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ( $B_{10}$ ) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [9].

Bor izotopları nükleer reaksiyonların denetlenmesine yardımcı olur. Çünkü  $B^{10}$  ve  $B^{11}$  izotoplarının nötron absorblama tesir kesidi yüksektir. Bazı tip güç reaktörlerinde fazla reaktiviteyi önlemek için soğutma suyuna borik asit ilave edilir. Nükleer reaktörlerde kullanılan kontrol çubukları % 2 bor içeren çelik ve alüminyum alaşımından yapılmaktadır [2].

**Enerji Depolama;** Termal storage pillerindeki, Sodyum Sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dehidratın kimyasal karışımı gündüzün güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca, bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüleri, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır [9].

**Otomobil Hava yastıkları, antifriz;** Bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır [9].

**Atık Temizleme;** Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

**Yakıt;** Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır [9].

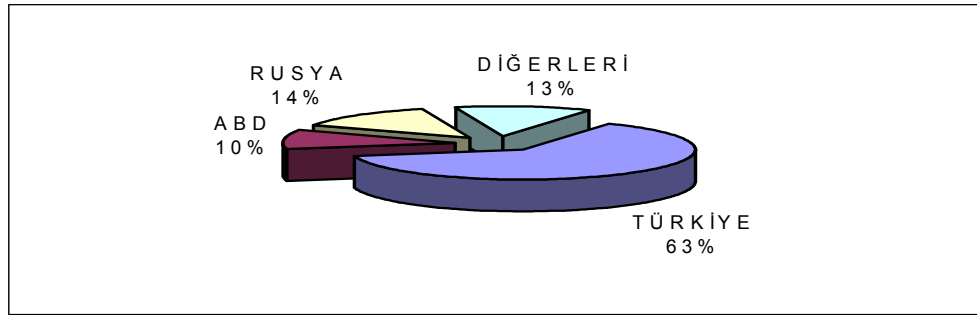
**Sağlık;** BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.

**Diğer Kullanım Alanları;** Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifiriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır. Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir [9].

## 2.6. Dünya’da ve Türkiye’de Bor

Dünyada en fazla bor minerali açık ocak yöntemiyle üretilmektedir. Amerika, Arjantin, Şili, Çin, ve Rusya’da açık ocak yöntemi ile üretim yapılmakta olan ocaklar mevcuttur. Ayrıca Güney Amerika ve Çin’de üst kayacın alınmasından sonra el ile selektif madencilik yapılmakta olduğu bilinmektedir. Açık ocak yöntemine göre daha pahalı olan yeraltı madenciliği ise Türkiye (Bigadiç), Amerika (Billie madeni, Death Valley) ve Çin (Lioning)de yapılmaktadır. Diğer bir yöntem olan çözelti madenciliği ile Amerika Searles Lake, Kaliforniya ve Çin-Qüinghai Basın’da ticari bor üretimi yapılmaktadır [9].

Dünya bor rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, Çizelge 2.8.'de 2000 yılı itibariyle ülkeler bazında bor rezervleri ve ömürleri verilmektedir. Şekil 2.9'da dünya bor rezerv dağılımı gösterilmektedir. Dünyanın önemli bor yataklarının ise; Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir [6].



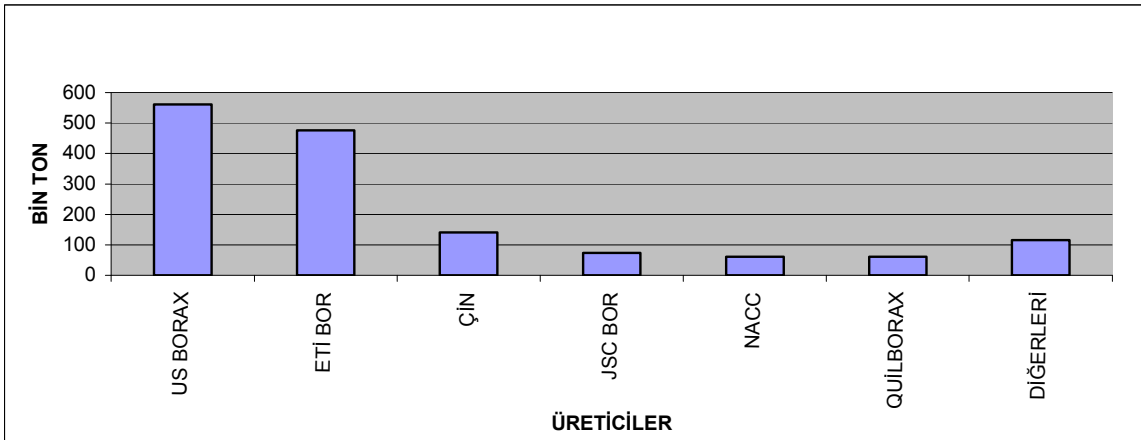
Şekil 2.9. Dünya Bor Rezerv Dağılımı [9]

Çizelge 2.8. Ülkeler bazında bor rezervleri ve ömürleri [10]

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	TOPLAM REZERV (GÖR. +MUH. +MÜM. )	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV ÖMRÜ(YIL)	TOPLAM REZERV ÖMRÜ (YIL)
	BİN TON B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
TÜRKİYE	375.000	644.000	240	412
ABD	45.000	105.000	33	76
RUSYA	28.000	140.000	16	78
ÇİN	27.000	36.000	17	23
ŞİLİ	8.000	41.000	5	26
BOLİVYA	4.000	19.000	3	12
PERU	4.000	22.000	3	14
ARJANTİN	2.000	9.000	1	6
SIRBİSTAN	3.000	3.000	2	2
<b>TOPLAM</b>	<b>496 000</b>	<b>1 019 000</b>	<b>317</b>	<b>652</b>

Dünya bor rezervleri genellikle 3 bölgede toplanmaktadır; Amerika'da Güney-Batı Mojave Çölü, Türkiye'yi de içeren güney-orta Asya orojenik kemeri, Güney Amerika And dağları kuşağı.

1970’de 768.000 ton  $B_2O_3$  olan üretimi, 1977’den itibaren yılda 1,144 milyon tona ( $B_2O_3$ ) yükselmiştir. Bu durum, büyük ölçüde Türkiye’deki üretim artışından ileri gelmektedir. Ülkemizde bor üretimi 1970’de 122.000 ton  $B_2O_3$ ’den, 1996’da 494.000 ton  $B_2O_3$ ’e ulaşmıştır. Amerika’nın bor üretimi ise tersine, nispeten sabit kalarak 510–730 bin ton  $B_2O_3$  arasında değişim göstermiştir. Dünyadaki bor üretim artışı en önemli etkisi Türkiye bor üretim artışından kaynaklanmıştır. Bu süre içinde Güney Amerika ve Çin’inde üretimleri artmış, Bağımsız Devletler Topluluğu ülkelerinde düşmüştür. 1999 yılı bor üretiminde Türkiye 1.550 bin ton ile lider durumdadır. ABD 1.270 bin ton ile ikinci, Rusya ise 1.000 bin ton ile üçüncü durumdadır. Toplam üretim ise yaklaşık 4.470 bin ton ile az miktarda artış (%2’lik) göstermiştir. Şekil 2.10’da dünya bor üretim değerleri gösterilmektedir [9].



Şekil 2.10. Dünya Bor Üretimi [9]

Bor talebi, diğer endüstriyel minerallerde olduğu gibi, üretim düzeyinin bir yansıması olarak kabul edilmiştir. Dünya bor cevherlerinin ve rafine bor bileşiklerinin tüketimlerinin artışı ve devamlılığı bu ürünlerin tüketiminin en fazla olduğu sanayileşmiş ülkelerdeki; borların imalatta girdi olarak kullanıldığı yeni tüketim alanlarının bulunmasına, Borların halen girdi olarak kullanıldığı mevcut nihai ürünlerin ve endüstrilerin tüketim taleplerine, gelişmiş ülkelerdeki (özellikle Batı Avrupa ve Kuzey Amerika) ekonomik duruma bağlı olarak değişmektedir. Bazı sanayi dallarında konsantre, bazılarında ise rafine bor ürünleri kullanılmaktadır. Bazı durumlarda ise uygunluk ve fiyata göre rafine ve konsantre bor ürünleri birbirlerinin yerini alabilmektedir. Diğer bazı durumlarda ise tüketici farklı rafine bor ürünleri ile birbirinin yerini alabilmektedirler. Bazı bor ürünleri; diğer bor ürünlerinin hammaddesi olabilmektedir.

Türkiye’de bor mineralleri işletmeciliği yalnızca Eti Bor A.Ş. tarafından gerçekleştirildiği için ham ve konsantre bor, Çizelge 2.9’daki 4 işletme tarafından üretilmektedir [8].

**Çizelge 2.9.** Türkiye Bor Rezervi [8]

Rezerv Yeri	Kapasite (ton/yıl)	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bigadiç	400.000	28-30
Emet	500.000	27-28
Kestelek	100.000	25-33
Kırka	600.000	27

Bor bileşikleri doğal bor cevherlerinden elde edilebilir. Türkiye’de büyük rezervlere sahip olan iki ana cevherden, tinkal (Na<sub>2</sub>O.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O) ile kolemanitten (2CaO.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) bor ve bor bileşikleri elde edilmektedir. Türkiye’de büyük tinkal yatakları Kırka’da, önemli kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bor mineralleri, bileşikleri ve türevleri üretimi Eti Bor A.Ş.’ye bağlı 5 müessese tarafından yapılır. Diğer önemli bir bor minerali olan Üleksit (NaCaB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>.H<sub>2</sub>O) ise Bigadiç’te üretilmektedir

Dünyanın en büyük ve en iyi kalitede bor rezervlerine sahip olan, büyük bir iç tüketimin olmamasına rağmen ABD’den sonra en fazla bor üretimini gerçekleştiren ülkemiz satılabilir bor madeni üretiminin %80-85’ini, rafine bor ürünlerinin ise %60-70’inin ihraç etmektedir. Ülkemiz bor üretimi, ihracata yöneliktir. Türkiye, halen dünyada ham bor cevheri ihracatçısı olan tek ülke konumundadır. Türkiye bu handikapını ortadan kaldırmak için ayrıca rafine bor ürünü üretimine ve ihracatına ağırlık vermeye çalışmaktadır. Yıllık bor ürünleri ihracatı gelirlerinin %53’ü ham bor ürünlerinden elde edilmektedir [9].

Türkiye, ABD’den sonra dünyanın en büyük bor üreticisidir. Roskill’e göre; 1997’de Türkiye’nin bor ihracatı 900.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Başlıca alıcı ABD’dir. Türkiye önemli oranda ham bor ve borik asit ithal etmektedir. 1995 yılında Türkiye’den 189.900 ton doğal bor, 8.137 ton ham bor ve 5.565 ton borat ithal etmiştir. Diğer önemli ithalatçılar İtalya (85.200 ton), İspanya (70.100 ton) ve İngiltere (64.800 ton) dir. Türkiye’nin önemli miktarda rafine bor ihracatı da vardır.

Bor tüketim pazarını gelişmiş ülkeler oluşturmaktadır. Dolayısıyla Türkiye, ihracatının büyük bir çoğunluğunu bu ülkelere yapmaktadır. Ancak ihraç edilen bor esaslı ürünlerin

gelişmiş yada daha az gelişmiş ülkelere olan dağılımına bakıldığında, gelişmiş ülkelere daha çok cevher ve konsantre (ham bor) ürünlerinin satıldığı ortaya çıkmaktadır. 1998 yılı rakamlarına göre Türkiye'nin ihracat pazarının %56'sını Batı Avrupa, %28'ini Amerika ve Uzak Doğu oluşturmaktadır. Orta Doğu ile İskandinavya %7, Doğu Avrupa %4 ve Afrika %0,5 paya sahiptir. 1998 yılında Amerika'ya yapılan ihracatın %74'ünü, Avrupa'ya ve Uzak Doğu'ya yapılan ihracatın sırasıyla %51 ve %53'ünü ham borlar oluşturmaktadır [9].

Ülkemiz toplam maden ihracatından elde edilen döviz gelirlerinde, bor ihracat gelirlerinin payı ortalama %70 iken Türkiye genel ihracatında maden ihracatı payı yaklaşık %1.3 ve ham borun maden ihracat gelirleri içindeki payı ise %44'dür.

Ülkemizin cevher, konsantre veya rafine olarak bor ürünü ithalatı düşük seviyededir. Tüvenan ve konsantre cevher ithalatı çok az miktarda olmasına rağmen, rafine bor ürünleri ve bor kimyasalları ile uç ürünler konusuna dikkat edilmelidir.

Bor ürünlerinin sanayi sektöründe çok yaygın kullanılması nedeniyle tüm sanayi sektörlerinde bor ürünlerinin kullanımı için gerekli çalışmalar ve işbirlikleri acilen yapılmalıdır. Türkiye'de bor tüketimi çok düşük seviyelerde olup dünya tüketiminin %1-2'si civarındadır. 1995 yılında Türkiye'nin bor tüketimi 19.956 ton  $B_2O_3$  olup, bunun %27'si demir çelik, %12,4'ü cam ve cam elyafı, %38'i seramik ve frit, %11,6'sı deterjan, %5'i kimya, %6'sı da diğer sektörlerde tüketilmektedir [9].

Türkiye'de, bor tüketiminin artırılması ve yeni tüketim sahalarının bulunmasına yönelik olarak;

- Türkiye'deki tüm sanayi kuruluşları ile işbirliğine gidilmeli ve yeni uç ürünleri ürünlerin geliştirilmesi
- Demir çelik sanayinde kullanılan bor, cüruf'un akışkanlığını kolaylaştırmak için kullanılan florit'in yerini almıştır. Ancak demir-çelik İşletmeleri ile yapılacak birebir görüşmelerde, bor kullanımının daha da artırılması, ürünlerimizden kaynaklanabilecek sorunlara da çözümler bulunup maksimum destek sağlanmalıdır.
- Cam ve seramik sanayinde bor kullanımı oranları oldukça düşük olup, bunun artırılması için ilgili sektörlerle işbirliği yapıp bor kullanım oranı artırılmalıdır.
- Tarım ülkesi olmamıza rağmen bu sektörde de bor tüketimi oldukça azdır. Halbuki dünyada en önemli bor kullanım alanlarından biriside tarım sektörüdür. Bu konuda

bilimsel ve zirai kurumlar ile işbirliği yapılarak tarımda bor kullanımı arttırılmalıdır.

- Deterjan sanayinde kullanılan sodyum perborat yerine sodyum perkarbonat kullanılması tehlikeli bir gelişme olarak görülmektedir. Dolayısıyla, bu tür yeni ürünlerin kullanılmasını engellemek için gerekli çalışmalar yapılmalıdır.
- Isıya dayanıklı izolasyon malzemeleri olan cam yünü ve cam elyafı üretimi ve tüketimi desteklenerek bu konuda bor kullanımı arttırılmalıdır. Binalarda ısı izolasyonu kullanımı konusunda gerekli alt yapı hazırlanmalıdır.
- Tekstil sektörümüz dünya ticaretinde etkili olmuştur. Bu sektörde bor tüketimini arttırıcı ortak girişimler ve çalışmalar yapılmalıdır. Borlu tekstil cam elyafı üretimi ve tüketimi teşvik edilerek bor tüketimi arttırılmalıdır.
- Plastik sanayinde, ısıya dayanıklı ve alev geciktirici plastik üretimi ve tüketimi desteklenmektedir.
- Füzelerde katı yakıt olarak ve nükleer enerjide kullanımı konusunda araştırma yapılması, yüksek teknolojinin ülkemize kazandırılması için gerekli işbirlikleri yapılmalıdır.
- Orman sanayinde, ağaç ürünlerinin böceklenme, mantarlanma ve yanmaya karşı dayaklılığını arttırıcı özelliğinden dolayı bu sektörde de bor tüketimi teşvik edilmelidir.
- Bor kimyasallarının önemi giderek artmakta olup gelecekte daha da artacağı tahmin edilmektedir. Bor kimyasallarının spesifik özelliklerinden dolayı üretim teknolojileri ve kullanım alanları hakkında yeterli bilgiye sahip olmamız nedeniyle Eti Holding A.Ş. öncelikli dünya bor tüketiminin çoğunluğunu oluşturan rafine borlar (boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, v.b.) üretiminde standart kalite ve yeterli kapasiteyi yakalayabilmek için gerekli çalışmaları yapılmalı, bundan sonra da özel sektörü desteklemek suretiyle bor kimyasallarının üretimine önem vermelidir [9].



### 3. BOR ATIKLARININ SERAMİK SEKTÖRÜNDE DEĞERLENDİRİLMESİ AMACIYLA YAPILAN DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

B. KARASU ve arkadaşları tarafından ‘Konsantre boraks atığının duvar karosu sırlarına K-feldispat yerine kullanımı’ incelenmiştir. Karolara uygulanan standart testler sonucunda, Etibor Kırka boraks konsantre atığının endüstriyel koşullarda duvar karosu sırlarında K-feldispatın yaklaşık %89’ unun yerine alternatif ergitici olarak kullanılabilmesi görülmüştür. Artan atık miktarıyla başlangıç reçetesinin beyazlık değeri az da olsa azalmış ve renk gözle tespit edilemeyecek ölçüde kırmızılığa doğru kaymıştır. Hazırlanan reçetelerin deformasyon sıcaklığı genelde artarken, akma sıcaklığı azalmıştır [11].

B. KARASU ve arkadaşları tarafından ‘Fritleştirilmiş boraks atığının yer karosu sırlarının özelliklerine etkisi’ incelenmiştir. Etibor Kırka boraks konsantre atığı yer karosu fritinde %13,5’e kadar değerlendirilebilme kapasitesi sergilemiştir. Sırlar endüstriyel hızlı pişirim çevrimlerine tamamen uygun olup kolay bir biçimde olgunlaşmışlardır. İyi bir sır bünye uyumunun yanı sıra herhangi bir sır hatasına rastlanmamıştır. Atıkla beraber artan CaO, MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarlarından dolayı nihai sırn opaklaşma oranı artmıştır. Sırlı karolara uygulanan standart testlerle bor atıklı fritlerle tatminkar performans gösterebilen yer karosu sırları üretilebileceği saptanmıştır [12].

İ. KULA ve arkadaşları tarafından ‘Kolemanit atığı, kömür külü ve uçucu külün çimentonun özellikleri üzerindeki etkileri’ incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde kolemanit atığının betonun mekanik özellikleri önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. %3 Portland çimentosu ile kolemanit atığının yer değiştirmesi karışımın eğilme mukavemetini 28 günde büyük oranda arttırdığı görülmüştür [13].

K. KÖSEOĞLU ve arkadaşları tarafından yapılan ‘Döküm çamuruna %10 ve %20 kolemanit ve üleksit atıkları ilavesinin viskozite ve mukavemet özellikleri üzerine etkileri’ incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda viskozite değeri olarak en uygun sonuç Serel döküm çamuruna %10 atık ve 85 ml Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ilavesi ile sağlanmıştır. Ancak elde edilen bu çamurun pişme mukavemeti değeri Serel çamurunun yarısı kadar olmuştur. Serel döküm çamuruna kolemanit ve üleksit konsantratör atıklarının ilavesiyle çamurun viskozitesi istenen değere getirilmiş ancak pişme mukavemeti azalmıştır. Buna karşın yüzeysel camsı parlaklık artmıştır. Pişme sırasında ilave edilen atık oranına bağlı olarak erime ile birlikte sırlaşma gözlenmiştir. Bu gözlemin atıktaki bor oksit varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu nedenle atığın sır üretiminde kullanılmasının daha uygun olacağı belirtilmiştir [14].

Ö.F. EMRULLAHOĞLU ve arkadaşları tarafından ‘Etibor Kırka boraks atığının yer karosu bünye özelliklerine etkisi’ incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda; sinterleme sıcaklığı ve katkı miktarı arttıkça pişme küçülmesi % değeri artmış, görünür gözeneklik değeri ise azalmıştır. Sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte su emme değerlerinde özellikle 1200 °C’ de önemli azalma meydana gelmiş, katkı miktarı artışı ile de 1000 °C ve 1100 °C’ lerde önce artış sonra azalma olmuştur. Özellikle 1100 °C’ deki azalmanın çok fazla olduğu belirtilmiştir. Sinterleme sıcaklığı artışı ile kütle yoğunluğunda artışlar meydana gelmiştir. Üç nokta eğme ve basma dayanımı değerleri artan sinterleme sıcaklığı ile artmış, artan katkı miktarı ile önce %5’ e kadar olan katkı yüzdelerinde düşüş olmuş, %7,5 katkıda ise tekrar yükselmiştir. Katkı oranı arttıkça numune renklerinde koyulaşmalar meydana gelmiş, renk açık griden koyu griye dönmüştür. Katkılı numunelerin yüzeylerinde beyaz ve sarı renkte lekeler görülmüştür. Katkı oranı arttıkça bu lekelenmeler daha da artmıştır. Bu deneyler sonucunda Kırka boraks atığının yer karosu massesine katılması durumunda ürün özelliklerinin daha da iyileşeceği anlaşılmıştır [15].

T. KAVAS ve arkadaşları tarafından ‘Etibor Kırka boraks işletmesi konsantratör atıklarının pres tuğla üretiminde ergitici eleman olarak kullanılabilirliği’ incelenmiştir. Yapılan deneylerde %15 konsantratör kil pestili ve %10 konsantratör şlam atığı Afyon bölgesi tuğla harmanına ilave edilmiştir. Deneyler sonucunda üretilen numunelerinin normal üretim pişirme sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta (800 °C) pişirilmelerine rağmen 900 °C’ de pişirilen normal pres tuğlaların basma dayanımı ve eğilme dayanımlarına ulaştığı, su emme değerlerinin düştüğü, birim hacim ağırlık değerlerinin arttığı ve pamuklaşma açısından büyük bir sorun yaşanmadığı saptanmıştır. Sonuç olarak %15 kil pestili atığının 800 °C – 850 °C’ de ve %10 şlam atığı içeren numunelerin 800 °C de pişirilmesi ile iyi fiziksel dayanım değerleri elde edilmiş ve pişirme sıcaklığı 100 °C düşürülerek, bor atığı kullanarak pişirme maliyetlerinin düşürülebileceği belirtilmiştir [16].

T. USLU ve arkadaşları tarafından ‘Eti Kırka boraks işletmesi atıklarının tuğla katkısı olarak kullanılabilirliği’ incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda %30’ a kadar bor atığı ilavesiyle üretilen tuğlaların basma ve eğilme dayanımlarında artış, su emme, kuru küçülme ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma görülmüştür. Genelde tuğla üretiminde kullanılan 900 °C pişirme sıcaklığının 800° C – 850° C ye düşürülebileceği ve bu sıcaklıklarda oluşan camsı fazın artacağı bildirilmiştir [17].

A. YAMIK ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ‘Bor atığının Tuğla sanayinde kullanılabilirliği’ incelenmiştir. Çalışmada bor atığı olarak Emet Kolemanit İşletmesi bor atığı

kullanılmıştır ve yapılan deneyler sonucunda TSE standartlarına uygun atık içeren tuğla reçeteleri geliştirilmiştir [18].

İ.Y. ELBEYLİ ve arkadaşları tarafından yapılan ‘Yapı tuğlası üretiminde bir ilave olarak boraks atığının kullanılması’ incelenmiştir. Test sonuçları neticesinde, iyi kaliteli tuğla üretiminde şartların %18 nem içerikli %10 boraks atığının tuğlaya katılması ve 1000 °C’ nin üzerinde pişirilmesi olarak belirlemiştir[19].

N. EDİZ ve arkadaşları tarafından yapılan ‘Kırka boraks işletmesi atık killerin tuğla yapımında kullanılabilirliği’ incelenmiştir. Çalışmada Kırka tesislerinden alınan iki farklı atık malzeme tuğla bünyesine farklı oranlarda karıştırılmış, farklı sıcaklıklarda pişirilmiştir. Yapılan basınç dayanımı testlerine göre en iyi sonucu veren örnek grup, komple tuğla deneylerine tabi tutulmuştur. Deney sonuçlarından, Kırka bor türevleri tesisi atıklarının, belli oranlarda tuğla toprağıyla birlikte kullanılabileceğini ve tuğla pişirim sıcaklığının düşürülebileceği, böylece tuğla üretiminin en önemli maliyet unsuru olan enerji giderlerinde önemli bir azalma sağlanabileceği belirtilmiştir [20].

B. KARASU ve arkadaşları tarafından ‘Etibor Kırka boraks işletmesi konsantre ve türev atıklarının duvar karosu bünye özelliklerine etkisi’ incelenmiştir. Konsantre atığının duvar karosu bünyesinde pegmatitin yerine alternatif akışkanlaştırıcı olarak maksimum %10’ a kadar kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Aynı durum %5 türev atığı içinde geçerli olduğu belirtilmiştir. Değirmen operasyonlarında sağladığı kolaylık, pişme mukavemeti ve su emme değerlerinin uygunluğu sebebiyle %5 konsantre (%5 konsantre atık 15 dakika öğütülmüş) ve %5 türev atığı reçetelerinin duvar karosu üretiminde kullanılabilecek en iyi reçeteler oldukları belirtilmiştir [21].

Ö.F. EMRULLAHOĞLU ve arkadaşları tarafından ‘Etibor Kırka boraks atığı ile Afyon Reis mermer atığından beyaz tuğla üretiminin araştırılması’ incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre; Kırka boraks atıklarında bağlayıcı görevi görebilecek kil minerallerinin bulunduğu XRD analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca bor minerallerinin 600–700 °C’ lerde sıvı faz oluşturmaları, soğuyunca katılaşmaları da sıvı faz sinterlemeyi sağladığını göstermiştir. Elde edilen tuğla ürünlere uygulanan analizler sonucunda bor atıklarının beyaz tuğla üretiminde mermer tozu ile kullanılabileceğini göstermiştir [22].

İ. DEMİR ve arkadaşları tarafından ‘Bor atıklarının yapı malzemesi üretiminde değerlendirilmesi’ incelenmiştir. Bu çalışmada bor atığı malzemesi pomza kumu ile karıştırılarak hafif yapı bloğu üretilmesi araştırılmıştır. Pomzanın bor atığı ile ağırlıkça %50

oranında karışımı yapılarak 900 °C sıcaklıkta pişirilmesi ile porozitesi yüksek, birim hacim ağırlığı düşük bir malzeme üretilebileceği belirlenmiştir [23].

N. EDİZ ve arkadaşları tarafından ‘Etibor Kırka boraks işletmesi DSM elek üstü atığının duvar kerosu bünyesinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması’ incelenmiştir. Çalışma onucunda gerek çamur hazırlama aşamasında çamur özelliklerinin standart reçetedeği değerlere uygunluğu gerekse su emme oranlarının TS EN 159’ a uygunluğu nedeni ile R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> ve R<sub>3</sub> reçetelerinin (%3, %5 ve %7 DSM elek üstü katkılı atık katkılı) duvar kerosu üretiminde kullanılabilceği belirtilmiştir [24].

G. SAĞLAM ve arkadaşları tarafından ‘Kırka bor atığının porselen döküm massede kullanılabilirliği’ araştırılmıştır. Laboratuar çalışmaları; ham ve atık malzemelerin Karakterizasyonu, kalsinasyon deneyleri, döküm tekniği ile şekillendirme, kurutma, sinterleme ve nihai ürünlerin karakterizasyonu aşamalarından oluşmuştur. Sonuç olarak bor atığının porselen döküm massede kalsinasyon sonrasında kullanılabilceği tespit edilmiştir [25].

A. UĞURLU ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ‘Bor içeren kil atıklarının çimento içerisinde değerlendirilmesi’ çalışması yapılmıştır. Öğütülen kil pestili (tinkal üretimi sırasında açığa çıkan boraks atığı) portland çimentolu harç içerisine değişik oranlarda hazırlanmıştır. Elde edilen harç numuneler üzerine taze beton ve sertleşmiş beton deneyleri yapılarak kil pestilinin çimento içerisindeki davranışı ve çimentolu harç numuneler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bulunan sonuçlar referans ve Türk Standartları ile karşılaştırılmıştır ve sonuç olarak şu ana kadar elde edilen sonuçlar daha önce farklı yapı malzemesi içerisinde değerlendirilen atıkların harç ve beton içerisinde çimentolu bağlayıcılarla birlikte değerlendirilebileceğini göstermiştir [26].

N. EDİZ ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ‘Fritleştirilmiş tinkal atığının çini karo bünye özelliklerine etkisinin incelenmesi’ çalışması yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin reolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri incelendiğinde fritleştirilmiş atığın çini karo bünyesinde alternatif bir ergitici hammadde olarak kullanılabilceği saptanmıştır [27].

B.KARASU ve arkadaşları tarafından ‘Boraks katkılı hızlı pişirim porselen karo cam seramik sırlarının son özelliklerine etkisi’ çalışması yapılmıştır. Çalışma sonucunda; Kırka bor işletmesinden sağlanan türev ve konsantratör tesisi atıkları CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) sisteminde herhangi bir sır hatasına sebep olmadan kullanılabilceği görülmüştür. CMAS sisteminde MgO’in ağırlıkça %10’unun atıktan sağlandığı sır kompozisyonunda atığın matlığı artırıcı etkisi gözlenmiştir. ZrCMS (ZrO<sub>2</sub>- CaO-MgO -SiO<sub>2</sub>) sisteminde ise MgO’in ağırlıkça

%65'inin atıktan sağlandığı frit ile hazırlanan sırda olgunlaşma kabiliyetinin yüksek olduğu ve hızlı pişirim porselen karoların sırlanmasında kullanılabilceği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda hızlı pişirim porselen karo üretiminde kullanılan sırlarda atık kullanımı uygun bulunmuştur [28].

E. ÖZDER ve arkadaşları tarafından 'Kolemanitin frit kaktkılı ham seramik sır üretiminde kullanımı' incelenmiştir. Bu çalışmada üretimde kullanılabilcek özellikleri gösteren fritle sır hazırlanmış bir sır referans olarak kabul edilmiştir. Yapılan çalışmalar ve testlerde, hazırlanan reçeteler, referans sır ile karşılaştırılmıştır. Frit kullanılarak hazırlanmış sır ile aynı özellikleri gösteren, içerisinde daha az frit bulunan ham sır yapılmıştır. Ayrıca kolemanitin sır içerisinde ergitici olarak kullanılması sırda kullanılan frit oranının düşürülmesine olanak sağlamış, böylece sır maliyeti aşağı çekilmiştir [29].

E.ERDOĞMUŞ ve arkadaşları tarafından 'Kolemanit konsantratör atığı ve yüksek fırın cürufunun çimento üretiminde değerlendirilmesi' çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada; Portland çimentosu klinkerine belirli oranda kolemanit konsantratör atığı ile değişen oranlarda yüksek fırın cürufu ilave edilerek katkıli çimentolar elde edilmiştir. Kullanılan katkıların çimento priz süresi, hacim genleşmesi, basınç dayanımı gibi özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Çimento karışımlarının fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri Türk Standartları ile uyumludur. Bu atıkların çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır [30].

## 4.TUĞLA ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

### 4.1 Kil ve Kil Mineralleri

Tuğla endüstrisinin başlıca hammaddesi killerdir. Tuğla üretiminde kullanılan killer genellikle topraktan elde edilir. Kullanımı çok yaygın olmasa da kuvars da tuğla üretiminde kullanılan hammaddelerden biri olabilmektedir.

Killer yer yüzeyindeki en yaygın materyallerden biridir. Ancak tuğla üretimi için gereken kil bazı spesifik özelliklere sahip olmalıdır. modern üretim gereçlerini karşılayabilmesi için, killerin su ile karıştırıldığı zaman şekillenebilmesi için plastisiteye, şekillendirildikten sonra şekillerini koruyabilmesi için yeterli ıslaklığa ve havada kuruma gerilmesi direncine sahip olmalıdır. Ayrıca kil partikülleri pişirmeye tabi tutulduklarında birlikte erimelidirler.

Tuğla ve kiremit endüstrisinde kullanılan killer, hepsi aynı kimyasal bileşime fakat farklı fiziksel karakteristiklere sahip olan başlıca üç şekilde oluşur.

**Yüzey Killeri:** Bu killer yaşlı ve çok genç tortul oluşumlar olabilir. İsminin de çağrıştırdığı gibi, bu killer yerin yüzeyine yakın bulunur.

**Şeyler:** Şeyler, sertleşinceye kadar yüksek basınçlara maruz kalmış killerdir.

**Ateş Killeri:** Ateş killeri genellikle diğer killere göre daha derinlerden çıkarılır ve refrakterlik kalitesine sahiptirler. Kural olarak, bu killer, şeyl ve yüzey killlerinden daha az safsızlık içerirler. Bu killer daha uniform kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler [31].

Tuğla killeri demirce zengin olduğundan kahverengi veya sarımsı renkli olabilmektedirler. Kum içerenleri olduğu gibi, saf olarak ta bulunurlar. Genelde yüzeyde ve yüzeye yakın yerlerde depolanırlar. Kil içeren kayaçların bozunma ya da yıkanma ürünleridir. Tuğla yapımı için en kullanışlı malzeme olup, biraz kum içermeleri, tuğlanın kalitesini yükselttiği için arzu edilir. Düşük oranda karbonat içeriği tuğla üretiminde olumsuz etki oluşturmaz [32].

Tuğla-kiremit imaline elverişli topraklar kumlu kil olarak adlandırılabilir. Seramik killlerinden farkları bunların demir, silis ve karbonat bakımından daha zengin olmalarıdır. Bu topraklar kil, çorak, mil, silt, lem, balçık gibi isimler altında da tanınırlar. Bu toprakların içinde kuvars, montmorillonit, kaolinit, kalsit, limonit, hidromika, serisit, illit ve klorit gibi mineraller bulunur. Bu toprakların bir kısmı ise amorf yapıdaki killerden oluşur [1].

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar sabit kalmışsa da, bu tanım günümüze kadar birçok kez değiştirilmiştir. 1963 yılına kadar yapılan tarihsel tanımlamaların geniş şekilleri bazı araştırmacılarca kaleme alınmıştır. Kil tanımı, kil bileşenlerinin önemini vurgulamaktadır. Bazı yazarlar birçok neden arasında, kil minerali karakteristiğinde olmayan birçok aksesuar içerebileceğinden dolayı “kilde oluşan herhangi bir mineral” olarak kil minerallerini tanımlamanın uygunsuzluğuna işaret etmiştir. Kil minerallerinin önceki tanımları basitçe kil minerallerini tabakalı silikatlarla özdeşleştirmiştir. Böylece geçerli bir neden olmaksızın bu terimin kullanılması kabul ediliyordu. Ancak kil minerali tanımı kil bileşeni anlamında kullanıldığı zaman yararlıdır. Kil mineralleriyle, tabakalı silikatların aynı anlamda kullanılması yaklaşımı, bütün kilin özelliklerinin kilin bileşenlerinin özellikleriyle ilişkilerini göz önünde bulundurulduğunda başarısız olmaktadır. Bazı yazarlar kil bileşenlerinin tane boyutu gerekliliğini mineralojiyle birleştiren kavramsal probleme ilave bir karşılık olarak değinmektedir. “Mineral” terimi tane boyutunu kapsamayan tam bir tanıma sahip olmadığından dolayı, bundan bir mineral grubunun tanımı tane boyutu alınarak yapılamaz sonucu ortaya çıkar [33].

Kil doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su ilavesiyle genellikle plastikleşen ve kuruma ve pişmeyle sertleşebilen malzemedir. Kil tanımı genellikle tabakalı silikatları kapsarsa da, plastiklik veren ve kurutulup pişirildiği zaman sertleşen diğer malzemeleri de içerebilir. Kildeki ortak fazlar plastiklik yapmayan materyaller ve organik maddeler içerebilir [34].

Kilin “doğal oluşum zorunluluğu”, sentetik olanları kapsam dışı tutar. Minerallerin standart tanımı esas alındığında, killer başlıca inorganik materyaller olup, çok miktarda organik madde içeren turba, bataklık çamuru ve bazı topraklar kapsam dışı tutulur. Organik fazlar gibi ortak fazlar kilde bulunabilir. “Kil mineralleri” tanımı, tabakalı silikat grubu mineraller ile killere plastiklik veren kuruma veya pişmeyle sertleşen mineraller için kullanılır [35].

Kil minerallerinin sınıflandırılmasındaki temel kriterler; tabaka tipleri, oktahedral tabakadaki katyon içerikleri, tabaka yükleri, tabakalar arası malzemelerin tipidir.

Ralph E. Grim kil minerallerinin yapısı ve özelliklerini belirtirken kil minerallerini şu başlıklar altında incelemiştir [36].

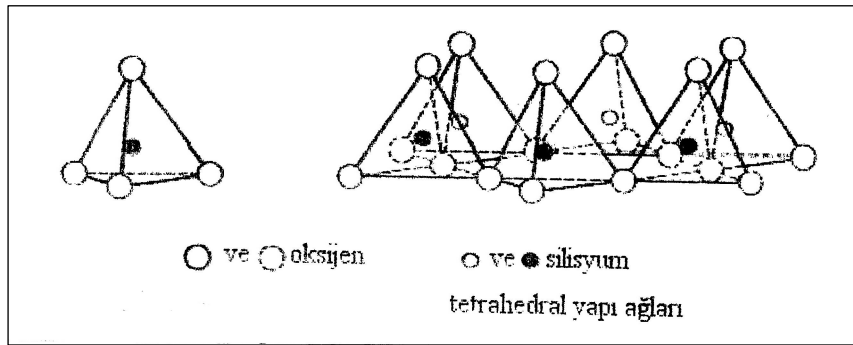
- Allofan mineralleri,
- Kaolinit mineralleri,

- Halloysit mineralleri,
- Montmorillonit mineralleri,
- İllit mineralleri,
- Klorit mineralleri,
- Vermikülit mineralleri,
- Atapulgit, poligorskit, sepiyolit mineralleri,
- Karışık tabakalı mineraller,

Kil mineralleri yapılarında mevcut bulunan oktahedral yapının tipine bağlı olarak sınıflandırılabilir. Ana katyonların ( $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ) oksijenle yaptıkları ağdaki yer değişimine bağlı olarak oldukça geniş bir aralıkta tanımlanabilen birçok kil mineralleri mevcuttur.

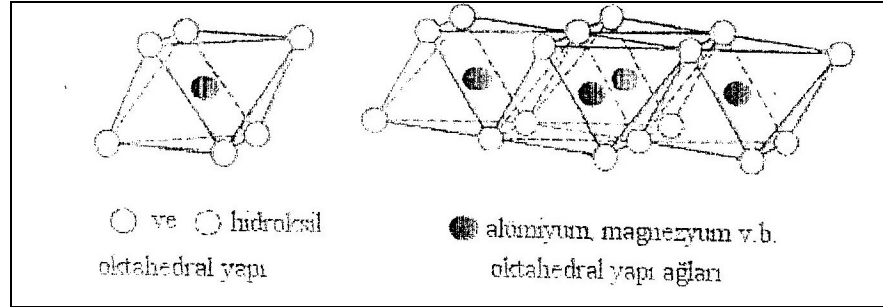
#### 4.1.1. Çift tabakalı (T-O) silikatler

Bir tetrahedral ve oktahedral tabakadan (T-O) oluşan çift tabaka 7,1 Å kalınlığındadır. Şekil 4.1.' de tetrahedral ve şekil 4.2.' de oktahedral yapı ağları görülmektedir. Dioktahedral ve trioktahedral olmak üzere iki tipte şekillenmişlerdir.



Şekil 4.1. Tetrahedral yapı ve ağları [36]





Şekil 4.2. Oktahedral yapı ve ağları [36]

#### **4.1.1.1 Dioktahedral mineraller**

Kaolinit grubu mineraller  $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$  formülüne sahiptirler. Feldispat ve diğer alumina silikatların transformasyonları ile oluşurlar. Buna örnek olarak mika verilebilir. Dikit ve nakrit mineralleri de aynı formüle sahiptir. Düzensiz bir kristal yapısına sahip olan kaolinitin değişik bir tipi 'Ball kili' olarak bilinmektedir.

Halloysit,  $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$  formülüne sahiptir ve iki değişik şekilde bulunabilirler. Kaolinitle aynı formüle sahip halloysit mineralinde tabakalar arası uzaklık 7,1 Å değil, 7,0 Å dur. Diğer değişik şekildeki halloysit minerali ise tabaka yapısında iki kat daha fazla su bulunmaktadır ve  $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}.4H_2O$  formülüne sahiptir.

#### **4.1.1.2 Trioktahedral mineraller**

Serpantin grubu mineraller,  $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$  genel formülüne sahiptir ve bu formülasyon oktahedral ve tetrahedral tabakalardaki  $Al^{+3}$  ve  $Fe^{+2}$  iyonlarının bulunmasına bağlı olarak değişebilir. Krisotil, yaklaşık 14 Å kalınlıktaki T-O çift tabaka kalınlığına sahip bir serpantin grubu mineraldir. Antigorit ise çift 7 Å ünite kalınlığına sahiptir. Yine serpantine benzer bir mineral olan şamozit, tabaka yapısında kimyasal açıdan birçok değişik içeriğe sahiptir  $[(Fe^{+3}, Fe^{+2}, Mg^{+2}, Al^{+3})_6(OH)_8Si_2Al_2O_{10}]$  ve 7 Å kalınlığına sahip T-O tabaka yapısına sahiptir.

#### **4.1.2. Üç tabakalı silikatler**

Tetrahedral, oktahedral ve tetrahedral (T-O-T) yapısına sahip simektitler, vermikülitler ve mikalar bu grubun içindedirler.

#### **4.1.2.1 Simektit grubu kil mineralleri**

Dioktahedral simektit mineralleri grubunda yer alan montmorillonit minerali,  $(0,5Ca,Na)_{0,7}(OH)_4Si_8O_{20}.nH_2O$  formülüne sahiptir. Tabaka kalınlığı sodyum montmorillonit için 12 Å'dan kalsiyum montmorillonit için 15 Å' a kadar değişmektedir. Montmorillonit yapısında değişebilir iyonlar olarak ta adlandırılan zayıf bağlara sahip iyonlar bulunmaktadır. Grupta yer alan diğer bir mineral beidellit,  $(0,5Ca,Na)_{0,7}Al_4(OH)_4(Si_{7,3}Al_{0,7})O_{20}.nH_2O$  formülüne sahiptir. Nontronit, beidellite benzer ancak alumina yerine demir olan  $(0,5Ca,Na)_{0,7}(Fe^{+3})_4(OH)_4(Si_{7,3}Al_{0,7})O_{20}.nH_2O$  formülüne sahiptir.

$(0,5Ca,Na)_{0,7}Mg_6(OH)_4(Si_{7,3}Al_{0,7})O_{20}.nH_2O$  kimyasal formülüne sahip trioktahedral simektit grubu minerallerinden saponit bu grubun önemli bir mineralidir.

#### **4.1.2.2. Vermikülit grubu kil mineralleri**

Bu grupta yer alan vermikülitler genellikle geniş tabakalara sahiptirler. En yaygın üç tabakalı silikat yapısına (T-O-T) sahip trioktahedral vermikülitlerin genel formülleri  $(Mg, Ca)_{0,4}(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2.45H_2O$  şeklindedir.

#### **4.1.2.3 Mika grubu kil mineralleri**

Bu gruptaki mineraller üç tabakalı silikat yapısına (T-O-T) sahiptir. Pirofillit gibi Dioktahedral veya talk gibi trioktahedral şeklinde bulunurlar. Dioktahedral mika minerallerinden serisit, muskovit gibi  $KAl(OH,F)_2AlSi_3O_{10}$  formülü ve yapıya sahiptir. Şekil 4.5' te muskovit kesiti görülmektedir. Bununla birlikte çok küçük tabakalar şeklinde bulunabilir. Birçok silikatın ve özellikle sodyum plajioklasın transformasyonu ile oluşurlar. Tabakalar arası mesafe 10 Å kalınlığındadır. İllit, serisit gibi aynı görünüme sahiptir. Fakat su, yapıdaki potasyum ve OH iyonlarının bir kısmı ile yerdeğiştirerek kafes düzensizliğine neden olur. Kimyasal formülleri  $(K,H,O)Al_2(OH,H_2O)AlSi_3O_{10}$  şeklindedir. Bazı araştırmacılara göre illit, mika ve simektit yapılarının üst üste binmesinden oluşmaktadır. İllit ve serisit en yaygın kil mineralleri arasındadır.

Trioktahedral mika mineralleri grubunda yer alan biotit  $K(Fe,Mg)_3(OH,F)_2AlSi_3O_{10}$  formülüne ve filogopit  $KMg_3(OH,F)_2AlSi_3O_{10}$  formülüne sahiptir. Killer içinde bulunmalarına rağmen serisit ve illit kadar öneme sahip değildirlere.

### 4.1.3. Üç tabaka + bir tabaka (T-O-T+O) silikatler

#### 4.1.3.1. Klorit Grubu Kil Mineralleri

Trioktahedral kloritler önemlidir. Talk tipi bir yapıya sahiptirler. Genel olarak kimyasal formülleri  $(\text{Mg,Fe,Al,Cr,Ni,Mn})_3(\text{OH})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{Mg,Fe,Mn,Al})_3(\text{OH})_6$  şeklindedir. Killer arasında en yaygın klorit mineralleri pennit ve klinoklor'dur. Pennit,  $(\text{Mg,Al})_3(\text{OH})_2(\text{Si}_{3,3}\text{Al}_{0,7})\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  ve klinoklor  $(\text{Mg,Al})_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  kimyasal formüllerine sahiptir. Bazı kil yataklarındaki değişimler nedeniyle demirce zengin kloritler de mevcuttur.

#### 4.1.4. Karışık tabakalı kil mineralleri

Farklı tetrahedral ve oktahedral yapılar arasındaki yakın benzerlikler, tabakaların düzenli ve düzensiz olarak karıştıkları karışık tabakalı minerallerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu yapıya sahip mineraller  $\text{Mg}_8(\text{OH})_4\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$  kimyasal formülüne sahip sepiyolit ve  $(\text{Mg,Al})_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}+4\text{H}_2\text{O}$  kimyasal formülüne sahip poligorskittir. Poligorskite formülündeki son dört su molekülü kafesin boşluklu olması durumunda serbest sudur.

#### 4.1.5. Amorf kil mineralleri

En çok bilinen amorf kil minerali  $\text{Al}_{2-4}\text{SiO}_{5-8}\text{nH}_2\text{O}$  kimyasal formülüne sahip allofanlardır [37].

### 4.2. Kuvars

İlk kez Romalılar tarafından cam yapımında kullanılan kuvars yeryüzünün bilinen kısmının %25-28'ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileşimidir. Kimyasal formülü  $\text{SiO}_2$  olup, mol ağırlığı 60 g ve özgül ağırlığı  $2,65 \text{ g/cm}^3$  tür. Sertlik derecesi Mohs'a göre 7' dir. Doğada kristal olarak dağ kristali, ametist, kuvarsit, kuvars ve kristal kuvars kumu olarak, amorf olarak ise flint ve sileks taşları, kieselgur şekillerinde bulunur.

Kuvars kristali granit, gnays gibi ana kayaların içinde bulunabileceği gibi bazen de tek başına, partikül yapısında olarak damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak bulunur. Ana kayalar içindeki kuvars tek başına dış etkenlerden etkilenmediği halde, ana kayacın doğa etkileri ile bozunması sonucu, açıkta kalan kuvars sularla yıkanıp sürüklenerek, başka bölgelerde tek başına çökebilir. Bu çökme işlemi çoğu zamanda ham kaolin ile birlikte olur ve bu olayda kaolin içindeki "serbest kuvarı" oluşturur.

Çöken kuvarstan kumtaşı, ganister, kuvarsit, kum v.b. gibi maddeler oluşur. Bu maddelerin tanecik yapılarını, oluşan erozyon büyük ölçüde etkiler. Kumtaşından oluşan tanecikler, silisyum dioksit, talk, kil, demir oksit veya glimmer ile birbirlerine yapışmış durumdadırlar. Ganister ise çok ince taneli kumtaşı olup, aynı zamanda aynı zamanda kil de içerir. Kuvarsit, kuvars partiküllerinin silisyum dioksit ile çok sıkı bağlandığı, taneciklerin kolay kırılmaya izin vermediği bir formdur.

Flint, çok az su ve organik madde içeren kuvarstır. Genel olarak üzeri talk ile kaplanmışır. Kırığı karakteristik olarak midye kabuğı dokusunda ve siyah renklidir. Diyatomit ve kieselgur olarak adlandırılan amorf silisyum dioksit, yüksek porozitesi ve düşük sıcaklık iletkenliğı ile ilginç bir maddedir. Bu özelliklerinden yararlanılarak diyatomitten özel seramik izolasyon bünyelerinin yapımında yararlanılır. Silisyum dioksitin diğere formlarından olan kristobalit ve tridimit nadir olarak doğada bulunabilirler. Hammadde ekonomisi açısından önemli değildirlere.

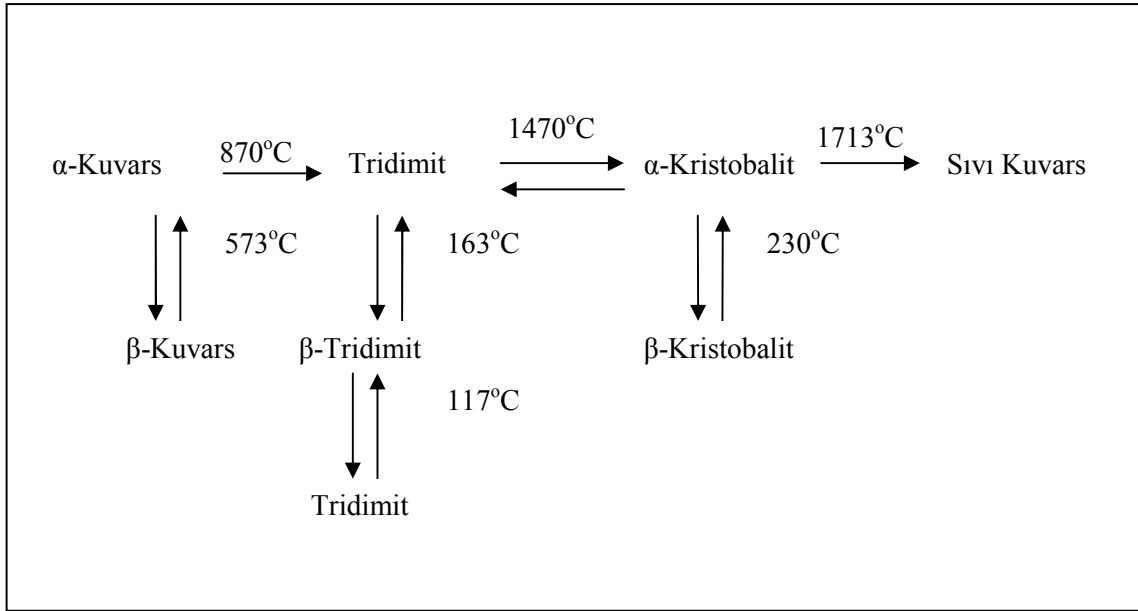
Doğadan ham kuvars çıkarılmasında, bilinen taş kırma yöntemleri uygulanır. Belli bir parça büyüklüğünde ön kırılması yapılan kuvars, beraberindeki yabancı maddelerden kurtulmak için yıkanır ve manyetik tutuculardan geçirilir. Bu işlemlerden sonra kuvars istenen tane büyüklüğüne öğütülür.

Flint taşlarının doğadan çıktıkları gibi öğütölmeleri sertlikleri nedeniyle güçtür. Bu nedenle flint taşları öncelikle 300-900°C arasında kalsine edilirler. Kalsine edilen flintin, kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağılı olarak özgül ağırlığında da bir değışme olur. Farklı özgül ağırlıklarda maddenin hacmini etkiler. Flint taşlarının seramik endüstrisinde en yaygın kullanım alanı bilyalı değirmenlerde doğada buldukları gibi öğütme bilyası olarak kullanılmasıdır.

Silisyum dioksidin oda sıcaklığında değışmez formu beta kuvarstır. Beta kuvarsın 523 °C ‘ ye ısıtılması ile bu sıcaklıkta alfa kuvars oluşur. Bu reaksiyon geri dönüşümlü olup, bu sırada kuvars hacimce büyümede gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürölmesi ile alfa kuvars bu defa 870°C’ de alfa tridimite ve 1470°C’ de de alfa kristobalite dönüşür, bu dönüşümler dizisi 1713°C’ de erime ile sonlanır.

Silisyum dioksidin yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit soğuma sırasında aniden düşük sıcaklık formlarına dönüşürlere. Bu formlardan olan beta tridimit 163°C’ de gama tridimit 117°C’ de ve beta kristobalit de 230°C’ de oluşur. Silisyum dioksidin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptir.

Dönüşümler dizisindeki reaksiyonların belirtilen özellikleri göstermesi ve her birinin geri dönüşlü olması çeşitli faktörlerden etkilenir. Örneğin; yavaş ısıtma ve soğutma, silisyum içindeki doğadan gelen yabancı maddelerin bulunup bulunmaması ve ve silisyum dioksitin doğal türü gibi. Şekil 4.7.' de silisyum dioksitin modifikasyonları ayrıntılı olarak görülmektedir.



**Şekil 4.7.** Silikanın Kristal Dönüşümleri [38]

Kuvars kristali ayrıca elektroteknik alanda önemli sayılan bir özelliğe sahiptir. Kristale uygulanan basınç ve çekme gibi mekanik etkiler, elektriksel yüklenmesine neden olur. Bu mekanik etkilerin ortadan kaldırılması ile elektrik yükü ortadan kalkar. Bu olay piezoelektrik konusunun kapsamına girer. Silisyum dioksit seramik bünye ve sırlarında önemli görevler yüklenerek geniş kullanım alanı bulmaktadır. Seramik endüstrisinde  $\text{SiO}_2$ ' in en çok kuvars kumu ve kaya kuvarısı şeklinde olan türleri kullanılır. Doğada bol ve yaygın olarak bulunan ince taneli kumlar, demir ve diğer zararlı safsızlıkları içermiyorsa, büyük kırma ve öğütme masraflarına gerek olmaksızın seramik endüstrisinde öncelikli olarak kullanılırlar.

Kuvars katkısı seramik bünyelerde şu etkileri gösterir;

- Bünyenin bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır.
- Pişmiş bünyede porozite ve su emme artar. Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma olur. Katkı oranının çok artması ile birlikte küçülme yerine genişleme görülür[38].

## 5. TUĞLA ÜRETİM SÜREÇLERİ

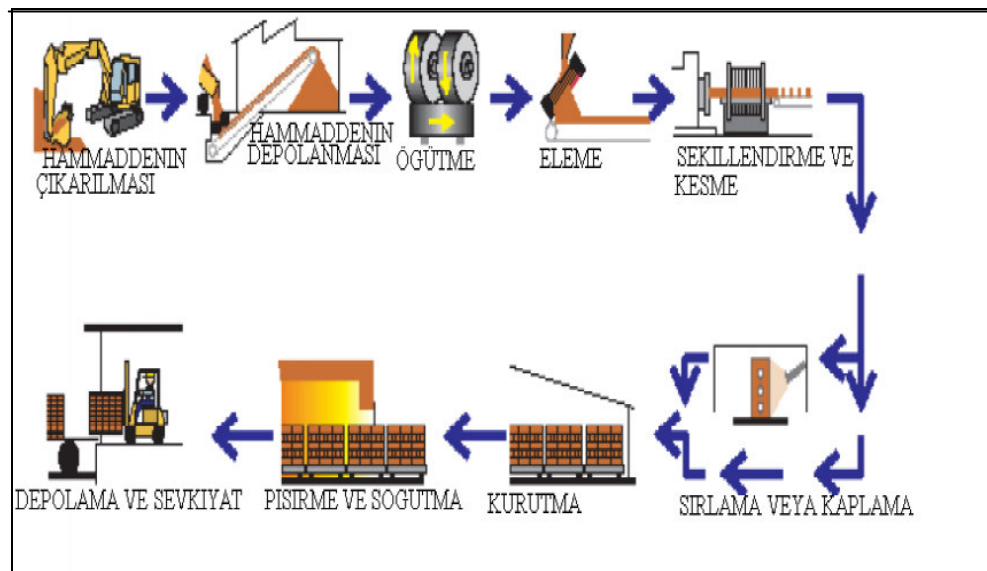
Tuğla üretiminde, her ne kadar üretimin temel prensipleri hemen hemen aynıysa da, fabrikalar kendi hammaddelerine ve üretim metotlarına uymak için bu prensiplerden sapabilirler. Esas olarak tuğla, öğütülmüş kilin su ile karıştırılıp istenilen şekil verilmesi, daha sonra kurutulup pişirilmesiyile üretilir [31].

### 5.1. Tuğla imalat safhaları

Tuğla imalatı altı genel safhada gerçekleştirilir. Bunlar:

- 1- Hammaddenin çıkarılması ve depolanması,
- 2- Hammaddenin hazırlanması,
- 3- Şekillendirme,
- 4- Kurutma,
- 5- Pişirme ve soğutma,

6- Ürünlerin fırından çıkarılması ve depolanmasıdır [31]. Şekil 5.1.' de tuğla üretim süreçleri şeması görülmektedir.



Şekil 5.1. Tuğla üretim süreçleri [31]

### **5.1.1. Hammaddenin çıkarılması ve depolanması**

Yüzey killeri, şeyller ve bazı ateş killerinin çıkarılışı aletsel açık işletme metoduyla yapılır. Bazı ateş killeri ise yeraltı işletmeciliği gerektirir. Kil ve şeyl karışımları daha sonra fabrika depolama sahalarına nakledilir. Fabrikanın birkaç günlük ihtiyacı olan hammaddeyi depolamak yaygın bir uygulamadır. Böylece hava şartları ne olursa olsun üretimin devamlılığı sağlanmış olur. Her hammadde için birer depolama sahası killerin bazı karışımlarının da yapılabilmesi için sağlanmalıdır. Karıştırma ile daha üniform hammaddeler elde edilebilir. Bu da üretilecek tuğlanın rengini kontrol etmeye ve hammaddenin uygunluğu üzerine bazı kontrollerin yapılabilmesini sağlar.

### **5.1.2. Hammadde hazırlama**

Kil, dairesel bir tava içinde dönen her biri 4 ile 8 ton ağırlığındaki öğütücü tekerlerden oluşan Kollergang değirmenlerde öğütülür ve karıştırılır. Böylece hammaddenin iri toprakları ezilmiş ve taşları giderilmiş olur. Daha sonra çoğu fabrikalarda killer tane boylarını kontrol etmek için vibrasyonlu eleklerden geçirilir.

### **5.1.3. Şekillendirme**

Şekillendirme işlemindeki ilk adım olan yoğrulma, şekillendirme için homojen plastik bir kütle hazırlanmasını sağlar. Bu da genellikle karıştırma haznesinde kile su ilave edilmesiyle gerçekleştirilir. Bu karıştırma ve yoğrulmadan sonra, plastik kil kütle şekillendirmeye alınır. Günümüzde tuğla şekillendirmesi için başlıca üç metot vardır. Bunlar; katı çamur metodu, yumuşak çamur metodu ve kuru presleme metodudur.

#### **5.1.3.1. Katı çamur metodu**

Katı çamur metodunda, kil plastiklik elde etmek için yeterli miktarda su (genellikle ağırlıkça %12 ile %15 arasında) ile karıştırılır. Karıştırmadan sonra, yoğrulmuş kil 375–725 mm Hg vakumlu bölüme gider. Çamurun havasının alınması kilin işlenebilirliği ve plastikliğini artırır. Böylece çamurun mukavemeti artar.

Daha sonra, kil iki boyutu belirlenmiş olan kolon elde etmek için bir kalıba ekstrude edilir. Bu kil kolonunun tuğla haline dönüşmesi için üçüncü boyutu bir otomatik kesici ile kesilerek oluşturulur. Otomatik kesicilerin tel aralıkları ve kalıp boyutları kuruma ve pişme sırasındaki normal küçülmelerin telafisi için dikkatli hesaplanmalıdır.

### **5.1.3.2. Yumuşak çamur metodu**

Bu metot özellikle, aşırı su içeriğinden dolayı katı çamur prosesiyle ekstrude olabilmeleri mümkün olmayan killer için uygundur. Yüzde 20-30 nem içeren kil karışımları kalıplarda şekillendirilir. Kilin kalıba yapışmasını önlemek için, kalıplar kum veya su ile yağlanır.

### **5.1.3.3. Kuru presleme metodu**

Bu metot özellikle çok düşük plastikliğe sahip killer için uygundur. Kil minimum miktarda su (en fazla %10) ile karıştırılır. Daha sonra hidrolik veya sıkıştırılmış hava basıncı kullanılarak 500–1500 psi basınçlar altında çelik kalıplarda şekillendirilir.

### **5.1.4. Kurutma**

Islak kil birimler (tuğlalar) kalıplardan veya kesme makinelerinden çıkarıldığı zaman, şekillendirme metotlarına bağlı olarak %7 ile %30 arasında nem içerir. Pişirme işlemine başlamadan önce, bu suyun büyük kısmı 38 ile 204°C sıcaklık aralığına sahip kurutma odalarında buharlaşır. Kurutma zamanı kilin türüne göre farklılık gösterir. Ancak kurutma süresi genellikle 24- 48 saat arası olur. Her ne kadar kurutma odaları için gereken ısı özel olarak üretilirse de, çoğunlukla pişirme fırınlarından atılan ısı kullanılır. Her durumda, tuğlanın çatlamasını önlemek için sıcaklık ve nem dikkatli ayarlanmalıdır.

### **5.1.5. Pişirme ve Soğutma**

Tuğla üretiminde çok önemli ve özel bir adım olan pişirme, fırın türüne ve diğer değişkenlere bağlı olarak 40–150 saat arası bir zaman gerektirir. Tuğla pişirmede birçok fırın türü kullanılmaktadır. Bu fırın tiplerinin başlıcaları tünel ve periyodik fırınlardır. Bu fırınlarda kullanılan yakıt; doğalgaz, propan, petrol, talaş, kömür veya bu yakıtların karışımı olabilmektedir.

Kurumuş tuğlalar, sıcak fırın gazlarının serbestçe sirkülasyonuna müsaade edecek şekilde bir modele göre periyodik fırınlara yerleştirilir. Periyodik fırınlar doldurulur, pişirilir, soğutulur ve boşaltılırlar. Daha sonra aynı proses tekrar edilir. Tünel fırında pişirilecek tuğlalar benzer şekilde özel vagonlara yüklenip, tünel içindeki değişik sıcaklık bölgelerinden geçirilmektedir. Her sıcaklık bölgesindeki şartlar dikkatlice kontrol edilir ve fırın sürekli çalıştırılır.

Pişirme altı genel safhaya bölünür. Bunlar 1- su dumanı (serbest suyun buharlaşması), 2- dehidrasyon, 3- oksidasyon, 4- vitrifikasyon, 5-flashing ve 6- soğumadır. Flashing ve soğuma



haricindekileri tamamı fırındaki sıcaklık artışıyla ilgilidir. Her ne kadar uygulanan sıcaklıklar kullanılan kil ve şeyle göre farklılıklar gösterirse de, serbest suyun buharlaşması 204°C' de, dehidrasyon yaklaşık 149 ile 982°C arasında, oksidasyon 538 ile 982°C arasında ve vitrifikasyon 871 ile 1316°C arasında meydana gelmektedir.

Killer, yüksek sıcaklık karşısında metallere farklı davranırlar. Killer yüksek sıcaklık karşısında yavaş yavaş yumuşar ve aşama aşama erirler. Killerin bu eriyebilirlik özelliği, gerektiği gibi pişirildikleri zaman onların sert, katı ve nisbeten düşük absorpsiyonlu olmasına neden olur. Erime üç safhadan oluşur. Bunlar;

1- Başlangıç erimesi: kil tanelerinin birbirlerine yapışık bir kütle oluşturacak yumuşaklıkta oldukları zamanki noktadır.

2- Vitrifikasyon: Aşırı erimenin oluşmasıyla; kütlede sıkı, katı olduğu ve absorbent olmadığı zamanki noktadır.

3- Viskoz erime: Kil kütlede bozduğu ve eriyik olmaya yöneldiği noktadır.

Pişirme işlemindeki önemli nokta, başlangıç erimesi ve kısmi vitrifikasyonun tam olması fakat viskoz erimeden uzak durulması için fırın sıcaklığının kontrol edilmesidir. Sıcaklık değişim oranı, hammaddeye ve üretilen tuğlaya bağlı olarak dikkatlice takip edilmelidir.

Sıcaklık maksimuma ulaştıktan sonra belirlenen süreyle uygulandıktan sonra, soğutma işlemi başlar. Periyodik fırınlarda iyi bir soğutma için 48 ile 72 saat arası bir zaman gerekmektedir. Fakat tünel fırınlarda soğutma periyodu genellikle 48 saati geçmektedir. Soğutma oranının renk üzerine direkt etkisi olduğu, aşırı hızlı soğutmanın üründe çatlama ve diğer özlere sebep olacağı için soğutma pişirme işleminde önemli bir aşamadır.

### **5.1.6.Boşaltma**

Boşaltma soğutmadan sonra tuğlaların fırından tahliye işlemidir. Bu safhada, tuğlalar ayıklanır, sınıflandırılır, paketlenir, depolanır ve sevkiyat için yüklenir [31].

## 6. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada Eti Bor A.Ş. Kütahya-Emet İşletmesinden getirilen Esbe Konsantratör tesisi şlam atığının tuğla bünyelerinde değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

### 6.1. Malzeme

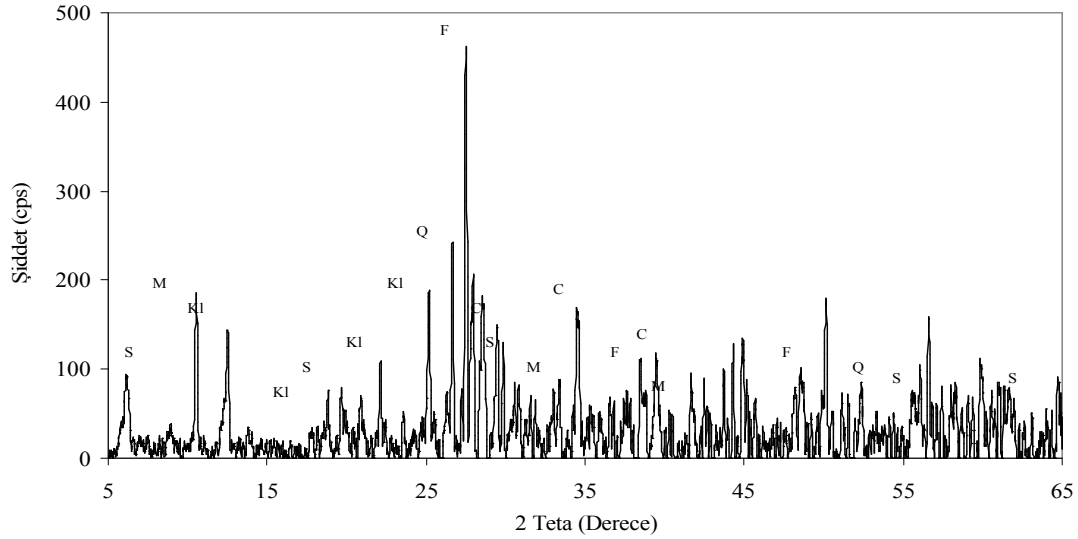
Deneyisel çalışmalarda kullanılan tuğla kili Kütahya'da tuğla üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir. Bu çalışmada geleneksel tuğla hammaddesine, tuğlanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla kolemanit atığı ilave edilmiştir.

Deneylerde kullanılan kil, ham kolemanit atığı ve kalsine kolemanit atığının kimyasal analizleri Kütahya Porselen A.Ş.'de (XRF cihazı ile) yapılmış, sonuçlar Çizelge 6.1' de verilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Deneylerde kullanılan tuğla kili, ham kolemanit atığı ve kalsine kolemanit atığının kimyasal analizleri

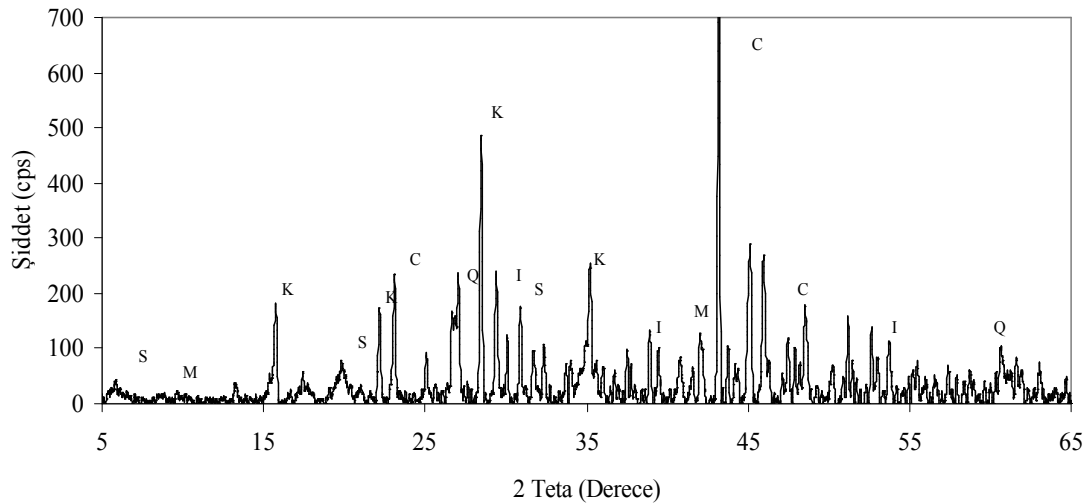
Oksitler	Tuğla Kili	Ham Kolemanit Atığı	Kalsine Kolemanit Atığı
SiO <sub>2</sub>	44,88	27,25	29,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,81	5,97	6,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,27	2,88	3,12
TiO <sub>2</sub>	1,88	0,31	0,36
CaO	9,18	14,22	18,64
MgO	7,07	7,79	8,08
Na <sub>2</sub> O	0,40	0,04	0,05
K <sub>2</sub> O	1,14	1,89	1,98
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	22,22	25,96
Kızdırma Kaybı	7,60	16,45	3,64

Kilin, ham kolemanit atığının ve kalsine kolemanit atığının mineral içeriği D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Laboratuvarındaki Rigaku Miniflex ZD13113 serisi X-ışınları difraktometresi yardımıyla (CuK<sub>α</sub> ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) ışıması) kullanılarak 2°/dk ile saptanmıştır. Şekil 6.1, şekil 6.2. ve şekil 6.3 sırasıyla tuğla kilinin, ham kolemanit atığının ve kalsine XRD analizi sonucunu göstermektedir.



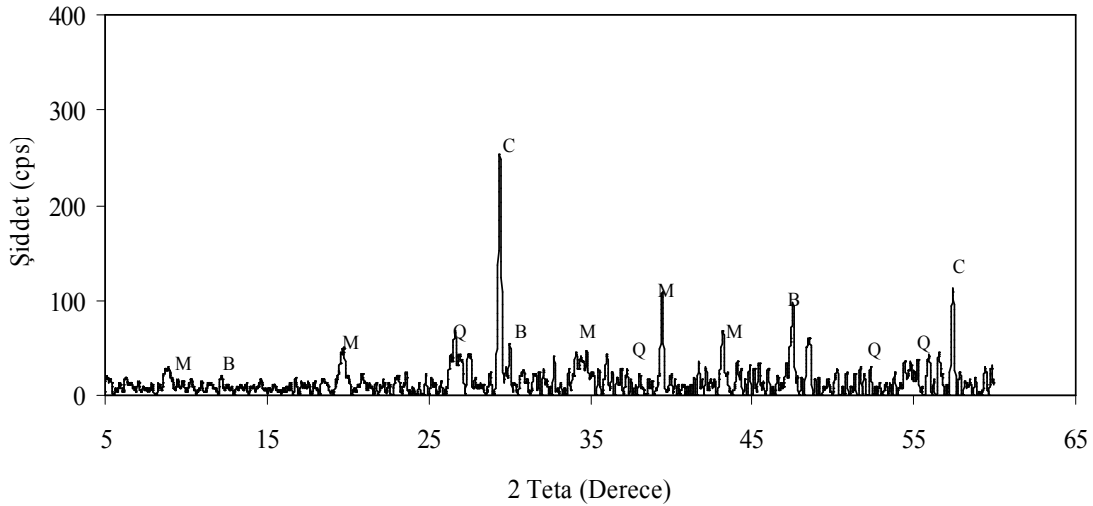
**Şekil 6.1.** Deneyleerde kullanılan tuğla kilinin XRD analizi sonuçları [S: Simektit, M: Magnezyohornblend, Kl:Klorit, Q:Kuars C:Kalsit; F: Plajiolklas

XRD sonucuna göre tuğla kili Simektit, Magnezyohornblend, Klorit, Kuvars, Kalsit ve Plajiolklas fazlarını içermektedir.



**Şekil 6.2.** Kolemanit atığının XRD analizi sonuçları [S:Simektit, I/M:Muskovit, Q: Kuvars, C: Kalsit; K: Kolemanit]

XRD analizi sonucuna göre kolemanit atığının, Simektit, İllit/Muskovit, Kuvars, Kolemanit ve Kalsit fazlarını içerdiği görülmüştür.



**Şekil 6.3.** 700°C sıcaklıkta kalsine edilmiş kolemanit atığının XRD analizi sonucu[M: Muskovit, Q: Kuvars, C: Kalsit, B: Boroksit]

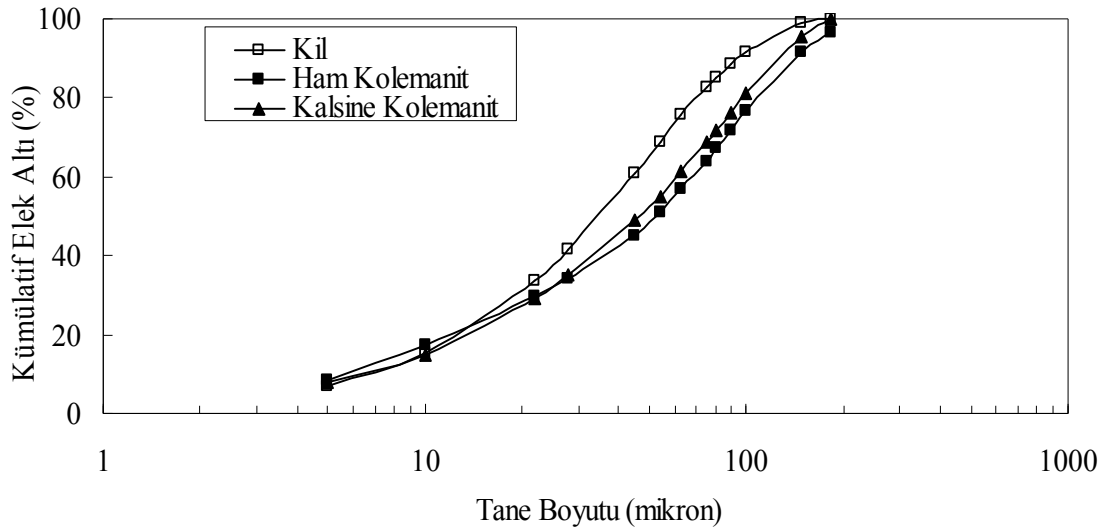
Şekil 6.3. incelendiğinde kalsine kolemanit atığının; muskovit, kuvars, kalsit ve boroksit fazlarını içerdiği görülmektedir.

DeneySEL çalışmada kullanılan kolemanit atığı 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700°C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Bu sıcaklıklarda kalsine edilen kolemanit atıkları tuğla kiline %10 oranında ayrı ayrı ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan tuğla numuneleri 900°C’de pişirilmiştir. Daha sonra pişirilen %10 kalsine kolemanit atığı içeren numuneler mukavemet testine tabi tutulmuştur. Mukavemet testleri sonucunda %10 oranında, belirtilen sıcaklıklarda kalsine edilmiş kolemanit atığı içeren numunelerin hepsinin mukavemet değerlerinin standart tuğla numunesin mukavemet değerlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ancak bu numuneler içinde standart tuğla numunesine göre en az mukavemet azalması, 700 °C’de kalsine edilmiş kolemanit atığı katkılı numunelerde görülmüştür. Ayrıca %10 oranında, 400 °C, 500 °C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş kolemanit atıklarıyla hazırlanmış tuğla numuneleri içinde en yüksek mukavemet değerini 700°C’de kalsine edilmiş kolemanit atığı ile hazırlanan tuğla numuneleri vermiştir. Bu nedenle deneylerde 700°C’de kalsine edilmiş atık kullanılmıştır.

**Çizelge 6.2.** Standart tuğla numunesinin ve %10 oranında 400 °C, 500 °C, 600°C, 700°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş kolemanit atığı katkılu tuğla numunelerinin ortalama basma mukavemeti değerleri

<b>Numune</b>	<b>Kalsine Kolemanit Atığı Oranı (%)</b>	<b>Ortalama Basma Mukavemeti (MPa)</b>
Standart tuğla numunesi	-	1,57
400 °C'de kalsine edilmiş kalsine kolemanit atığı katkılu	10	0,91
500 °C'de kalsine edilmiş kalsine kolemanit atığı katkılu	10	0,84
600 °C'de kalsine edilmiş kalsine kolemanit atığı katkılu	10	0,67
700 °C'de kalsine edilmiş kalsine kolemanit atığı katkılu	10	1,10

Üretilecek tuğlaların özelliklerine tane boyutlarının etkisini incelemek amacıyla, tuğla kili, kolemanit atığı ve kalsine kolemanit atığının tane boyutu analizleri Kütahya Seramik A.Ş. fabrikası bünyesindeki Malvern Instruments Mastersizer 2000 marka ve model lazer difraktometresi yardımıyla yapılmıştır. Şekil 6.4. tuğla kili, kolemanit atığı ve kalsine kolemanit atığının kümülatif tane boyutu analiz sonuçlarını göstermektedir.



**Şekil 6.4.** Deneysel olarak kullanılan tuğla kili, ham kolemanit atığı ve kalsine kolemanit atığının kümülatif tane boyut dağılımı analiz sonuçları

Tuğla kilinin tane boyut dağılımı incelendiğinde;  $d(0,5)=34,810 \mu\text{m}$  ve  $d(0,8)=73,149 \mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Tuğla kilinin ortalama tane boyut dağılımı  $34,810 \mu\text{m}$ 'dir. Ham kolemanit atığının tane boyut dağılımı incelendiğinde;  $d(0,5)=62,387 \mu\text{m}$  ve  $d(0,8)=109,895 \mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Ham kolemanit atığının ve ortalama tane boyut dağılımı  $62,387 \mu\text{m}$ 'dir. Kalsine kolemanit atığının tane boyut dağılımı incelendiğinde;  $d(0,5)=50,632 \mu\text{m}$  ve  $d(0,8)=109,895 \mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Kalsine kolemanit atığının ortalama tane boyut dağılımının  $50,632 \mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir.

## 6.2. Yöntem

### 6.2.1. Hammadde hazırlama

Deneysel olarak kullanılan tuğla kili Kütahya'daki bir tuğla fabrikasından, yıldız karıştırıcıda karıştırılmış olarak temin edilmiştir. Bu kil etüvde  $100^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süreyle kurutulduktan sonra halkalı değirmende boyutu  $500\mu\text{m}$ 'nin altına inceltiştir. Daha sonra bu kil deneylerde katkı haline getirilip kullanılmıştır.

Kolemanit atığına fiziksel olarak bağlı suyun, atığın bileşimindeki organik bileşiklerin ve kolemanit atığının mineralojik bileşiminde bulunan kolemanit mineraline ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) kimyasal olarak bağlı beş mol suyunun yapıdan uzaklaşması için kolemanit atığı kalsine edilmiştir.

Eti Bor A.Ş. Emet-Kütahya A.Ş. tesislerinden doğrudan elde edilen kolemanit atığı halkalı öğütücüde 2 dakika öğütülmüş ve 250µm'lik elekten geçirilmiştir. Daha sonra bu öğütülmüş kolemanit atığı D.P.Ü Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarındaki Protherm marka kül fırını içerisinde 30 dakika süreyle 700°C sıcaklıkta bekletilerek kalsine edilmiştir. Kolemanit atığına kalsinasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilen bu yeni malzeme 'Kalsine Kolemanit Atığı' olarak isimlendirilmiştir.

Tuğla kili ve kalsine kolemanit atığının karıştırılması ile elde edilen kalsine kolemanit atığı katkılı ve katkısız standart tuğla numunelerinin reçeteleri Çizelge 6.3.'te verilmiştir.

**Çizelge 6.3.** Katkısız tuğla ve kalsine kolemanit atığı katkılı reçetelerinin rasyonel analizleri (%ağırlıkça)

Reçete	Tuğla Kili	Kalsine Kolemanit Atığı
R1	100	-
R2	95	5
R3	90	10
R4	85	15
R5	80	20
R6	75	25
R7	70	30
R8	65	35
R9	60	40
R10	55	45

Tamamen kurutulan tuğla kilinin plastikliği Pfefferkorn plastiklik testi yöntemiyle ölçülmüştür. Bu test sonucunda tuğla kilinin %17 oranında suyla plastikleştiği görülmüştür. Daha önce 500 µm'nin altına inceltelen tuğla kili ve 125 µm'nin altına inceltelen kalsine kolemanit atığı bir kap içerisinde karıştırılmıştır. Bu karışıma % 17 oranında su ilave edilerek karıştırılmış ve plastik bir çamur elde edilmiştir. Hazırlanan bu karışım naylon poşet içerisinde 24 saat bekletilerek nem oranının homojenleşmesi sağlanmıştır.

### 6.2.2. Şekillendirme

Hazırlanan tuğla çamuru boyu 10 cm, çapı 3 cm metre olan silindirik bir boşluğu bulunan çelik kalıbın içine konularak bu kalıbın içinde D.P.Ü. İnşaat Mühendisliği Laboratuvarındaki presle 20 kN/cm<sup>2</sup> basınç altında preslenerek şekillendirilmiştir.

### **6.2.3. Kurutma**

Şekillendirilen numuneler kurutma sırasında çatlamamaları için 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmişlerdir. Sonra numuneler 80°C sıcaklıkta 24 saat ve daha sonra 105°C sıcaklıkta 2 saat süreyle etüvde kurutulmuşlardır.

### **6.2.4. Pişirme**

Pişirme işlemi D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan Protherm marka fırında yapılmıştır. Numuneler dört buçuk saatte 900°C sıcaklığa ulaşıldıktan sonra bu sıcaklıkta yarım saat bekletilerek pişirilmiştir.



## 7. HAM ve KALSİNE KOLEMANİT ATIĞI İLE İLGİLİ DENEY SONUÇLARI

### 7.1. Ham Kolemanit Atığı İle İlgili Deney Sonuçları

Ham kolemanit katığı 125 $\mu$ m'lik elekten geçirildikten sonra %10 oranında tuğla bünyesine ilave edilmiştir. Elde edilen numuneler 900°C'de pişirilmiştir. Pişirilen numunelerin hiçbiri sağlam ürün olarak elde edilememiştir. %10 oranında ham kolemanit atığı içeren tuğla numunelerinin kuru küçülmesi %2,59 olarak tespit edilmiştir. Ancak pişme sonucunda numunelerin parçalanması nedeniyle numunelere pişme küçülmesi, pişme mukavemeti ve su emme testleri uygulanamamıştır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki aşamasında kolemanit atığı ham olarak değil, kalsine edilerek kullanılmıştır.

### 7.2.Kalsine Kolemanit Atığı İle İlgili Deney Sonuçları

#### 7.2.1. Kimyasal analiz sonuçları

900°C'de sinterlenmiş standart tuğla numunesi ve kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunelerinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.1.' de görülmektedir.

**Çizelge 7.1.** Standart tuğla numunesi ve kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Reçete	OKSİTLER (% Ağırlık)										
	Kalsine Atık Miktarı (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K.K
R1	-	48,23	13,64	-	9,75	1,19	1,29	13,07	1,99	7,57	0,68
R2	5	47,83	12,60	1,32	10,95	1,25	1,12	12,81	1,94	7,27	0,58
R3	10	45,80	12,60	2,61	11,47	1,29	0,96	12,23	1,81	7,19	0,53
R4	15	44,76	12,36	4,93	11,91	1,34	0,90	11,71	1,74	7,18	0,44
R5	20	44,67	11,93	7,34	12,66	1,38	0,85	10,98	1,68	6,94	0,41
R6	25	43,62	11,16	7,66	13,15	1,40	0,74	10,31	1,59	6,88	0,44
R7	30	42,09	10,40	8,17	13,43	1,42	0,69	9,73	1,50	6,64	0,19
R8	35	41,65	9,86	9,82	14,38	1,44	0,66	9,36	1,47	6,28	0,19
R9	40	40,40	9,69	10,08	14,95	1,45	0,64	9,14	1,42	6,24	0,19
R10	45	38,63	9,60	13,27	15,30	1,48	0,59	8,89	1,32	6,14	0,22

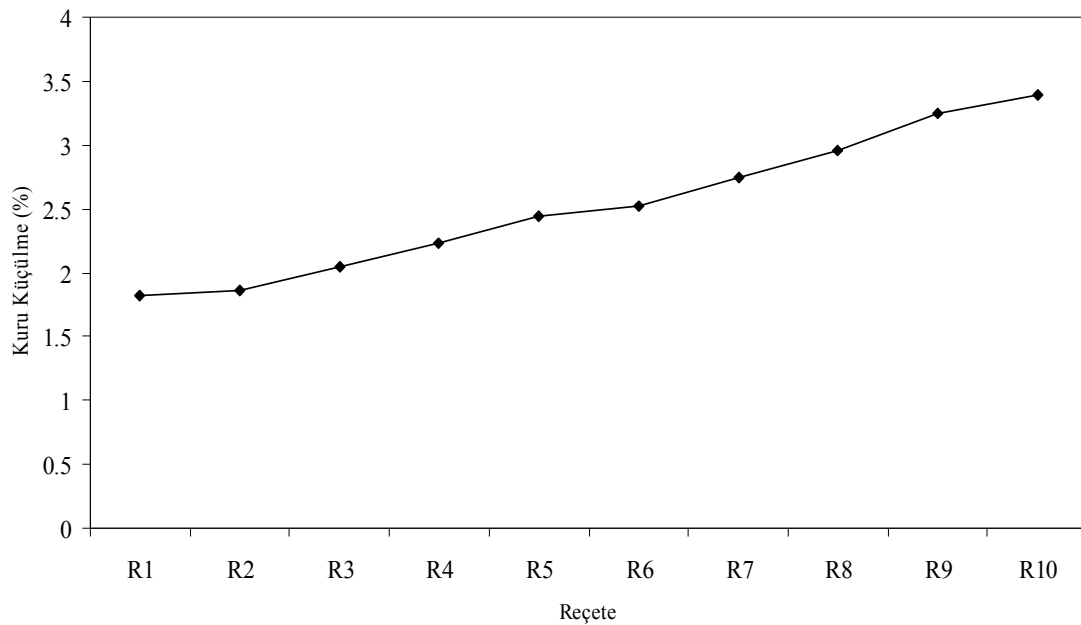
### 7.2.2. Kuru, pişme ve toplam küçülme sonuçları

Çizelge 7.2.'de standart tuğla bünyesi ve kalsine kolemanit atığı kullanılarak hazırlanan 9 farklı tuğla reçetesinin küçülme değerleri verilmektedir.

**Çizelge7.2.** Hazırlanan reçetelerin kuru, pişme ve toplam küçülme değerleri

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
<b>Kuru küçülme (%)</b>	1,82	1.86	2,05	2,23	2,44	2,52	2,75	2,96	3,25	3,39
<b>Pişme küçülmesi (%)</b>	0,25	0,26	0,27	0,33	0,42	0,50	0,59	0,65	0,85	0,89
<b>Toplam Küçülme (%)</b>	2,07	2,12	2,32	2,56	2,86	3,02	3,34	3,61	4,10	4,28

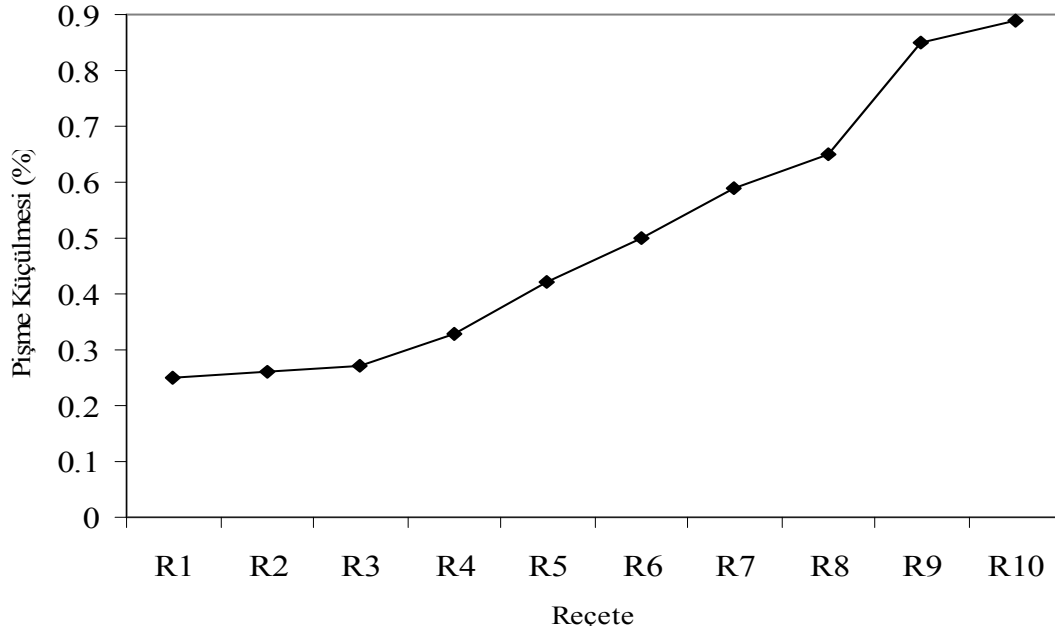
Şekil 7.1.'de kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - kuru küçülme ilişkisi gösterilmektedir.



**Şekil 7.1.** Kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - kuru küçülme ilişkisi

Artan kalsine kolemanit atığı ile birlikte hazırlanan yaş (ham) tuğla bünyelerinin kuru küçülme değerlerinin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni; kalsine kolemanit atığı bünyesindeki plastikliği yüksek kil minerallerinin (simektit, muskovit, illit) kurutma ile birlikte fiziksel olarak absorbe ettikleri suyu bünyelerinden atmaları gösterilebilir[40].

Şekil 7.2.'de kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - pişme küçülmesi ilişkisi gösterilmektedir.



**Şekil 7.2.** Kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - pişme küçülmesi ilişkisi

Artan kalsine kolemanit atığı hazırlanan tuğla bünyelerinin 900°C'deki pişme küçülmesi değerlerinin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak; sinterleme aşamasında kalsine kolemanit atığı bünyesindeki  $B_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  ve  $Fe_2O_3$  yüksek ergitici özelliği olan oksitlerin oluşturduğu camsı fazın soğuma esnasında hacim değişimine uğramasından kaynaklandığı söylenebilir [17].

Kalsine kolemanit atığının tuğla bünyesine ilave edilmesiyle standart tuğla reçetesine göre toplam küçülme değerlerinin artan kalsine kolemanit atığı miktarıyla arttığı görülmektedir. Bunun nedeni; kalsine kolemanit atığının kuru küçülme değerlerini arttıracak kil mineralleri ve pişme küçülmesini arttıracak ergitici özelliği yüksek oksitler ( $B_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) içermesi gösterilebilir.

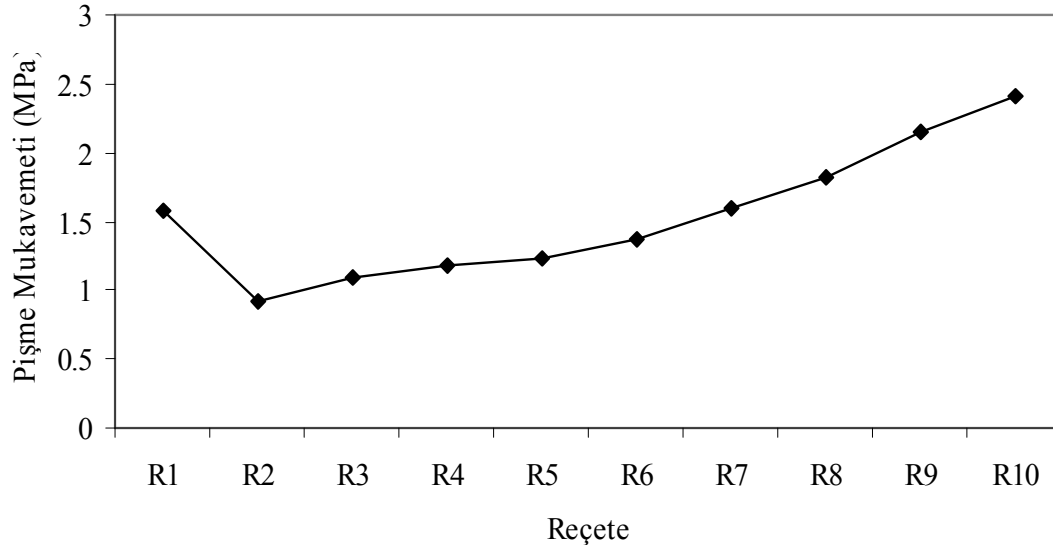
### 7.2.3 Pişme mukavemeti sonuçları

Çizelge 7.3.'de standart tuğla ve kalsine kolemanit atığı katkı tuğla numunelerinin mukavemet değerleri verilmektedir.

**Çizelge 7.3.** Hazırlanan tuğla reçetelerinin pişme mukavemeti değerleri

Reçete	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Pişme mukavemeti (MPa)	1,57	0,92	1,10	1,18	1,23	1,37	1,59	1,82	2,15	2,41

Şekil 7.3.'te kalsine kolemanit ile ilgili reçete - pişme mukavemeti ilişkisi gösterilmektedir.



**Şekil 7.3.** Kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - pişme mukavemeti ilişkisi

Kalsine kolemanit atığının %5 ve %10 oranında tuğla reçetesine ilavesiyle elde edilen bünyelerin (R2) ve (R3), 900°C'deki pişme mukavemeti değerlerinin standart tuğla bünyesinin pişme mukavemeti değerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak; bünyeler içindeki  $B_2O_3$  oranının 900°C'de yeterli camsı faz oluşumunu sağlayacak oranda olmadığı gösterilebilir.

Kalsine kolemanit atığının %15 ve daha fazla oranda tuğla bünyesinde yer almasıyla hazırlanan reçetelerin 900°C'deki pişme mukavemetleri, kalsine kolemanit atığı oranının artmasıyla artmaktadır. Bunun nedeni; kalsine kolemanit atığı bünyesindeki  $B_2O_3$  ve diğer ergitici oksitlerin oluşturduğu camsı fazın, bünyenin sinterlenebilmesi için yeterli vitrifikasyonu sağlamaları olarak açıklanabilir.

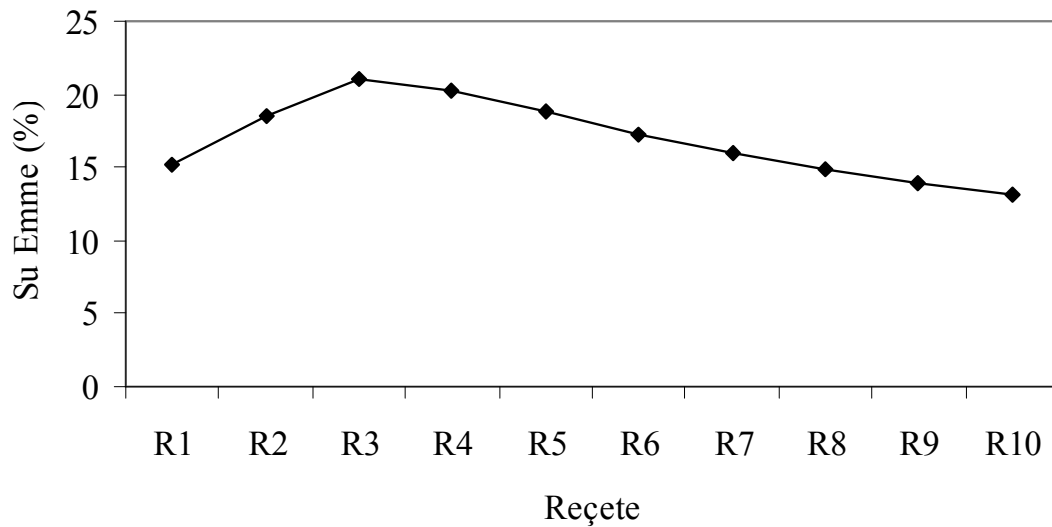
#### 7.2.4. Su emme sonuçları

Çizelge 7.3.'de standart tuğla ve kalsine kolemanit atığı kullanılarak hazırlanan tuğla numunelerinin % su emme değerleri verilmektedir.

**Çizelge 7.4.** Hazırlanan reçetelerin su emme değerleri

Reçete	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Su emme (%)	15,26	18,55	21,02	20,30	18,83	17,30	16,05	14,80	13,85	13,10

Şekil 7.4.'te hazırlanan reçetelerin; 900°C'de pişirilmiş numunelerinin su emme değerleri gösterilmektedir.



**Şekil 7.4.** Kalsine kolemanit atığı ile ilgili reçete - su emme ilişkisi

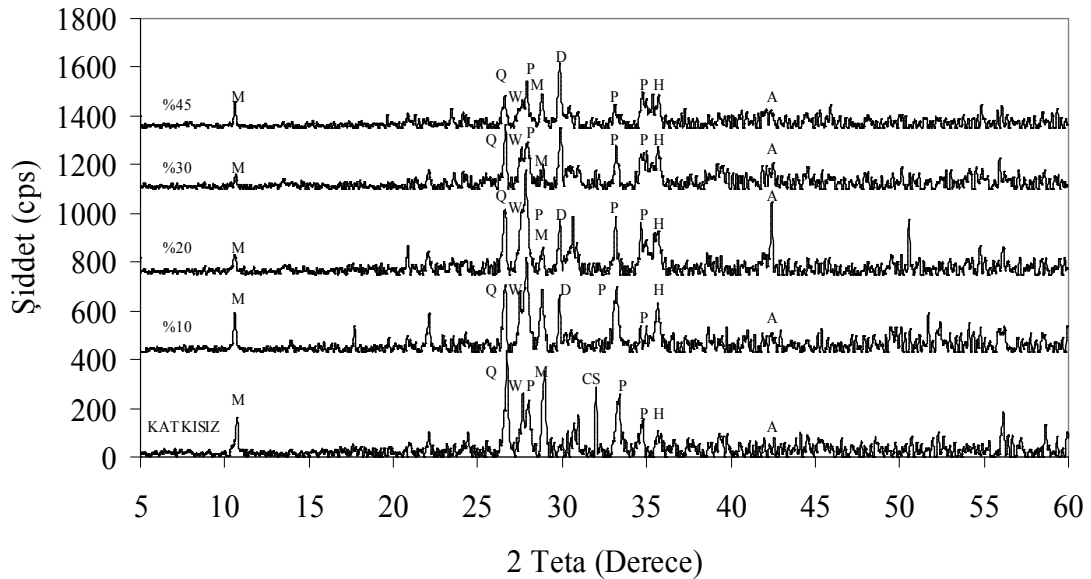
900°C'de sinterlenen % 5, %10 ve %15 oranında kalsine kolemanit atığı katkılı R2, R3 ve R4 tuğla bünyelerinin su emme değerlerinin standart tuğla bünyesinin (R1) su emme değerine göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak; sinterleme kademesinde kalsine kolemanit atığının bileşiminde bulunan yüksek ergitici karakterdeki oksitlerin gerekli vitrifikasyonu sağlayacak oranda olmadığı gösterilebilir. % 20 ve daha fazla oranda kalsine kolemanit atığı içeren tuğla bünyelerinin su emme değeri standart tuğla bünyesinin su emme değerine yakın olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi yüksek ergitici

karakterdeki oksitlerin sinterleme sırasında gerekli vitrifikasyonu sağlayarak yapının kompaktlaşmasını sağlaması olarak gösterilebilir [20].

### 7.2.5. X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi sonuçları

Bu çalışmada, 900°C'de pişirilmiş standart tuğla numunesine ve %10, %20, %30, %45 oranında kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunelerine XRD analizi yapılmıştır.

Şekil 7.5.'te 900°C'de pişirilmiş standart tuğla numunesi ve %10, %20, %30, %45 oranında kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunelerinin karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları görülmektedir.



**Şekil 7.5.** 900°C'de sinterlenmiş standart tuğla numunesi ve %10, %20, %30, %45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunelerinin karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları [M:Magnezyohornblend, Q: Kuvars, P: Plajioklas, D: Diopsit, H: Hematit, W:Wollastonit, A:Augit]

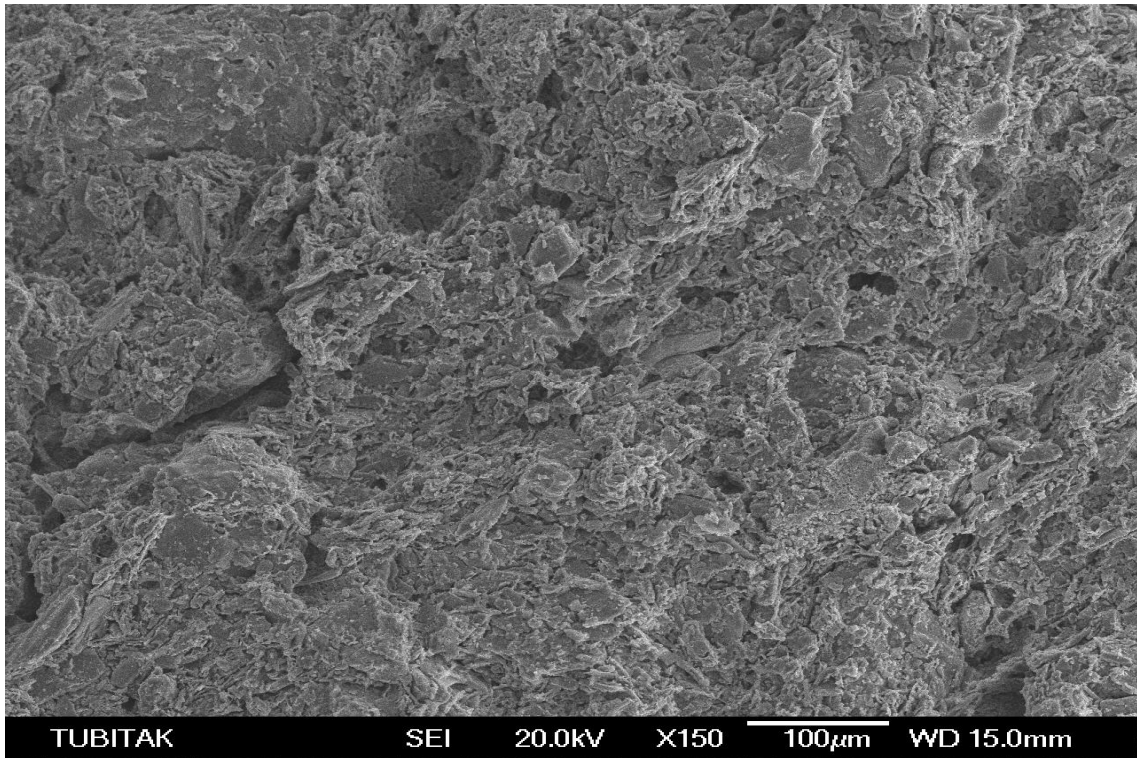
Şekil 7.6.'daki standart tuğla bünyesi ve %10, %20, %30, %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunelerin karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları incelendiğinde ana fazların kuvars ve plajioklas, diopsit, hematit, wollastonit ve augit olduğu görülmektedir. Kalsine kolemanit atığı oranı arttıkça kuvars fazının şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Kuvars miktarının azalması; kuvars fazının artan kalsine kolemanit atığı ile sistem içerisinde çözünmesi olarak açıklanabilir.

### 7.2.6. Mikroyapı değişimlerinin incelenmesi

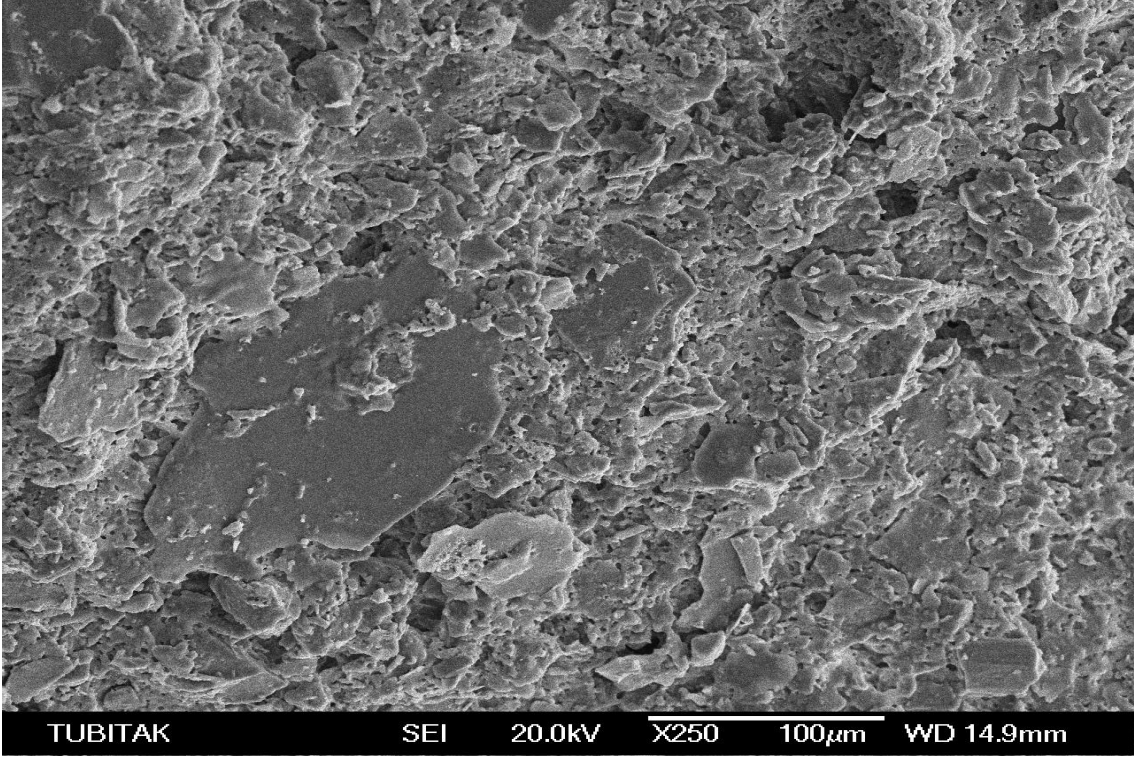
Standart tuğla bünyesi ve kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla bünyelerine uygulanan testler sonucunda %5,%10 ve %15 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla bünyelerinin mukavemet değerlerinin standart tuğla numunesine göre daha düşük olduğu görülmüştür. %20 ve daha fazla kalsine kolemanit atığı içeren bünyelerde mukavemetin artan kalsine kolemanit atığı miktarı ile arttığı görülmüştür. Deneylerde en fazla % 45 oranında kalsine kolemanit atığı kullanılmıştır. % 45 oranında kalsine kolemanit atığı içeren tuğla bünyelerinin mukavemet değerinin standart tuğla bünyesine göre ve diğer kalsine kolemanit atığı katkılı bünyeler içinde en yüksek mukavemet değeri olduğu görülmüştür. Ayrıca %45 oranında kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla bünyelerinin su emme değerinin de en düşük su emme değeri olması sebebiyle standart tuğla ve % 45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla bünyelerinin sinterlenmesi sonucunda mikroyapılarında meydana gelen değişimleri gözlemek için, taramalı elektron mikroskobu (SEM) çekimleri ve EDX analizleri yapılmıştır.

#### **7.2.6.1. Standart tuğla bünyesinin (R1) mikroyapı ve EDX analiz sonuçları**

Standart tuğla bünyesinin sinterlenmesi sonucunda elde edilen ürünün 150X büyütme ile ikincil elektron SEM görüntüleri şekil 7.6. ve şekil 7.7’de görülmektedir.



**Şekil 7.6.** Standart tuğla bünyesinin 150X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü

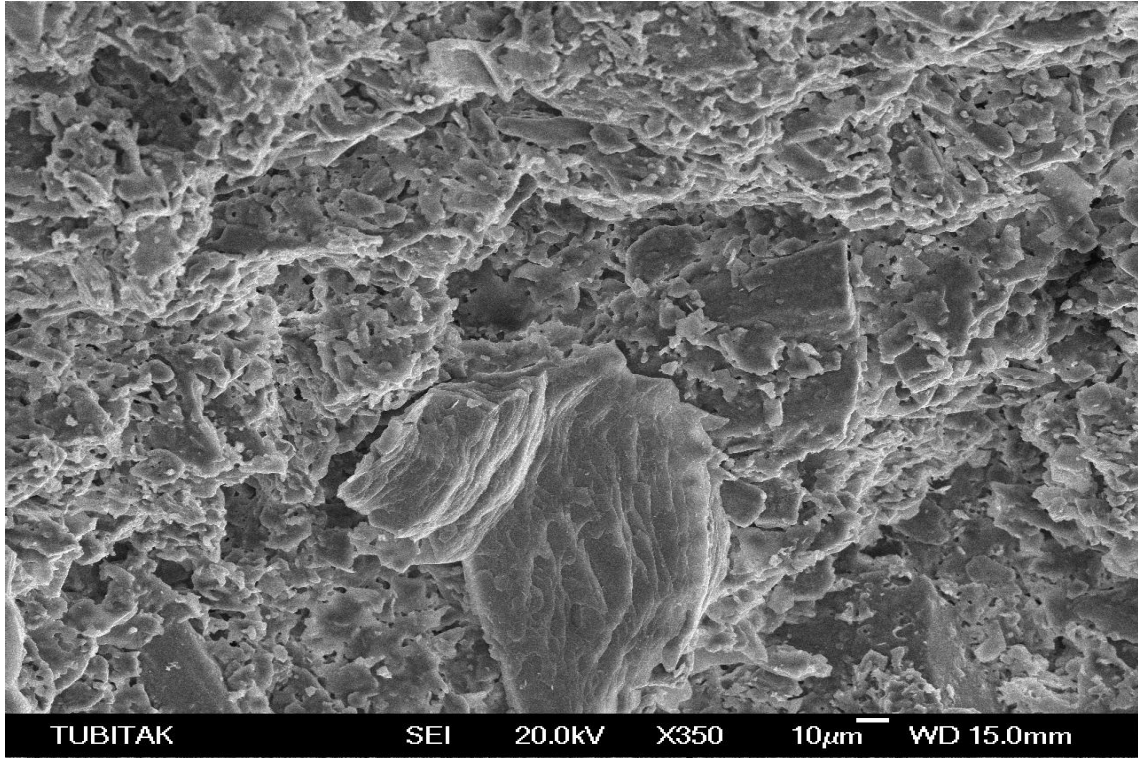


**Şekil 7.7.** Standart tuğla bünyesinin 250X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü

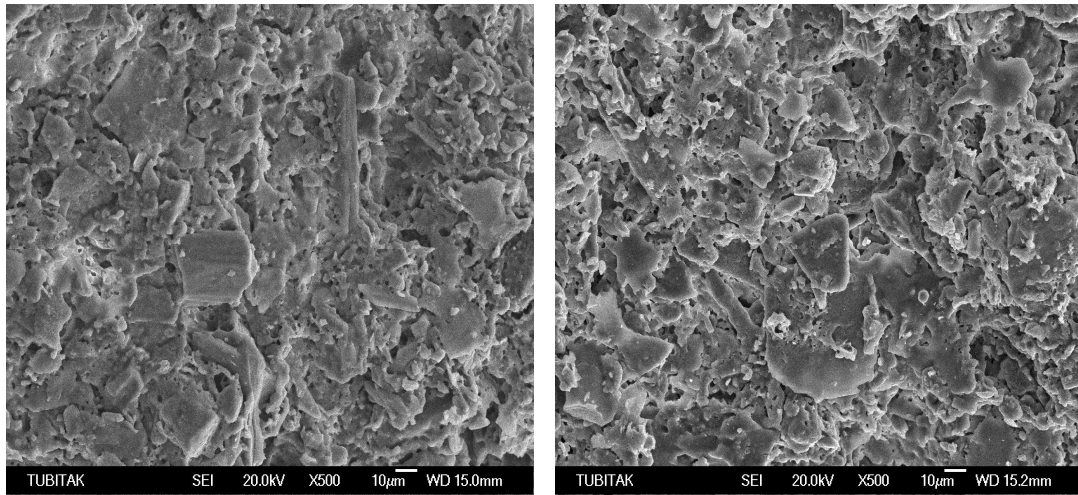
Şekil 7.6. ve şekil 7.7. incelendiğinde standart tuğla bünyesinin, açık gri ve koyu gri şeklinde görülen iki farklı fazdan oluştuğu görülmektedir. Mikroyapıda siyah olarak görülen bölgeler gözenekleri göstermektedir.

Yapıyı daha iyi görebilmek için 350X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM çekimleri yapılmıştır. Bu çekimler şekil 7.8., şekil 7.9. ve şekil 7.10.' da görülmektedir.

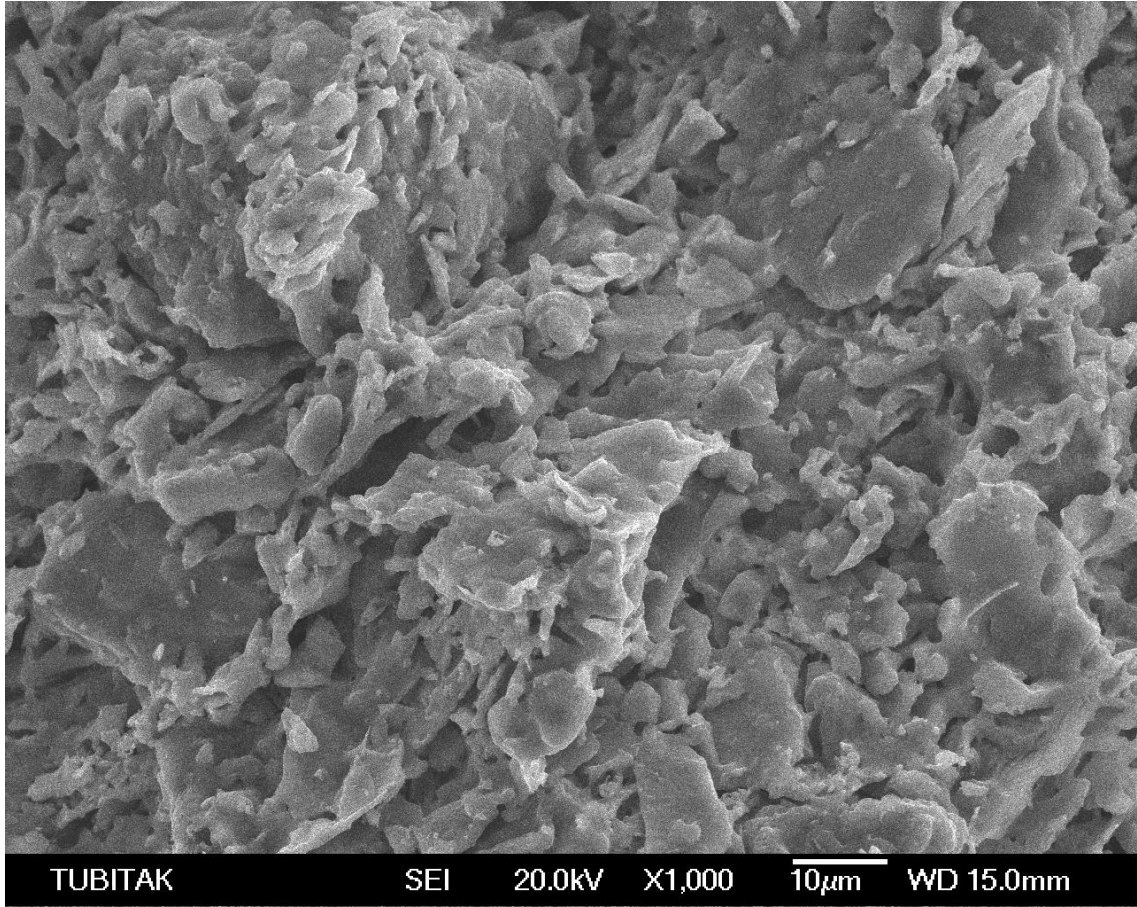




Şekil 7.8. Standart tuğla bünyesinin 350X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü



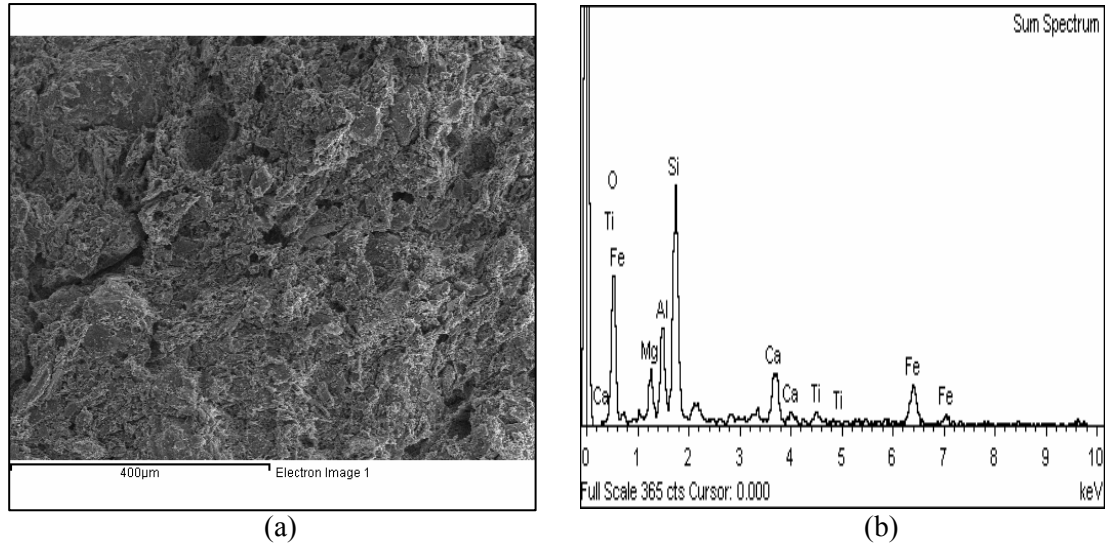
Şekil 7.9. Standart tuğla bünyesinin 500X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüleri



**Şekil 7.10.** Standart tuğla bünyesinin 500X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü

Şekil 7.8. ve şekil 7.9. ve şekil 7.10.'daki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, standart tuğla bünyesinin farklı fazlardan oluştuğu, boyut dağılımı homojen olmayan tanelerden oluştuğu ve yüksek oranda gözenek içerdiği görülmektedir.

Standart tuğla numunesine yapılan EDX analizi sonucu şekil 7.11'de verilmiştir.

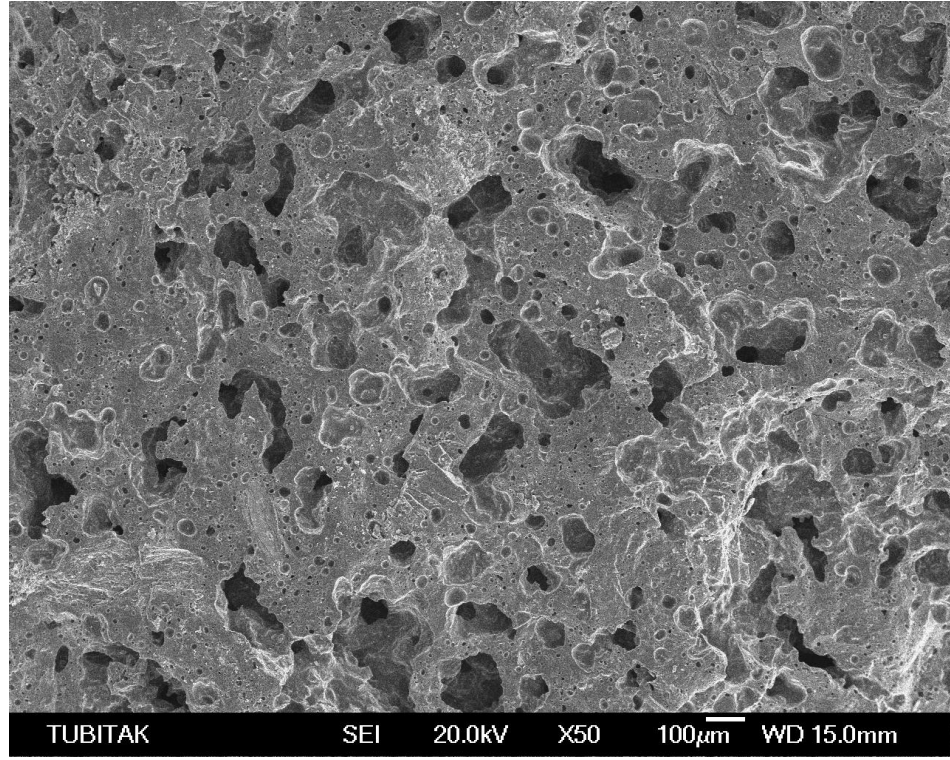


**Şekil 7.11.**Standart tuğla numunesinin (a) EDX analizi yapılan bölgenin görüntüsü (b) EDX spektrumu

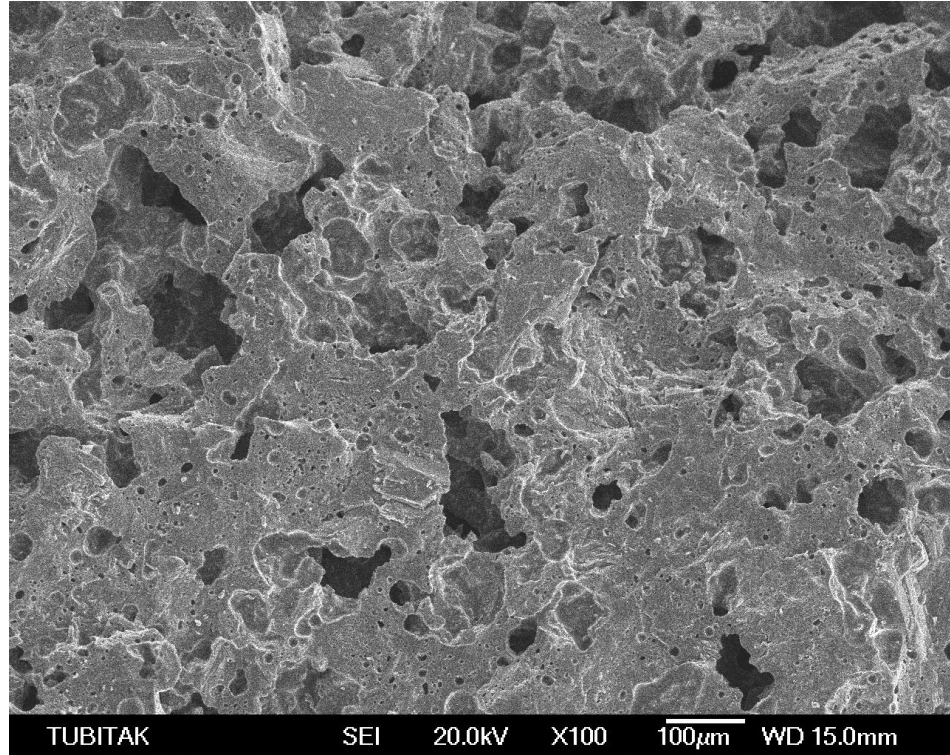
Standart tuğla numunesinin genelinde kütlece %45,88 oksijen, %4,79 magnezyum, %7,88 alüminyum, %19,96 silisyum, %6,73 kalsiyum, %1,76 titanyum ve %12,99 demir bulunduğu tespit edilmiştir.

#### **7.2.6.2. %45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla bünyesinin (R10) mikroyapı ve EDX analiz sonuçları**

%45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla bünyesinin sinterlenmesi sonucunda elde edilen ürünün ikincil elektron SEM görüntüleri şekil 7.12. ve şekil 7.13.'te görülmektedir.



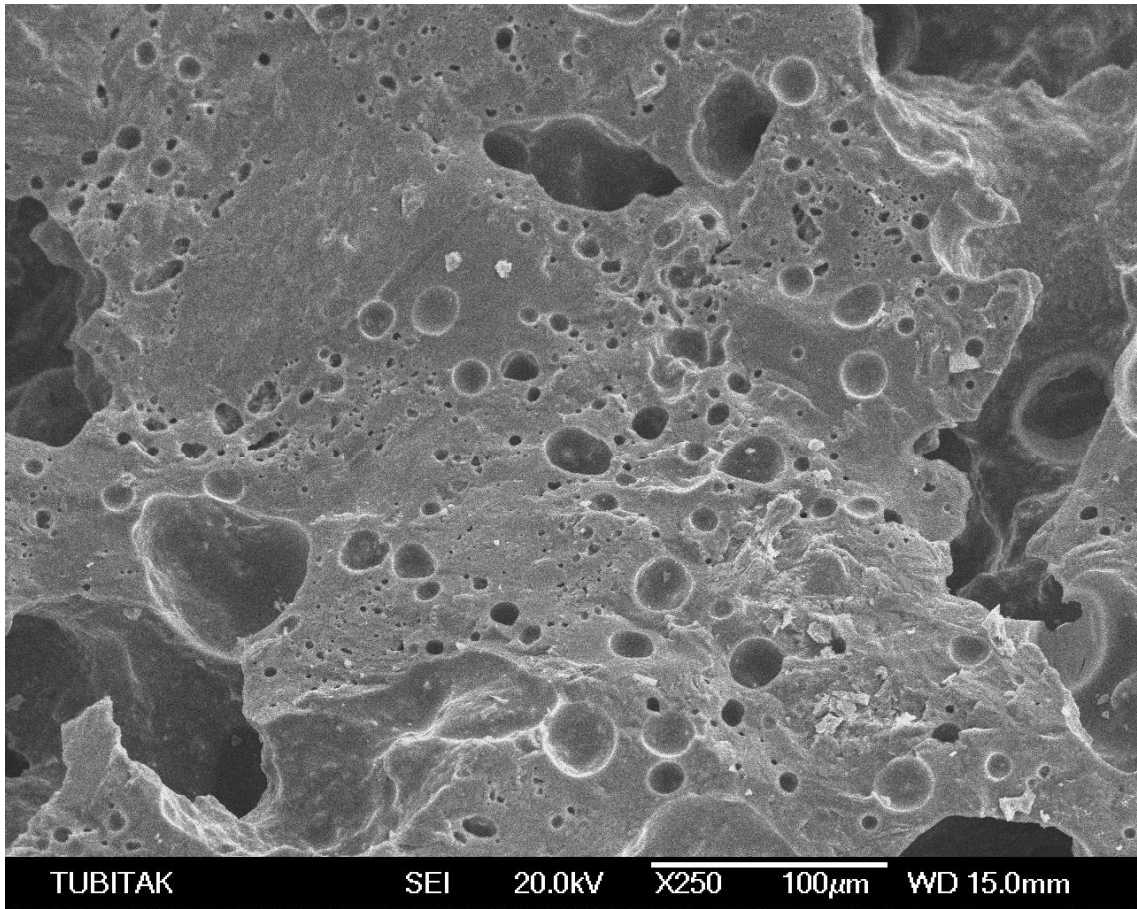
Şekil 7.12. %45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla bünyesinin 50X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü



Şekil 7.13. %45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla bünyesinin 100X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü

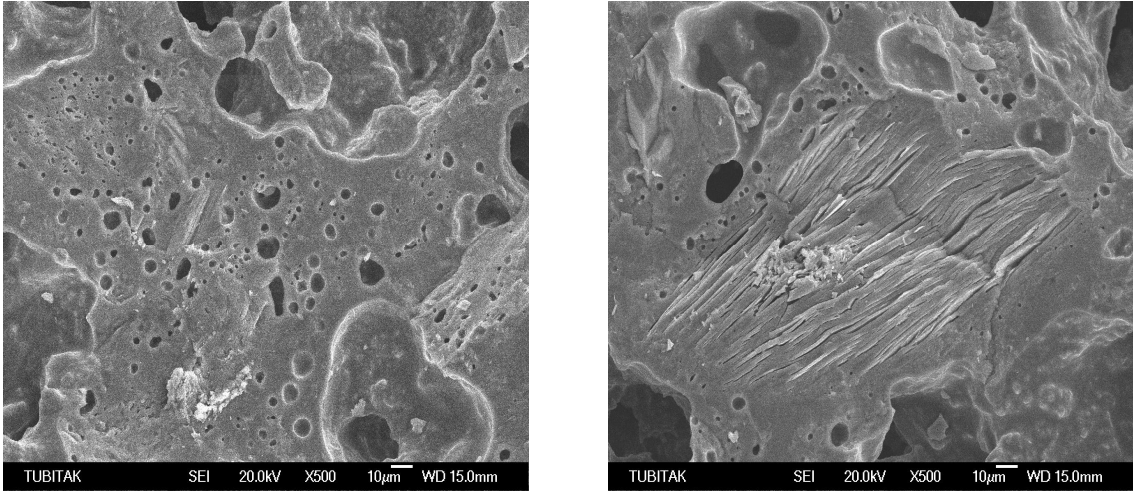
Şekil 7.12. ve şekil 7.13. incelendiğinde %45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla bünyesinin heterojen bir boyut dağılımına sahip olan gözeneklerden oluştuğu açıkça görülmektedir.

Yapıyı daha iyi görebilmek için 250X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM çekimleri yapılmıştır. Bu çekimlerin görüntüleri şekil 7.14. ve şekil 7.15. ve 7.16.' da görülmektedir.

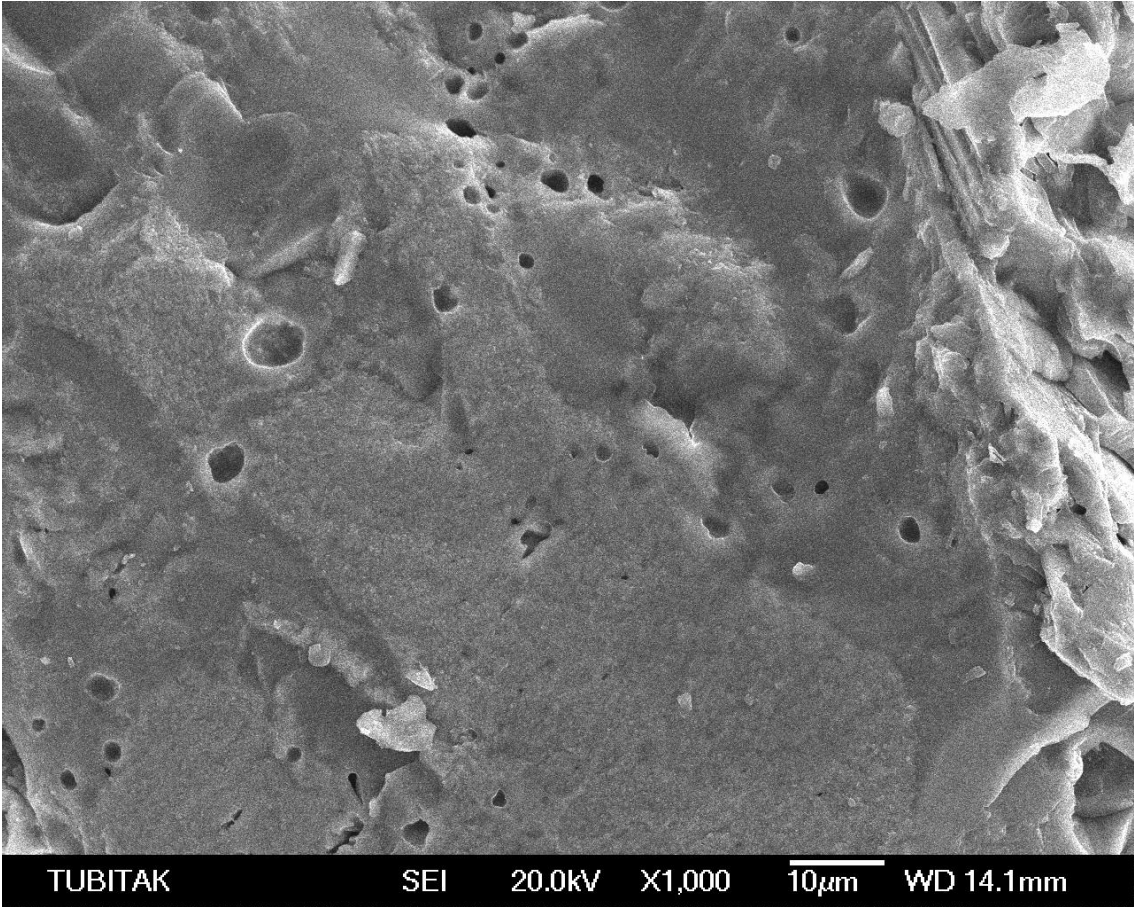


Şekil 7.14. %45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla bünyesinin 250X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüleri





Şekil 7.15. %45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla bünyesinin 500X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüleri

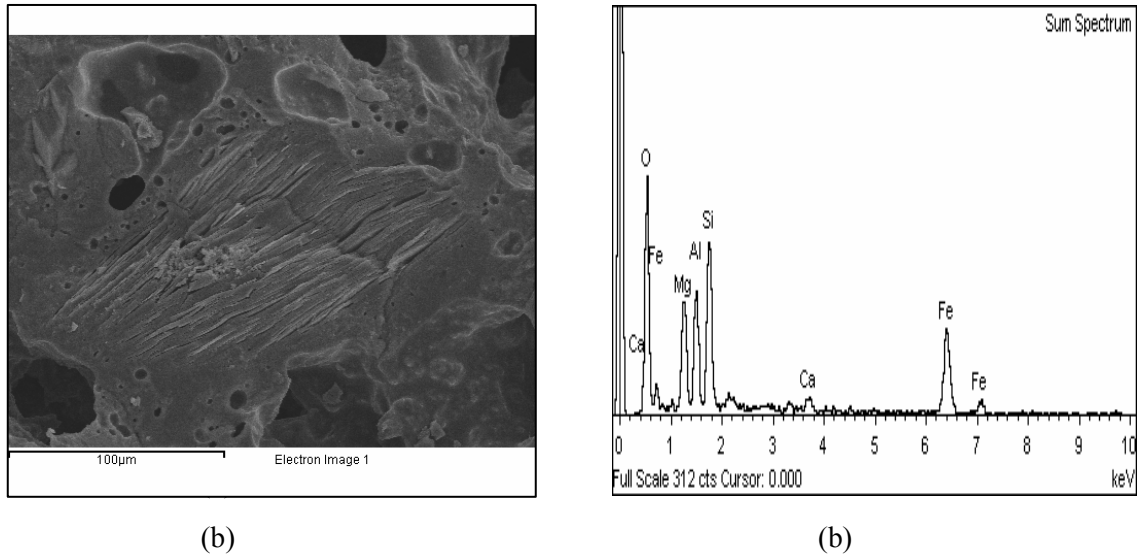


Şekil 7.16. %45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla bünyesinin 500X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü

İncelenen bu mikroyapı görüntüleri, kolemanit atığının kalsinasyon işlemine uğramasından sonra kolemanit mineralinin bileşimindeki CaO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' in aktif hale gelerek, 900°C sinterleme sıcaklığında kalsine kolemanit atığının bileşimindeki Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi diğer ergitici karakterdeki oksitler ile birlikte bünyede yeterli camsı faz oluşumu ile sinterlenmiş ve bulk bir yapı oluşturması olması şeklinde açıklanabilir. %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunesi bünyesinde, boyutları homojen olmayan küresel ve düzenli bir şekle sahip olmayan poroziteler oluştuğu görülmektedir. Mikroyapı görüntüleri, pişme mukavemeti ve su emme değerleri ile beraber incelendiğinde oluşan boşluların kapalı porlar olduğu ve tuğla numunesi içinde devamlılığı olmayan porlar olduğu şeklinde yorumlanabilir.

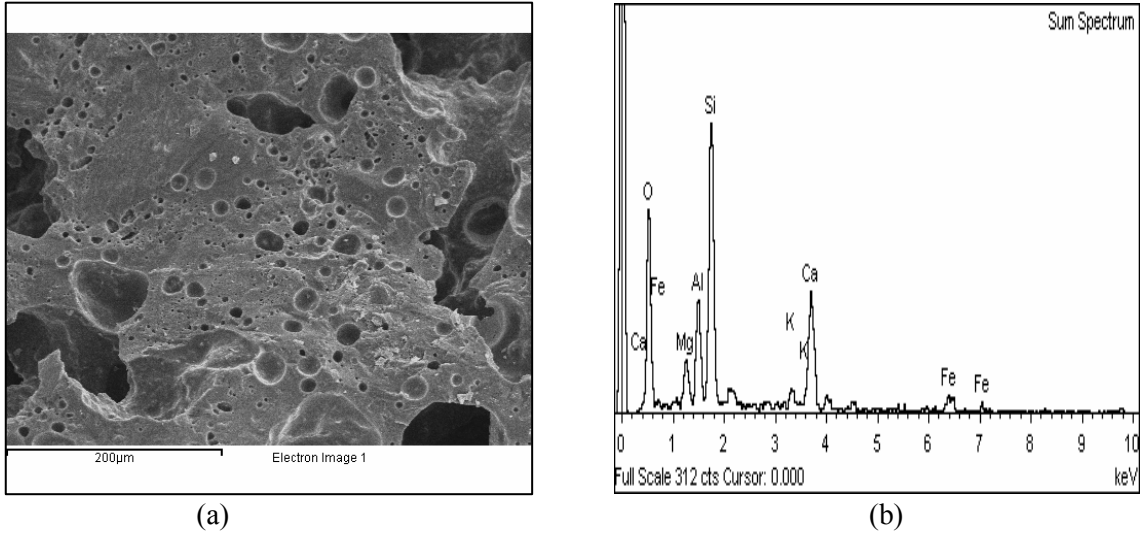
%45 kalsine kolemanit atığı içeren numunelerde oluşan yapının daha iyi anlayabilmek için bu numunelerin farklı bölgelerine EDX analizi yapılmıştır.

Şekil 7.17., şekil 7.18. ve şekil 7.19.'da %45 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesinin farklı bölgelerine yapılan EDX analizleri gösterilmektedir.



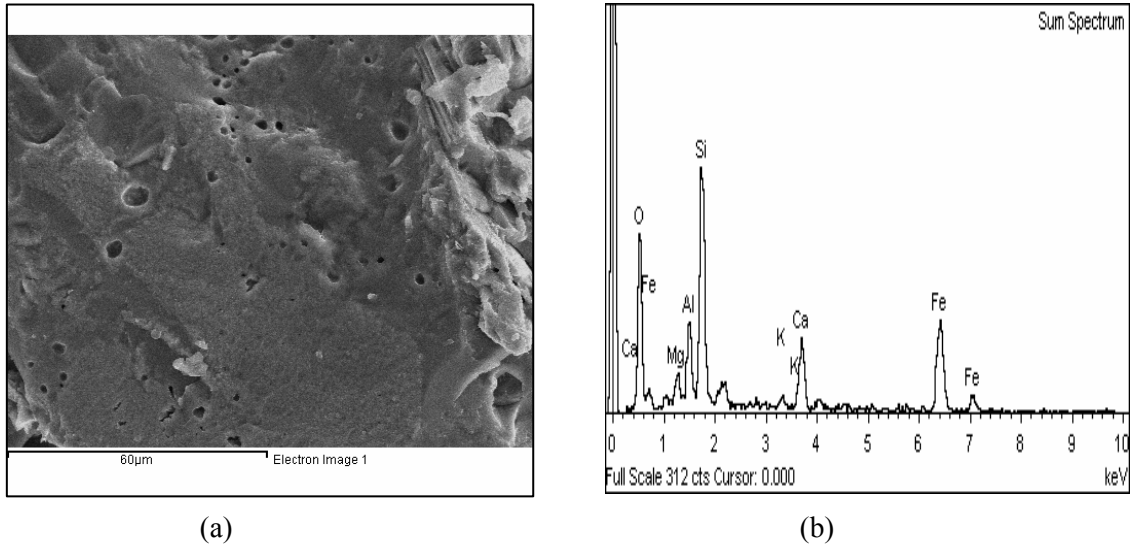
**Şekil 7.17.** %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunesine ait (a) EDX analizi yapılan bölgenin görüntüsü (b) EDX spektrumu

Şekil 7.17.'de gösterilen bölgenin EDX analizi incelendiğinde bu bölgenin kütlece %41,32 oksijen, %10,19 magnezyum, %10,09 alüminyum, %14,50 silisyum, %1,45 kalsiyum ve %22,44 demir elementi içerdiği görülmektedir.



**Şekil 7.18.** %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunesine ait (a) EDX analizi yapılan bölgenin görüntüsü (b) EDX spektrumu

Şekil 7.18.'de gösterilen bölgenin EDX analizi incelendiğinde bu bölgenin kütlece %53,39 oksijen, %3,40 magnezyum, %6,66 alüminyum, %19,37 silisyum, %1,65 potasyum, %11,34 kalsiyum ve %4,20 demir elementi içerdiği görülmektedir.



**Şekil 7.19.** %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunesine ait (a) EDX analizi yapılan bölgenin görüntüsü (b) EDX spektrumu



Şekil 7.19.'da gösterilen bölgenin EDX analizi incelendiğinde bu bölgenin kütlece %40,79 oksijen, %2,86 magnezyum, %5,89 alüminyum, %17,74 silisyum, %6,91 potasyum, %7,26 kalsiyum ve %24,55 demir elementi içerdiği görülmektedir.

Şekil 7.17., 7.18. ve 7.19.'daki EDX analizleri birlikte incelendiğinde porozitenin arttığı bölgelerde kalsiyum elementinin kütlece yüzdesinin poroziteyle doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak; kalsine kolemanit atığının bileşimindeki  $\text{CaCO}_3$ 'ün  $900^\circ\text{C}$  civarında  $\text{CaO}$  ve  $\text{CO}_2$ ' e ayrışması sırasında  $\text{CO}_2$ 'nin ortamdan uzaklaşırken poroziteyi arttırdığı düşünülebilir [40].

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Emet-Kütahya Etibor A.Ş. İşletmesinden elde edilen kolemanit atığının ham ve kalsine olarak tuğla bünyesine etkilerinin araştırılması amaçlanmış ve Kütahya ilinde faaliyet gösteren bir fabrikadan alınan tuğla kili baz alınmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında; Emet-Kütahya Etibor A.Ş. İşletmesinden ham olarak doğrudan alınan kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) atığı tuğla kiline %10 oranında karıştırılmış ve  $900^\circ\text{C}$  sıcaklıkta pişirilmiştir. %10 oranında ham kolemanit atığı içeren R0 reçetesi ile hazırlanan tuğla numunelerinde kristal suyuna bağlı olarak parçalanmalar gözlemlenmiştir. Bu nedenle ham kolemanit atığının tuğla bünyelerinde kullanımının uygun olmadığı görüşüne varılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında; Kütahya-Emet Etibor A.Ş. İşletmesinden ham olarak doğrudan alınan kolemanit atığı  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  ve  $700^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsine edilen bu atıklar Kütahya ilinde kullanılan bir tuğla kiline ayrı ayrı %10 oranında ilave karıştırılmıştır. Elde edilen numuneler D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Laboratuvarında  $900^\circ\text{C}$  sıcaklıkta pişirilmiştir. Pişirme sonrasında pişirilmiş numuneler mukavemet testine tabi tutulmuştur. Mukavemet testi sonucunda %10 oranında bu sıcaklıklarda kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunelerinin pişme mukavemeti değerlerinin standart tuğla numunesine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ancak bu numuneler arasında en yüksek mukavemet değeri  $700^\circ\text{C}$  'de kalsine edilmiş kolemanit atığı katkılı tuğla bünyelerinden elde edilmiştir. Bu nedenle deneylere  $700^\circ\text{C}$  'de kalsine edilmiş kolemanit atığı ile devam edilmesine karar verilmiştir. Bu nedenle deneylerde kalsinasyon sıcaklığı  $700^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Standart tuğla bünyesi ve  $700^\circ\text{C}$  'de kalsine edilmiş kolemanit atığı katkılı tuğla bünyeleri ile ilgili deney ve analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar doğrultusunda şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Standart tuğla bünyesinin (R1) ortalama basma mukavemeti değerinin 1,57 MPa, su emmesinin % 15,26 olduğu görülmüştür.

- % 5 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla bünyesinin (R2) ortalama basma mukavemeti değerinin 0,92 MPa, su emmesinin %18,55; % 10 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla bünyesinin (R3) ortalama basma mukavemeti değerinin 1,10 MPa, su emmesinin % 21,02 olduğu görülmüştür. Bu değerler doğrultusunda kalsine kolemanit atığının %5 ve % 10 oranlarında tuğla bünyesinde kullanılmasıyla mukavemet değerlerinin azaldığı ve su emme

değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu nedenle kalsine kolemanit atığının % 5 ve % 10 oranlarında tuğla bünyesinde kullanılamayacağı görülmüştür.

- % 15 kalsine kolemanit atığı içeren (R4) bünyesinin ortalama mukavemet değerinin 1,18 MPa, su emmesinin % 20,30 olduğu görülmüştür. Bu değerler doğrultusunda kalsine kolemanit atığı oranının artmasıyla R2 ve R3 bünyelerine oranla basma mukavemeti değerlerinde artma, su emme değerlerinde ise azalma sağlanabileceği görülmüştür.

- Deneyle kalsine kolemanit oranını % 5 arttırarak kalsine kolemanit atığı oranı maksimum %45 olana devam edilmiştir. Kalsine kolemanit atığı oranı arttıkça mukavemet değerlerinde düzenli artış görülmüştür. Su emme yüzdelerinde de kalsine kolemanit atığı oranı arttıkça azalma sağlanmıştır.

- %45 oranında kalsine kolemanit atığı içeren tuğla bünyesinin (R10) ortalama basma mukavemeti değerinin 2,41 MPa, su emmesinin % 13,10 olduğu görülmüştür. Bu nedenle kalsine kolemanit atığının  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  ve  $Fe_2O_3$  gibi ergiticiliği yüksek oksit içeriğinin tuğla bünyelerinde sinterleme sırasında yeterli sıvı fazı oluşturarak bulk bir yapı elde edildiği sonucuna varılmıştır.

- %45 oranında kalsine kolemanit atığı ilavesiyle standart tuğla numunelerine oranla %53 daha fazla basma mukavemeti değeri elde edilmiştir.

- Elde edilen bu değerler doğrultusunda kalsine kolemanit atığının kullanılmasıyla elde edilen tuğla özelliklerinin, standart tuğla bünyesine göre daha iyi olabileceği sonucuna varılmıştır.

- Tuğla bünyelerine kalsine kolemanit atığı ilavesiyle daha yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulmaksızın, sinterleme için yeterli sıvı fazın oluşturulabileceği görülmüştür.

- Sinterleme sonrasında yapılan mekanik ve fiziksel testler sonucunda en iyi sonuca ulaşılan, %45 oranında kalsine kolemanit atığı içeren R10 reçetesi ile hazırlanan bünyenin ve standart tuğla bünyesinin pişirim sonrası mikro yapılarındaki değişimleri tespit etmek için SEM analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda %45 kalsine kolemanit atığı içeren bünyenin yüksek oranda poroziteli olduğu görülmüştür. Kalsine kolemanit atığının pişirme sırasında sinterleme için gerekli sıvı fazı oluşturarak sinterleme sonrasında homojen bir faz dağılımı oluşturduğu görülmüştür.

Kalsine kolemanit atığı içeren bünyelere, sinterleme öncesinde ve sonrasında yapılan fiziksel ve mekanik testler sonucunda, kalsine kolemanit atığının tuğla bünyelerinde kullanımının uygun olduğu görülmüştür.

Deneyler sonucunda tuğla bünyelerinde kullanımı uygun görülen kalsine kolemanit atığının, tuğla üretimi yapan işletmelerde reçeteye eklendiği takdirde maliyet hesabı yapılmalıdır.

Mukavemet testleri ve SEM analizleri birlikte dikkate alındığında %45 kalsine kolemanit atığı içeren tuğla numunelerinin büyük oranda porozite içermesine rağmen standart tuğla numunesine göre % 53 daha fazla mukavemet artışı göstermesi ayrı bir çalışma konusu olarak ele alınabilir.

Kalsine kolemanit atığının, daha düşük pişirim sıcaklıklarında tuğla bünyelerine etkisi araştırılabilir. Kiremit bünyelerinde de kalsine kolemanit atığının, alternatif bir ergitici hammadde olarak kullanım potansiyeli incelenebilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Çalışma Grubu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, D.P.T Müsteşarlığı Yayınları, Yayın No:2615-ÖİK:626, Ankara, 2001, 83–104 s.
- [2] Acarkan, N., Ekim 2002, Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, 1.Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 1-6 s.
- [3] Güyağüler, T., Ekim 2001, Türkiye Bor Potansiyeli, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 18-27 s.
- [4] Oruç, F., Sabah, E.& Erkan, Z.E., Eylül 2004, Türkiye’de Bor Atıklarının Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri, 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 385-393 s.
- [5] Çalışma Grubu Raporu, Kimya Sanayi Hammaddeleri, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, D.P.T Müsteşarlığı Yayınları, Yayın No:2414-ÖİK:474, Ankara 1995, 1-77 s.
- [6] Kılınç, E., Mordoğan, H. & Tanrıverdi, M., Ekim 2001, Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Ekonomisi, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 226-234 s.
- [7] [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr)
- [8] [www.mineralienatlas.de](http://www.mineralienatlas.de)
- [9] Çalışma Grubu Raporu, Bor, Dokuzuncu Kalkınma Planı, D.P.T Müsteşarlığı Yayınları, Ankara 2006.
- [10] [www.maden.org.tr](http://www.maden.org.tr)
- [11] Karasu, B., Kaya, G. & Kozulu, R., Ekim 2002, Konsantre Boraks Atığının duvar Karosu Sırlarında K-Feldispat Yerine Kullanımı, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 193 s.
- [12] Karasu, B., & Gerede, E., Ekim 2002, Fritleştirilmiş Boraks Konsantre Atığının Yer Karosu Sırlarının Özelliklerine Etkisi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 198 s.
- [13] Kula, İ., Erdoğan, Y., Olgun, A., Kalfa, O.M., & Sevinç, V., Ekim 2002, Kolemanit Atığı, Kömür Külü ve Uçucu Külün Çimentonun Özellikleri Üzerindeki Etkileri, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 202 s.
- [14] Köseoğlu, K., Bayça, S.U., Ekim 2002, Döküm Çamuruna %10 ve %20 Kolemanit ve Üleksit Atıkları İlavesinin Viskozite ve Mukavemet Özellikleri Üzerine Etkileri, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 207.s
- [15] Emrulloğlu, Ö.F., Emrulloğlu, C.B., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks Atığının Yer Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 213 s.
- [16] Kavas, T. & Önce, G., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantratör Atıklarının Pres Tuğla Üretiminde Ergitici Eleman olarak Kullanılabilirliği’, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, , 219 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [17] Uslu, T., & Arol, A.I., Use Of Boron Waste As An Additive In Red Bricks, Waste Management 24 (2004) 217–220 p.
- [18] Yamık, A., Uçar A., Demir, U., Şahbaz, O., Eylül 2004, Bor Atığının Tuğla Sanayinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 413 s.
- [19] Elbeyli, İ.Y., Kalpaklı,Y.K., Gülen, J., Pişkin, M. S., Eylül 2004, Utilization Of Borax Waste As An Additive In Building Brick Production, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 431s.
- [20] Ediz, N., Özdağ, H., Aralık 1995, Kırka Boraks İşletmesi Atık Killerinin Tuğla Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Madencilik 4 (1995), 27-34 s.
- [21] Karasu, B., Kaya, G., & Yurdakul, H., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantre ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 229 s.
- [22] Emrulloğlu, Ö.F., & Emrulloğlu C.B., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks Atığı İle Afyon Reis Mermer Atığından Beyaz Tuğla Üretimine Araştırılması, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 229-234 s.
- [23] Demir, İ. & Orhan, M., Ekim 2002, Bor Atıklarının Yapı Malzemesi Üretiminde Değerlendirilmesi, 1.Uluslararası Bor Sempozyumu, 235-239 s.
- [24] Ediz, N., Yurdakul, H. & İssi, A., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks İşletmesi DSM Elek Üstü Atığının Duvar Karosu Bünyesinde Katkı Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 240-245 s.
- [25] Sağlam, G. & Emrulloğlu, Ö.F., Eylül 2004, Kırka Boraks Atığının Porselen Döküm Massede Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 393-404 s.
- [26] Uğurlu, A., Özdemir, M. & Topçu, İ., Eylül 2004, Bor İçeren Kil Atıklarının Çimento İçerisinde Değerlendirilmesi, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 405-411 s.
- [27] Ediz, N., Yurdakul, H. & İssi, A., Eylül 2004, Fritleştirilmiş Tinkal Atığının Çini Karo Bünye Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 413-417 s.
- [28] Karasu, B., Kaya, G., Taykurt, M., Çakır, A. & Kavas, T., Kasım 2006, Boraks Atıklarının Hızlı Pişirim Poselen Karo Cam-Seramik Sırlarının Son Özelliklerine Etkisi, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 91-95 s.
- [29] Özder, E., Erdoğan, Y., Olgun, A. & Zeybek, M.S., Kasım 2006, Kolemanitin Frit Katkılı Ham Seramik Sır Üretiminde Kullanımı, 3.Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 97-104 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [30] Erdoğan, E., Erdoğan, Y., Özmal, F., Atar, N., Avcıata, U. & Kalfa O.M., Kasım 2006, Kolemanit Konsantratör Atığı ve Yüksek Fırın Cürufunun Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi, 3.Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 113-116 s.
- [31] Işık, İ., 2004, Tuğla ve Kiremit Üretim Teknolojisi, Dumlupınar Üniversitesi Lisans Ders Notları, Kütahya, 1-5 s. (Yayınlanmamış)
- [32] Uz, B., 1990, Mineraller-Kristallografi-Mineraloji, İTÜ., İstanbul, 409 s.
- [33] Işık, İ., 1996, Kil Ve Kil Minerali Tanımı, AIPEA ve CMS Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporu, Seramik Dünyası Dergisi, Temmuz-Ağustos, 15 s.(Çeviri)
- [34] Yanık, G., 1997, Seyitömer (Kütahya) Kömür Havzası Killerinin Jeolojisi, Mineralojisi ve Oluşumu, DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 75 s.
- [35] Murray, H.H., 1996, Common Clay, Industrial Minerals and Rocks, 6. Edition (Senior Editor Carr, D.D.), SMME., USA, 247-248 p.
- [36] Grim, R.E., 1962, Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 7-33 p.
- [37] Training Manual, 2002, Ceramic Building Materials, High Technology And New Materials Programme, Italy, 46 p.
- [38] Arcasoy, A., 1993, Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları No: 1,13-17 s.
- [39] Sazcı, H., Ekim 2001, Seramikte Kullanılan Killerin Tanımı, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 28-41 s.
- [40] Müdüroğlu, M., Atak, S., Ekim 1999, Tuğla Kiremit Yapımında Kullanılan Kil Hammaddelerinin Özelliklerinin İncelenmesi, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 56-66 s.
- [41] Arcasoy, A., 1993, Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları No:1, 34,37 s.

**EKLER**  
**EK-1**

**DENEYLERDE UYGULANAN TESTLER VE ANALİZLER**

**Plastiklik testi**

Tuğla kili numunesi, plastikleşebilmesi için gerekli olan minimum miktarda su ile yoğrulmuştur. Su ile plastikleşen kil silindirik metal kalıba doldurulup lastik tokmakla 3–4 kez vurularak sıkıştırılmıştır. Aynı şekilde sıkıştırılmış 3 kil silindiri oluşturulmuştur. Her bir kil silindiri Pfefferkorn cihazında ezilerek, kumpasla ezilme yükseklikleri ölçülmüştür. Daha sonra bu ezilme yüksekliklerinin ortalaması alınmıştır. Her üç silindirin iç kısımlarından az miktarda parçalar alınmış ve darası tartılmış metal kap içine konularak tartılmıştır. Böylece numunelerin yaş ağırlıkları tespit edilmiştir. Daha sonra metal kap içindeki numuneler etüvde 24 saat süreyle 105°C’de kurutulmuştur. Etüvde kurutulan metal kap içindeki numuneler tekrar tartılarak, kuru ağırlıkları tespit edilmiştir. Orta kısımlarından az miktarda parçalar alınan silindir numunelerin artan kısımları, tekrar sulandırılmak üzere ilk numuneye karıştırılmıştır. Daha sonra numuneye tekrar su ilavesi yapılmıştır. Bu işlemler 5 farklı su oranı için tekrarlanmıştır. Yaş ve kuru ağırlıkları tespit edilen numunelerin nem miktarı aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ Nem} = \frac{\text{Yaş ağırlık} - \text{Kuru ağırlık}}{\text{Kuru ağırlık}} \times 100 \dots\dots\dots (\text{Ek 1.1})$$

Her nem oranındaki numunelerin ortalama yüksekliği ve nem miktarı saptanmıştır. Bu değerlerle nem oranı - ortalama yükseklik grafiği çizilmiştir. Daha sonra çizilen grafiğin denklemi çıkartılmış, bu denkleme göre ortalama yüksekliğin 24 mm’ ye denk gelen nem miktarı plastiklik limiti olarak belirlenmiştir.

**Kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme testi**

Çelik kalıp içerisinde preslenerek şekillendirilen numunelerin boyları ve çapları üç farklı noktadan ölçülmüştür. Numunelerin ölçülen boylarının ve çap uzunluklarının ortalaması alınmıştır. Bu numuneler önce 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmişlerdir. Daha sonra numuneler 24 saat süreyle 80°C sıcaklıkta ve daha sonra 2 saat süreyle 105°C sıcaklıkta etüvde bekletilerek kurutulmuşlardır. Kurutma işleminden sonra tekrar kumpas ile üç farklı noktadan boy ve çap ölçümü yapılmış ve elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır. Elde edilen boyut değerlerinin ortalaması alınıp aşağıdaki eşitlik yardımı ile kuru küçülme değerleri hesaplanmıştır [39].



Burada;

B<sub>1</sub>: Plastik uzunluk ortalaması

B<sub>2</sub>:Kuru uzunluk ortalaması

Kurutulan numuneler D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan Protherm marka fırında dört buçuk saatte 900°C sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra bu sıcaklıkta yarım saat bekletilerek pişirilmiştir. Pişirme işleminden sonra, pişen numunelerde kumpas ile üç farklı noktadan boy ve çap ölçümü yapılarak ortalamaları alınmıştır. Elde edilen boy ve çap ortalamaları aşağıdaki formüle yerleştirilmiş ve pişme küçülmeleri hesaplanmıştır [41].

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{B_2 - B_3}{B_2} \times 100 \dots \dots \dots (\text{Ek-1.2.})$$

Burada;

B<sub>2</sub>: Kuru uzunluk ortalaması

B<sub>3</sub>: Pişmiş uzunluk ortalaması

Son olarak toplam küçülme aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam Küçülme} = \frac{B_1 - B_3}{B_1} \times 100 \dots \dots \dots (\text{Ek-1.3.})$$

Burada;

B<sub>1</sub>: Plastik uzunluk ortalaması

B<sub>3</sub>: Pişmiş uzunluk ortalaması

### **Pişme mukavemeti testi**

Laboratuvar şartlarında (900°C’de) pişirilmiş numunelerden pişme mukavemeti testi için seçilen numunelerin dairesel yüzeylerinin alanın tespit edilebilmesi için yüzeylerin çapları ölçülmüş ve yüzey alanı hesaplanmıştır. Numunelerin mukavemet ölçümleri D.P.Ü. Maden Mühendisliği Laboratuvarındaki basma mukavemeti cihazı ile ölçülmüştür. Cihaz çalıştırılarak numuneye dik açı ile ve sabit hızla, yükleme parçası ile kuvvet uygulanmıştır. Bu işleme numune kırılıncaya kadar devam edilmiştir. Kırılma anında cihazdaki değer kaydedilmiş ve ve bu değer numunenin yüzey alanına bölünerek mukavemet değeri tespit edilmiştir. Diğer

numunelere de aynı işlem uygulanmıştır. Her numune için pişme mukavemeti değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Her numunenin pişme mukavemeti değeri hesaplandıktan sonra bu değerlerin aritmetik ortalaması alınarak ortalama pişme mukavemeti değerleri tespit edilmiştir [41].

$$M = \frac{p}{\pi r^2} \times \frac{0,981}{100} \dots\dots\dots(\text{Ek-1.4.})$$

Burada;

M = Pişme mukavemeti (N/mm<sup>2</sup>=MPa)

p = Kırılma kuvveti (kgf)

r = Tuğla numunesinin yarıçapı (cm)

### **Su emme testi**

Su emme değeri pişmiş bünyenin açık gözeneklerine alabildiği su miktarıdır. Pişirilmiş olan numunelerden üçer adet alınıp numuneler tartılarak kuru ağırlıkları tespit edilmiştir. Daha sonra numuneler 24 saat süreyle soğuk suda bekletilmiştir.24 saat sonra su içerisinden alınan numunelerin yüzeyindeki fazla su temiz bir bezle silinerek numuneler tekrar tartılmıştır ve aşağıdaki formüle ilgili değerler yerine konarak % su emme değerleri hesaplanmıştır [41].

$$\% \text{ Su Emme} = \alpha = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \times 100 \dots\dots\dots(\text{Ek-1.5.})$$

T<sub>1</sub>: deney parçasının kuru ağırlığı (g)

T<sub>2</sub>: su emmiş deney parçasının ağırlığı (g)

$\alpha$ : su emme (%)’dir

### **Kimyasal analiz**

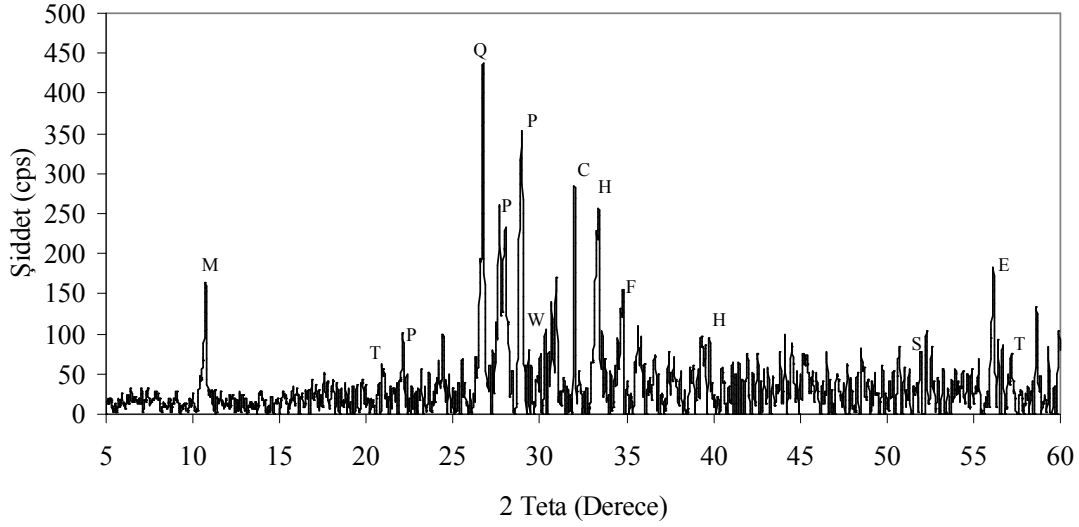
Bu çalışmada kullanılan tuğla kili, ham kolemanit atığı, kalsine kolemanit atığı ve pişmiş tuğla reçetelerinin kimyasal kompozisyonlarını belirlemek için Kütahya Porselen A.Ş. bünyesinde bulunan Spektro X-Lab 2000 marka ve model XRF cihazı kullanılmıştır.

### **X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi**

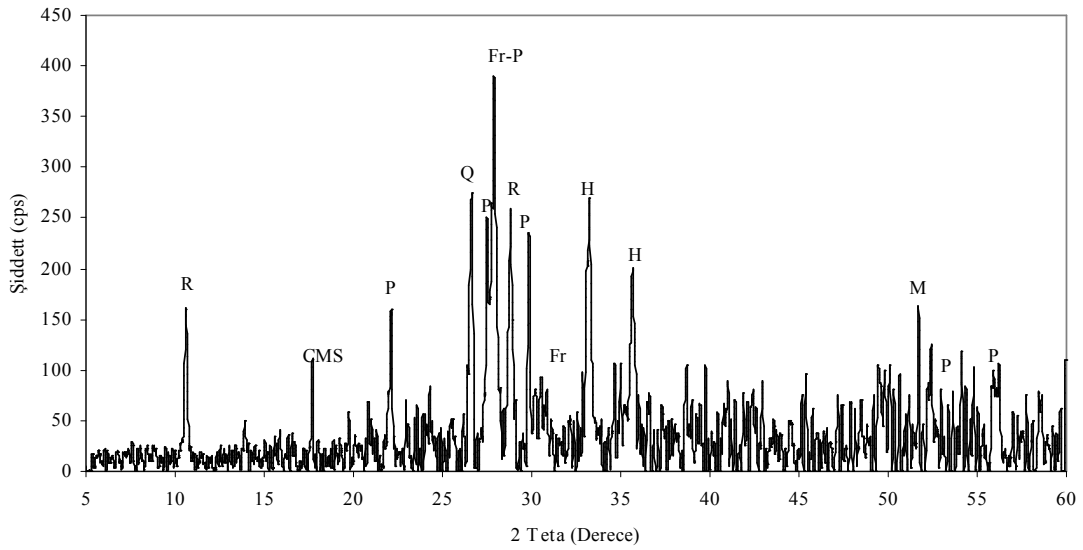
Kolemanit atığının mineralojik bileşimini tespit etmek ve kolemanit atığına yapılan kalsinasyon işlemi sonrasında atığın kompozisyonunda meydana gelen değişimleri anlamak amacıyla bu malzemelere XRD analizi yapılmıştır. Ayrıca başlangıç hammaddesi olan tuğla kilinin ve sinterleme sonrasında elde edilen standart tuğla bünyesinde, kalsine kolemanit atığı ilaveli tuğla bünyelerinde meydana gelen fazları ve faz değişimlerinin tespit etmek amacıyla D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Laboratuvarında Rigaku Miniflex ZD13113 serisi x-ışınları difraktometresi yardımıyla  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) ışınması kullanılarak  $2^\circ/\text{dk}$  ile  $5-60^\circ$  arasında XRD analizleri yapılmıştır

### **Mikroyapı ve EDX analizi**

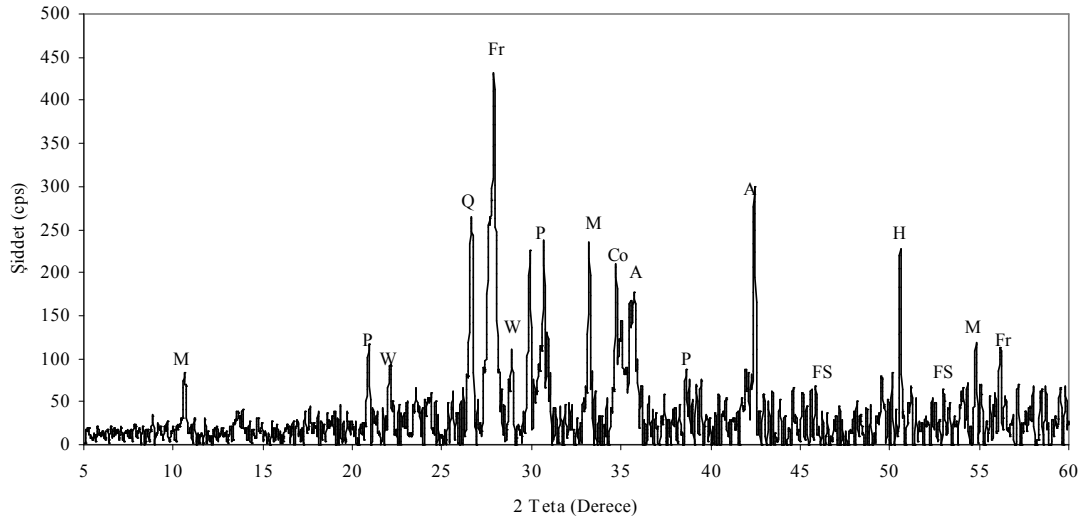
Sinterleme sonrasında elde edilen standart tuğla bünyesi, kalsine kolemanit atığı ilaveli tuğla bünyelerinde meydana gelen faz ve faz değişimlerini incelemek amacıyla mikroyapı analizi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Sinterlenen bünyelerden bütün numuneyi temsil edecek şekilde bir parça kırılmıştır. Kırılan numuneler iletkenlik sağlanması açısından kaplama cihazında altın ile kaplanmıştır. Yüzey iletkenliği sağlanan porselen tuğla bünyeler Jeol JSM-6335T marka ve model taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin EDX analizleri Inca marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

**EK-2**

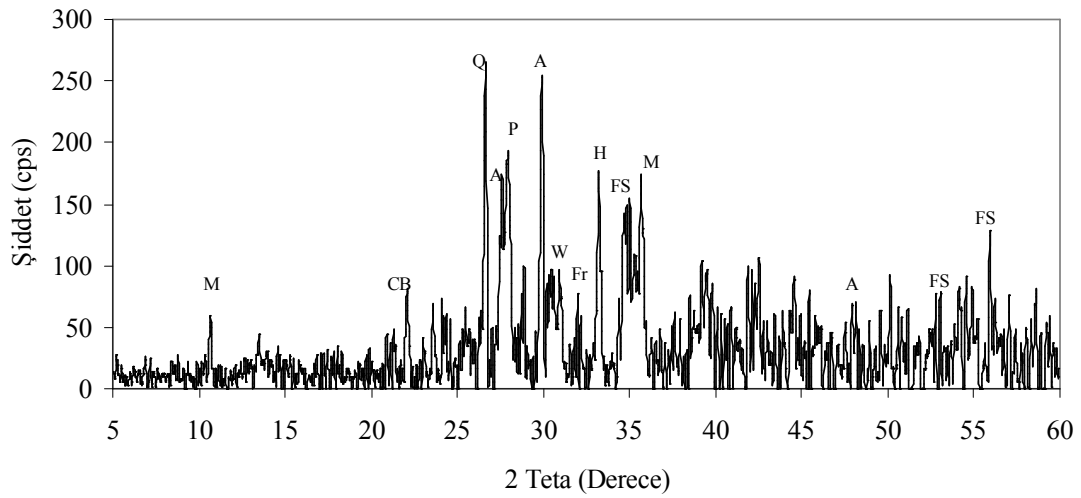
**Ek-2.1.**%10 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu  
[M:Magnezyhornblend, P:Plajoklas, Q:Kuvars, H:Hematit, Fr:Ferrosillit, W:Wollastonit]



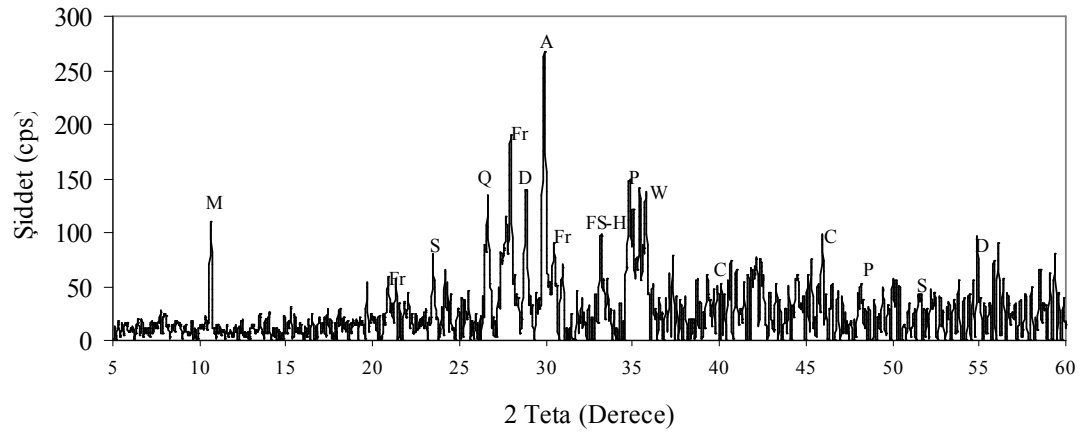
**Ek-2.2.**%10 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu  
[M:Magnezyhornblend, P:Plajoklas, Q:Kuvars, H:Hematit, Fr:Ferrosillit, R:Ribekit,  
CMS:Kalsiyum-magnezyum silikat]



**Ek-2.3.** %20 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu  
 [ M:Magnezyhornblend, Fr :Ferrosillit, Q:Kuars, H:Hematit, W:Wollastonit, A:Augit,  
 P:Plajioklas Co:Korundum, FS: Demirsilikat]



**Ek-2.4.** %30 kalsine kolemanit atığı katkılı tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu  
 [ M:Magnezyhornblend, P:Plajioklas, Q:Kuars, H:Hematit, Fr:Ferrosillit, A:Augit,  
 W:Wollastonit, FS:Demirsilikat, CB:Kalsiborit]



**Ek-2-5.%45 kalsine kolemanit atığı katkılu tuğla numunesine ait X-ışını difraksiyonu**  
[ M:Magnezyhornblend, P:Plajioklas, Fr :Ferrosillit, Q:Kuvars, H:Hematit, FS:Demirsilikat,  
W:Wollastonit, D:Diopsit]

**Ek-3****XRD Analizlerindeki Fazların Kimyasal Formülleri**

S: Simektit;  $\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,

M: Magnezyohornblend;  $(\text{Ca}, \text{Na})_{2,26}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{5,15}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Kl: Klorit ;  $(\text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

I/M: İllit/Muskovit;  $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Q: Kuvars;  $\text{SiO}_2$

C: Kalsit;  $\text{CaCO}_3$

F-P: Plajioklas; [Albit:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ /Anortit:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , Sanidin:  $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ , Mikroclin:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ]

K: Kolemanit;  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A: Augit;  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$

B: Boroksit;  $\text{B}_2\text{O}_3$

H: Hematit;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Fr: Ferrosillit;  $\text{FeSiO}_3$

E: Epidot;  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$

W: Wollastonit;  $\text{CaSiO}_3$

D: Diopsit;  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$

T: Tridimit;  $\text{SiO}_2$

Co: Korundum;  $\text{Al}_2\text{O}_3$

FS: Demirsilikat; [Margarite:  $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , Laihunit:  $\text{Fe} \cdot 6\text{SiO}_4$ ]

CB: Kalsiborit;  $\text{CaB}_2\text{O}_4$

CMS: Kalsiyum-magnezyum silikat; Florokanniloite;  $\text{Ca}_3(\text{Mg}_4\text{Al})\text{Si}_5\text{Al}_3\text{O}_2\text{F}_2$