

HAM VE KALSİNE KOLEMANİT ATIĞININ
DUVAR KAROSU BÜNYESİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Ayten SAYAR

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım - 2007

HAM VE KALSİNE KOLEMANİT ATIĞININ DUVAR KAROSU BÜNYESİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Ayten SAYAR

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

Danışman: Yrd.Doç. Dr. Nezahat EDİZ

Kasım - 2007

KABUL ve ONAY SAYFASI

Ayten SAYAR'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “HAM VE KALSİNE KOLEMANİT ATIĞININ DUVAR KAROSU BÜNYESİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

/ /2007

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nezahat EDİZ (Danışman)

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

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

HAM VE KALSİNE KOLEMANİT ATIĞININ DUVAR KAROSU BÜNYESİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Ayten Sayar

Seramik Mühendisliği, Tez Çalışması, 2007

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nezahat EDİZ

ÖZET

Seramik ve emaye sırlarının ana hammaddesi olan frit'te bor mineralleri ve ürünleri, fluks ve bağlayıcılık özellikleriyle sırnın camsı görünümünü geliştirdiği gibi, yüzeyde oluşacak çatlama ve kavlama gibi yüzey hatalarına mani olur. Aynı zamanda genleşme değeri de düşük olduğundan sırnın bisküvi ile uyumuna önemli katkıda bulunur. Bor minerallerinin frit üretiminin yanı sıra seramik bünyelerde de kullanılabilirliğini araştırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. Karo Fabrikası reçetesi baz alınarak ham ve kalsine kolemanit katı atığı artı olarak duvar karosu bünyesine ilave edilmiş ve etkileri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda duvar karosu bünyesinde ham kolemanit katı atığının, mukavemeti düşürdüğü ve bünyede deformasyon meydana getirdiği için kullanımının uygun olmadığı, kalsine kolemanit katı atığının ise mukavemeti arttırdığı ve su emmeyi azalttığı için kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık, Bor, Duvar karosu, Kolemanit

**THE INVESTIGATION OF THE USEBILITY OF RAW AND CALCINED
COLEMANITE WASTE IN WALL TILE BODY**

Ayten Sayar

Ceramic Engineering, Thesis M.S. Thesis, 2007

Thesis Supervisor: Asist. Prof. Nezahat EDİZ

SUMMARY

Frit in the main raw material in ceramic enamel at which boron minerals and products with their flux and binding properties can improve glaze glass appearance and, decrease surface flaw such as spalling. At the same time boron products have low thermal expansion, they can improve glaze/body harmony. About boron minerals, there are some studies to use them in ceramic bodies rather than glaze. In this study, by refering Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. recipie, raw and calcined colemanite additions were added andthe effects were searched. As the result of the experiments, we see that using of the raw colomanite waste isn't suitable due to the reducing of strength and constituting deformation in the body. In spite of that using calcined colomanite waste is suitable because it increase the strength and decrease of water absorption in the body.

Keywords: Waste, Boron, Wall Tile, Colemanite

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, alıőmalarımın işletme koşullarında başarıyla tamamlanabilmesi için göstermiő oldukları ilgi ve kolaylıktan dolayı Altın ini ve Seramik Sanayi A.Ő. yönetici ve alıőanlarına, öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destek sağlayan ayrıca yüksek lisans tez alıőmalarım sırasında karőılaőtığım her tür zorluğu benimle paylaőtıp desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
EKLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. BOR	3
2.1 Borun Tanımı	3
2.2 Borun Tarihçesi.....	5
2.3 Bor Mineralleri	7
2.3.1. Boraks (tinkal).....	7
2.3.2. Kernit (razorit)	8
2.3.3. Üleksit	8
2.3.4. Probertit.....	9
2.3.5. Kolemanit.....	10
2.3.6. Pandermit (priesit).....	10
2.3.7. Hidroborasit	11
2.4. Bor Ürün Çeşitleri	11
2.4.1. Ham bor ürünleri.....	11
2.4.2. Rafine bor ürünleri	12
2.4.3. Uç ürünler	13
2.5 Borun Kullanım Alanları	14
2.6 Dünyada ve Türkiye’de Bor	17
3. BOR ATIKLARININ SERAMİK SEKTÖRÜNDE DEĞERLENDİRİLMESİ AMACIYLA YAPILAN DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMAR.....	21

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4. DUVAR KAROSU ÜRETİMİNDE KULLANILAN TEMEL HAMMADDELER	27
4.1. Kil ve Kil Mineralleri	27
4.1.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	28
4.1.2. Ana kil mineralleri gruplarının kökeni	29
4.1.3. Kil minerallerinin özellikleri.....	31
4.1.4. Killerin kullanım alanları	36
4.2. Feldspat	37
4.3. Kuvars	38
4.4. Kalsit	40
4.5. Dolomit	40
4.6. Pegmatit	41
5. DUVAR KAROSU ÜRETİM SÜREÇLERİ.....	42
5.1. Hammadde Hazırlama.....	43
5.2. Masse Hazırlama.....	43
5.2.1. Püskürtmeli kurutucu (spray dryer)	43
5.3. Şekillendirme	44
5.3.1. Presleme ile şekillendirme	44
5.4. Kurutma	45
5.4.1. Kurutma yöntemleri.....	45
5.5. Sırlama.....	45
5.5.1. Sır hazırlama	46
5.5.2. Sırlama teknikleri.....	46
5.6. Pişirme.....	49
5.6.1. Seramik kaplama malzemelerinin pişirilmesi	50
6. MALZEME VE YÖNTEM.....	52
6.1. Malzeme	52
6.2. Yöntem	58
6.2.1. Süspansiyon hazırlama.....	58
6.2.2. Granül hazırlama.....	59
6.2.3. Şekillendirme	59
6.2.4. Kurutma	59
6.2.5. Pişirme	59

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
6.3. Deneylere Uygulanan Testler ve Analizler	60
6.3.1. Viskozite testi	60
6.3.2. Litre ağırlığı (yoğunluk) testi	60
6.3.3. Elek bakiye testi	60
6.3.4. Pişme küçülmesi testi	60
6.3.5. Ham mukavemet ve pişme mukavemeti testi	61
6.3.6. Su emme testi	61
6.3.7. Kimyasal analiz	62
6.3.8. X-ışını difraksiyon analizi (XRD)	62
6.3.9. Tane boyut analizi	62
6.3.10. Mikroyapı analizi	63
7. HAM KOLEMANİT KATI ATIĞI İLE İLGİLİ DENEY SONUÇLARI	64
7.1. Yoğunluk, Viskozite, Elek Bakiye, Deflokülan ve Su Miktarı Sonuçları	64
7.2. Ham Mukavemet, Pişme Mukavemeti, Toplam Küçülme ve Su Emme Sonuçları ..	65
7.3. X-ışını Difraksiyon Analizi (XRD) Sonuçları	68
8. KALSİNE KOLEMANİT KATI ATIĞI İLE İLGİLİ DENEY SONUÇLARI	71
8.1. Yoğunluk, Viskozite, Elek Bakiye, Deflokülan ve Su Miktarı Sonuçları	71
8.2. Ham Mukavemet, Pişme Mukavemeti, Toplam Küçülme ve Su Emme Sonuçları ..	72
8.3. X-ışını Difraksiyon Analizi (XRD) Sonuçları	75
8.4. Mikroyapı Değişimlerinin İncelenmesi	77
8.4.1. Standart duvar karosu bünyesinin (R1) mikroyapı analiz sonuçları	78
8.4.2. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli bünyenin (R6) mikroyapı analiz sonuçları	85
9. KOLEMANİT KATI ATIĞININ İŞLETME ŞARTLARINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI	93
SONUÇ VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR DİZİNİ	97
EKLER	102
Ek-1. Kil 1 örneğine ait X-ışını difraksiyonu	
Ek-2. Kil 2 örneğine ait X-ışını difraksiyonu	
Ek-3. Kil 3 örneğine ait X-ışını difraksiyonu	
Ek-4. Kil 4 örneğine ait X-ışını difraksiyonu	
Ek-5. Pegmatit örneğine ait X-ışını difraksiyonu	
Ek-6. Kuvars örneğine ait X-ışını difraksiyonu	
Ek-7. Dolomit örneğine ait X-ışını difraksiyonu	
Ek-8. Kalsit örneğine ait X-ışını difraksiyonu	
Ek-9. Albit örneğine ait X-ışını difraksiyonu	

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. Pandermit (priesit).....	10
2.8. Hidroborasit	11
2.9. Firmalar bazında dünya bor üretimi	17
5.1. Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. duvar karosu üretim şeması	42
6.1. Ham kolemanit katı atığının XRD analizi sonucu	54
6.2. Kalsine kolemanit katı atığının XRD analizi sonucu	56
6.3. Ham kolemanit katı atığının tane boyut dağılımı.....	57
6.4. Kalsine kolemanit katı atığının tane boyut dağılımı	58
7.1. Ham kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-toplam küçülme ilişkisi	66
7.2. Ham kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-ham mukavemet ilişkisi	66
7.3. Ham kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-pişme mukavemeti ilişkisi.....	67
7.4. Ham kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-su emme ilişkisi.....	67
7.5. R1 bünyesinin XRD analizi	68
7.6. R2 bünyesinin XRD analizi	69
7.7. Standart duvar karosu bünyesi ve ham kolemanit katı atığı ilaveli R2 bünyesinin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	69
8.1. Kalsine kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-toplam küçülme ilişkisi.....	73
8.2. Kalsine kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-ham mukavemet ilişkisi	73
8.3. Kalsine kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-pişme mukavemeti ilişkisi	74
8.4. Kalsine kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-su emme ilişkisi	74
8.5. R1 bünyesinin XRD analizi	75
8.6. R5 bünyesinin XRD analizi	76
8.7. R6 bünyesinin XRD analizi	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.8. Standart duvar karosu bünyesi, kalsine kolemanit katı atığı ilaveli R5 ve R6 bünyelerinin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması	77
8.9. Standart duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü	78
8.10. Standart duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsü	79
8.11. Standart duvar karosu bünyesinin 250X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b)geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri	80
8.12. Standart duvar karosu bünyesinin 500X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b)geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri	80
8.13. Standart duvar karosu bünyesinin 1000X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b)geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri	81
8.14. Standart duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsü	81
8.15. Standart duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsüne bağlı çekilmiş EDX analizi	82
8.16. Standart duvar karosu bünyesinin noktasal 1. EDX analizi	83
8.17. Standart duvar karosu bünyesinin noktasal 2. EDX analizi	84
8.18. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 250X büyütmedeki ikincil elektron SEM görüntüsü.....	85
8.19. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 250X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri	86
8.20. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 500X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b)geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri.....	87
8.21. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 1000X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b)geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri.....	87
8.22. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsü	88
8.23. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsüne bağlı çekilmiş EDX analizi.....	89
8.24. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin noktasal 1. EDX analizi.....	90
8.25. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin noktasal 2. EDX analizi.....	91
8.26. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin noktasal 3. EDX analizi.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	4
2.2. Ticari önemi olan Bor mineralleri.....	7
2.3. Ham bor ürünleri.....	12
2.4. Rafine bor ürünleri.....	13
2.5. Ülkeler bazında bor rezervleri ve ömürleri.....	18
2.6. Türkiye bor rezervi.....	19
4.1. Kullanıldıkları yerlere göre killerden istenen özellikler.....	36
6.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları.....	52
6.2. Ham kolemanit katı atığının kimyasal analizi.....	53
6.3. Ham kolemanit katı atığı ile hazırlanan reçeteler.....	54
6.4. Kalsine kolemanit katı atığının kimyasal analizi.....	55
6.5. Kalsine kolemanit katı atığı ile hazırlanan reçeteler.....	57
7.1. Hazırlanan reçetelerin yoğunluk,viskozite ve elek bakiye değerleri.....	64
7.2. Hazırlanan reçetelerin ham mukavemet, pişme mukavemeti, toplam küçülme ve su emme değerleri.....	65
8.1. Hazırlanan reçetelerin yoğunluk, viskozite ve elek bakiye değerleri.....	71
8.2. Hazırlanan reçetelerin ham mukavemet, pişme mukavemeti, toplam küçülme ve su emme değerleri.....	72
8.3. Standart duvar karosu bünyesinde incelenen bölgenin kimyasal analiz sonucu.....	82
8.4. Standart duvar karosu bünyesinde incelenen 1. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu.....	83
8.5. Standart duvar karosu bünyesinde incelenen 2. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu.....	84
8.6. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinde incelenen bölgenin kimyasal analiz sonucu.....	89
8.7. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinde incelenen 1. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu.....	90
8.8. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinde incelenen 2. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu.....	91
8.9. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinde incelenen 2. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu.....	92
9.1. Kolemanit katı atığının işletmelerde kullanıldığında sağlayacağı avantaj ve dezavantajların araştırması.....	93

EKLER DİZİNİ

<u>Ek</u>	<u>Sayfa</u>
1. Kil 1 örneğine ait X-Işını difraksiyonu	102
2. Kil 2 örneğine ait X-Işını difraksiyonu	102
3. Kil 3 örneğine ait X-Işını difraksiyonu	103
4. Kil 4 örneğine ait X-Işını difraksiyonu	103
5. Pegmatit örneğine ait X-Işını difraksiyonu	104
6. Kuvars örneğine ait X-Işını difraksiyonu.....	104
7. Dolomit örneğine ait X-Işını difraksiyonu.....	105
8. Kalsit örneğine ait X-Işını difraksiyonu.....	105
9. Albit örneğine ait X-Işını difraksiyonu	106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
cm	Santimetre
mm	Milimetre
°C	Santigrat derece
ml	Mililitre
gr	Gram
kg	Kilogram
Kcal	Kilo kalori
µm	mikrometre
N/mm ²	Mukavemet birimi
N	Newton

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
MTA	Maden Tetkik Arama
EKG	Elektrokardiyografi
XRD	X Işını Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikrokobu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
XRF	X Işını Floresans
EDX	Enerji Saçınımlı X Işını Spektometresi
İSO	International Standard Organization

1.GİRİŞ

Ülkemizin bor kaynakları dünya rezervlerinin %72'sine sahip olması nedeniyle seramikte bor bileşikleri kullanımında oldukça büyük bir avantaja sahiptir. Seramik karo fayans, sıhhi gereçler, mutfak gereçleri, laboratuvar gereçleri, elektroporselenler, cam, mühendislik seramikleri (hafif zırh malzemeleri, kesici uç, pota vb.) gibi bir çok 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 [1].

Yer kabuğunun kimyasal formülünde bor elementi bulunan iki yüz adete yakın mineral tespit edilmiştir. Bunlar içerisinde ticari önem taşıyan bor minerallerinin sayısı yaklaşık olarak on kadardır. Ticari ve Türkiye maden yatakları açısından önem arz eden bor mineralleri arasında; kolemanit, boraks (tinkal), üleksit, probertit, kernit, pandemit ve hidroborasit yer almaktadır [2].

Bor minerallerinin yan kayacının çoğunlukla kil mineralleri içermesi, esas hammaddesi kil olan seramik sektöründe bor türevleri atıklarının değerlendirilebileceğini göstermektedir. Bor atıkları seramik endüstrisinde frit ve sır hazırlanması, çini yapımı, döküm çamuru üretimi, yer ve duvar karosu yapımı gibi alanlarda kullanılmaktadır [3].

Anadolu'da binlerce yıldan beri var olan seramik, 1950'li yıllardan itibaren Türkiye'de endüstriyel anlamda üretilmeye başlanmıştır. Seramik karo üretimi Anadolu'ya Selçuklular tarafından Orta Asya'dan getirilmiştir ve Osmanlılar döneminde İznik ve Kütahya bölgelerinde gelişmiştir.

Türkiye'de seramik karo sanayi, 1956 yılında Çanakkale seramik fabrikalarının kurulmasıyla başlamıştır. Ülke ekonomisinde önemli bir yeri olan seramik sektöründeki en büyük alt sektör kaplama malzemeleri sektörüdür ve yaklaşık yarım yüzyıl içerisinde hızla büyüyerek dünyada söz sahibi olmayı başarmıştır. Sektörün önde gelen firmaları olan Kale , Toprak, Ege ve Eczacıbaşı grupları dünyanın en büyük üreticileri arasında yer almaktadır. Kale Grubu 60 milyon/m² kapasitesi ile dünyanın tek çatı altında entegre üretim yapan en büyük seramik karo fabrikasıdır. Altın Çini ve Seramik 1,7 milyon /m² kapasitesi ile Türkiye seramik kaplama malzemeleri üreticileri arasında 22. sırada yer almaktadır [4].

İç cephe kaplaması olarak kullanılan duvar karosu soğuk, sıcak, rutubet, ev kimyasalları, çeşitli darbe aşınma gibi fiziksel ve kimyasal etkenlerle karşılaşmaktadır. Bu malzemelerin kullanıldıkları ortamlarda karşılaştıkları etkenlerle dayanıklı olmaları gerekmektedir [5].

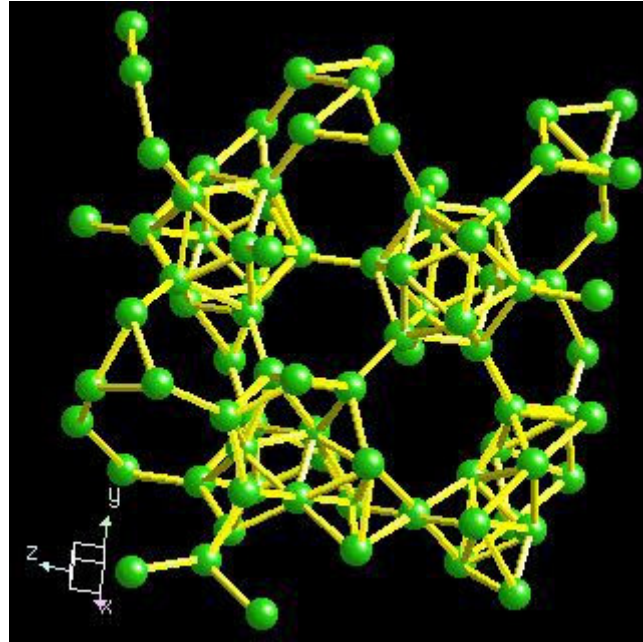
Bu çalışmanın ilk aşamasında; Etibor A.Ş. Kütahya Emet İşletmesinden ham olarak doğrudan alınan kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) katı atığının Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. Fabrikası İşletme koşullarında reçeteye belirli oranlarda artı olarak ilave edilmiş ve duvar karosu üretiminde kullanılabilirliği incelenmiştir. Oluşturulan reçetelere yapılan yapılan reolojik, fiziksel, mekanik, termal testler ve XRD analizleri sonucunda, kolemanit katı atığının Etibor A.Ş. Kütahya-Emet işletmesinden ham olarak doğrudan alınarak ilave edildiğinde duvar karosu bünyesinde kullanımının uygun olmadığı görülmüştür.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında; Etibor A.Ş. Kütahya Emet İşletmesinden ham olarak doğrudan alınan kolemanit katı atığına kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsine kolemanit katı atığı Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. fabrikası işletme koşullarında reçeteye belirli oranlarda artı olarak ilave edilmiştir. Kalsine edilmiş kolemanit katı atığı ile oluşturulan reçetelere de reolojik, fiziksel, mekanik, termal testler ayrıca XRD ve mikroyapı analizi incelemeleri yapılmıştır. Bu incelmeler sonucunda; kalsine kolemanit katı atığının, duvar karosu bünyesinde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

2.BOR

2.1. Borun Tanımı

Bor kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden gelen bir elementtir. Periyodik sistemin üçüncü grubun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Kimyasal sembolü (B) olup, periyodik cetvelin III A grubunun metal olmayan tek elementidir. Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklıdır, doğada serbest bir element olarak değil tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmastan sonra en sert elementtir. Şekil 2.1. de borun kristal yapısı görülmektedir [6].



Şekil 2.1. Borun kristal yapısı

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,001-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok

Türkiye ve Amerikanın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır. Çizelge 2.1.'de bor elementinin fiziksel özellikleri verilmiştir [6].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür 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 üzerine ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [7].

Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10,81±0,005 veya 0,007
Ergime noktası	2190±20°C
Kaynama noktası	3660°C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050°C için)	5x10 ⁶ -7x10 ⁶
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Buharlaşma ısısı	128 Kcal/gr atom
Fusion ısısı	5,3 Kcal/gr atom
Mohs sertliği	11
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2
İyonlaşma derecesi	191 Kcal/gr atom

Bor mineralleri yapılarında bulunan Na, Ca ve Mg elementlerine göre sınıflandırılarak adlandırılırlar. Na kökenli bileşiklerine tinkal (boraks), Ca kökenli bileşiklerine kolemanit ve Na-Ca kökenli bileşiklerine üleksit denir. Doğada 230 çeşit bor minerali olmasına rağmen bunlardan ticari önemi olanları şunlardır; tinkal, kolemanit, üleksit, borasit, pandemit, szybelit, hidroborasit ve kernit'tir [7].

2.2. Borun Tarihçesi

Bor doğada saf element halinde bulunmaz. Buna rağmen oksitlenmiş bor bileşikleri olan boratlar eski çağlardan bu yana bilinmekte ve kullanılmaktadır. Örneğin Mısırlılar ve Mezopotamya uygarlıkları tedavi amacıyla ya da ölü mumyalamak için borakstan yararlanmışlardır. Çinliler ise M.Ö. 800 yıllarında porselen cilası olarak boraks kullanmışlardır. Babillerin Himalayalardan getirip, altın işlemede kullandıkları “yabancı” kristallerin de boraks olduğu sanılmaktadır. M.Ö. 1. yüzyılda ise, Roma’da gladyatör savaşlarının yapıldığı arenaların zeminine antiseptik görevi yapması amacıyla boraks serpilmiştir.

13. yüzyılda Marko Polo Tibet’ten Avrupa’ya ilk boraks kristallerini getirdiğinde, bor bileşiklerinin ticareti Avrupa içinde başlamış oldu. Avrupa’da bu maddeye o zamanlar, Sanskritçe bir isim olan “tinkana” denildi; bu isim o günden bu yana değişerek “tinkal” adını almıştır.

Avrupa’da bulunan ilk bor mineralleri Sasolit (H_3BO_3) olmuştur. Bir çeşit doğal borik asit olan bu mineral, İtalya’nın Toskana yöresinde keşfedilmiştir. Buralardan üretilen bor, 1827-1872 yılları arasında boraks ve tabii borik asit olarak Avrupa pazarlarına sunulmuştur [8].

19. yüzyılın başlarında ise Fransız Gay-Lussac ve Louis Jacques Thenard ile İngiliz Sir Humphrey Davy tesadüfi olarak bor elementini keşfetmişlerdir. Bununla birlikte bor başarılı bir şekilde saf olarak izole edilmeden diğer yüzyıla geçilmiştir.

Güney Amerika’da ise ilk bor minerali 1852 yılında Şili’de keşfedilmiştir. Şili yaptığı üretimle 19. yüzyılın ikinci yarısını en büyük dünya üreticisi olarak geçirmiştir.

Eski çağlardan bu yana işletilmelerine rağmen Türk rezervleri ancak 19. yüzyılın ikinci yarısında modern anlamda ele alınmıştır. Türkiye’de bor yataklarına ilk olarak Balıkesir-Susurluk-Sultançayırı yörelerinde rastlanmıştır. Madencilik faaliyetlerinde ilk ciddi gelişme 1865 yılında Fransız kuruluşu olan Desmases’in bölgeye yerleşmesiyle başlamıştır. Bu şirketin arkasından bir İtalyan-İngiliz ortaklığı olan cove-Hansun madencilik faaliyetlerine başlamıştır. 1887 yılında ise İngiliz kuruluşu olan Borax Consolidated Ltd. Şirketi Türk boraklarını işletmeye başlamıştır. 1927 yılına kadar Türkiye’de bor madenciliği yapmak için

imtiyaz hakkı alan şirket sayısı 624'dür. 1944 yılında bu şirketlerin çoğunun millileştirilmesinden sonra yabancı sermayeye yeni işletme hakkı verilmiştir. Daha sonra Desmond Abel Smith'e ait susurluk Madeni işletme İmtiyazı Borax Consolidated Ltd. Şirketi tarafından alınmış ve bir süre sonra değişiklik geçirerek Türk Boraks A.Ş. haline getirilmiştir. Bu şirketin hisselerini %94'ü Borax Consolidated Ltd., %4'ü İngiliz ortaklara ve %2'side Türk ortaklara aittir. 1935 de MTA ve Etibank'ın kurulması II. Dünya savaşından sonra arama faaliyetlerinin yoğunlaşmasıyla önce 1950 de Bigadiç'te, sonra 1952 de Mustafa Kemal Paşa'da ve nihayet 1956 da Emet'te kolemanit yatakları bulunmuştur. Bu arada ilk olarak Emet kolemanit yatakları işletme hakkı Etibank'a geçmiştir. Daha sonraki yıllarda Borax Consolidated Ltd. Şirketi Kırka Bölgesindeki tinkal yataklarını yerli ve yabancı özel madencilerden toplamaya başlamıştır. Bu olaya karşı verilen mücadelelerden sonunda 1968 yılında ruhsatlar iptal edilmiş ve sahalar Etibank'a devredilmiştir. Bugün Türkiye'de bor yataklarını işletme imtiyazına sahip olan yabancı şirket bulunmamaktadır. Mevcut yatakların çok büyük bir çoğunluğu da Etibank tarafından işletilmektedir [8].

ABD ticari üretiminde ise başlıca 4 büyük devre vardır. Bunlardan birincisi 1864'de San Fransisko'nun kuzeyindeki göllerden ve mineral membalarından boraks kristalinin elde edilmesiyle başlamıştır. 1870 ve 1880'lerde yoğunlaşan arama faaliyetleri sonucunda Kaliforniya çöllerindeki playalar (tuz tabakaları) keşfedilmiştir. Araştırmacılar beyaz kristaller üzerine sülfürik asit ve alkol dökmüşler ve yaktıklarında izledikleri yeşil alev sayesinde boru teşhis etmişlerdir. İlk ticari ve karlı boraks oluşumu olan tinkal 1872'de Nevada'da Teels bataklığında keşfedilmiştir ve hemen arkasından diğer bir bor minerali oluşumu olan üleksit bulunmuştur. Kaliforniya'daki Searles gölünde de benzer yüzeysel boraks oluşumlarına rastlanmıştır ve işletilmeye başlanmıştır. Calico dağı yöresinde kolemanit yataklarının bulunuşu ise üçüncü devreyi başlatmıştır. ABD buralardan yaptığı üretimle 1887'den 1907'ye kadar dünya borat üretimini elinde tutmuştur. 1913 yılında Kaliforniya'da Kern ilinde kolemanit cevheri bulunmuş ve daha sonra yapılan sondajlar sonucunda Kramer yöresinde masif bir sodyum borat oluşumu ortaya çıkarılmıştır. Şimdiki döneme, Kaliforniya'da bugün "Boron" olarak adlandırılan bölgede Kramer tinkal-kernit yataklarının yeraltı madenciliği ile işletilmeye başlanmasıyla gidilmiştir. 30 yıl sonra burada açık ocak işletmeciliğine dönmüştür [8].

Bugün ABD ve Türkiye bu yataklardan yaptıkları üretimlerle ve bu cevherlerin işlenmesinden ürettikleri mamullerle dünya bor pazarında rekabet eden iki dev bor üreticileridirler [8].

2.3. Bor Mineralleri

Günümüzde üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan %90 oranındaki kısmı bor cevherlerinden üretilen borlu bileşikler elde etmek için kullanılmaktadır [2].

Bor içeren bir çok mineral olmasına rağmen, bunlardan ancak bir kısmı ticari değere sahiptir ve uluslararası pazarda işlem görür. Bir borat anyonu, metalik bir katyon yada hidrojenle birleşerek bu mineralleri oluşturur ve mineraller birleştikleri metal katyonun adıyla tanınırlar (sodyum borat, kalsiyum borat gibi). İnorganik olan bu mineraller uluslararası pazarlarda B_2O_3 içerikleri göz önüne alınarak pazarlanırlar. Ticari önemi olan bor mineralleri çizelge 2.2.'de verilmiştir[8].

Çizelge 2.2. Ticari önemi olan bor mineralleri

Adı	Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu Yer
Tinkal (ham boraks)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, ABD
Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51.0	Kırka, ABD, Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49.6	Kestelek, Emet, ABD
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, ABD
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Hidroborasit	$CaMgB_4O_{11} \cdot 6H_2O_3$	50.5	Emet.

2.3.1. Boraks (tinkal) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Tabiatta genelde renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde bulunabilir. Sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı $1,7 \text{ gr/cm}^3$, B_2O_3 içeriği %36,6'dır. Tinkal suyunu kaybederek tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir [7]. Şekil 2.2. de tinkale ait bir görüntü verilmiştir.



Şekil 2.2. Boraks (Tinkal) [9]

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 şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 gr/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise Arjantin ve ABD'de bulunur [7]. Şekil 2.3. de kernite ait bir görüntü verilmiştir.

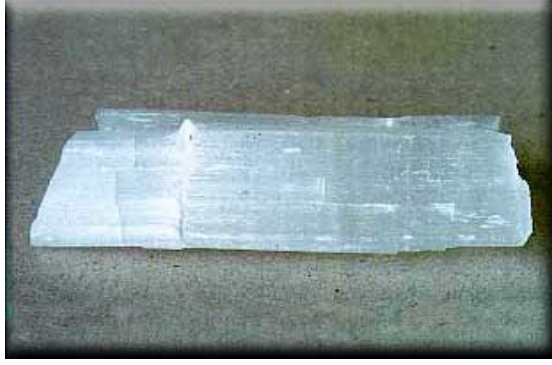


Şekil 2.3. Kernit (Razorit) [9]

2.3.3. 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. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet

yörelere, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır [7]. Şekil 2.4. de üleksite ait bir görüntü verilmiştir.



Şekil 2.4. Üleksit [9]

2.3.4. 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. B_2O_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 [7]. Şekil 2.5. de probertite ait bir görüntü verilmiştir.



Şekil 2.5. Probertit [9]

2.3.5. 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 gr/cm^3 'dür. B_2O_3 içeriği %50.8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözüdür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek'de, dünyada ise ABD'de bilinen birçok yatak vardır [7]. şekil 2.6. da kolemanite ait bir görüntü verilmiştir.



şekil 2.6. Kolemanit [9]

2.3.6. Pandermit (priesit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

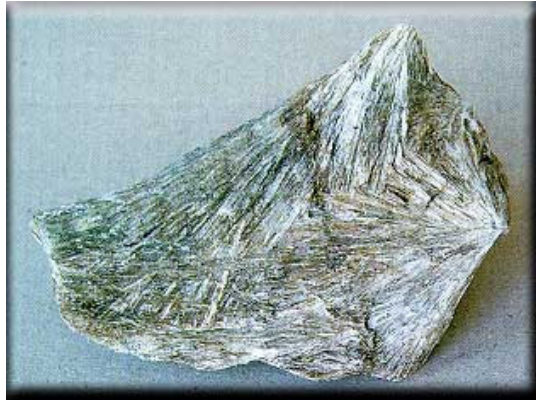
Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayı ve Bigadiç yataklarında pandermit gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49.8'dir [7]. şekil 2.7. pandermite ait bir görüntü verilmiştir.



şekil 2.7. Pandermit (Priesit) [9]

2.3.7. 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. B_2O_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 Bursa-Kestelek'te oluşmuştur [7]. Şekil 2.8. de hidroborasite ait bir görüntü verilmiştir.



Şekil 2.8. Hidroborasit [9]

2.4. Bor Ürün Çeşitleri

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.

2.4.1. 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 2.3.'de verilmektedir [10].

Çizelge 2.3. Ham bor ürünleri

Ürünün Adı	Formülü	% B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Konsantre Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	Türkiye, ABD, Arjantin
Konsantre Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Türkiye, ABD, Arjantin
Konsantre Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Konsantre Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	ABD
Konsantre Szaybelit	MgBO ₂ .(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 edilmektedir.

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 edilmektedir [10].

2.4.2 Rafine bor ürünleri

Ticari boyutta dünyada üretilen rafine bor ürünleri çizelge 2.4.'te verilmektedir. 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 [10].

Çizelge 2.4. Rafine Bor Ürünleri

Ürünün Adı	Formülü	% B ₂ O ₃
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5
Susuz boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.3
Borik asit	H ₃ BO ₃	56.5
Susuz borik asit	B ₂ O ₃	100.0
Sodyum perborat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22.0
sodyum metaborat	Na ₂ B ₂ O ₄ .4H ₂ O	64.2
Sodyum oktaborat	Na ₂ B ₈ O ₁₃	82.8

2.4.3. Uç ürünler

Uç ürünler, daha önce belirtilen ham ve rafine ürünlerden üretilirler. En önemli özelliklerini ileri teknoloji gerektiren yöntemler ile üretilmeleri oluşturmaktadır. Ham ve rafine bor ürünlerine göre üretilen uç ürün sayısı daha fazladır. Belli başlı uç ürünler arasında elementel bor, bor karbür, bor nitrür 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, elmadan 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 nitrür, hegzagonal ve kübik sistemde kristalleşen bir bileşiktir. Hegzagonal bor nitrür, beyaz grafit olarak ta tanımlanır. Oksidasyon direnci olan ve yüksek ısıya dayanan bir bor türevidir. Toz halindeki hegzagonal bor nitrür yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür ise elmas sertliğinde bir üründür. Suni elmas diye tanımlanabilmektedir. 1320°C'ye kadar özelliklerini korur. Çeşitli tür aşındırıcılarda elmasın yerini almaya başlamıştır. Ferrobor, çeliği bor ile alaşımlandırma ve trafo çekirdeklerinde amorf malzeme olarak kullanılması en önemli kullanım alanını oluşturmaktadır. Nikelli ve kobaltlı bor alaşımları da yüksek frekanslı trafo çekirdeklerinde kullanılmaktadır. Bu alaşımlardan üretilen teller EKG gibi cihazların sensörlerin üretiminde tercih edilmektedir.

Sıcak preste üretilen TiB₂, BN, B₄C kompozitleri başka malzemelerin sert TiBCN kompozitiyle kaplanmasında kullanılmaktadır.

Son zamanlarda borun otomobil yakıtlarında kullanılmasıyla ilgili olarak bir çok çalışma yapılmaktadır. Bor hidrür yada sodyum bor hidrür ile yapılan yakıtların otomotiv endüstrisinde kullanılacağı ve bu araştırma projelerinin kısa zamanda yaşama geçeceği haberleri internet ortamında yer almaktadır [10].

2.5. Borun Kullanım Alanları

Endüstride çok yaygın ve çeşitli kullanım alanlarına sahip bor bileşiklerinin, önemli ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Ticari anlamda borlar, genelde içerdikleri B₂O₃ içeriğine göre tanımlanmakta ve satılmaktadır. Diğerleri içinde en fazla ticareti yapılan bor ürünleri “boraks pentahidrat” ve “borik asit” olmaktadır. Kullanım alanları bölgelere göre değişiklikler göstermektedir. Örneğin, Amerika Birleşik Devletlerinde, bor ürünlerinin en önemli kullanım alanı izolasyon fiberleri olup, bunu tekstil fiberleri, borosilikat cam üretimi, deterjan ve seramik sanayi takip etmektedir. Avrupa’da deterjan sanayi en önemli kullanım alanı olmaya devam etmekte, Japonya’da ise tekstil fiberleri ilk sırada yer almaktadır [7].

Cam sanayi; Bor pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, 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 viskozitesini, 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 [7].

Seramik sanayi; Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltan boroksit %20’ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32’si boroksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde boroksit 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. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [7].

Temizleme Beyazlatma Sanayi; Dünya bor tüketiminin yaklaşık %20’si sabun, deterjan gibi temizlik ürünlerini üretimine yöneliktir. Bu sanayide yararlanılan başlıca bor özellikleri;

- Güçlü bir beyazlatıcıdır.
- Lekeleri çözer.
- PH'yi dengeler, suyu yumuşatır, yağları parçalar.
- Aktif oksijeni dengeler.
- Anti bakteriyeldir.

Bu özellikler sayesinde çok az yıpratır, renklerini soldurmaz. Düşük sıcaklıkta bile etkin sonuç verir. Çamaşırın yıkanma süresini düşürür. Su tüketimini azaltır. makinelerdeki çeliğin aşınmasını ve matlaşmasını azaltır. Deterjanların %20-25'ini sodyum perborat oluşturur [11].

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. 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 [7].

Tarım; Borun tarım ürünleri üzerinde zıt yönlü etkisi vardır. Çok az miktarda bor bitkilerin gelişmesine yardım eder. Bu nedenle gübrelere katılır. Fakat, borun fazlası bitkiler üzerine öldürücü etki yapar. Bu özellikten yararlanılarak, yabancı otlar ile mücadelede kullanılmaktadır [12].

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 [7].

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 (B₁₀) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [7].

Enerji Depolama; Isıl depolama pillerindeki, Sodyum Sülfat ve su ile yaklaşık %3 oranındaki boraks dekahidratın 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 sürücülerini, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır [7].

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 [7].

Atık Temizleme; Sodyum borohidrat, atık sularındaki 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 [7].

Sağlık; BNCT (Bor ile nötron yakalama terapisi) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir[7].

Tekstil; Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılır. Bunun yanı sıra, kumaş boyalarını koruduğu için kumaş boyalarında ve aprelemede kullanılmaktadır[12].

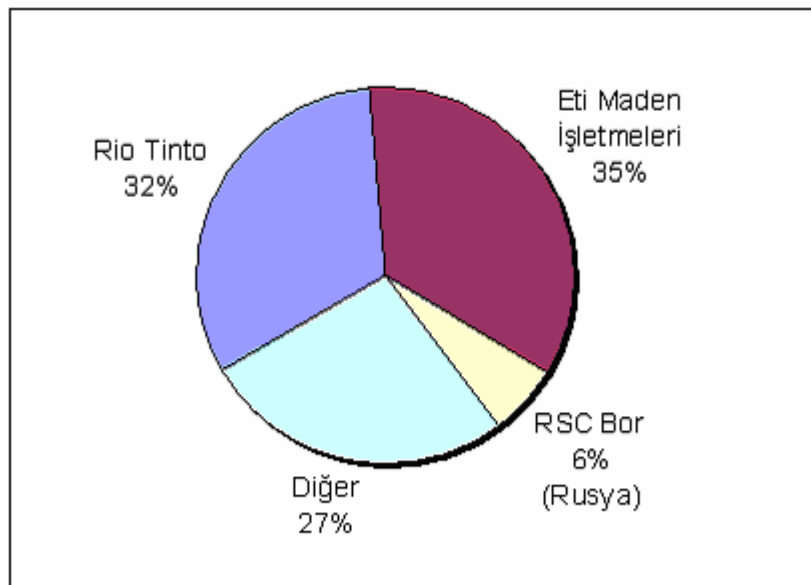
Diğer Kullanım Alanları; Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrid; 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 acıklılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önemündeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir [7].

2.6. Dünyada 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’de ticari bor üretimi yapılmaktadır [7].

Dünya bor rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, çizelge 2.5.’de ülkeler bazında bor rezervleri verilmektedir. Şekil 2.9’da firmalar bazında 2005 yılı tahmini bor üretimi gösterilmektedir[etimaden.gov.tr]. Dünyanın önemli bor yataklarının ise; Türkiye, Rusya ve ABD’de olduğu bilinmektedir [1].



Şekil 2.9. Firmalar Bazında Dünya Bor Üretimi [12]

Çizelge 2.5. Ülkeler bazında bor rezervleri ve ömürleri [12]

Ülke Adı	Görünür Ekonomik Rezerv (Bin Ton B ₂ O ₃)	Muhtemel Mümkün Rezerv (Bin Ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv (Bin Ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezervdeki Pay
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20
ABD	40.000	40.000	80.000	6,80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,50
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60
Şili	8.000	33.000	41.000	3,50
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0,30
TOPLAM	369.000	807.000	1.176.000	100

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 B₂O₃ olan dünya üretimi, 1977'den itibaren yılda 1,144 milyon tona (B₂O₃) yükselmiştir. Bu durum, büyük ölçüde Türkiye'deki üretim artışından ileri gelmektedir. Ülkemizde bor üretimi 1970'de 122.000 ton B₂O₃'den, 1996'da 494.000 ton B₂O₃'e ulaşmıştır. Amerika'nın bor üretimi ise tersine, nispeten sabit kalarak 510-730.000 ton B₂O₃ arasında değişim göstermiştir. 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.

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. 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 2.6’da ki 4 işletme tarafından üretilmektedir [7].

Çizelge 2.6. Türkiye Bor Rezervi [7]

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

Türkiye’de büyük rezervlere sahip olan iki ana cevherden, tinkal (Na₂O.2B₂O₃.10H₂O) ile kolemanitten (2CaO.3B₂O₃.5H₂O) 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 (NaCaB₅O₉.H₂O) ise Bigadiç’te üretilmektedir

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. 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 İşkandinavya %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 [7].

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 içimdeki payı ise %44'dür.

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

A. KARTAL ve arkadaşları tarafından “çeşitli bor hammaddelerinin sırn ergime davranışlarına etkileri” incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında değişik bor hammaddelerinin sırn ergime davranışları üzerine etkileri araştırılmış. Bu amaçla tespit edilen bir seger formülü baz alınarak B_2O_3 'in ayrı ayrı kolemanit, boraks ve borik asitle sır bileşimine girmesini sağlayacak şekilde üç ayrı reçete hazırlanmıştır. Kolemanit ve boraksın bor oksidin yanı sıra başka bazı oksitleri de beraberinde getirmeleri reçetelerin diğer elemanlarının oranlarında da önemli farklılıklara neden olmuştur. Elde edilen karışımlar $900^{\circ}C$ 'de kalsine edildikten sonra 1000 , 1100 , 1125 , 1150 ve $1200^{\circ}C$ 'de pişirilerek erime davranışları incelenmiştir. Sonuç olarak borakslı numunenin $1000^{\circ}C$ 'de erimeye başladığı ve beyaz opak parlak bir görüntüye sahip olduğu, $1150^{\circ}C$ 'den itibaren ise deliklenme gösterdiği, buna karşılık borik asitli numunenin $1125^{\circ}C$ 'de erimeye başladığı, mat yüzeyli ve toplanma eğiliminde olduğu, $1150^{\circ}C$ sıcaklıkta bünye ile reaksiyona girerek korozyona uğrattığı, kolemanitli numunelerin de $1100^{\circ}C$ 'den itibaren eriyerek mat-bej bir yüzey oluşturdukları ve borik asitli numunelere benzer şekilde önce toplanma eğiliminde oldukları, $1150^{\circ}C$ 'den itibaren köpürme şeklinde yüzeyin bozulduğu ve özellikle $1200^{\circ}C$ 'de bünye ile aşırı bir reaksiyon (kimyasal korozyon) gerçekleştiği tespit edilmiştir [13].

K. KÖSEOĞLU ve arkadaşları tarafından “döküm çamuruna %10 ve %20 kolemanit ve üleksit atıkları ilavesinin viskozite ve mukavemet özellikleri üzerine etkileri” incelenmiştir. Yapılan denemelerde viskozite değeri olarak en uygun sonuç Serel döküm çamuruna %10 atık ve 85 mL Na_2SiO_3 ilavesi ile sağlanmıştır. ancak elde edilen bu çamurun pişmiş mukavemet değeri Serel çamurunun yarısı kadar olmuştur. Serel döküm çamuruna kolemanit ve üleksit konsantratör atıkların ilavesiyle çamurun viskozitesi istenen değere getirilmiş ancak pişmiş mukavemeti azalmıştır. Buna karşın yüzeysel camsı parlaklıkları artmıştır. Pişme sırasında ilave edilen atık oranına bağlı olarak erime ile birlikte sırlaşma gözlenmiştir. Buda atıktaki bor oksit varlığından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden atığın sır yapımında kullanılmasının daha uygun olacağı görüşü hasıl olmuştur [14].

Ş. TARGAN ve arkadaşları tarafından “kula cürufu, bentonit ve kolemanit atıklarının çimento üretiminde değerlendirilmesi” çalışması yapılmıştır. Bu çalışma, çimento ve betonun özelliklerine, kula cürufu, kolemanit konsantratör atığı ve bentonitin etkisini tayin etmek için tasarlanmıştır. Verilerden elde edilen sonuçlara bakıldığında bentonit, kolemanit atığına ilave

edildiğinde, betonun eğme dayanımı artan bentonit içeriği ile azalmaktadır. %4 kolemanit atığının yanında kula cürufu yüzdesinin artması, çimento priz süresinde büyük azalmaların meydana gelmesine sebep olmuştur. Kolemanit atığı ve kula cürufu içeren katkılı çimentolarla elde edilen tüm harçların basınç ve eğme dayanımları TSE değerlerine uygun bulunmuştur. Kula cürufu ve kolemanit atığının katkısıyla, numune yaşının 28 gününden sonra basınç dayanımlarında önemli artış olduğu gözlenmiştir. Kula cürufu ve kolemanit konsantratör atığı karışımları ile bentonit ve kolemanit konsantratör atığı karışımları çimento katkı maddesi olarak değerlendirilebilir ve klinker üretiminde enerji tasarrufu sağlanabilir [15].

A. YAMIK ve arkadaşları tarafından “bor atığının tuğla sanayinde kullanılabilirliğinin araştırılması” çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada kolemanit atığı, Seyitömer Termik Santral külü ve tuğla kili karışımının, tuğla yapımında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan testlere göre, bünyede bor atığının artması, plastik suyu oranının artmasına, doğrusal kuruma küçülmesi ve toplam doğrusal küçültmenin azalmasına, su emme oranı, porozite ve basınç dayanımının artmasına neden olmuştur. Bünyede termik santral külünün artması, Su emme oranı, porozite ve basınç dayanımının artmasına, toplam doğrusal küçülme, doğrusal küçülme ve plastik suyu oranının azalmasına neden olmuştur. Bünyede tuğla kilinin artması, plastik suyu oranı, doğrusal kuruma küçülmesi, doğrusal küçülme ve plastik suyu oranının azalmasına neden olmuştur. Sonuç olarak; TSE standartlarına en uygun tuğla karışımı %15 kolemanit, %15 termik santral külü ve %70 tuğla kili bulunan numunede elde edilmiştir [16].

B. KARASU ve arkadaşları tarafından ‘Konsantre boraks atığının duvar karosu sırlarında K-feldspat yerine kullanımı’ incelenmiştir. Karolara uygulanan standart testler sonucunda, Etibor Kırka boraks konsantre atığının endüstriyel koşullarda duvar karosu sırlarında K-feldspatın yaklaşık %89’unun yerine alternatif ergitici olarak kullanılabileceği 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 [17].

B. KARASU ve arkadaşları tarafından ‘Fritleştirilmiş boraks konsantre atığının yer karosu sırlarının özelliklerine etkisi’ incelenmiştir. Etibor Kırka boraks konsantre atığının yer karosu fritinde %13,5’e kadar değerlendirilebilme kapasitesi sergilenmiştir. Sırlar endüstriyel hızlı pişirim çevrimlerine tamamen uygun olup kolay bir biçimde olgunlaşmışlardır. İyi bir sır bünye uyumunun yanı sıra herhangi bir sır hatasına da rastlanmamıştır. Atıkla birlikte artan CaO, MgO ve Al₂O₃ miktarlarından dolayı nihai sır opaklaşması oranı da artmıştır. Sırlı

karolara uygulanan standart testlerle bor atıklı fritlerle tatminkar performans gösterebilen yer karosu sırlarının üretilebileceği tespit edilmiştir [18].

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 üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. %3 Portland çimentosu ile kolemanit atığının yer değiştirmesi karışımın eğilme mukavemetini 28 günde büyük bir oranda arttırdığı görülmüştür [19].

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 gözeneklilik 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 yüzdelerinde 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 [20].

T. KAVAS ve arkadaşları tarafından ‘Etibor Kırka boraks işletmesi konsantratör atıklarının pres tuğla üretiminde ergitici eleman olarak kullanılabilirliği’ araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonrasında %15 konsantratör kil pestili ve %10 konsantratör şlam atığının Afyon bölgesi tuğla harmanına ilavesi sonucunda üretilen tuğla numunelerinin daha düşük sıcaklık değerlerinde (800°C) pişirilmelerine rağmen 900°C’deki pişirimlerle pres tuğlaların basma dayanımı ve eğilme dayanımı değerlerinin geliştiği, su emme değerlerinin düştüğü, birim hacim ağırlık değerlerinin arttığı ve pamuklaşma açısından büyük bir sorun yaşanmadığı belirlenmiştir. Sonuç olarak %15 kil pestili 800-850°C’de ve %10 şlam atığının 800°C’de pişirilmesi ile iyi fiziksel dayanım değerleri elde edilmiş ve pişme sıcaklığı 100°C aşağıya çekilerek, bor atıkları kullanımıyla pişme maliyetinin düşürüldüğü bildirilmiştir [21].

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 durumun %5 türev atığı içinde geçerli olduğu bildirilmiştir. Değirmen operasyonlarında sağladıkları kolaylık, pişme mukavemeti ve su emme değerlerinin (TS EN ISO 10545-3) uygunluğu sebebiyle R₄ (%5 konsantre atık 15 dakika öğütölmüş) ve R₁₀ (%5 türev atığı) reçetelerinin duvar karosu üretiminde kullanılacak en iyi reçeteler olduğu belirlenmiştir [22].

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 kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır [23].

İ. DEMİR ve arkadaşları tarafından 'Bor atıklarının yapı malzemesi üretiminde değerlendirilmesi' çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, bor atığı malzemesinin pomza kumu ile karışımı yapılarak 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 [24].

N. EDİZ ve arkadaşları tarafından 'Etibor Kırka boraks işletmesi DSM elek üstü atığının duvar karosu bünyesinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması' incelemiştir. Çalışma sonucunda; gerek çamur hazırlama aşamasında çamur özelliklerinin standart reçetedeki değerlere uygunluğu gerekse su emme oranlarının TSE 159'a uygunluğu nedeni ile R₁, R₂ ve R₃ (%3, %5 ve %7 DSM elek üstü katkı) reçetelerinin duvar karosu üretiminde kullanılabilirliği belirlenmiştir [25].

N. EDİZ ve arkadaşları tarafından 'Etibor Kırka boraks işletmesi DSM elek üstü atığının duvar karosu bünyesinde dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması' çalışması yapılmıştır. DSM elek üstü atık katkılı tüm reçetelerde yaş, kuru ve pişme mukavemeti değerleri standart reçeteye göre oldukça attığı gözlemlenmiştir. Su emme değerlerinin TSE 159'a uygunluğu sebebiyle, hazırlanan DSM elek üstü atık katkılı tüm reçetelerin duvar karosu üretiminde kullanılabilirliği anlaşılmıştır [26].

G. SAĞLAM ve arkadaşları tarafından 'Kırka bor atığının porselen döküm massede kullanılabilirliği' araştırılmıştır. Laboratuvar 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 kullanılabilmesi tespit edilmiştir [27].

A. UĞURLU ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ‘Bor içeren kil atıklarının çimento içerisinde değerlendirilmesi’ çalışması yapılmıştır. Ögütülen kil pestili (tinkal üretimi sırasında açığa çıkan boraks atığı) Portland çimentolu harç içerisinde değişik oranlarda katılarak 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 [28].

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 kullanılabilmesi saptanmıştır [29].

E. ERDOĞMUŞ ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ‘sodyum karbonatın kolemanit konsantratör atığı + Karabük cürufu katkılı Portland çimentosunun mekanik özellikleri üzerine etkisini’ incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda kolemanit konsantratör atıklarının ve Karabük cürufunun farklı karışımlarının çimento üretiminde değerlendirilebileceği sonucu ortaya çıkmıştır [30].

İ.Y. ELBEYLİ ve arkadaşları tarafından ‘Yapı tuğlası üretiminde bir ilave olarak boraks atığının kullanılması’ araştırılmıştır. Test sonuçları neticesinde, iyi kaliteli tuğla üretiminde şartların %18 nem içerikli %10 boraks atığının tuğlaya katılması ve 1000°C’de pişirilmesi şeklinde belirlenmiştir [31].

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-Al₂O₃-SiO₂) sisteminde herhangi bir sır hatasına sebep olmadan kullanılabilmesi görülmüştür. CMAS sisteminde MgO’ün ağırlıkça %10’unun atıktan sağlandığı sır kompozisyonunda atığın matlığı artırıcı etkisi gözlenmiştir. ZrCMS (ZrO₂-CaO-MgO-SiO₂) sisteminde ise MgO’ün ağırlıkça %65’inin atıktan sağlandığı frit ile hazırlanan sırda olgunlaşma kabiliyetinin yüksek olduğu ve

hızlı pişirim porselen karoların sırlanmasında kullanılabileceği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda hızlı pişirim porselen karo üretiminde kullanılan sırlarda atık kullanımı uygun bulunmuştur [32].

E. ÖZDER ve arkadaşları tarafından ‘Kolemanitin frit katkılı ham seramik sır üretiminde kullanımı’ incelenmiştir. Bu çalışmada üretimde kullanılabilecek 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 oranını düşürülmesine olanak sağlamış, böylece sır maliyeti aşağı çekilmiştir [33].

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 katkılı çimentolar elde edilmiştir. Kullanılan katkıların çimento priz süresi, hacim genleşmesi, basınç dayanımı gibi özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Çimento karışımlarının fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ilgili Türk Standartları ile uyum halindedir. Bu atıkların çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [34].

4. DUVAR KAROSU ÜRETİMİNDE KULLANILAN TEMEL HAMMADDELER

4.1. Kil ve Kil Mineralleri

Kayıtlı tarihin başlangıcından beri, kendisine ait üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı insanoğluna çok yönlü yararlı bir malzeme olan killer, doğada yaygın olarak bulunan ve önemli endüstri kollarının ana hammaddesini oluşturan bir malzeme olmalarının yanı sıra, çeşitli mühendislik uygulamalarında temel zemini, yapı malzemesi veya yer üstü yer altı kazılarında sorunlar yaratabilen bir malzeme olarak da mühendislerin karşısına çıkmaktadır. Fizikokimyasal özellikleriyle de ilgi çeken killer, ayrıca ziraat açısından da büyük önem taşımakta ve tarım sektörünün temel taşı oluşturmaktadır [35].

Plastiklik killerin en önemli özelliklerinden biridir. Herhangi bir doğrultuda malzemenin baskı altında bırakılmadan geçirdiği geçici deformasyon miktarı plastiklik olarak tanımlanmıştır [36].

Çok plastik olan killere şişen kil (fat clay-özlü kil) denir. Düşük derecede plastik olan killere ise zayıf kil (lean clay-özsüz kil) denir. Killerin plastikliğini etkileyen faktörler; kil minerallerinin tipi, parça boyutu, tane şekli, organik madde, çözünür tuzları, iyon adsorpsiyonu, kil dışı minerallerin miktarı ve tipi, killerin kuru (dry strength) ve ham (green strength) dayanımlarıdır. Plastiklik ve ham dayanım birbirlerine yakın kavramlardır. Kuru dayanım mevcut ince tane oranına, tanelerin şekline, kil fraksiyonun hidrasyon derecesine, mamul üretim metoduna ve kurutma oranına bağlıdır.

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastik, tane boyutu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla kalmışsa da, bu tanım o zamandan beri bir çok 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 bir çok aksesuar mineral 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

değınmektedir. “Mineral” terimi tane boyutunu kapsamayan tam bir tanıma sahip olmadığından dolayı, bundan bir mineral grubunun tanımı tane boyutu alınarak yapılamaz sonucu ortaya çıkar [37].

Kil; doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen bir malzemedir. Her ne kadar kil genellikle tabakalı silikatları kapsarsa da plastiklik veren ve kurutulup veya pişirildiği zaman sertleşen diğer malzemeleri de içerebilir. Kildeki ortak fazlar, plastiklik yapmayan materyaller ve organik maddeler içerebilir [38].

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 dışında 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 [36].

4.1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil mineralleri bileşim ve sınıflandırma bakımından en karmaşık sanayi mineralleri arasında yer alır. Pek çok çalışmacı tarafından killerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri esas alınarak sınıflama türleri geliştirilmiştir. Fakat hala kesin bir sınıflama mümkün değildir. Killerin sınıflandırılmasına geçmeden önce bilinmesi gereken bazı önemli özellikler vardır. Bunlar;

4.1.1.1. Temel yapı elementleri

Kil mineralleri birkaç istisna dışında, fillosilikatlardan olup mikalar gibi devamlı tabaka yapısındadırlar. Killerin iki ayrı tipte tabakanın ardışıklı olarak tekrarlanmasından meydana gelmiş karakteristik bir yapıları vardır. Bunlar genellikle sürekli tabakalardan oluşan tetrahedral (dört köşeli) ve oktahedral (sekiz köşeli) tabakalı sulu alüminyum silikatlarıdır. Oktahedral yapıdaki tabakalar her bir Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} katyonlarının etrafında yer alan oksijen ve hidroksit iyonlarının kompozisyonlarıdır. Tetrahedral tabakalarda köşelerde olmak üzere etken olarak Si^{4+} daha az miktarda Al^{3+} ve nadiren de Fe^{3+} katyonları bulunur. Alüminyum katyonları oktaederin merkezinde ise oktahedral merkezlerin sadece üçte ikisi doludur. Buna trioktahedral denir.

4.1.1.2. Temel tabaka tipleri

En basit fillosilikat, kil mineralleri yapısı, tek alüminyum oktaeder tabakası ve 1:1 yapısındaki tek silikat tetrahedral katmanlarının birleşimidir. 2:1 tabaka yapısındaki 2 tetrahedral ve 1 oktahedral tabakaları içeren başka ana tabaka türleri de vardır. Üç tabaka ya dioktahedral yada trioktahedral olabilir. Bu bireysel katmanlar ya nötrdür veya ara tabakalardaki boşluktaki katyonlarca dengelenen negatif yükleri taşırlar. Katyon yükü her iki tabakadaki katyonların bileşimince kontrol edilir. [36]

Kil mineralleri aşağıdaki kriterlere göre sınıflandırılmışlardır.[36]

1. Tabaka tipleri,
2. Ara malzemelerin türü,
3. Oktahedral tabakadaki katyon içerikleri

4.1.2. Ana kil mineralleri gruplarının kökeni

4.1.2.1. Kaolen grubu kil mineralleri

Bu grubun ana kayaçları feldspat ve Feldspatik (granit, diyonit, nefelin, gnays) kayaçlarıdır. Genelde her kayaç eğer kayaçlar fiziksel ve kimyasal şartlar hazırlanmış ise kaolinit grubu kil mineralleri yapmak için ayrışabilir. Kaolen grubu mineraller hidrotermal çözeltilerden otojenik mineraller olarak da oluşabilir. Bu grubun oluşabilmesi için gerekli ana jeokimyasal ve fiziksel şartlar;

1. Hümit ve tropikal ortam: yeterli suyun bulunduğu bir ortamdır. Su Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} iyonlarını ortamdaki uzaklaştırırken Al^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarını ortamda bırakır.
2. Geçirgen kayaçların varlığı: Bu kayaçlar ortamı drene etmeye müsaade ederler, buda ayrışmayı hızlandırır. Aynı zamanda alkalilerin hareketliliğini de arttırır.
3. Bir eğimin varlığı: hareketli iyonların tahliyesine izin verir.
4. Ortamın pH'ı asidik olmalıdır. Çünkü kaolen grubu mineraller bazik şartlarda dengede değildirler.

4.1.2.2. İllit grubu kil mineralleri

Bu grup pek çok farklı yolla oluşabilir.

- a. Bir çözeltilerden, bir çökelti olarak otojenik olarak oluşabilir.

- b. Detritik bir mineral olarak mika veya feldspatların ayrışması ile oluşabilir.
- c. Ya deniz suyundan veya diyanez esnasında simektit oluşabilir.

İllit grubu için gerekli şartlar;

1. Ortamdaki alkalilerin bir kısmını uzaklaştıran fakat K^+ iyonlarını bırakan bir sıcaklık ve hümid iklim. Özellikle Mg^{2+} iyonları bu grup için uygun iyonlar değildir. Aynı zamanda tropikal iklim de bu grup kil mineralleri için uygun iklim değildir.
2. Drenaj tam olarak iyi olmalıdır, fakat çok aşırı olmamalıdır.
3. K^+ iyonlarının stabilitesi için ortamın pH'ı 7'den büyük olmalıdır.
4. Eğim ortalama olmalıdır.

4.1.2.3. Montmorillonit (smektit) grubu kil mineralleri

Montmorillonit çok çeşitli ortamlarda (deniz suyu, kıtalar, vs.) oluşabilir. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} içeren kayaçların hepsi ana kayaç olabilir. Fakat mafik ve intermediatik magmatik kayaçlar en idealdir. Simektitlerin oluşması için gerekli şartlar;

1. Kuru ve çöl iklimi (arid): Bu iklimde alkalilerin yıkanması ile ortamdan uzaklaştırılması,
2. Ana kayaç olarak volkanik killer ve kayaçlar (bazalt ve volkanik cam) sayılabilir.
3. pH 7'den büyük olmalıdır ve yüksek silis içermelidir.

4.1.2.4. Karışık tabakalılar

Çok geniş ortamlarda oluşabilirler. Başlıca detritik ve diyajenetiktirler. Bunların oluşumu için gerekli şartlar ise;

1. Ana kayaç mafik ve intermediate bileşiminde olmalıdır (andezit. Bazalt, andezitik ve bazaltik tüfler).
2. İklim kuru ve arid olmalıdır.
3. pH tam olarak bazik olmalıdır.

4.1.2.5. Klorit grubu kil mineralleri

Kloritler çok sınırlı şartlarda oluşurlar. Detritik mineral olarak;

1. Yıkamanın yoğun olmadığı bölgelerde Mg^{2+} ve Fe^{3+} iyonları korunabilir.
2. Mafik minerallerle zengin bir ana kaya (biotit, amfibol, piroksen ve olivin) gereklidir.

Otojenik mineral olarak; deniz suyunun derin kısımlarında smektit ve K^+ iyonları reaksiyonu ile oluşurlar ve diyajenez esnasında vermiküllit veya illitin dönüşümü ile oluşabilirler. Kloritin ileri alterasyonu vermikülliti oluşturabilir.

4.1.2.6. Sepiyolit ve atapullit grubu kil mineralleri

Bu killer diğer killerden farklıdır. Çünkü bunlar zincir yapılarına sahiptirler. Sınırlı bölgelerde otojenik olarak oluşurlar. Gerekli şartlar ise;

1. Karasal veya hidrotermal ortam
2. Çok büyük miktarlarda Mg^{2+} iyonunun varlığı
3. pH 8'den büyük (çok alkali) olmalıdır.

4.1.2.7. Glakonit grubu kil mineralleri

Montmorillonit Fe^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarının oktahedral tabaka Al^{3+} 'lerin yerini almasıyla ve sonuç olarak K^+ iyonunun katılmasıyla glakonite dönüşebilir. Gerekli şartlar ise;

1. Çok çalkantılı bir su
2. Tuzlu oksidasyon ortamı
3. Çoğu glakonitler denizlerde, bazıları karasal ortamda oluşur [36].

4.1.3. Kil minerallerinin özellikleri

Kil su ile karışma, plastik olma, şekillenebilme, pişme ve renk giderme gibi endüstriyel önemi de bulunan bazı özelliklere sahiptir. Bu özellikler iyon değişimi, su ile karışım, organik maddelerle reaksiyon ve ısı etkisi ile değişimin incelenmesi ile tespit edilmektedir.

Killerin rengi genelde beyaz olmasına rağmen mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında da bulunabilir.

Bazı ortamda feldspat minerallerinin bozunması ile oluşan montmorillonit minerallerinin doğal şartlar ile tanışıp çukurlarda toplanması ile oluşan bentonit killeri ıslatmak için çok fazla suya ihtiyaç vardır. Kil minerallerini meydana getiren zerreler ince

altıgen plakalar şeklinde olup sulandırılmış kilin çökmesi, plakaların yüzmesi ve negatif elektrik yükü olması nedeni ile birbirlerini itme özelliklerinden dolayı çok yavaş olur. Killer bu özellikleri ile sulu seramik çamurlarında süspansiyon malzeme görevi de görürler ve kendileri yavaş çökerken ağır malzemeleri de taşıyarak karışımın çökmesini geciktirirler [39].

Kilin tane boyutu kuru mukavemet, plastisite, temel iyon değişimi kapasitesi v.s. gibi özellikleri etkilemesi açısından çok önemlidir. Hegzagonal şekilli tabakalı kristaller olan nakrit, dikit ve kaolin genelde $0,1\mu$ ile 2μ arasında değişen çok küçük tane boyutlarında bulunurlar. Tüp şeklindeki halloysit taneleri ise sert ve kolaylıkla kırılmayan minerallerdir. İnce kristal tabakalarından oluşan montmorillonit ise ince taneli kil minerallerinden olup bunların yarıçapları $0,01-2\mu$ arasında değişir. Çok ince taneli illit, $0,05\mu$ yarıçapında olup, plastikliği oldukça düşüktür. Ancak illitin plastikliğinin tane boyutundan ziyade içerdiği alkaliler ile ilgili olduğu düşünülmektedir [40].

Kil minerallerinin bünyesinde bulunan bazı iyonların çözeltilerde bulunan bazı iyonların çözeltilerde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi sonucu iyon değişimi oluşur. İyon değişimi genellikle sulu ortamda oluşmasına rağmen susuz ortamda da oluşabilir. Kil minerallerinin değişebilir katyonları Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ ve değişebilir anyonları SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- 'dir.

Kil minerallerinde, yer değiştirebilen Na^+ ve K^+ gibi iyonlar birbiri üzerine stoklanmış kil plakalarının oluşturduğu "agregate" lerde plaka ara yüzeylerine adsorbe olurlar. Eğer kil agregate'ler su içinde dağıtılsa, alkaliler serbest kalarak suya geçer. Böylelikle kil tanelerinin taban yüzeyleri negatif olarak yüklenir. Bu tür şarjlanma davranışından dolayı kil plakalarının taban yüzeyleri daima pH'dan bağımsız olarak negatif yüklenir. Kenarlar ise pH'a bağlı olarak negatif yada pozitif yükle yüklenir [41].

Koloidal dispersiyonlar sahip oldukları yüksek yüzey enerjisinden dolayı termodinamik olarak kararsız olan sıvı ve katı faz ayrışımı olduğunda kolaylıkla tekrar eski hale dönemeyen sistemlerdir.

Koloidal olarak dağıtılmış negatif yüklü kil taneciklerinin zıt yüklü bir iyonu adsorplaması ile zeta potansiyeli düşer ve killerin tanecik özelliğine bağlı olarak, yüzey-yüzey, kenar-yüzey, kenar-kenar olmak üzere tanecikler birbirine bağlanır. Bu etkileşimler kil-su sisteminin reolojik özelliklerini etkiler.

Eğer koloidal sistemlerde anyonlar gerektiğinden fazla ise, kil partikülleri bunları adsorbe etme eğiliminde olacaklardır. Negatif iyonları adsorbe etme kapasitesi olan partiküller,

anyonları tercihli olarak Hofmeister serisine göre seçerler. Kil partiküllerinin yüzeyine anyonların adsorpsiyonu, anyonun cinsine bağlı olarak zeta potansiyelini düşürerek flokülasyona neden olurlar.

Kil partikülleri, yüzeylerinin negatif yüklü olması dolayısıyla çevresinde bulunan pozitif yüklü iyonları çekme ve adsorplama kapasitesine sahiptir. Genelde, yük sayısı büyük katyonlar daha kolay adsorbe olur fakat hidrojen iyonu en tercihliisidir.

Kolloid süspansiyonlarının kararlılığını arttırması açısından istenen katyonlar, kile daha az adsorbe olma eğiliminde olan katyonlardır. Na^+ ve K^+ iyonlarını adsorbe eden partiküllerin hidrosferi çok daha büyüktür. Bu halde kilin zeta potansiyeli daha fazladır ve sonuçta partiküller arası itme kuvveti daha fazladır ve maksimum şekilde partiküller ayrılır, başka bir deyişle deflokülasyon olur. Zeta potansiyeli deflokülasyon olma derecesini belirleyen bir faktördür.

Kil düşük sıcaklıkta ($T \leq T_{\text{oda}}$) bünyesinde bir miktar su tutabilir. Gözenek suyu, tabakalar arası su ve tabakalar arasındaki boşlukları dolduran su 100-110°C'ye kadar ısıtıldığında bünyeden tamamen uzaklaşır.

Gözenek suyu (adsorbe ve serbest su), kil kütlelerini meydana getiren kil mineral taneciklerinin etrafını saran ve taneler arasını dolduran sudur. Bu su genellikle kilin oluşumundan sonra yapıya girer. Bu nedenle bünyeyi kolay terk eder. 50°C ve 60°C sıcaklıklarda su bünyeden uzaklaşır. Adsorbe su kil mineralinin veya cidarın çevresini kuşatan ve su moleküllerinin yüzey gerilim kuvvetleri ile kil yüzeyine veya cidarına bağlanması nedeni ile serbest hareket etmeyen sudur. Düzgün kristal yapıya sahip kil mineralleri çok az adsorbe su alır, hatalı kristal yapıya sahip kil mineralleri ise daha çok adsorbe su alırlar. Bu tür killer plastik özelliğe sahiptir ve seramik sanayinde aranan hammaddelerdir. Düzgün kristal yapıli killer öğütülüp yüzey alanı arttırılarak plastik özellik kazandırılabilir.

Tabakalar arası su, vermiküllit ve montmorillonit kristal yapı ünitelerinin tabakaları arasında, ara tabaka olarak bulunan sudur. Ortamın rutubetine ve sıcaklığına göre tabakalar arası su artıp azalabilir. Suyun artması ile kilde şişme meydana gelir ve bu su 110°C sıcaklıkta ortamdaki ayrılır. Sepiolit ve attapulgit minerallerinde tabakaların arasındaki boşlukları dolduran serbest su, hacimde bir değişiklik yapmaz, su miktarının artması ile kilin özgül ağırlığı artarken, su miktarının azalması ile de kilin özgül ağırlığı azalır. Bu su 100°C'den yüksek sıcaklıklarda bünyeden atılır. Tabakalar arası su, sulu haloysitte oda sıcaklığında, montmorillonitte ve vermiküllitte ise 100°C'de bünyeden uzaklaşır ve tekrar bünyeye alınmaz.

Sepiolit ve attapulgit, düşük sıcaklıklarda tabaka içi suyunu kaybeder ve tekrar bünyelerine alabilir.

Killer 400-700°C arasında ısıtıldıklarında kimyasal formüllerinde gösterilen kristal sularını da kaybeder ve kristal yapılarında bazı değişiklikler meydana gelir. Kristal suyunun kaybı ve yapısal değişiklikler sebebiyle meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar DTA analizleri ile kil minerallerinin tanınmasında yardımcı olur. 900°C ve daha yüksek sıcaklıklarda kil mineralleri kristal yapısını tamamen kaybeder ve amorf yapıya geçer. Isı karşısında su kaybı ile birlikte killerde yoğunluk azalması ve hacim küçülmesi meydana gelir. Erime ve pişme durumlarında killerde meydana gelen renk değişimleri de endüstriyel açıdan önemlidir. Seramik çamurları şekillendirildikten sonra kuruma sürecinde hazırlandıkları su oranına, pişme sürecinde pişirildikleri sıcaklığa bağlı olarak ayrı oranlarda küçülme gösterirler. Kuruma esnasında meydana gelen küçülme kuruma küçülmesi, pişme esnasında oluşan küçülme ise pime küçülmesi olarak isimlendirilir [42].

Kil-su karışımlarında, killer içine ilave edilen su miktarına göre farklı fiziksel özellikler gösterir. Bu özellikler, plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropi olarak tarif edilmiştir. Maddelerin, basınç altında çatlama ve kırılmadan kalıcı şekil değişikliği meydana getirmesine plastiklik özelliği denir. Maddeler basınç kalktıktan sonra kazandıkları yeni şekli muhafaza ederler. Belli bir miktar su ile killer bu özelliğe sahiptir. Seramik sanayinde plastik özelliği, kilin belli bir miktar su ile karıştırıldıktan sonra, çatlama, kırılmadan ve yapışmadan şekillenebilmesi ve bu şeklini muhafaza edebilmesidir. Plastik özellik kazanabilmesi için killere ilave edilen suya plastik suyu denir. Killerin plastiklikleri ve bünyelerine su alabilmeleri, mineralojik bileşenlerin oranına bağlıdır. Tabakalı kafes yapısına sahip mineraller ve bünye suyu killerin plastikliğini belirlemektedir. Buna göre killer plastik ve amorf olarak iki grupta toplanabilirler. Amorf killer nemli iken şekillerini koruyamazlar. Plastiklik için en basit ölçüt, kilin yayvanlaşabilme özelliğidir. Yüksek plastikliğe sahip olanlar, bir defter sayfası üzerine elle yayılabilir. Kum karışımı kili amorflaştırır. Kilin kum içeriği dişler arasında kolaylıkla hissedilebilir. Saf killer ise bir bıçakla kesildiğinde düzgün, parlak yüzeyler verir. Plastik killerin doğal su içeriği yaklaşık %20 kadardır. Basınç nedeniyle su içeriği de gözenek hacmi gibi derinlere doğru inildikçe azalmaktadır [42].

Plastik kilin 105°C'de kurutulunca oluşan ağırlık kaybına ise plastiklik suyu oranı denir. Killi maddelerin plastik suyu miktarı, ihtiva ettiği kil minerali ve kil olmayan maddelerin miktarına, kil minerallerinin cinslerine, kil minerallerinin tane boyutuna ve kristallenme derecesine, iyon değiştirme kapasitesine, değişebilir iyonların cinsine, tuz ve organik madde

miktarına göre değişir. Plastik haldeki killerin üzerine basınç tatbik edildiğinde veya titreşime maruz bırakıldıklarında içerdikleri suyun bir kısmını serbest su olarak terk edebilirler ve üzerlerindeki bu etki kalktığına çıkan bu suyu tekrar bünyelerine alırlar [43].

Killerin plastiklik ve kaplayıcılık özelliği kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasında ileri gelir. Kil içerisindeki levhacıklar üst üste dizilmiş paketler şeklinde olup, su ile çamur oluşturulurken su bu levhalar arasına yerleşir. Çamura basınç uygulandığında levhalar birbirini üzerinde kayarak verilen şekli alır. Kil levhalar sağlam şekilde bağlanır ve ayrılmaları çok güçtür. Kil plastikliği çamur oluşturmak için gerekli su miktarı ile tayin edilir ve ne kadar az su ile çamur oluşturulursa o kil o kadar plastiktir denir. Plastiklik özelliği irili ufaklı tanelerin yan yana gelmesine de bağlı olup aşırı öğütülmüş kil (tüm tanelerin küçülüp hemen hemen aynı boya getirildiği durumda) plastikliğini kaybeder. Kil plastikliği bentonit, dekstrin, hümin asidi gibi kolloid çözelti vermeye yatkın maddeleri ile arttırılabilir [44].

Plastiklik sınırının üzerinde su ilave edilen killer kendi ağırlıkları ile akabilir hale gelirler. pH=7 olan suya bir miktar kil ilave edildiğinde kil mineral taneleri su içinde yüzebilen küçük taneler halinde dağılırlar. Killerin süspansiyon meydana getirmesi kil minerallerinin cinsine, tane büyüklüğüne, değişebilir katyon içeriğine ve değişebilir katyonların cinsine göre değişir [42]. Kaolen grubu kil minerallerine göre montmorillonit grubu kil minerallerinin süspansiyon meydana getirme eğilimi daha fazladır ve bu grup içinde de sodyum montmorillonit en yüksek süspansiyon meydana getirme özelliğine sahiptir. Killerin koloid özelliklerinden seramik sanayinde, döküm yoluyla şekillendirmede, boyalara dolgu malzemesi olarak faydalanılır.

Killerde aranan bir diğer teknolojik özellik ateşe dayanıklılığıdır. Bu bünyeye katılan organik, metal oksit ve diğer anorganik bileşiklerin miktarına bağlı olarak değişir. Kil bünyesinde metal oksitler, karbonatlar, sülfatlar ve feldspatlar arttıkça ısıya dayanım azalır, düşük sıcaklıklarda erir, kaynar ve kabarır. Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı arttıkça ısıya dayanım özelliği artar. Bu tip killerin pişme rengi daha beyaz olup şiferton killer olarak bilinirler. İçinde bol miktarda Fe_2O_3 , MnO_2 bulunan ince taneli olan killere çömlekçi kili denir. Bu killerde düşük sıcaklıkta sinterlenir [39].

4.1.4. Killerin kullanım alanları

Seramik endüstrisinde, farklı endüstri dallarına göre farklı özellikte killer kullanılır. Burada kullanılan killer çoğunlukla kaolen ağırlıklıdır. Killerin pişme rengi, su emme, kuruma ve pişme küçülme miktarları, sinterleme sıcaklığı, basınca dayanım gibi fiziksel özellikleri, kimyasal bileşim ve tane boyutuna bağlı olarak değişir. Killer seramik endüstrisi içinde başlıca tuğla, kanalizasyon ve su boruları, yer ve duvar karolarında, porselen, mutfak eşyası ve elektro porselende kullanılmaktadır. Dökümcülükte kil, kum ile karıştırılarak metal kalıpların yapılmasında kullanılır. Dökümcülükte kullanılan killer bentonitler ve ateş killeridir. Killer bundan başka, petrol endüstrisi, sondaj çamuru, kağıt, boya, plastik, tarım siloları, yapııştırıcı, çimento, tekstil endüstrisi gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir (çizelge 4.1.) [45].

Çizelge 4.1. Kullanıldıkları yerlere göre killerden istenen özellikler

	KABA SERAMİK KİLLERİ	İNCE SERAMİK KİLLERİ	REFRAKTER KİLLER	BAĞLAYICI KİLLER	TUĞLA KİREMİT KİLLERİ	
Fe ₂ O ₃	%1	%0,15	<%3	%1-2	Kuvars, alkali , kalker, demir bileşikleri, montmorillonit, mika, feldspat gibi eriticileri bol olan 950- 1050°C'lerde sinterleşen killerdir	
Al ₂ O ₃	%25-35	%20-30	>%35	%35-35		
SiO ₂	Çok ince taneli	-	-	-		
Kuru Küçülme 110°C	%5-6	%5-6	%6	-		
Pişme Küçülmesi	%5-6	%3-4	%5-6	-		
Plastisite	30-40	20-30	15-70	35-45		
Ateşe Dayanım	1250°C	1500°C	>1580°C	1500°C		
Ateş Zayıyatı	%10-13	%10	<%15	-		<%20
Pişme Rengi	Önemli Değil	Beyaz	-	-		Kırmızı

4.2. Feldspat

Kristalin kayalardaki en yaygın mineral feldspattır, sertliği Mohs'a göre 6,0-6,5'dir. Feldspatlar, potasyum, sodyum, kalsiyum ve baryum alüminyum silikattır. Kimyasal yönden katyon türlerine bağlı olarak, K-feldspatlar (ortoklas, K_2O , Al_2O_3 , $6SiO_2$), Na-feldspatlar (Albit, Na_2O , Al_2O_3 , $6SiO_2$), Ca-feldspatlar ve Ba-feldspatlar olarak ayrılırlar. Na-feldspat $1120^\circ C$ 'de, K-feldspat ise $1170^\circ C$ 'de tamamen erir. Eridikten sonra bünyelerinde %90 camsı faz, %10 serbest silis içerirler. K-feldspat grubundan olan ortoklas, mikroklin, sanidin, anortoz aynı kimyasal yapıya sahip ancak ortoklas ve sanidin monoklinik, mikroklin ve anortoz triklinik sistemde kristallenmiştir [46-47].

Ortoklas ısıtıldığı zaman $1160^\circ C$ civarında bozunmaya başlar ve $1290^\circ C$ 'de erimesi tamamlanır. Saf ortoklas eriyince tetragonal yapıdaki leucite (K_2O , Al_2O_3 , $4SiO_2$) ve cama dönüşür, Albit $1120^\circ C$ 'de erir ve (%65 ortoklas, %35 albit içeren bir karışım) $1070^\circ C$ 'de erir) ortoklasdaki çok az albit miktarı ergime miktarını düşürür [48].

Plajioklaslar, Na-Ca feldspat olup saf Albit $NaAlSi_3O_8$ serisi yaparlar. Plajioklas bileşiminde Na ile Ca'un her oranda yer değiştirmesiyle yapıda meydana gelen elektrik yük fazlalığını yok etmek için silis yerini alüminyum alır [43].

Plajioklasların kullanımı; potasyumlu feldspatlardan daha az kullanılır. Albit, mikroklin gibi seramikte kullanılır. Renk oyunu gösteren labrodoritler parlatılarak süs eşyası olarak kullanılırlar. Opalesans gösteren türleri kesilerek ay taşı olarak satılır [49].

Feldspatların içerisinde demirli bileşikler bulunur. Bunlar ötektik sıcaklığı düşürür ve üründe lekelenmelere neden olur. Bunu için feldspatlar zenginleştirildikten sonra kullanılmaktadır [50].

Feldspatın seramik çamurunda kullanılmasının nedeni K_2O , Na_2O , CaO bileşiklerini çamura kazandırmaktır. Seramik yapıdaki cam faz bu oksitlerin yardımı ile sağlanmaktadır. Bunların eriticilik özelliklerinden faydalanılarak pişme esnasında kuvars ile birlikte camsı faz oluştururlar[51]. Feldspat, çamurlarda belli bir pişme sıcaklığına çıktığı zaman, çamurları pekiştirerek, eriticilik özelliği gösterdiği gibi sırlarda da eritici olarak kullanılmaktadır [51].

Dünyada endüstriyel değer taşıyan feldspat yatakları çok sayıda ülkede yer alır. Türkiye'de önemli K ve Na feldspat yatakları Aydın-Çine, Kütahya-Simav, Demirci-Manisa, Gördes, Kırklareli, Üsküp, Ankara-Beypazarı, Balıkesir-Bandırma ve Bilecik-Söğüt dolaylarında bulunur [49].

Feldspatların seramik ürünlerindeki etkileri:

- a- Karışımda feldspat arttıkça sistemin erime noktasını ve dayanımını düşürür. Fayanstaki feldspat 1165°C'de erimesine rağmen 1040°C'de sertleştirici rol oynar.
- b- Kuvarsın ısıl uzama katsayısını düşürme gibi olumsuz etkilerini azaltmak için karışıma feldspat ilave edilir. İlave edilen feldspat çatlama önler.
- c- 1200°C'ye kadar maddenin plastikliğini düşürür.
- d- 1200°C'nin üzerinde eriyerek karışım maddesinin dayanımını artırır, gözenekliliği düşürür.
- e- Fazla feldspat içeren masse üzerinde pembe benekler meydana gelir.
- f- Plajyoklasların pişme dereceleri 1200°C, erime dereceleri ise 1120°C'dir ve birbirlerine çok yakındır. K-feldspatların yumuşama dereceleri ile erime dereceleri birbirinden uzaktır. Bu nedenle K-feldspatlar seramik bünyeler için daha kıymetlidir [39].

4.3. Kuvars

Kuvars yeryüzünün incelenmiş kısmının %25'ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileşimidir[56]. Kimyasal formülü SiO_2 olup, mol ağırlığı 60, sertlik derecesi Mohs'a göre 7'dir. Kuvarsın kristal yüzeyleri cam cilalı, kırılan yüzeyleri ise yağ cilalıdır. Camsı ve yağimsi parlaklık gösteren kuvars genellikle renksiz ve beyazdır, ancak içerdiği yabancı maddelere bağlı olarak değişik renkler gösterir. İçerdikleri renkler kuvars türlerinin tanınmasında kullanılır. Saydam ve yarı saydamdırlar. Saf kuvars %46,7 Si ve %53,3 O içerir [54].

Bir seramik yapının kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddeler yanında kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak hammaddeye gereksinimi vardır. Kuvars, yapının kuruma küçülmesini azaltır, plastikliğini düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir [42]. Kuvars iri taneli ve kriptokristalin olmak üzere iki grupta incelenebilir. İri taneli kuvarslar renklerine göre çeşitli adlar alırlar; kaya kristali, ametist, mavi kuvars, pembe kuvars, dumanlı kuvars, opal, diatomit, kuvars kumu, kuvarsit, sileks, flint taşı [55-56].

Seramik hammaddesi olarak kullanılan kuvarsın ısıl davranışının üretim aşamalarında önemle takip edilmesi gerekmektedir. Çünkü saf kuvars ısıtılmaya başlandığında çeşitli

modifikasyonları oluşur. Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu beta kuvarstır. Beta kuvarsın 573°C'ye kadar ısıtılması ile, bu sıcaklıkta alfa kuvars oluşur. Bu reaksiyon geri dönüşümlü olup, hacimce %2'lik büyüme gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile alfa kuvars 870°C'de alfa tridimite dönüşür. Hacimce %12 artar. 1470°C'de ise alfa kristobalitin eriyerek kuvars camı haline gelmesi ile son bulur.

Silisyum dioksitin yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit de 230°C'de oluşur. Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptirler.

Kuvarsın dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişiklikleri olacağından ani sıcaklık değişimlerinden sakınmak bu noktalardan yavaş geçmek gerekir. Aksi takdirde çatlama meydana gelebilir. Ayrıca sırlarda kuvars camı haline gelen kuvarsın ısıl uzama katsayısı küçük olduğundan sır çatlama önler [49-57].

Kuvars seramik bölgede katkı miktarı arttıkça çamurun bağlayıcı özelliği kuru direnci artar. Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar. Kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının çok fazla artması durumunda küçülme yerine büyüme gözlenir. Eridiği ortamlarda genleşme katsayısını düşürücü etki yapar. Tam olarak erimemesi durumunda ise aksine genleşme katsayısını arttırıcı etki yapar. Erimemiş kuvarsın genleşme katsayısı erimiş kuvarsın genleşme katsayısından yaklaşık olarak 150 kat daha büyüktür. Seramik bünyelerde pişirme sıcaklığını arttırır, deformasyonu önler. Seramik bünyeye saydamlık, aşınma direnci ve ısıl şok direnci gibi özellikler sağlar [58].

Kuvars minerallerinden ametist, pembe kuvars, dumanlı kuvars, kaplan gözü, aventüm, korneal, sitrin ve oniks türleri yarı değerli mücevher veya süs taşı olarak kullanılır. Kum halinde harç ve betonda, erikten abrazif, cam yapımı ve refrakter silis tuğlası yapımında; ayrıca öğütülmüş porselen, boya, sabun ve ahşapta dolgu olarak kullanılır. Flint genellikle seramik öğütme değirmenlerinde öğütücü taş ve değirmen kaplama taşı olarak kullanılmaktadır. Kalsit ve kum taşı yapılarda boyutlu taş veya kaplama taşı olarak kullanılır.

Spektrumun, hem infrared hem de ultraviyole ışınları geçirmesi nedeniyle optik cihazlarda mercek ve prizma olarak, polarize ışık düzlemini çevirebilmesi nedeniyle değişik dalga boylarında monokromatik ışık üreten monokromatör yapımında, polarizasyon mikroskopunda kuvars kaması ve piezoelektriklik özelliği nedeniyle kristalografik olarak yönlendirilmiş küçük levhalar halinde kesilerek dijital kuvars saatlerinde kullanılır [49-59].

4.4. Kalsit

Triklinik yapıda olan kalsitin, sertliği 3, yoğunluğu $2,7 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Rengi çoğunlukla beyazdır. Fakat safsızlıklar nedeniyle oldukça çeşitli renkler alabilmektedir [60].

Kalsiyum karbonat-kalsit mineralinde ve kalker kayaçlarında bulunur ki, bu kayaçlar aynı zamanda mermer, kireç, tebeşir ve kalker kireci de bulunur. Kalkerli kireçten kalsiyum oksit zengin killere kadar devamlı bir seri mineralde bulunurlar [61].

Kalsitin en önemli kullanım alanı, çimento ve kireç yapımıdır. 900°C dolayında ısıtılırsa $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ reaksiyonuna göre (sönmemiş kireç) CaO meydana gelir. CaO su ile karıştırılırsa şişer, ısı verir ve sertleşerek sönmüş kireç meydana gelir. Saf kalsit mikronize edilerek boya, plastik ve kağıt endüstrisi dallarında dolgu olarak kullanılır. Kalsit, boyutlandırılmış kireçtaşı ve mermer olarak hem yapı taşı hem de dekoratif amaçlı dış kaplamalarda, ayrıca cilalanmış traverten veya eniks levhaları halinde ve genellikle iç hacimlerde süs ve dekorasyon amaçları için yararlanılır [43].

4.5. Dolomit

Bileşimi $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$ 'dir (%56 CaCO_3 ve %44 MgCO_3). Doğada büyük kayaçlar halinde bulunan bir mineraldir. Magnezyumlu kireçtaşı olarak da bilinir. Renksiz, beyaz, bej, sarımsı ve kahverengi tonlarda oluşabilen dolomitler, bazen içerdikleri bazı safsızlıklar nedeniyle başka renklerde olup, özgül ağırlığı $2,85 \text{ gr/cm}^3$, sertliği Mohs skalasına göre 3,5-4'tür. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası $1925-2485^\circ\text{C}$ arasında değişir [62].

Sedimenter katmanlar dolomitik mermerler halinde yaygın olarak dünyanın çeşitli yerlerinde bulunur. Genellikle kireçtaşlarındaki kalsiyumun yerini kısmen magnezyumun almasıyla dolomitlerin ikincil olarak oluştuğu kabul edilmektedir. Yar alma olayı kısmen gelişebilir ve dolomitler kalsit ile birlikte karışım halinde bulunabilirler. Türkiye'de dolomit başlıca İzmir Torbalı, Çeşme Karburun, Zonguldak Alaplı ve Kuruca Şile, Muğla Fethiye, Malatya Hekimhan, İçel Gülnar ve Aydıncık, Marmara Adası, Kırklareli Dereköy ve İç Batı Anadolu'da Tersiyer yaşlı sedimentlerde birlikte yaygın olarak bulunur [43].

Dolomitten istenen spesifikasyonlar kullanıldıkları sektöre göre değişmektedir. Örneğin, demir çelik endüstrisinde MgO'in %18,5-20,5, CaO'in %29,5-33, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün %2,5-3,0 maksimum S'in %0,50-0,92 tane boyutunun 10-100 mm olması istenir [1].

Cam endüstrisinde ise MgO'in 519, CaO'in %34, SiO_2 , Al_2O_3 ve kükürdün olmaması istenirken tane boyutunun 2 mm altında ve $75\mu\text{m}$ boyutunun %30 civarında olması gerekir [10]

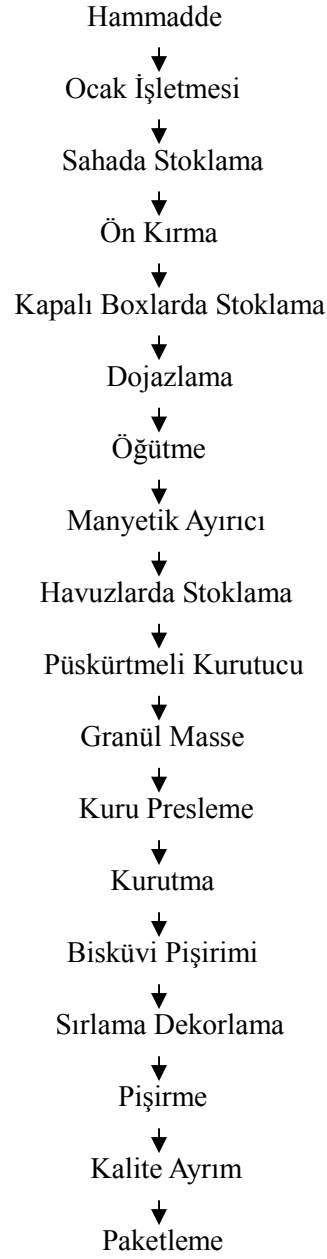
İnşaatlarda dekoratif kaplamalar için çimento, sönmemiş kireç, cam ve soda üretiminde, refrakter tuğla yapımında ayrıca curuf yapıcı olarak demir ve diğer metallerin eritilmesinde kullanılır. Dolomit aynı zamanda potansiyel bir magnezyum kaynağıdır.

4.6. Pegmatit

Kuars, feldspat, plajioklas, mika grubu minerallerden, muskovit, az miktarda biyotit ve serisiti granat grubu minerallerden bazılarını ve turmalin içeren magma kökenli arı derinlik kayacıdır. Pegmatitin içinde bu minerallerden feldspatların azlığı veya çokluğu bu maddeye önemli derecede değer kazandırmaktadır. Bazı durumlarda albitçe zengin olan pegmatitler de albit yatağı olarak işletilebilir. Pegmatitler, alkali feldspat ve plajioklas açısından önemli olduğu gibi, bu minerallerin ayrışması sonucu oluşan kaolen ve kil yatakları yönünden de önemlidirler [63].

Karo üretiminde kullanılan pegmatit genelde %30 serbest kuvars, %60-70 feldspat, %5-10 mika grubu mineralleri içerir. Pegmatit içinde renklendirici demir ve titan olmamalıdır. Demir ve titan %1 civarında olursa hamur sararır. Bu fayans üretiminde çok büyük önem taşımaz fakat yer karosu üretimi için önemlidir [64].

5. DUVAR KAROSU ÜRETİM SÜREÇLERİ



Şekil 5.1. Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. duvar karosu üretim şeması [65]

5.1. Hammadde Hazırlama

Seramikte kullanılan endüstriyel hammaddeler kuru ve yaş olarak işlem görürler. Bütün bileşenlerin uygun tane büyüklüğüne sahip olmaları gerekir. Bunu sağlamak için ufalama, kırma ve öğütme işlemleri yapılır.

Seramik hammaddeleri doğada değişik tane iriliğindedir. Bu hammaddeler yapılacak üretim türüne göre tane boyutu küçülme işlemlerine tabi tutulurlar. Genellikle 6 mm'den büyük parça veren işleme kırma, 6 mm'den küçük tane verenlere de parçalanma, hammaddeyi toz haline getirmeye de öğütme denir. Kırma işlemi için çeneli, çekiçli, konik kırıcılar kullanılır. Parçalama için merdaneli kırıcılar, öğütme için kolergang, bilyeli yada çubuklu değirmenler kullanılır [44].

5.2. Masse Hazırlama

Karoların devamlı aynı özellikte üretilmesi için, kullanılan hammaddelerin özelliklerinin değişmemesi gerekir. Bunu sağlamak için hammaddeler kırılıp, bir miktar ufalandıktan sonra, homojenleştirme tesislerinde yatay katlar halinde yayılmakta, sonra dikine bagger ile toplanmaktadır. Dağıtım bantlarının ve baggerin otomatik, programlı hareketi yardımıyla etkili bir homojenleştirme sağlanabilmektedir. Seramik sektöründe kullanılan bilyeli değirmenlerin iç astarı, çoğunlukla sileks, bazen porselen veya alümina tuğladır. Masse hazırlamada yaş sistem kullanılmaktadır. İlk önce plastik özellikteki hammaddeler pervaneli açıcılarla su ve elektrolit ilave edilerek açılırlar. Plastik özelliği olmayan sert hammaddeler bilyeli değirmende öğütülürler. Yaş masse hazırlık sistemi, üretilen karoların geometrik düzgünlüğü, pres veriminin yüksekliği ve pişme süresinin kısılması nedeniyle pahalı olmasına rağmen tercih edilmektedir [66].

5.2.1. Püskürtmeli kurutucu (spray dryer)

Çamur halindeki masseyi granül masse haline getirmek için kullanılan bir kurutucudur. Fitler pres kurutma ve toz haline getirme gibi üç ayrı ana işlemi bir seferde sağlar. Sistemin alt kısmı aşağıya doğru daralan koni şeklindeki silindirik bir gövdeden masse çamuru pompası, sıcak hava jenaratörü, basınçlı çamuru taşıyan boru ve püskürtme sistemi toz tutucu siklonlardan oluşur. Su oranı %35-40 olan masse çamuru havuzlardan pompa yardımıyla basılır. Basınçlı çamur kurutucu gövdesi içerisine yukarı doğru püskürtülür. Püskürtme nozulu sayısı spray dryer büyüklüğüne göre belirlenir. Kurutucunun iç ortamı 450-500°C arasında bir sıcaklıktadır. Bu sıcaklıktaki gaz ters yönden gelen masse çamuruna yöneltilmekte 1-2 saniye içerisinde çamurun suyu buharlaşarak 1-2 mm boyutlarında granüller elde edilmektedir [66-67].

5.3. Şekillendirme

Seramik ürünlerin şekillendirilmesinde birden fazla şekillendirme yöntemi kullanılmaktadır. İstenilen ürün için uygun yöntemin seçimi, büyük ölçüde ürünün şekli ve boyutuna, boyutsal toleransına, ürün sayısına ve seçilen ilk yatırım maliyetine bağlıdır. Genelde seramiklerin şekillendirilmesinde presle şekillendirme, plastik şekillendirme ve dökümle şekillendirme yöntemleri kullanılmaktadır [68].

5.3.1. Presleme ile şekillendirme

Presleme yöntemi ile şekillendirmede tozlar ve granül malzemeler sert kalıp veya esnek kalıp içerisinde aynı anda şekillendirilir [69].

5.3.1.1. Yaş presleme ile şekillendirme

Bu yöntemde özel alçıdan imal edilmiş içine hava hortumları döşenmiş kalıplar kullanılmaktadır. Vakum prestren çıkmış sucuklarda, üretilecek parçanın formuna yakın dilimler harfler vasıtasıyla kesilerek hazırlanır ve alçı kalıp üzerine yerleştirilerek hidrolik presleme yolu ile hamura şekil verilir. Kalıptan alınan ürünler rötuşlanıp, kurutularak bisküvi fırınına verilmektedir [70].

5.3.1.2. Kuru presleme ile şekillendirme

Seramiğin sertleştirilmiş metal kalıplar içerisinde sıkıştırılarak preslenmesi kuru presleme olarak adlandırılır. Bu yöntem genellikle kalınlığı 0,5 mm'den fazla olan düzgün yüzeyli parçaların şekillendirilmesinde kullanılmaktadır. Kuru preslemede kullanılan basınç 20-100 MPa arasında değişir [69].

5.3.1.3. İzostatik presleme

İzostatik presleme ile, kuru presleme ile kolayca preslenemeyen kompleks şekilli ve yüksek miktardaki parçaların üretimi yapılmaktadır. Bu sistemdeki pistonlar yatay istikamette çalışmaktadır ve kalıplar metal olup üzerleri poliüretan ile kaplıdır. Ayrıca poli vinil klorür (PVC) ve silikonize kauçuktan üretilen kalıplar mevcuttur.

Kalıp parçası ile membran arasındaki hidrolik yağ bulunmaktadır. Hidrolik yağın basıncı, esnek membran sayesinde ürünün her tarafında eşit basınç uygulamakta ve ürün pişme esnasında deforme olmamaktadır. Preslenmiş parçanın yüzey düzgünlüğü iyi değildir ve ön işlem gerekmektedir [69].

5.4. Kurutma

Pişme öncesinde üründe kalan su uzaklaşmazsa pişirim sırasında porlardaki suyun ısınmasıyla aniden oluşan aşırı hacim genişmesi ürünün çatlamasına ve parçalanmasına sebep olabilir. Ürün kütlesi ve çamurun plastiklik özelliği kurutma zamanını zorlayan unsurlardandır. Plastik özellikli çamurlar bünyesindeki suyu kolay atamazlar ve hızlı kurutma ile bünyedeki suyun ani genişmesinden dolayı üründe çatlama meydana gelebilir. Belli bir kuruma çekmesine sahip olan her ürün için üründe çeşitli hatalara sebebiyet verecek bir kritik kurutma hızı söz konusudur. Kalın ve oldukça düşük gerginliğe sahip ürünler kurutulacağı zaman kurutma ürün içinde meydana gelebilecek farklı bölgelerde, farklı miktardaki sıvı içeriği olayı çok fazla olmayacak biçimde gerçekleştirilmiştir. Ürünü nemli bir hava içinde ısıtmak, ürünün kurutmadan önce yüzey buharlaşmasını durdurur ve sıvının viskozitesini düşürür. Kurutma havasının nemi azaltıldığında kurutma işlemi sıvı konsantrasyon gradyatında herhangi bir artış olmadan gerçekleştirilebilir. Havanın nemi, havanın sıcaklığı ve hava akımının yönü kurutmayı etkileyen faktörler olarak değerlendirilebilir [69].

5.4.1. Kurutma yöntemleri

Çeşitli seramik ürünlerinin kurutulmasında genellikle iletim ve konveksiyon (taşınım) uygulanır. Ürünlerin yerleştirildiği altlık veya raflar artık ısı veya buhar ile ısıtılabilir. Ürünlerin kurutulması açık veya kapalı alanlarda yapılır. Bunlarda bazıları; açık alan kurutması, kapalı alan kurutması, kamara kurutma, tünel kurutma, salıncaklı kurutma, mikro dalga kurutma olarak sıralanabilir.

Halen karo sanayinde düşey ve yatay, çok raflı, röleli, salıncaklı kurutmalar kullanılmaktadır. Bunlarda kurutma süresi 30-60 dakika arasındadır. Karolar üst üste istif halinde değil, raflarda tek tek kurutulduğundan, sıcak hava karonun her yüzünü etkileyebilmekte ve küçülme hareketi de engellenemediğinden, kısa sürede kurutma mümkün olmaktadır [69].

5.5. Sırlama

Öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişirme neticesinde cama benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara ve söz konusu tabakaya sır denir.

Seramik ürünlerini sırlamanın iki ana amacı vardır:

1. Genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yüzeye sahip olan seramik bünyeyi, dışta gözeneksiz ve düz bir yüzeye sahip bir cam tabakası ile kaplayarak daha hijyenik, rahat temizlenebilir bir duruma getirmektir.
2. Estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak ve yüzeyin dekorlanma olanaklarını arttırmaktır. Sır aynı zamanda mamülün mukavemetini ve çoğu zaman yüzey sertliğini artırıcı bir rol oynar. Malzemenin kimyasal dış etkilere karşı dayanımını artırır. Yüzeyin kullanım koşullarına dayanıklılığı, uygun sır bileşimde sır reçeteleri yapılarak ayarlanabilir [70].

5.5.1. Sır hazırlama

Sır hazırlama, reçetede yer alan hammaddelerin istenilen oranlarda tartılması ile başlar. Tartılan hammaddeler su ve yardımcı katkıları ile birlikte, bilyeli değirmenlere doldurulur. Bu karışım öğütülerek belirli bir tane boyutunun altına düşürülür. Pişirme sıcaklığına bağlı olarak sadece hammaddelerden (ham sır), hammadde ve fritten (fritli sır) veya sadece fritten (frit sırları) sır oluşturmak mümkündür. Öğütme sırasında sır karışımının içine kirlilik girmemesine dikkat edilmelidir. Özellikle fritli sırları değirmen astarı ve bilyelerin aşınmasından kaynaklanan kirliliklere karşı hassastırlar. İstenilen seviyeye kadar öğütülen sır çamuru değirmenden boşaltılarak eleklerden ve manyetik ayırıcıdan geçirilerek sır tanklarına alınır ve çökmeyi önlemek için sürekli karıştırılır [70].

5.5.2. Sırlama teknikleri

Sırlama mamüle göre değişik teknikler uygulanarak yapılır. Belirleyici kriterler mamülün geometrik yapısı, sırlanacak yüzey miktarı (yüzeyin tamamı mı yoksa bir kısmı mı) ve bünyenin durumudur (ham veya pişmiş).

Uygulanan başlıca teknikler şöyledir;

- Daldırma ile sırlama
- Püskürtme ile sırlama
- Spray sırlama tekniği
- Perde akıtma metoduyla sırlama
- Elektrostatik sırlama

5.5.2.1. Daldırma ile sırlama

Pişmiş ve yüzeyinin tamamen sırlanması arzu edilen örneğin sofraseraamiği gibi mamüllere uygulanır. Genelde ince bir tabakadan oluşan bu mamüllerin ham olarak sırlanması pek verimli olmamaktadır. Çünkü böyle bir sırlama neticesinde bünye önemli oranda mukavemet kaybına uğrar, deformasyon ve çatlamlar oluşur. Sırın içine düşen parçalar çözülerek bileşimi bozar. Düzgün bir yüzey elde edebilmek için bünyenin yeteri derecede ve yüzeyin her tarafında aynı oranda su emebilmesi ve sırın litre ağırlığının düşük (~ 1500 gr/l) olması gerekir. Sırlama yapılırken bünye bir kazanın içinde bulunan sıra daldırılır ve fazla bekletilmeden çıkarılır. Çıkarılan mamül yere paralel bir vaziyette yüzeyindeki nemlilik görüntüsü kaybolana kadar dairesel bir şekilde hareket ettirilir. Aksi takdirde yüzeyde mamülün sırdan en son çıkan kısmına doğru kalın bir tabaka oluşturan akma meydana gelir. Daldırmayla sırlanmış mamülün ayak kısımları ilerde pişme esnasında taşıyıcı refrakter yardımcı malzemelere yapışmayı önlemek amacıyla temizlenir. Temizleme yüzeyi yumuşak bir tabakayla örtülü ve çalışma esnasında kısmen bir su haznesi içinde geçerek temizlenen hareketli bir bant yardımıyla yapılabilir [70].

5.5.2.2. Püskürtme ile sırlama

Daha çok yer karosu mamülleri üretiminde direk ham bisküviye uygulanan bir tekniktir. Çalışma esnasında kazandaki sır bir dalgıç pompa vasıtasıyla içi boş, yüzeyi delikler ihtiva eden diğer ucu kapalı silindirik şeklindeki metal bir borunun içine pompalanır. Metal borunun dış yüzeyine eksene dik olacak şekilde organik menşeyli yuvarlak ince diskler monte edilmiştir. Bir tahrik sistemine bağlı metal borunun döndürülmesiyle disklerin yüzeyine yayılan sır kabinin içinden geçen karolara üstten püskürtülür. Bu şekilde sır yüzeye kesikli ince çizgiler halinde atılır. Bütün disklerden gelen çizgilerin birleşmesiyle kesiksiz bir sır tabakası oluşur. Su emme kabiliyeti düşük olan ham bünye üzerinde sulu sır toplanması bu şekilde önlenir. Sırın genelde birden fazla kabinde atılmasının da nedenlerinden bir tanesi yine sulu sır toplanmasını önlemekten kaynaklanır. Sırın litre ağırlığı yüzey oluşumunu negatif etkilemeyecek şekilde yüksek tutulur (~ 1600gr/l). Disklerin dönüş hızı damlacık büyüklüğünü belirleyen ana parametredir [70].

5.5.2.3. Spray sırlama tekniği

Sihhi tesisat gibi büyük bir yüzeye ve karmaşık bir geometrik görüntüye sahip ve genelde tek pişirim neticesinde üretilen mamüller spray tekniği ile sırlanır. Kazandaki sır bir pompa vasıtasıyla çıkış ağzından belirli delik çaplarına sahip nozul ihtiva eden pistoleye

ulaştırılır. Pistole aynı zamanda basınçlı hava sistemine de bağlıdır. Çalışma esnasında sır basınçlı havanın etkisiyle yüzeye püskürtülür. Hava basıncı, pistoleye ulaşan sır miktarı ve nozul çıkışındaki yayılma açısı püskürtmeyi etkileyen başlıca parametrelerdir. Yüzeyde akmaya fırsat vermemek amacıyla pistole ile yüzey arasında belirli bir mesafenin olması, yayılma açısının çok dar tutulmaması ve pistolenin sürekli hareket ettirilmesi gerekir. Sırlanacak mamül olduğu yerde dönme hareketi yapabilen bir desteğin üzerine konur ve arzu edildiği şekilde döndürülebilir. Pistolenin çalışması elle tutularak sağlandığı gibi teknolojideki gelişmeler bağlı olarak önemli derecede robotlarla da yapılır. Karo üretiminde fiksatif ve füme atmak amacıyla pistole kabinin uygun bir yerine sabit veya çalışma esnasında belirli hareketler yapmaya müsait şekilde monte edilir [70].

5.5.2.4. Perde akıtma metoduyla sırlama

Uygun tekniklerle oluşturulan bir sır filminin ürün yüzeyine etki ettirilmesiyle yapılan sırlama perde akıtma tekniği olarak tanımlanır. Bu tekniğin ana koşulu; ürünün düz bir yüzeye sahip olması ve sırlama esnasında hareket etmesidir. Seramik karolar her iki koşula da çok uygun oldukları için perde akıtma yöntemiyle sırlanan başlıca mamüllerdir. Yer karosu sırlamasında püskürtme ön plandayken fayans üretiminde perde akıtmayla sırlama ön plana çıkmaktadır. Bileşimi %90'ın üzerinde frit ihtiva eden fayans sırlarıyla pişme neticesinde düz yüzey elde edebilmek iyi şekilde perde akıtma yöntemi ile sağlanır. Bu yöntem düzgün bir yüzey elde edebilmek açısından püskürtme tekniğine göre daha fazla itina gerektirir. Perde kalınlığının her noktada aynı karo hareketinin titreşimsiz ve sarsıntısız, sır akışkanlığının iyi ve sürekli aynı şekilde olması düz ve dalgasız bir yüzey oluşumunun temel koşullarıdır. Perde akıtma yöntemi kampana ve filiyere olmak üzere iki şekilde uygulanabilir. Filyere tekniğinde kazanın içindeki sır bir pompa vasıtasıyla alt tarafa doğru daralan ve çıkışı yaklaşık 1-1,5 mm kalınlığında bir sır filminin çıkmasına izin veren bir hazneye doldurulur. Sır önce haznenin üst tarafına monte edilmiş titreşime tabi bir elekten geçer. Bu şekilde sır filmi olumsuz etkileyebilecek tane ve kuru sır parçacıklarının hazneye girmesi önlenir. Düzgün bir sır filmi elde edebilmek için litre ağırlığının yüksek tutulmaması (~1500-1550 gr/l) gerekir. Sırlama esnasında haznenin içinde bulunan sır seviyesinin hep aynı olması oluşacak sır tabakası kalınlığı açısından dikkat edilmesi gereken başka bir husustur. Perde akıtma yönteminde diğer bir alternatif olan kampana tekniğinde ise perde sırn çan şeklindeki kampananın yüzeyinde serbest bir halde akması neticesinde oluşur. Sır yine önce bir titreşimli elekten geçer sonra kampananın üst kısmında bulunan hazneye girer ve haznenin taşmasıyla yüzeyde serbest olarak akar. Hızlı tek pişirim fayans üretiminde sırlama tekniği olarak bilhassa bu metod uygulanır. Serbest hareket sır akışını kolaylaştırdığı için yüksek litre ağırlıklarında (1700-1750 gr/l) çalışılarak

bünyenin yüksek oranda su almaması ve fazla mukavemet kaybına uğramaması sağlanır. Hatasız bir yüzey oluşumu sıranın temizliğinin yanı sıra kampana yüzeyinin temizliğine ve pürüzsüzlüğüne de bağlıdır [70].

5.5.2.5. Elektrostatik sırlama

Sırlamanın bir elektrik alanının etkisi altında gerçekleştirilmesi elektrostatik sırlamanın temel prensibidir. Sırlama bir kabin içerisinde pozitif olarak topraklanmış destekler üzerinde bulunan seramik bünye ve negatif yüklü bir elektrot arasında oluşturulan doğru akımlı yüksek bir gerilim alanı ortamında gerçekleşir. Basıncılı hava yardımıyla kabinin içine püskürtülen sır tanecikleri alan şiddeti yönünde hareket ederek mamülün üstüne yapışır. Serbest halde püskürtülen taneler her tarafa yayıldığında sadece bir kısmı mamülün üstüne giderken elektrik alanında tanecikler mamülün her tarafına yapışarak sıhhi tesisat mamülleri gibi karmaşık geometrik yapıya sahip ürünlerin bile önemli oranda zahmetsizce sırlanmasını sağlar. Sır kayıpları genelde düşüktür. Elde edilen sır kalınlıkları yüzeyin her tarafında aynıdır. Ulaşılabilen kapasiteler diğer tekniklere göre daha yüksektir. Sulu sır kullanıldığı gibi kuru sır kullanımında da önemli gelişmeler sağlanmıştır [70].

5.6. Pişirme

Şekillendirilmiş ham seramik bünyeler suya ve kimyasal maddelere dayanıklı, kararlı bünyelere dönüştürülebilmeleri için bileşimine ve niteliklerine göre 700-2000°C arasında en az bir defa pişirilirlir. Seramik üretiminde pişirme en önemli süreç olup iyi ürün elde edebilmek için pişme hızı denetlenmeli, fırında uygun bir sıcaklık dağılımı olmalı, pişme süresi iyi seçilmeli ve soğutma kontrol altında tutulmalıdır.

Pişme süresinde bünyenin sağlamlaşması ve gözenekliliğin azalması için mikro yapıda bir değişimin olması gerekir. Bu değişimlerle, bünyenin yüzey gerilim kuvvetleri etkisinde sağlamlaşması gerçekleşir. Uygulanan sürece ve pişmiş bünyenin ürün olarak yoğunluğuna göre bu değer %40 (hacimsel) değişim gösterir. Pişme süresince küçülme doğrusal olmayan bir artış gösteriyor veya bünyenin bir kısmı küçülmeye uğramıyorsa, ortaya çıkan baskılar sonucunda bünyede çatlama ve çarpıklıklar görülür.

Pişirme süresini belirleyen etkenler:

- Bünye cinsi
- Fırınlara doldurma sıklığı
- Malzemenin kalınlığı

- Sıcaklığın fırının ortasını etkileme süresi (ısı homojenliği)
- Fırının hacmi

Seramik üretiminde aranan en önemli iki özellik mekanik mukavemet ve porozite değerleridir. Seramik altlıkların porozitesinin yüksek ve daha mukavemetli olmaları istenir. Bu iki özelliği etkileyen en önemli faktörler toz boyutu, presleme basıncı, sinterleme sıcaklığı ve süresidir. Toz boyutunun çok ince olması, reaksiyon yüzeyini arttıracığından sinterleşmeyi kolaylaştıracaktır. Dolayısıyla, daha düşük sıcaklıklarda veya daha kısa sürede reaksiyonun gerçekleşmesi mümkün olmaktadır.

Pişme esnasında, difüzyon hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında, özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar birbirine, aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Böylece porozite azalır yoğunlaşma sağlanırken porların şekilleri de küreselleşir.

Sinterleme süresi ve sıcaklığı arttıkça mukavemette bir artış ve geçirgenlikte bir azalış gözlenir. Sinterleme sıcaklığı ile porların boyutu ve şekli değişir. İdeal bir sinterleşme sonunda porozite tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kütle halini alır.

Sıcaklıkla meydana gelen kristal değişimleri malzemenin porozite, yoğunluk, yüzey alanı gibi özelliklerini değiştirir. Bu özellikler özellikle poroz bir bünye oluşturmada dikkate alınmaktadır. Bu durumda gözenekli yapının oluşmasında malzemede sıcaklıkla değişen özellikler önem taşımaktadır [70].

5.6.1. Seramik kaplama malzemelerinin pişirilmesi

Seramik karo malzemelerinin pişirilmesi iki şekilde olmaktadır:

1. Çift pişirim
2. Tek pişirim

5.6.1.1. Çift pişirim

Bu pişirme türü genellikle iki kademeye ayrılmaktadır.

Bisküvi pişirimi; Sırlama işlemi sulu sırla yapıldığında şekillendirilen malzemeler sırla temas ettiğinde dağılarak şekillerini kaybederler. Bu nedenle malzemeye sağlamlık kazandırmak gerekir. Fayans bisküvi pişirimi, sırlı pişirimden daha düşük sıcaklıktadır. Bisküvi pişirimi

yapılarak, bünyedeki organik maddelerin yakılması ve sırlı pişirime gözeneksiz ve pürüzsüz bir yüzey sağlanması mümkündür.

Sırlı pişirim; Bisküvi pişirimi yapılmış ve sırlanmış malzemeler tünel fırınlarında, üzerindeki sırlın erime noktasında pişirilerek son ürün meydana getirilir. Sırlı pişirim için oksidan ortam gerekir. Çünkü redüksiyon yanma sırasında meydana gelen SO₂, NO, CO₂ gibi gazlar sırlı yüzeyine çökerek sıra olumsuz etkilerde bulunabilirler [71].

5.6.1.2. Tek pişirim

Seramik endüstrisinde 1980'li yıllardan itibaren tek pişirim yöntemi uygulanmaya başlanmıştır. Bu yöntemde seramik karo malzemeleri röleli tünel fırınlarda hareket ederek pişerler. Preslenen karolar maksimum %1 rutubete kadar kurutulup, sırlama bantlarında sırlanır (desen yapılacaksa elek baskı veya rulo baskı kullanılır). Elevatör ile fırın arabalarına yüklenir. Otomatik çalışan raylı sistemler ile arabalar sırayla fırına gönderilir. Arabalardan boşaltılan karolar bantlar yardımıyla fırına girerler. 40-45 dakika arası gibi kısa bir sürede pişirim gerçekleşir. Tek pişirim metoduna uygun hammaddeler, ileri teknik ve titiz çalışma gerektirir. Halen dünyada yer ve duvar karosu üretimi yapan fabrikaların %80'i tek pişirim metodu ile çalışmaktadır [71].

6. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada; Eti Bor A.Ş. Emet-Kütahya İşletmesinde alınan kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) katı atığının duvar karosu sektöründe değerlendirilebilmesi için Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. işletme şartlarında duvar karosu bünye reçetesine belirli oranlarda artı olarak ilave edilmesi amaçlanmıştır.

6.1. Malzeme

Deneylerde kullanılan duvar karosu başlangıç hammaddeleri pegmatit, dolomit, kalsit, Albit, kuvars ve dört farklı kil Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir. Bu hammaddelerin kimyasal analizleri Seramik Araştırma Merkezinde WDXRF Rigaku ZSX Primus 1 XRF cihazı ile XRD çekimleri ise DPÜ Seramik Mühendisliği laboratuvarında Cu/30kV/15mA'lık Rigaku Miniflex marka cihazla 2° 'den 70° 'e kadar 2θ aralığında dakikada 5° artacak şekilde yapılmıştır. Hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir. Hammaddelerin XRD sonuçları ekler dizininde verilmiştir (Ek 1, Ek 2, Ek 3, Ek4, Ek5, Ek6, Ek7, Ek8, Ek9).

Çizelge 6.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları

OKSİTLER	KİL 1	KİL 2	KİL 3	KİL 4	PEGMATİT	DOLOMİT	KALSİT	KUVARS	FELDSPAT
Na_2O	0,11	0,16	1,08	0,89	2,09	0,75	0,65	0,49	10,3
K_2O	2,24	2,41	3,02	2,00	3,15	0,03	0,06	1,1	0,64
CaO	0,15	0,29	0,14	18,37	0,45	29,1	52,8	0,73	0,93
MgO	0,35	0,48	0,49	3,37	0,31	19,7	0,09	0,24	0,14
P_2O_5	0,038	0,05	0	0	0,1	0	0	0	0
Al_2O_3	21,16	24,3	22,5	12,32	17,6	1,69	1,5	4,21	19,5
Fe_2O_3	2,37	4,17	1,21	5,61	1,25	0,01	0,06	0,45	68,1
SiO_2	64,8	59,2	60,66	38,26	70,9	1,47	1,51	91,00	0
TiO_2	1,16	1,2	0,95	0,63	0,76	0,01	0,01	0,16	0
SO_3	0,29	0,15	0,21	0	0,09	0,64	0,59	0,1	0,38
A.Z.	6,89	7,58	4,59	18,08	3,27	46,6	42,8	1	1,16

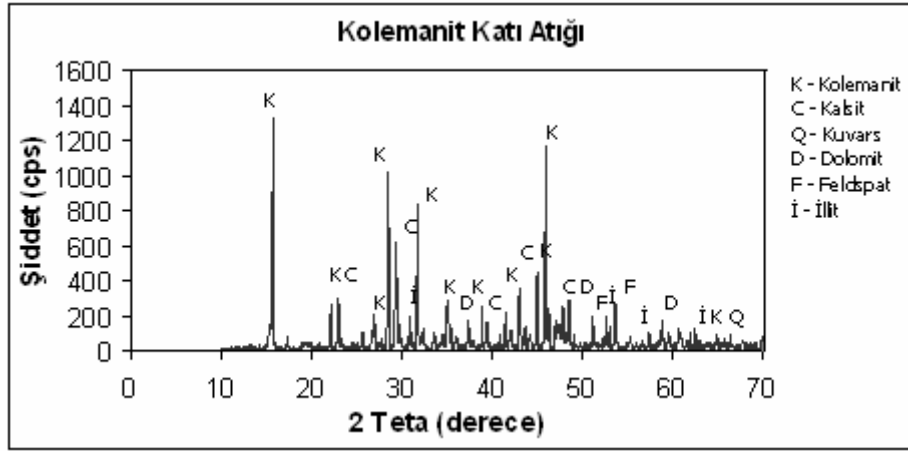
Bu çalışmada kullanılan kolemanit katı atığı Eti Bor A.Ş.Emet-Kütahya tesislerinden ham olarak doğrudan elde edilmiştir. Kolemanit katı atığının kimyasal analizi Kütahya Seramik A.Ş. Fabrikası bünyesindeki Spektro X-Lab 2000 marka ve model XRF cihazı ile yapılmıştır. Kolemanit katı atığının kimyasal analizi çizelge 6.2'de verilmektedir.

Çizelge 6.2. Ham kolemanit katı atığının kimyasal analizi

Oksit	%
SiO ₂	22,99
Al ₂ O ₃	3,52
Fe ₂ O ₃	1,58
TiO ₂	0,19
CaO	17,31
MgO	7,04
Na ₂ O	0,05
P ₂ O ₅	0,17
K ₂ O	1,58
B ₂ O ₃	25,46
A.Z.	20,05

Elde edilen kimyasal analiz sonucunda; kolemanit katı atığının yüksek miktarda CaO ve B₂O₃ içerdiği görülmektedir. Yüksek ergitici özelliği olan bu oksitlerin bünyede ergimeyi kolaylaştıracağı ve camsı yapı meydana getirerek bünyede olumlu sonuçlar vereceği düşünülmüştür. Bu nedenle kolemanit katı atığının duvar karosu bünyesinde olumlu etki göstereceği sonucuna varılmıştır.

Kolemanit katı atığının hangi mineral veya mineralleri içerdiğinin tespit edilmesi amacıyla XRD çekimi DPÜ Seramik Mühendisliği laboratuvarında Cu/30kV/15mA'lık Rigaku Miniflex marka cihazla 2°'den 70°'e kadar 2θ aralığında dakikada 5° artacak şekilde yapılmıştır. Şekil 6.1. kolemanit katı atığının XRD analizi sonucunu göstermektedir.



Şekil 6.1. Kolemanit katı atığının XRD analizi sonucu

XRD analizi sonucuna göre ham kolemanit katı atığının, kolemanit, kalsit, kuvars, dolomit, feldspat ve illit minerallerini içerdiği tespit edilmiştir. Elde edilen XRD analizi sonucunun kimyasal analiz ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Eti Bor A.Ş. Emet- Kütahya tesislerinden elde edilen bu katı atığa yapılan analizler sonucunda duvar karosu bünyesinde olumlu etki göstereceği düşünülmüş ve %1,5, %3 ve %5 oranlarında reçeteye artı olarak ilave edilmesine karar verilmiştir. Bu şekilde hazırlanan reçeteler çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Ham kolemanit katı atığı ile hazırlanmış reçeteler

Hammaddeler	R1	R2	R3	R4
Kil 1	8	8	8	8
Kil 2	26	26	26	26
Kil 3	4	4	4	4
Kil 4	10	10	10	10
Pegmatit	30	30	30	30
Dolomit	4	4	4	4
Kalsit	8	8	8	8
Feldspat	5	5	5	5
Kuvars	5	5	5	5
Kolemanit Katı Atığı	-	1,5	3	5
Toplam	100	101,5	103	105

Ayrıca Eti Bor A.Ş. Emet-Kütahya tesislerinden elde edilen kolemanit katı atığı halkalı öğütücüde 1 dakika öğütüldükten sonra, DPÜ Seramik Mühendisliği laboratuvarındaki fırın içerisinde 5°/dk ısıtma hızı ile 500°C sıcaklık değerine ulaşır daha sonra bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiş ve oda sıcaklığına soğutularak kalsinasyon prosesine tabi tutulmuştur.

Kalsinasyon işleminin başarılı bir şekilde yapıp yapılmadığını kontrol etmek amacı ile kalsinasyon sonrası elde edilen ürüne ; Kimyasal analiz, x-ışını difraksiyonu ve tane boyut analizi yapılmıştır.

Kalsine kolemanit katı atığının kimyasal analizi Kütahya Seramik A.Ş. Fabrikası bünyesindeki Spektro X-Lab 2000 marka ve model XRF cihazı ile yapılmıştır. Kalsine kolemanit katı atığının kimyasal analizi çizelge 6.4’de verilmektedir.

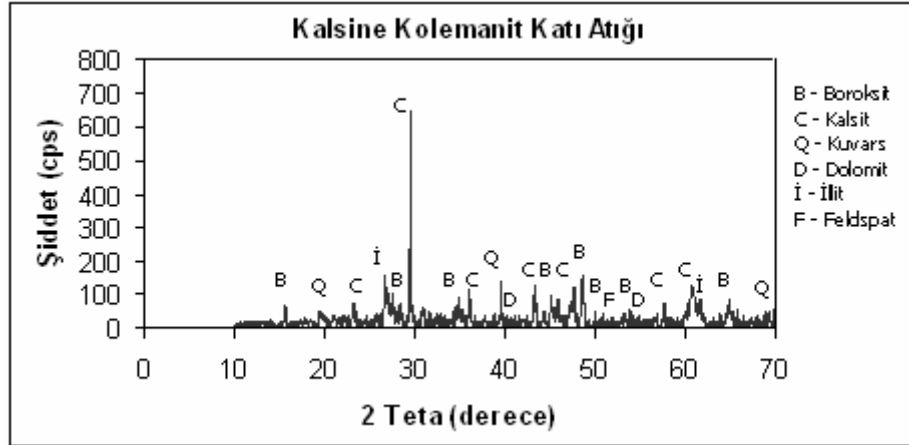
Çizelge 6.4. Kalsine kolemanit katı atığının kimyasal analizi

Oksit	%
SiO ₂	21,61
Al ₂ O ₃	3,3
Fe ₂ O ₃	1,6
TiO ₂	0,19
CaO	23,71
MgO	7,29
Na ₂ O	0,06
P ₂ O ₅	0,15
K ₂ O	1,55
B ₂ O ₃	28,85
A.Z.	11,53

Elde edilen kimyasal analiz sonucunda; kalsine kolemanit katı atığının yüksek miktarda CaO ve B₂O₃ içerdiği görülmektedir. Yüksek ergitici özelliği olan bu oksitlerin bünyede ergimeyi kolaylaştıracağı ve camsı yapı meydana getirerek bünyede olumlu sonuçlar vereceği özellikle mukavemeti arttıracığı düşünülmüştür. Bu nedenle kalsine kolemanit katı atığının duvar karosu bünyesinde olumlu etki göstereceği sonucuna varılmıştır.

Kalsine kolemanit katı atığının hangi mineral veya mineralleri içerdiğinin tespit edilmesi amacıyla XRD çekimi DPÜ Seramik Mühendisliği laboratuvarında Cu/30kV/15mA’lık

Rigaku Miniflex marka cihazla 2°'den 70°'e kadar 2θ aralığında dakikada 5° artacak şekilde yapılmıştır. Şekil 6.2. kalsine kolemanit katı atığının XRD analizi sonucunu göstermektedir.



Şekil 6.2. Kalsine kolemanit katı atığının XRD analizi sonucu

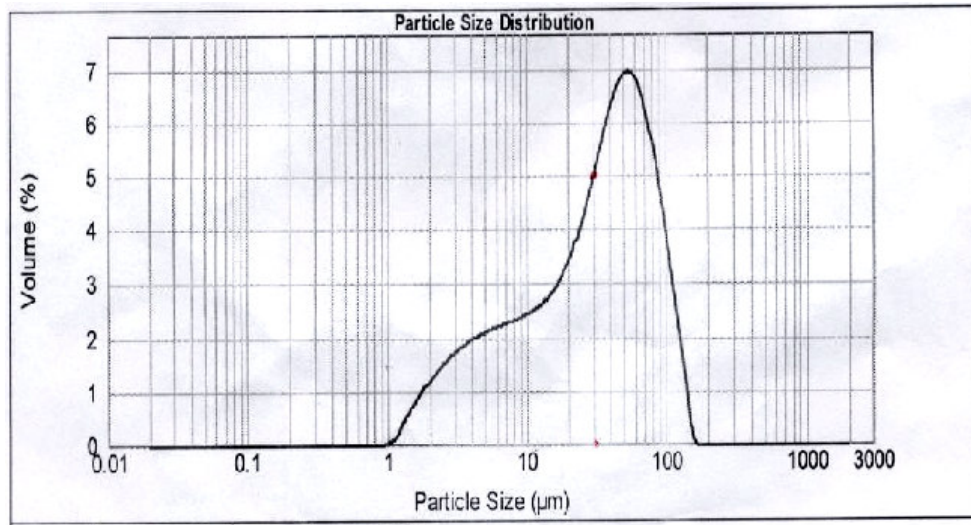
XRD analizi sonucuna göre kalsine kolemanit katı atığının, boroksit, kalsit, kuvars, dolomit ve illit minerallerini içerdiği tespit edilmiştir. Kolemanit katı atığının kalsinasyon işlemi sonrasında kolemanit fazını içermediği, bileşiminde boroksit (B_2O_3) fazının bulunduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuç kalsinasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Kalsine kolemanit katı atığı %5, %10, %15 ve %20 oranlarında reçeteye artı olarak ilave edilmesine karar verilmiştir. Bu şekilde hazırlanan reçeteler çizelge 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Kalsine kolemanit katı atığı ile hazırlanmış reçeteler

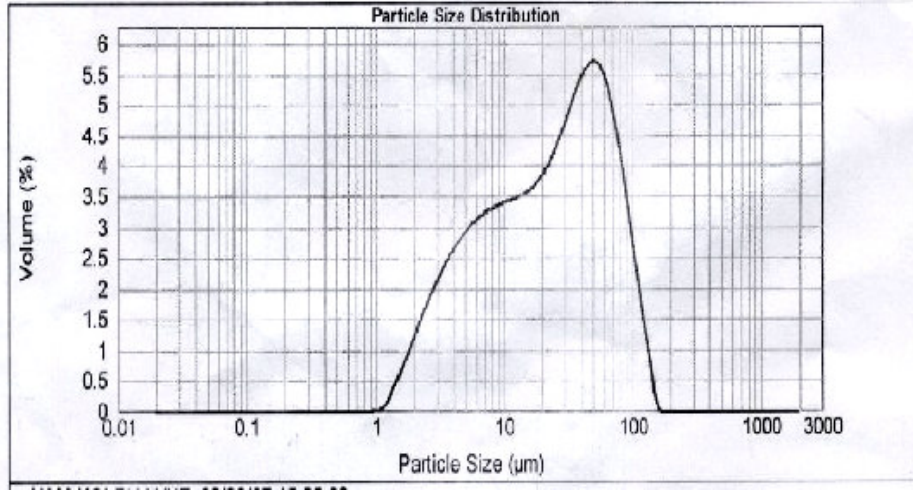
Hammaddeler	R1	R5	R6	R7	R8
Kil 1	8	8	8	8	8
Kil 2	26	26	26	26	26
Kil 3	4	4	4	4	4
Kil 4	10	10	10	10	10
Pegmatit	30	30	30	30	30
Dolomit	4	4	4	4	4
Kalsit	8	8	8	8	8
Albit	5	5	5	5	5
Kuvars	5	5	5	5	5
Kalsine Kolemanit Katı Atığı	-	5	10	15	20
Toplam	100	105	110	115	120

Kalsinasyon işlemi öncesinde halkalı öğütücüde 1 dakika öğütülen ham kolemanit katı atığı ve kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen kalsine kolemanit katı atığının tane boyut dağılımlarını tespit etmek ve ayrıca kalsinasyon işleminin etkin bir şekilde yapılıp yapılmadığını kontrol etmek amacı ile Kütahya Seramik A.Ş. fabrikası bünyesindeki Malvern Instruments Mastersizer 2000 marka ve model lazer difraktometresinde tane boyut analizi yapılmıştır. Şekil 6.3. ve şekil 6.4. sırasıyla ham ve kalsine kolemanit atığının tane boyutu analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 6.3. Ham kolemanit katı atığının tane boyut dağılımı

Kalsinasyon işlemi yapılacak ham kolemanit katı atığının tane boyut dağılımı incelendiğinde; $d(0,1)=3.998 \mu\text{m}$, $d(0,5)=32,893 \mu\text{m}$ ve $d(0,9)= 86,127 \mu\text{m}$ olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.3.'te de görüldüğü gibi kolemanit katı atığı homojen bir dağılıma sahip değildir ve ortalama tane boyut dağılımı $32,893 \mu\text{m}$ 'dur.



Şekil 6.4. Kalsine kolemanit katı atığının tane boyut dağılımı

Kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen kalsine kolemanit katı atığının tane boyut dağılımı incelendiğinde; $d(0,1)=3,733 \mu\text{m}$, $d(0,5)=23,593 \mu\text{m}$ ve $d(0,9)=78,023 \mu\text{m}$ olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.4.'de de görüldüğü gibi kalsine kolemanit katı atığı homojen bir tane boyut dağılımına sahip değildir ve ortalama tane boyut dağılımı $23,593 \mu\text{m}$ 'dur. Ayrıca kalsine kolemanit atığında özellikle $20 \mu\text{m}$ altındaki miktar ham kolemanit katı atığına göre daha fazladır. Çünkü, kolemanit, kalsinasyon sırasında $300-450 \text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarında patlayarak ufalanır ve ince tane üretir.

6.2. Yöntem

6.2.1. Süspansiyon hazırlama

Deneylerde kullanılan duvar karosu hammaddeleri Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş.'nin hammadde stok sahasından numune alma yöntemlerine uygun olarak temin edilmiştir. Bu hammaddeler 4 çeşit kil, pegmatit, dolomit, Kalsit, albit ve kuvarstır. Çamur hazırlama işlemine başlamadan önce hammaddeler kırılıp öğütülerek 1500μ 'luk elekten elenmiş ve homojen olması için iyice karıştırılarak torbalanmıştır. Her bir hammaddenin reçete içindeki

miktarının belirlenebilmesi için nem tayini ölçümleri Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. laboratuvarında AND MF-50 marka ve model nem ölçme cihazı ile yapılmıştır.

Hammaddelerin nem miktarlarına göre değirmene şarj edilecek duvar karosu standart reçetesinin hammadde miktarları belirlenmiştir. Bu şarj miktarı 2000 gr hammadde olup, hammadde miktarının %35'i kadar su (1076 gr) kullanılmıştır. Elektrolit olarak cam suyu (Na_2SiO_4) hammadde miktarının %0,70'i kadar (14 gr) ilave edilmiştir. 50-60 devir/dk dönme hızına sahip 2 kg kuru kapasiteli, porselen bilyeli değirmenlerde hammaddeler 4-5 saat süre ile öğütülmüşlerdir. Bu öğütme sonunda elde edilen süspansiyonun, yoğunluk, viskozite ve elek bakiyesi ölçümleri yapıldıktan sonra 425 μ 'luk elekten geçirilerek porselen kap içine boşaltılmıştır. İlk olarak orijinal duvar karosu masse reçetesine uygulanan işlemler ile standart çalışma aralığı belirlenmiş ve daha sonra aynı işlemler tüm reçetelere uygulanmıştır. Öğütülen her reçeteye elek bakiyesi, viskozite ve yoğunluk ölçümleri yapıldığında optimum çalışma aralığında olmayan reçetelere su ve elektrolit ilavesi yapılarak bu çalışma aralığına ulaşılmıştır.

6.2.2. Granül hazırlama

Porselen kaplara boşaltılan süspansiyonlar etüvde 105 \pm 5°C'de tamamen kurutulmuştur. Kuruyan numuneler kırma ve öğütme işlemine tabi tutularak 425 μ 'luk elekten elenmiştir. Elenen numuneler nem oranı %5-6 olacak şekilde su ile nemlendirildikten sonra granül haline gelebilmesi için tekrar 500 μ 'luk elekten geçirilmiştir. Nem homojenliği sağlanabilmesi için numuneler naylon poşetlere alınarak 24 bekletilmiştir.

6.2.3. Şekillendirme

Hazırlanan granüller 8x10x0,5 cm ölçülerindeki çelik kalıplar içinde, 150 bar basınç altında, tek eksenli hidrolik el presi ile preslenerek şekillendirilmiştir.

6.2.4. Kurutma

şekillendirilen numuneler ham boyut ölçümleri yapıldıktan sonra ilk önce oda sıcaklığında 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra 85°C sıcaklıkta 21 saat etüvde kurutulmuşlardır.

6.2.5. Pişirme

Numunelerin pişirme işlemi Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. Fabrikasının işletme şartlarına uygun olarak 1130°C'de 34 dakikada gerçekleştirilmiştir.

6.3. Deneylerde Uygulanan Testler ve Analizler

6.3.1. Viskozite testi

Viskozimetrenin altındaki delik kapatılıp hazırlanan çamur viskozimetreye boşaltılmış, daha sonra delik açılarak çamurun akmaya başladığı andan akışın tamamen duruncaya kadar geçen süre saniye olarak tespit edilmiştir.

6.3.2. Litre ağırlığı (yoğunluk) testi

100 ml'lik ve 200 gr'lık kuru ve temiz olan piknometreye hazırlanan süspansiyon doldurulmuştur. Delikli olan piknometre kapağından fazla malzeme atılıp, piknometre temizlenmiş ve kurulmuştur. Hassas terazide ölçüm yapılarak ölçünen değerden piknometrenin 200 gr darası çıkartılarak yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

6.3.3. Elek bakiye testi

Kuru maddesi ve yoğunluğu tespit edildikten sonra piknometre içersindeki tüm numune 63µ'luk elek üzerine alınmış, su yardımı ile elekten geçirilmiştir. Elekten süzülen su berraklaşana kadar su ile eleme işlemine devam edilmiştir. İşlem sonunda elek üstünde kalan bakiye piset yardımıyla alüminyum kaba alınmıştır. Bakiye etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuş ve hassas terazide tartılmıştır. Tespit edilen tartım elek bakiye formülünde uygun yere konularak elek bakiyeleri hesaplanmıştır.

$$\%EB = [E\ddot{U}M / [(d \times KM) / 1000]] \times 100$$

Burada;

EB: Elek Bakiye

EÜM: Elek Üstü Miktar

d: Yoğunluk

6.3.4. Pişme küçülmesi testi

El presinde hazırlanan 8x10x0,5 cm boyutundaki numuneler 3 saat oda sıcaklığında daha sonra 82°C'lik etüvde 21 saat bekletildikten sonra kumpas ile boyutları ölçülmüştür. Elde edilen boyut değerleri kaydedildikten sonra numuneler Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. Fabrikasının işletme fırınında 1130°C'de 34 dakika pişirime tabi tutulmuşlardır. Pişen numunelerin boyutları kumpas ile ölçülmüştür. Elde edilen boyut değerleri pişme küçülmesi formülünde uygun yere konularak pişme küçülmeleri hesaplanmıştır.

$$\%PK = [(KB - PB) / KB] \times 100$$

Burada;

PK: Pişme Küçülmesi

PB: Pişme Boyutu

KB: Kuru Boyut

6.3.5. Ham mukavemet ve pişme mukavemeti testi

El presinde preslenerek şekillendirilen 8x10x0,5 cm boyutundaki numunelerden ham mukavemet testleri için üçer adet numune seçilmiştir. Bu numunelerin kalınlık ve boyut ölçümleri yapıldıktan sonra mukavemet cihazı üzerinde mesnetlere göre simetrik olacak şekilde ve mesnetler ile yükleme parçası numunenin her iki tarafından aynı miktarda taşacak şekilde yerleştirilmiştir. Cihaz çalıştırılarak numune üzerine sabit hızla kuvvet uygulanarak kırma işlemi tamamlanmıştır. Kırılma anında cihazdaki değer okunmuş ve mukavemet formülünde yerine konularak mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

$$M = (3 \cdot p \cdot L) / (2 \cdot b \cdot h^2)$$

Burada;

M: Mukavemet (N/mm²)

p: Kırılma Kuvveti (N)

L: Mesnetler Arası Mesafe (mm)

b: Karo genişliği (mm)

h: Karo Kalınlığı (mm)

İşletme şartlarında (1130°C, 34 dk) pişirilen numunelerden de üçer adet alınıp, ham mukavemetlerin bakılmasında uygulanan işlemler yapılarak pişme mukavemeti değerleri hesaplanmıştır.

6.3.6. Su emme testi

Su emme değeri, pişmiş bünyenin gözeneklerine alabildiği su miktarıdır. Pişirilmiş olan numunelerden üçer adet alınıp kuru tartımı yapılarak 24 saat su içinde bekletilmiştir. Suyun içinden çıkarılan numuneler, üzerlerinde ki parlaklık tam olarak giderilmeden kurulanmış ve yaş

tartımları yapılmıştır. Bu tartım değerleri su emme formülünde yerine konularak su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\%SE = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100$$

Burada;

SE: Su Emme

m_1 : İlk Tartım (Kuru Tartım)

m_2 : İkinci Tartım (Yaş Tartım)

6.3.7. Kimyasal analiz

Bu çalışmada kullanılan duvar karosu hammaddelerinin kimyasal kompozisyonlarını belirlemek için Seramik Araştırma Merkezin de WDXRF Rigaku ZSX Primus 1 XRF cihazı kullanılmıştır. Eti Bor A.Ş. Emet-Kütahya tesislerinden elde edilen kolemanit katı atığının, kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen kalsine kolemanit katı atığının ve elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri ise Kütahya Seramik A.Ş. Fabrikası bünyesindeki Spektro X-Lab 2000 marka ve model XRF cihazı ile yapılmıştır.

6.3.8. X-ışını difraksiyon analizi (XRD)

Çalışmada kullanılan duvar karosu hammaddelerinin, kolemanit katı atığının mineralojik bileşimini tespit etmek ve kolemanit katı atığına uygulanan kalsinasyon işlemi sonrasında atığın kompozisyonunda meydana gelen değişimleri anlamak amacı ile bu ürünlere XRD analizi yapılmıştır. Ayrıca sinterleme sonrasında elde edilen standart duvar karosu bünyesi, kolemanit katı atığı ve kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyelerinde meydana gelen faz veya faz değişimlerini tespit etmek amacı ile bu numunelere de XRD analizi yapılmıştır. Tüm XRD analizleri DPÜ'de Cu/30kV/15mA'lık Rigaku Miniflex marka cihazla 2°'den 70°'e kadar 2θ aralığında dakikada 5° artacak şekilde yapılmıştır.

6.3.9. Tane boyut analizi

Kolemanit katı atığının, kalsinasyon sonrasında boyut dağılımındaki değişiklikleri tespit etmek amacı ile Kütahya Seramik A.Ş. fabrikası bünyesindeki Malvern Instruments Mastersizer 2000 marka ve model lazer difraktometresinde tane boyut analizi yapılmıştır.

6.3.10. Mikro yapı analizi

Sinterleme sonrasında elde edilen standart duvar karosu bünyesi ve en iyi sonucu veren kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinde meydana gelen faz veya faz değişimlerini incelemek amacıyla mikro yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Mikro yapı analizleri A.Ü.Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarında Zeizz Euo 50 marka ve model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Ayrıca bu numunelerin taramalı elektron mikroskobuna bağlı olan Bruker axs marka x-ışını spektrometresi (EDX) yardımı ile kimyasal analizlerine bakılmıştır.

7. HAM KOLEMANİT KATI ATIĞI İLE İLGİLİ DENEY SONUÇLARI

7.1. Yoğunluk , Viskozite, Elek Bakiye, Deflokülant ve Su Miktarı Sonuçları

Çizelge 7.1.'de standart duvar karosu reçetesinin ve kolemanit katı atığı ile hazırlanan üç farklı reçetenin elek bakiye, viskozite ve yoğunluk değerleri görülmektedir.

Çizelge 7.1. Hazırlanan reçetelerin yoğunluk, viskozite ve elek bakiye değerleri

Reçete	Atık Miktarı (%)	Deflokülant Miktarı (Na ₂ SiO ₄) (gr)	Su Miktarı (gr)	Yoğunluk (gr/ml)	Elek Bakiye (%)	Viskozite (akış hızı) (saniye)
R1	-	14	1076	1690	3,28	25
R2	1,5	14	1093	1685	3,31	28
R3	3	14	1109	1683	3,50	30
R4	5	14	1130	1680	3,55	33

Artan kolemanit katı atığının reçeteye %1,5, %3 ve %5 gibi az miktarlarda ilave edilmesinden dolayı kolemanitin ilavesi deflokülant miktarında değişiklik yapılmasını gerektirmemiştir ve deflokülant miktarı kolemanit katı atığı arttıkça sabit kalmıştır.

Reçete üzerine kolemanit katı atığının artı olarak ilave edilmesinden dolayı katı madde miktarı artması, katı oranına bağlı olan su miktarının da artmasını gerektirmiştir. Bu nedenle kolemanit katı atığı arttıkça su miktarında da artış gözlenmiştir.

Hazırlanan süspansiyonlarda reolojik düzenlemeler yapmak için kullanılan su miktarının artmasıyla birlikte hacim değeri atmıştır buna bağlı olarak yoğunluk değerlerinde azalma gözlemlenmiştir.

Süspansiyon hazırlama aşamasında kolemanit katı atığı miktarı arttıkça öğütme süresinde bir değişiklik yapılmamıştır, buna bağlı olarak kolemanit katı atığı arttıkça elek bakiye değerinde artış gözlenmiştir.

Artan kolemanit katı atığı ile birlikte hazırlanan süspansiyonlarının viskozite değerlerinde bir artış gözlenmektedir. Bunun nedeni olarak; artan atık miktarı ile birlikte

sisteme gelen Ca^{++} ve Mg^{++} katyonlarının süspansiyon içerisindeki çözünürlüğünün artması olarak gösterilebilir [72].

Sonuç olarak; artan kolemanit atığı ile birlikte elde edilen bütün reçetelerin reolojik özellikleri standart reçeteye göre değişim gösterse de işletme koşullarında çalışılabilirlik sınırları içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

7.2. Ham Mukavemet, Pişme Mukavemeti, Toplam Küçülme ve Su Emme Sonuçları

Çizelge 7.2'de standart duvar karosu reçetesinin ve ham kolemanit katı atığı ile hazırlanan üç farklı reçetenin ham mukavemet, pişme mukavemeti, toplam küçülme ve su emme değerleri verilmektedir.

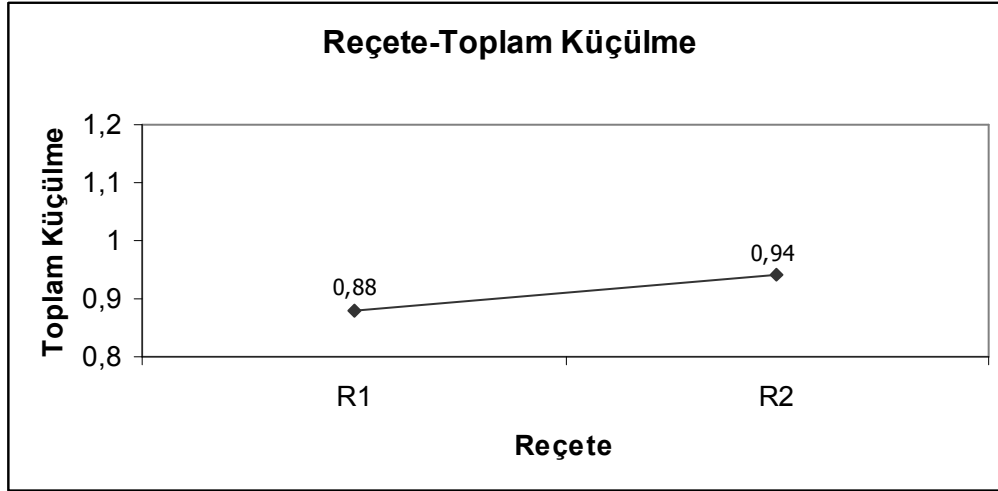
Çizelge 7.2. Hazırlanan reçetelerin ham mukavemet, pişme mukavemeti, toplam küçülme ve su emme değerleri

Reçete	Atık (%)	Toplam Küçülme (%)	Ham Mukavemet (N/mm ²)	Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	Su Emme (%)
R1	-	0,88	15,62	234,45	15,61
R2	1,5	0,94	15,70	190,95	12,17
R3	3	*	15,79	*	*
R4	5	*	15,84	*	*

*Bünyede deformasyon meydana geldiği için ölçüm yapılamamıştır.

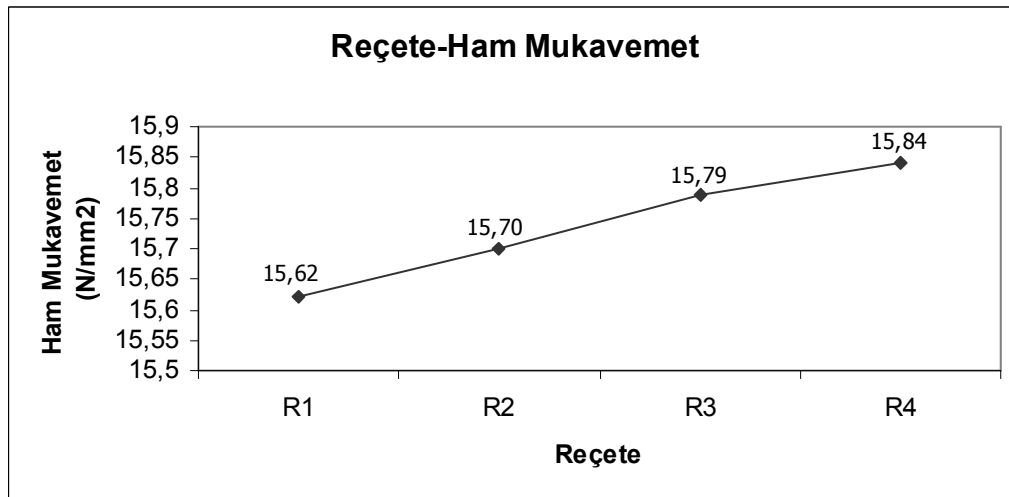
Kolemanit katı atığı içerisinde kristal su miktarı fazladır. Kristal suyunun fazla olması sinterleme aşamasında ani gaz çıkışına sebep olmakta ve bünyeyi deformasyona uğratmaktadır. Bu nedenden dolayı %3 ve %5 kolemanit katı atığı ilaveli bünyelerde deformasyon gözlenmiştir ve pişirim sonrası yapılan ölçümler bu bünyelerde yapılamamıştır.

Şekil 7.1., 7.2, 7.3. ve 7.4.'da sırasıyla hazırlanan reçetelerin toplam küçülme, ham mukavemet, pişme mukavemeti ve su emme değerleri gösterilmektedir.



Şekil 7.1. Ham kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-toplam küçülme ilişkisi

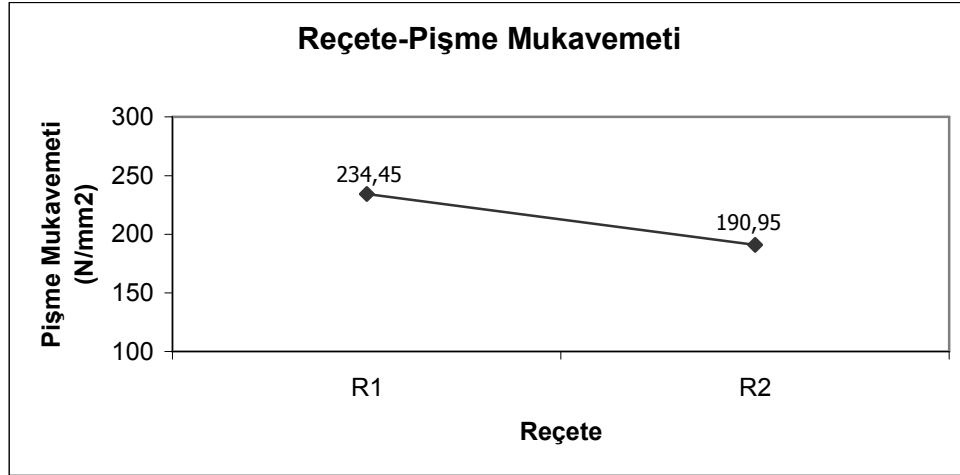
Kolemanit katı atığının sisteme ilave edilmesiyle toplam küçülme değerinde artış gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak; kolemanit katı atığı bünyesinde bulunan kil minerallerinin pişme esnasında bünyelerindeki kristal suyunu atmaları ve bunun yanı sıra kolemanit katı atığı bünyesindeki Na_2O , K_2O ve Fe_2O_3 gibi yüksek ergitici oksitlerin oluşturduğu camsı fazın soğuma esnasında hacim değişimine uğramasından dolayı olduğu söylenebilir.



Şekil 7.2. Ham kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-ham mukavemet ilişkisi

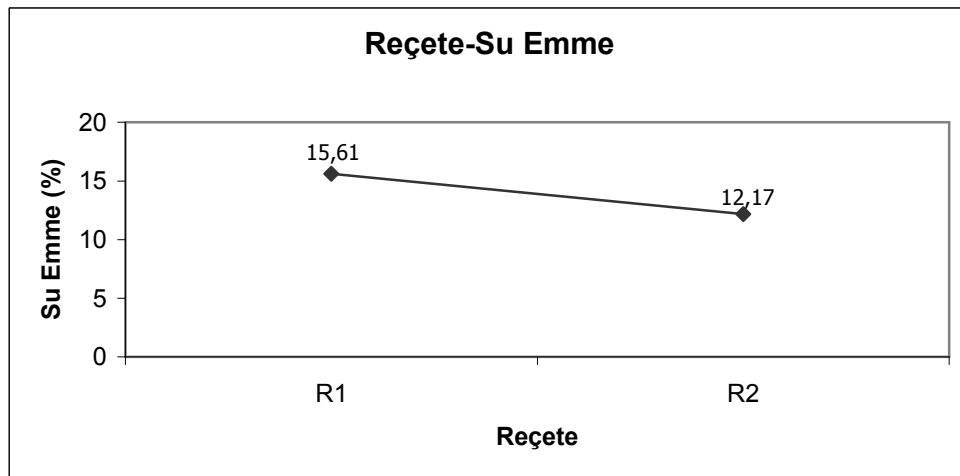
Kolemanit katı atığının artması ile birlikte şekillendirme sonrası elde edilen duvar karosu bünyelerin ham mukavemet değerinin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak

kolemanit katı atığının bünyesinde bulunan kil minerallerinin kuruma esnasında bünyelerindeki suyu atmalarından dolayı olduğu söylenebilir.



Şekil 7.3. Ham kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-pişme mukavemeti ilişkisi

Kolemanit katı atığının %1,5 oranında sisteme ilave edilmesi sonucunda elde edilen sinterlenmiş duvar karosunun pişme mukavemeti değerinde azalma gözlenmiştir. Kolemanit katı atığı içerisinde bulunan kristal suyunun sinterleme sırasında ani gaz çıkışına sebep olması ile bünye dışında herhangi bir deformasyon gözlenmese de bünye içerisinde deformasyon olduğu düşünülmektedir. Ayrıca kolemanit atığı ilavesiyle, yapıya flux yapıcı B_2O_3 de girdiğinden sinterleme sırasında camsı yapının oluştuğu ve kırılabilirliğin arttığı düşünülmektedir.

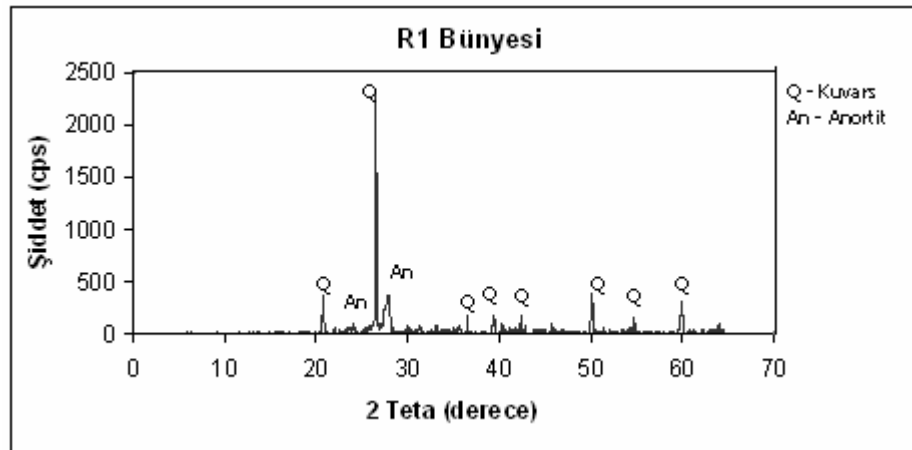


Şekil 7.4. Ham kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-su emme ilişkisi

Kolemanit katı atığının %1,5 oranında sisteme ilave edilmesi sonucunda elde edilen sinterlenmiş duvar karosunun su emme değerinde azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak; kolemanit katı atığı içerisinde bulunan ergitici oksitlerin sinterleme esnasında eriyerek gözenekleri doldurması ve soğuma esnasında da bu sıvı fazların gözenekler içerisinde camsı faza dönüşmeleri olarak açıklanabilir.

7.3. X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD) Sonuçları

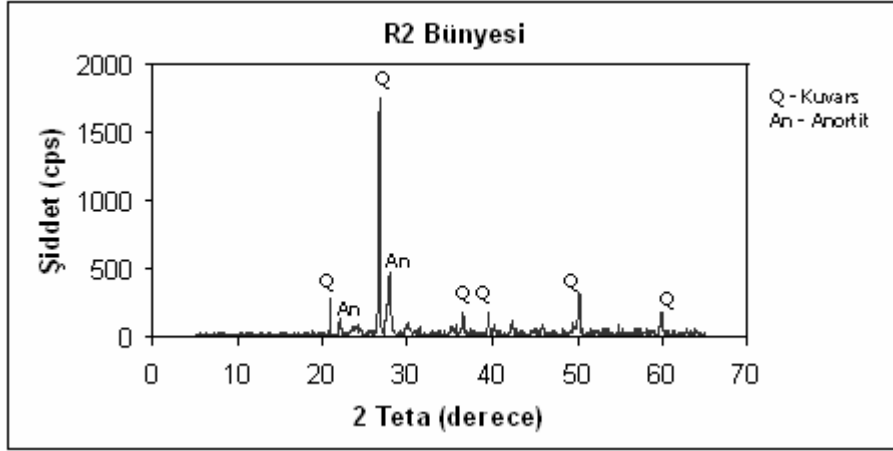
Standart duvar karosu ve %1,5 kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyelerinin sinterlenmesi sonrasında elde edilen bünyelerin bileşimlerinde hangi faz veya fazların oluştuğunu tespit etmek amacıyla sinterlenmiş bünyelere XRD çekimi yapılmıştır. Standart duvar karosu bünyesinin (R1), sinterlenmesi sonrasında XRD analizi sonucu şekil 7.5.'de görülmektedir.



Şekil 7.5. R1 bünyesinin XRD analizi

Şekil 7.5. incelendiğinde, standart duvar karosu bünyesinin, kuvars ve anortit fazlarını içerdiği görülmektedir.

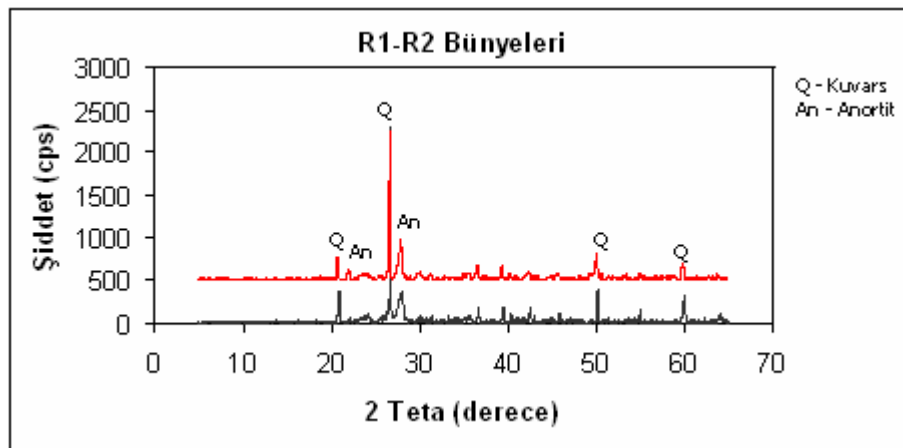
Standart duvar karosu reçetesine kolemanit katı atığının artı olarak ilave edilmesiyle elde edilen R2 bünyesinin sinterlenmesi sonrasında XRD analizi sonucu şekil 7.6.'da görülmektedir.



Şekil 7.6. R2 bünyesinin XRD analizi

Şekil 7.6. incelendiğinde, R2 bünyesinin, kuvars ve anortit fazlarını içerdiği görülmektedir.

Standart duvar karosu ve kolemanit katı atığı ilaveli R2 bünyesinin sinterlenmesi sonrasında elde edilen bünyelerin faz değişimlerini daha iyi anlayabilmek için sinterleme sonrasında bünyelerin XRD sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 7.7.'de standart duvar karosu bünyesi ve kolemanit katı atığı ilaveli R2 bünyesinin XRD analizi sonuçlarının karşılaştırılması gösterilmektedir.



Şekil 7.7. Standart duvar karosu bünyesi ve ham kolemanit katı ilaveli R2 bünyesinin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 7.7. incelendiğinde R1 standart duvar karosu bünyesindeki ana fazların kuvars ve anortit fazları olduğu görülmektedir. Kolemanit katı atığı ilavesi ile elde edilen R2 bünyesinde, sisteme kolemanit katı atığının girmesi sonucunda yeni bir faz oluşumu tespit edilmemiştir ancak kuvars fazının şiddetinin azaldığı ve anortit fazının şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuca göre; kolemanit katı atığının sisteme ilave edilmesiyle kuvars miktarının azaldığı anortit miktarının arttığı söylenebilir. Anortit miktarının artması kolemanit katı atığı içerisinde bulunan CaO ve SiO₂ miktarının artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Kuvars miktarının azalması; kuvars fazının, artan kolemanit katı atığı ile birlikte oluşan cam faz içerisinde çözünmesi ile açıklanabilir

8. KALSİNE KOLEMANİT KATI ATIĞI İLE İLGİLİ DENEY SONUÇLARI

8.1. Yoğunluk , Viskozite, Elek Bakiye, Deflokülant ve Su Miktarı Sonuçları

Çizelge 8.1.'de hazırlanmış standart duvar karosu reçetesinin ve kalsine kolemanit katı atığı ile hazırlanan dört farklı reçetenin elek bakiye, viskozite ve yoğunluk değerleri görülmektedir.

Çizelge 8.1. Hazırlanan reçetelerin yoğunluk , viskozite ve elek bakiye değerleri

Reçete	Atık Miktarı (%)	Deflokülant Miktarı (Na ₂ SiO ₄) (gr)	Su Miktarı (gr)	Yoğunluk (gr/ml)	Elek Bakiye (%)	Viskozite (akış hızı) (saniye)
R1	-	14	1076	1690	3,28	25
R5	5	20	2100	1442	3,6	27
R6	10	23	2200	1439	3,69	29
R7	15	26	2300	1438	3,78	33
R8	20	28	2400	1434	3,86	35

Artan kalsine kolemanit katı atığı ile birlikte süspansiyon özelliklerini dengelemek için kullanılan deflokülant ve su miktarının önemli oranda arttığı görülmektedir. Bunun nedeni; kalsinasyon işlemi sonrasında kolemanit minerali yapısının bozulmasından dolayı sistem içinde aktif hale gelen CaO bünyesindeki Ca⁺⁺ katyonlarının süspansiyon içerisinde çözünerek flokülant olarak davranmalarıdır [72].

Artan kalsine kolemanit katı atığı ile birlikte, yoğunluk değerlerinde önemli ölçüde azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni; reolojik düzenlemeler için kullanılan su miktarının artmasıyla birlikte toplam hacim değerinin artmasıdır.

Kalsine kolemanit katı atığı artan oranlarda sisteme ilave edildikçe % elek bakiye değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni kalsine kolemanit katı atığının sisteme artı olarak ilave edilmesiyle katı madde miktarında meydana gelen artıştır.

Sisteme ilave edilen kalsine kolemanit miktarı arttıkça hazırlanan süspansiyonların viskozite değerlerinde önemli oranlarda artış gözlenmiştir. Bunun nedeni; kalsinasyon

sonrasında aktif hale gelen CaO bünyesindeki Ca^{++} katyonlarının süspansiyon içerisindeki çözünürlüklerinin artmasıyla birlikte flokülant şeklinde davranmalarındır [72].

Sonuç olarak, reolojik özellikler bakımından kalsine kolemanit katı atığının süspansiyon hazırlama işlemlerini zorlaştırdığı görülmektedir. Bunun, kalsinasyon işlemi sonrasında sistem içerisinde aktif hale gelen CaO'ten kaynaklandığı düşünülmektedir.

8.2. Ham Mukavemet, Pişme Mukavemeti, Toplam Küçülme ve Su Emme Sonuçları

Çizelge 8.2'de standart duvar karosu reçetesinin ve kalsine kolemanit katı atığı ile hazırlanan dört farklı reçetenin ham mukavemet, pişme mukavemeti, toplam küçülme ve su emme değerleri verilmektedir.

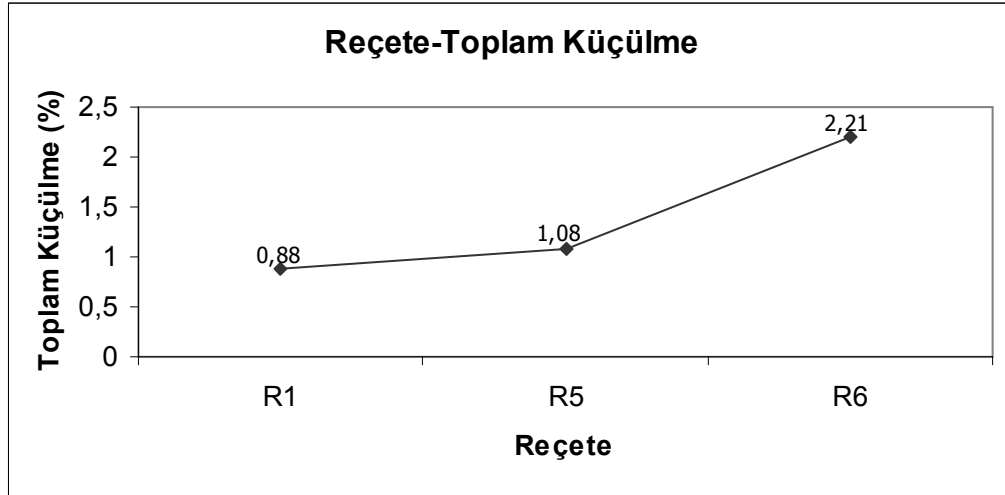
Çizelge 8.2. Hazırlanan reçetelerin ham mukavemet, pişme mukavemeti, toplam küçülme ve su emme değerleri

Reçete	Atık (%)	Toplam Küçülme (%)	Ham Mukavemet (N/mm ²)	Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	Su Emme (%)
R1	-	0,88	15,62	234,45	15,61
R5	5	1,08	20,50	248,31	8,72
R6	10	2,21	21,09	262,59	3,75
R7	15	*	22,69	*	*
R8	20	*	23,21	*	*

*Bünyede deformasyon meydana gelen deformasyon nedeniyle ölçüm yapılamamıştır.

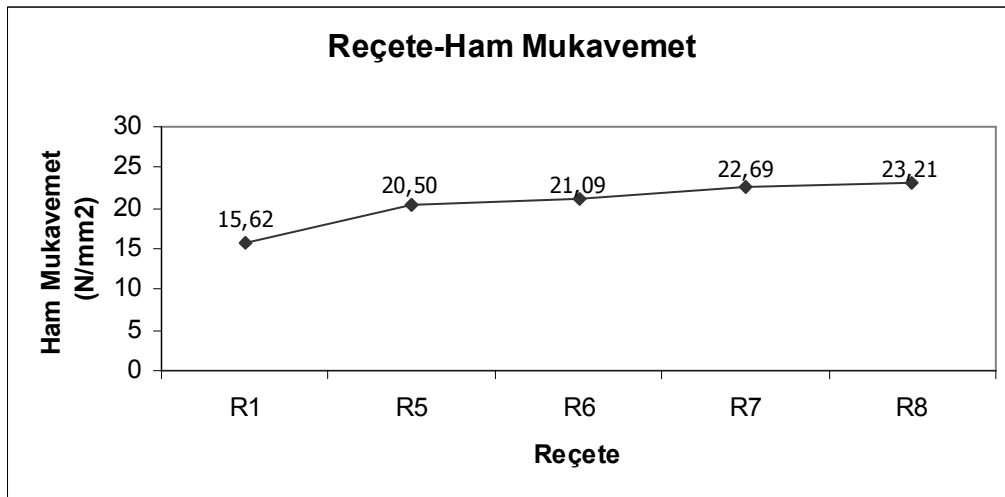
%15 ve %20 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli bünyelerde sinterleme sonrasında deformasyon gözlenmiştir. Bunun nedeni; Kolemanit katı atığına yapılan kalsinasyon işlemi sonrasında ergitici özelliği yüksek olan B_2O_3 'ün yapıda fazla miktarda bulunması ile kaynamaya sebep olmasıdır.

Şekil 8.1., 8.2., 8.3. ve 8.4.'de sırasıyla hazırlanan reçetelerin toplam küçülme, ham mukavemet, pişme mukavemeti ve su emme değerleri gösterilmektedir.



Şekil 8.1. Kalsine kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-toplam küçülme ilişkisi

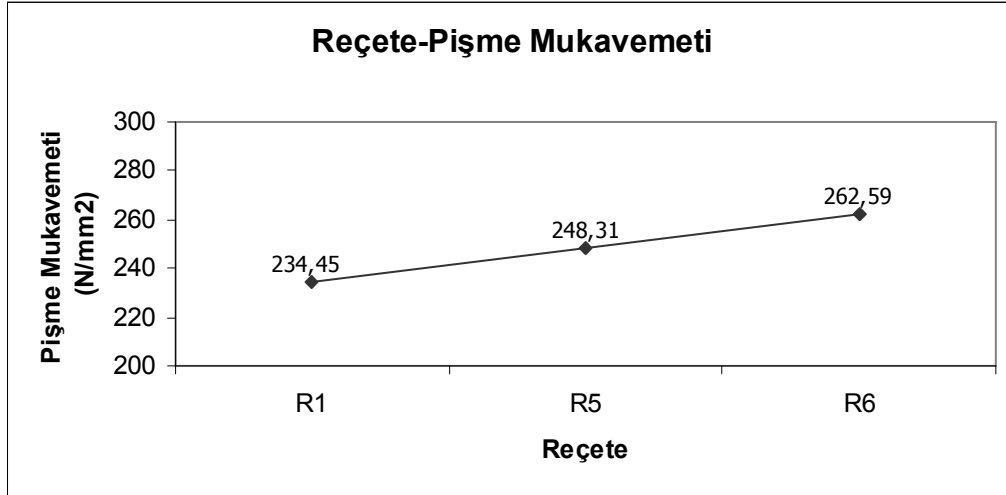
Artan kalsine kolemanit katı atığı ile birlikte toplam küçülme değerlerinde artış gözlenmiştir. Bunu nedeni; kalsine kolemanit katı atığı içerisinde bulunan ergitici özelliği yüksek oksitlerin sinterleme esnasında oluşturdukları camı fazın viskozitesinin oksitler arttıkça azalması ve buna bağlı olarak soğuma sürecinde bu camı fazın daha fazla büzülme oluşturması gösterilebilir.



Şekil 8.2. Kalsine kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-ham mukavemet ilişkisi

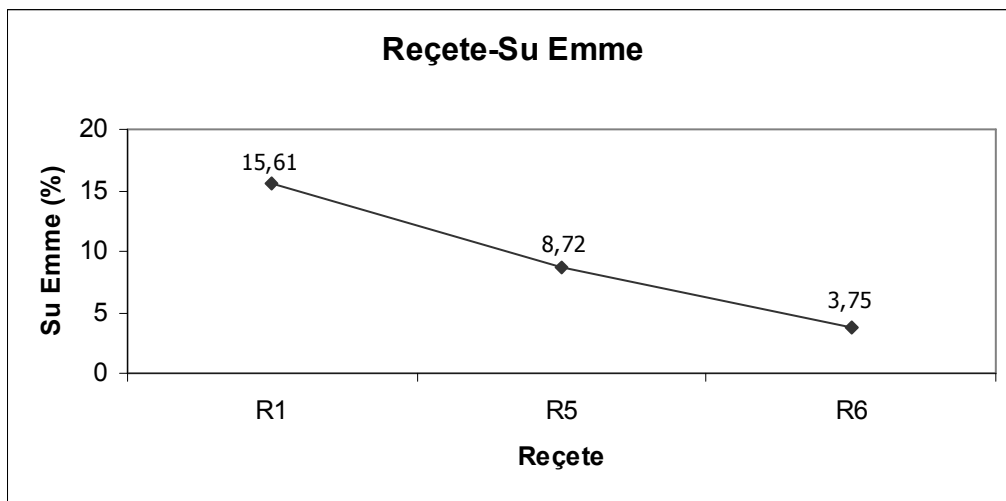
Kalsine kolemanit katı atığının artması ile birlikte şekillendirme sonrası elde edilen duvar karosu bünyelerin ham mukavemet değerinin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak

kolemanit katı atığının bünyesinde bulunan kil minerallerinin kuruma esnasında bünyelerindeki suyu atmalarından dolayı olduğu söylenebilir.



Şekil 8.3. Kalsine kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-pişme mukavemeti ilişkisi

Kalsine kolemanit katı atığının artması ile birlikte sinterleme sonrası elde edilen duvar karosu bünyelerinin pişme mukavemet değerinin arttığı görülmüştür. Bunun nedeninin; kalsine kolemanit katı atığı içerisindeki B_2O_3 ve diğer ergitici karakterdeki oksitlerin oluşturduğu camı fazın, bünyenin sinterlenebilmesi için yeterli vitrifikasyonu sağlamaları olduğu söylenebilir.

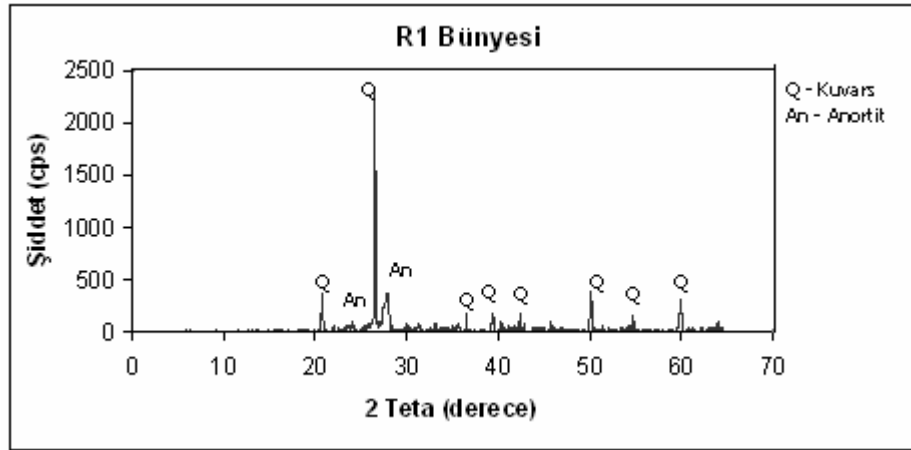


Şekil 8.4. Kalsine kolemanit katı atığı ile ilgili reçete-su emme ilişkisi

Kalsine kolemanit katı atığı miktarı arttıkça su emme değerlerinde önemli ölçüde azalma olmuştur. Bunun nedeni; sinterleme aşamasında kalsine kolemanit katı atığı içerisinde bulunan ergitici karakteri yüksek oksitlerin yeterli vitrifikasyon sağlayarak kompakt bir yapı oluşturmalarıdır.

8.3. X-Işını Difraksiyonu Analizi (XRD) Sonuçları

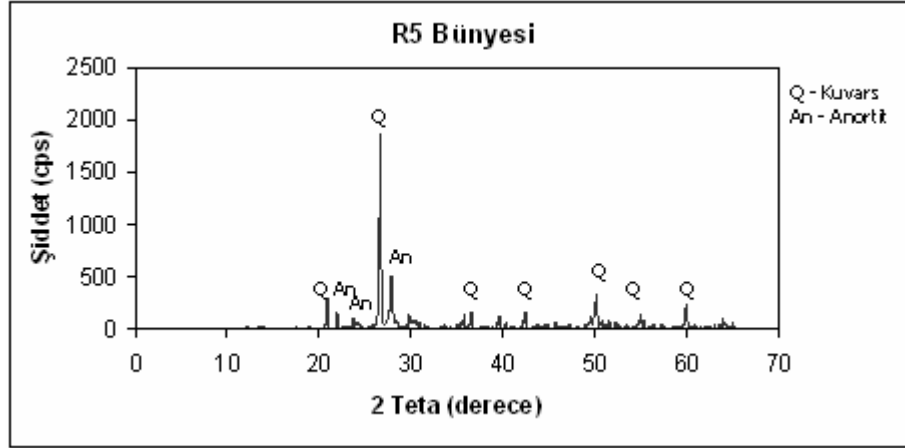
Standart duvar kerosu, %5 ve %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli R5 ve R6 duvar kerosu bünyelerinin sinterlenmesi sonrasında elde edilen bünyelerin bileşimlerinde hangi faz veya fazların oluştuğunu tespit etmek amacıyla sinterlenmiş bünyelere XRD çekimi yapılmıştır. Standart duvar kerosu bünyesinin (R1), sinterlenmesi sonrasında XRD analizi sonucu şekil 8.5.'de görülmektedir.



Şekil 8.5. R1 bünyesinin XRD analizi

Şekil 8.5. incelendiğinde, standart duvar kerosu bünyesinin, kuvars ve anortit fazlarını içerdiği görülmektedir.

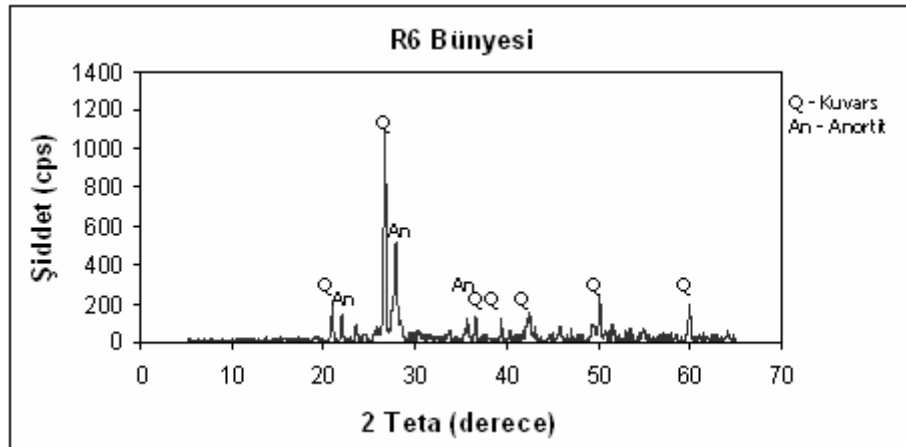
Standart duvar kerosu reçetesine kalsine kolemanit katı atığının %5 oranında artı olarak ilave edilmesiyle elde edilen R5 bünyesinin sinterlenmesi sonrasında XRD analizi sonucu şekil 8.6.'da görülmektedir.



Şekil 8.6. R5 bünyesinin XRD analizi

Şekil 8.6. incelendiğinde, R5 bünyesinin, kuvars ve anortit fazlarını içerdiği görülmektedir.

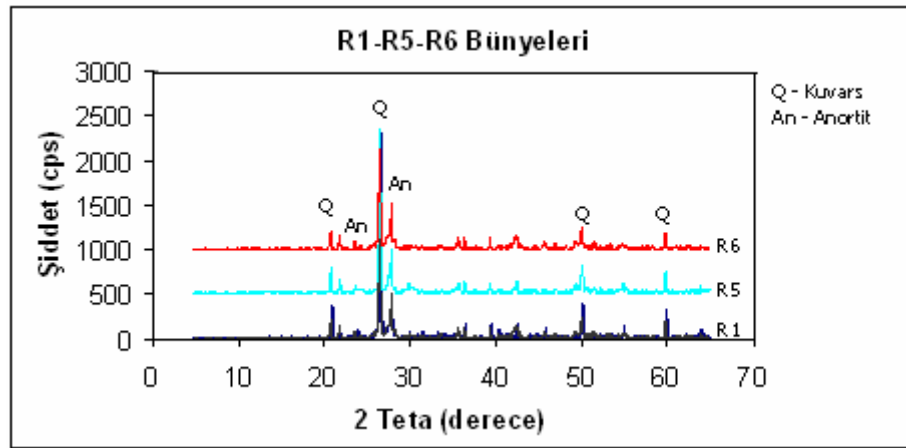
Standart duvar karosu reçetesine kalsine kolemanit katı atığının %10 oranında artı olarak ilave edilmesiyle elde edilen R6 bünyesinin sinterlenmesi sonrasında XRD analizi sonucu şekil 8.7.'de görülmektedir.



Şekil 8.7. R6 bünyesinin XRD analizi

Şekil 8.7. incelendiğinde, R6 bünyesinin, kuvars ve anortit fazlarını içerdiği görülmektedir.

Standart duvar kerosu, %5 ve %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli R5 ve R6 bünyelerinin sinterlenmesi sonrasında elde edilen bünyelerin faz değişimlerini daha iyi anlayabilmek için sinterleme sonrasında bünyelerin XRD sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 8.8.'de standart duvar kerosu bünyesi, kalsine kolemanit katı atığı ilaveli R5 ve R6 bünyelerinin XRD analizi sonuçlarının karşılaştırılması gösterilmektedir.



Şekil 8.8. Standart duvar kerosu bünyesi, kalsine kolemanit katı atığı ilaveli R5 ve R6 bünyelerinin XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 8.8. incelendiğinde R1 standart duvar kerosu bünyesindeki ana fazların kuvars ve anortit fazları olduğu görülmektedir. Kalsine kolemanit katı atığı ilavesi ile elde edilen R5 ve R6 bünyelerinde, kuvars fazının şiddetinin azaldığı ve anortit fazının şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuca göre; anortit miktarının artması, kalsine kolemanit katı atığı içerisinde bulunan CaO ve SiO₂ miktarının artması ile ve kuvars miktarının azalması, kuvars fazının, artan kolemanit katı atığı ile birlikte oluşan cam faz içerisinde çözünmesi ile açıklanabilir.

Yapılan tüm bu testlerden sonra mukavemet ve su emme değerlerinin en iyi olduğu %10 kalsine kolemanit atığı ilaveli R6 reçetesinin en uygun olduğuna karar verilmiştir. Bundan sonraki testler de standart reçete (R1) ile R6 reçetelerinin karşılaştırılması şeklinde sürdürülmüştür.

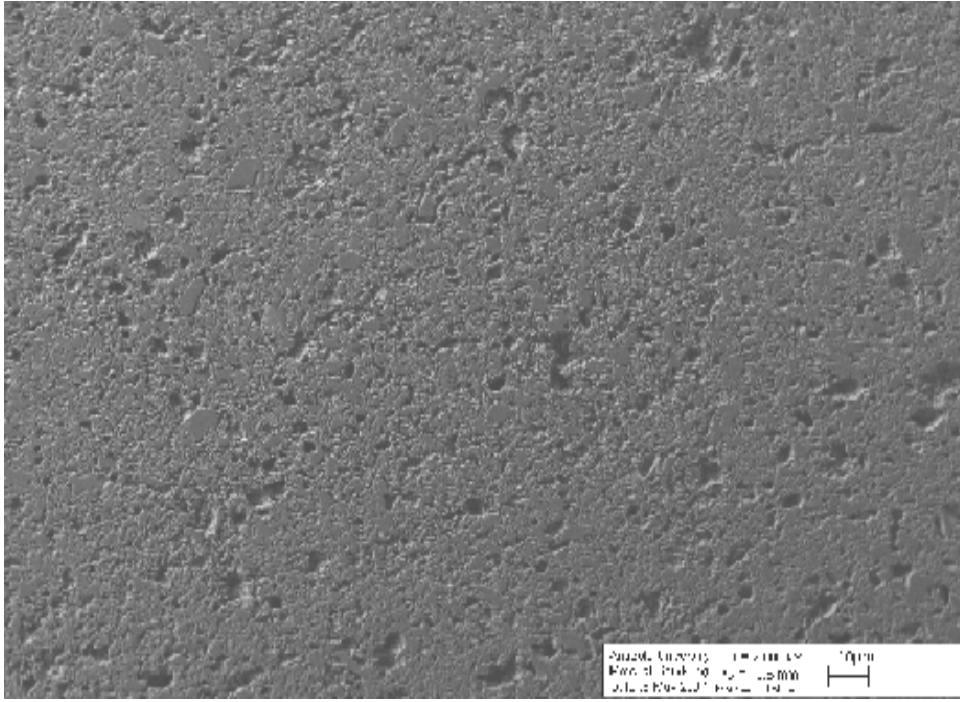
8.4. Mikroyapı Değişimlerinin İncelenmesi

Standart duvar kerosu bünyesi ve %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli bünyelerin sinterlenmesi sonucunda mikroyapılarında meydana gelen değişimleri gözlemlemek için,

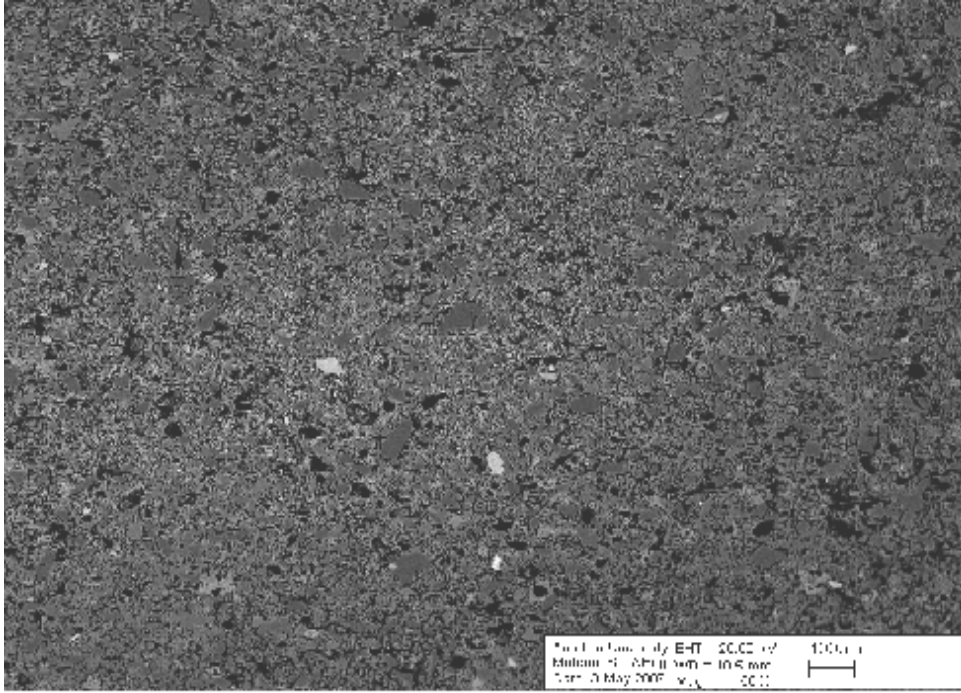
taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji saçınımlı X-ışını (EDX) spektrometresi çekimleri yapılmıştır.

8.4.1. Standart duvar karosu bünyesinin (R1) mikroyapı analiz sonuçları

Standart duvar karosu bünyesinin sinterlenmesi sonucunda elde edilen ürünün 150X büyütmeli ikincil elektron ve geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri şekil 8.9. ve şekil 8.10'da görülmektedir.



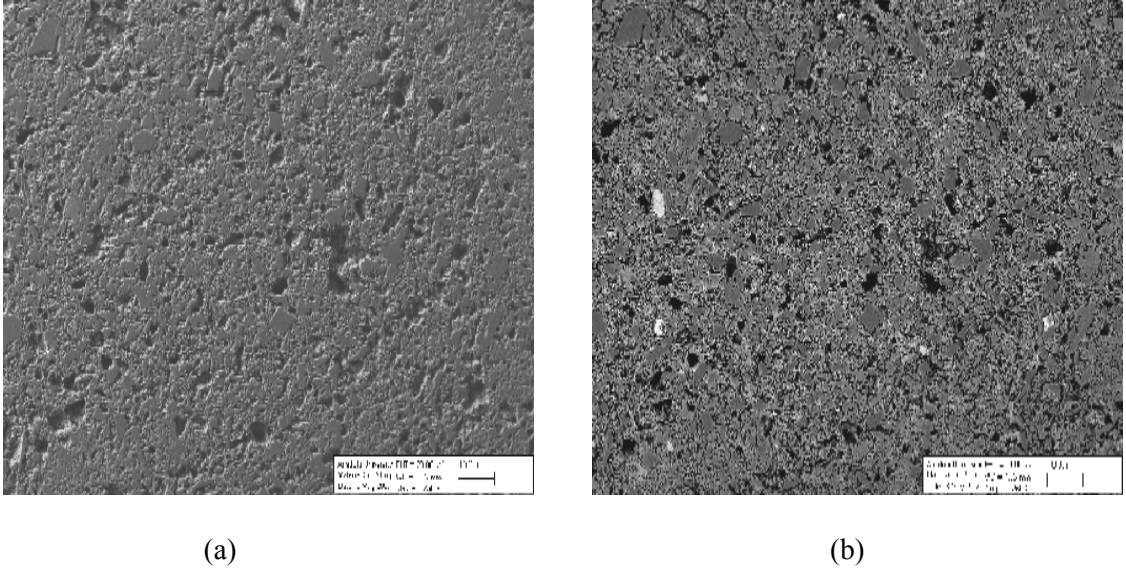
Şekil 8.9. Standart duvar karosu bünyesinin 150X, büyütmelerdeki ikincil elektron SEM görüntüsü



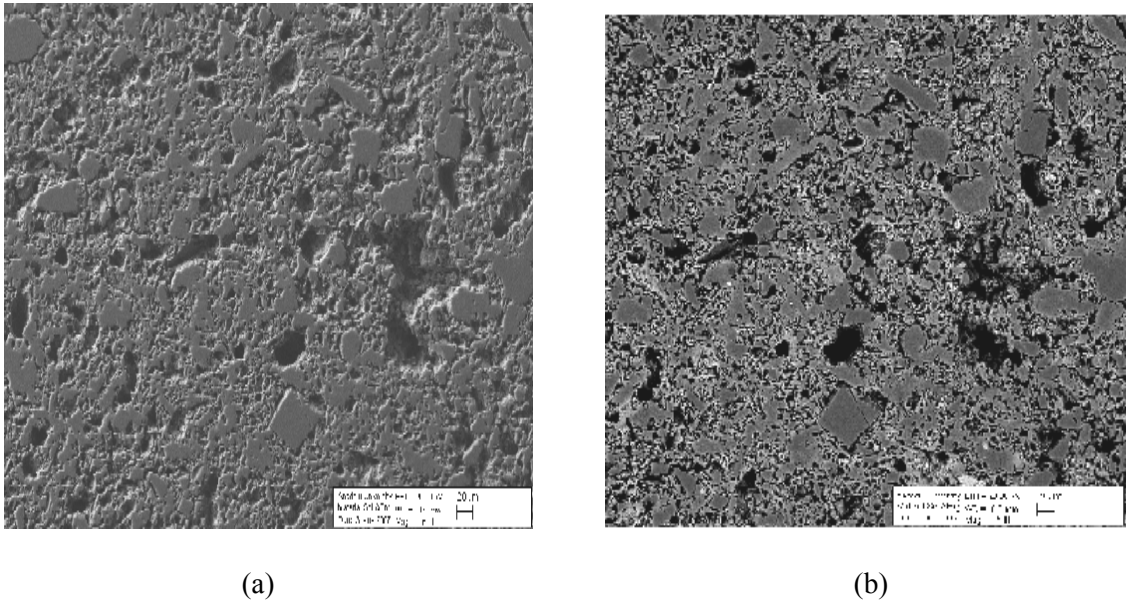
Şekil 8.10. Standart duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsü

Şekil 8.9. ve şekil 8.10. incelendiğinde standart duvar karosu bünyesinin, açık gri ve koyu gri şeklinde görülen farklı iki fazdan oluştuğu görülmektedir. Mikroyapıda görülen siyah bölgeler gözenekleri göstermektedir.

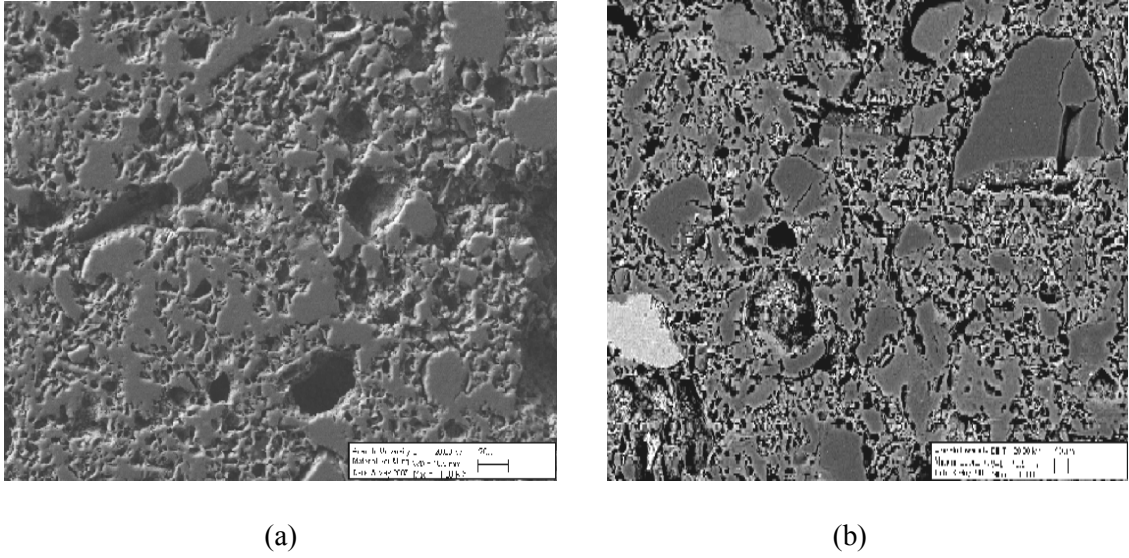
Yapıyı daha iyi görebilmek için 250X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM çekimleri yapılmıştır. Bu çekimler Şekil 8.11., 8.12. ve 8.13. de görülmektedir.



Şekil 8.11. Standart duvar karosu bünyesinin 250X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b) geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri

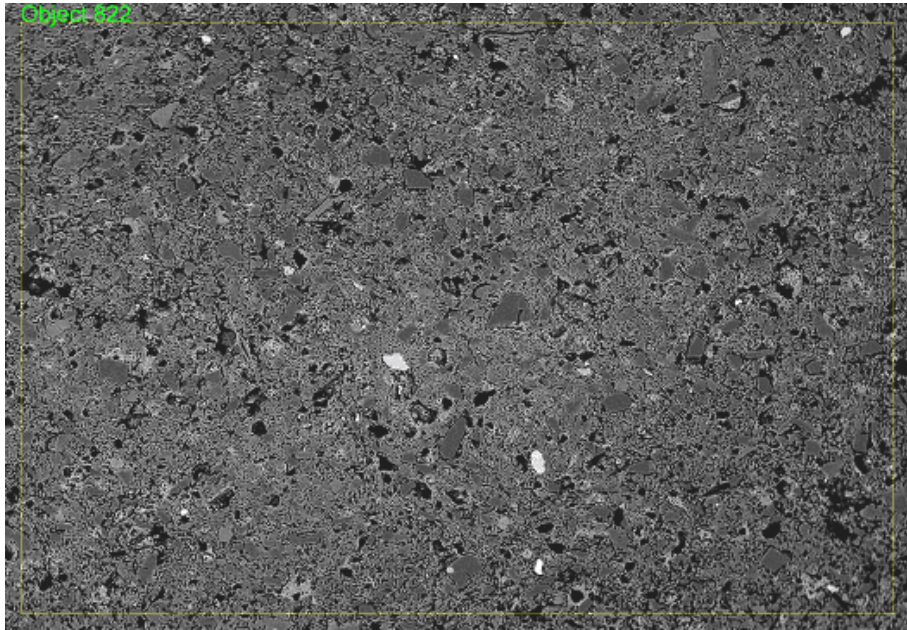


Şekil 8.12. Standart duvar karosu bünyesinin 500X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b) geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri

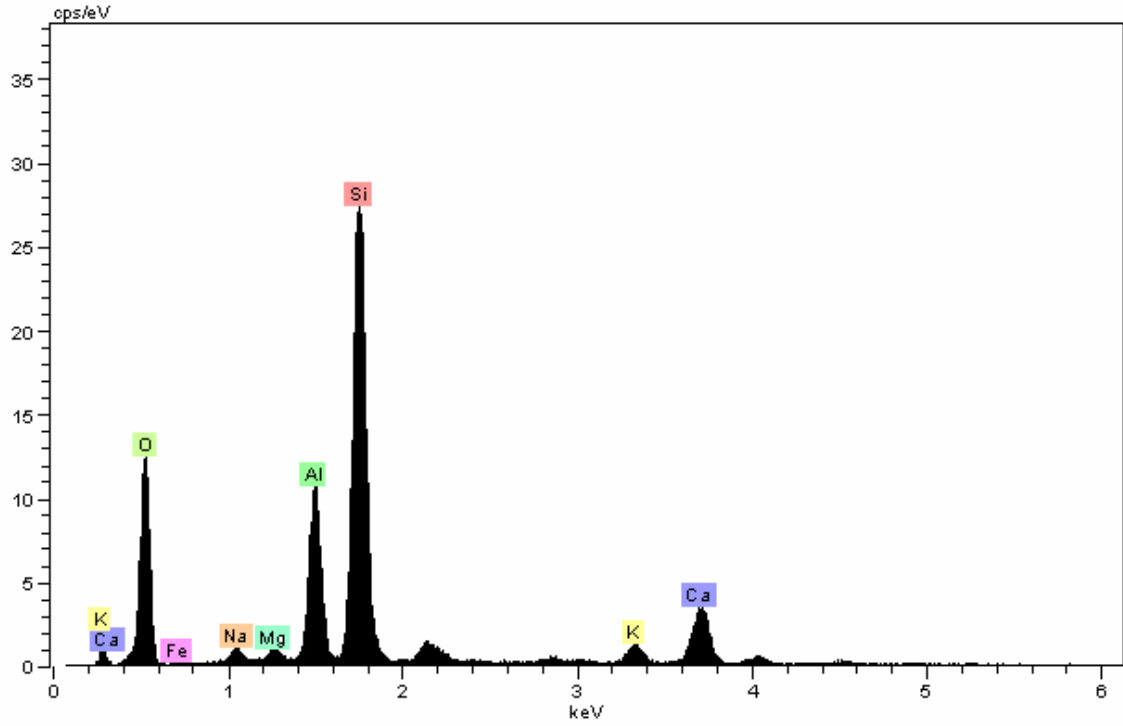


Şekil 8.13. Standart duvar karosu bünyesinin 1000X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b) geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri

İncelenen bu mikroyapı görüntülerine göre sinterlenen standart duvar karosu bünyesinin temel iki fazdan oluştuğu söylenebilir. Bu fazların kimyasal kompozisyonlarını tespit etmek amacı ile noktasal EDX analizi yapılmıştır.



Şekil 8.14. Standart duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsü

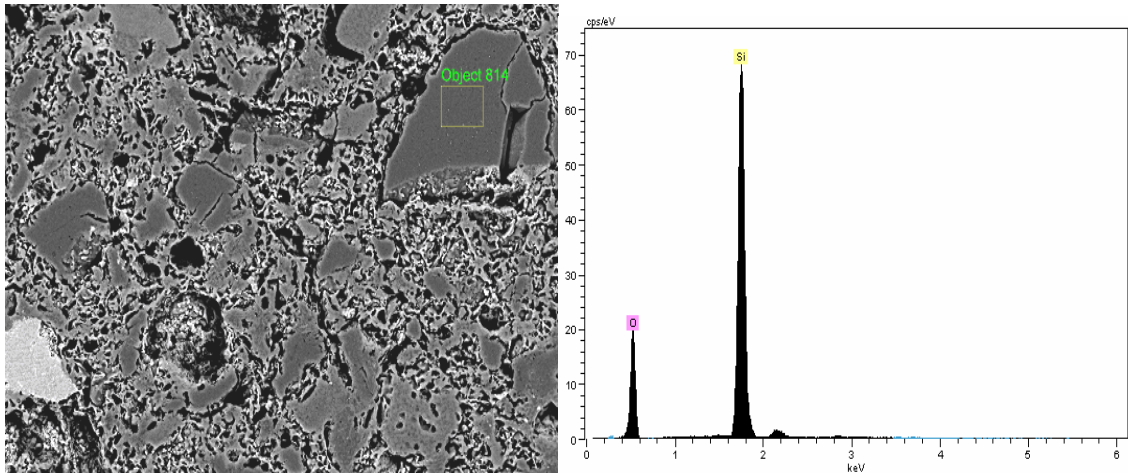


Şekil 8.15. Standart duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsüne bağlı çekilmiş EDX analizi

Çizelge 8.3. Standart duvar karosu bünyesinde incelenen bölgenin kimyasal analiz sonucu

Element	Ağırlıkça (%)	Atomca (%)	Bileşik (%)	Formül
Na	0,99	0,85	1,65	Na ₂ O
Al	8,24	6,04	19,23	Al ₂ O ₃
Si	24,82	17,47	65,59	SiO ₂
K	1,19	0,6	1,78	K ₂ O
Ca	4,99	2,46	8,62	CaO
Mg	0,46	0,37	0,94	MgO
Fe	1,24	0,44	2,19	Fe ₂ O ₃
O	58,08	71,77	-	-
Toplam	100	100	100	-

Standart duvar karosu bünyesinin EDX analizine göre yapılan kimyasal analiz sonucu Na, Al, Si, K, Ca, Mg, Fe ve O elementlerini içerdiğini göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Si, Ca, Al ve O elementlerinin miktarlarının diğer elementlerin miktarlarına göre daha fazla olduğu görülmektedir ve bu sonuca göre yapının kuvars ve anortit fazına sahip olduğu söylenebilir. Standart duvar karosu bünyesine yapılan XRD analizi sonucu yapılan EDX analizi sonucunu doğrulamaktadır.

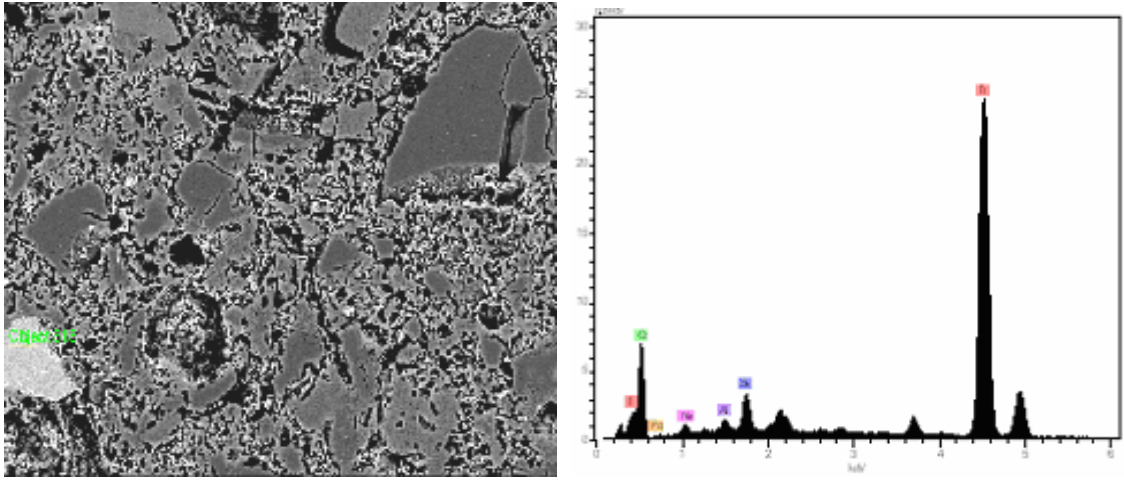


Şekil 8.16. Standart duvar karosu bünyesinin noktasal 1. EDX analizi

Çizelge 8.4. Standart duvar karosu bünyesinde incelenen 1.EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu

Element	Ağırlıkça (%)	Atomca (%)	Bileşik (%)	Formül
Si	42,94	30	100	SiO ₂
O	57,06	70	-	-
Toplam	100	100	100	-

Yapılan noktasal EDX analizine bağlı olarak çıkan kimyasal analiz sonucuna göre; koyu gri ile görülen alanın Si ve O elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Çizelge 8.4.'de bu alanın kimyasal analiz sonucu görülmektedir ve bu sonuçlara göre bu alanın kuvars (SiO₂) fazına ait olduğu söylenebilir.

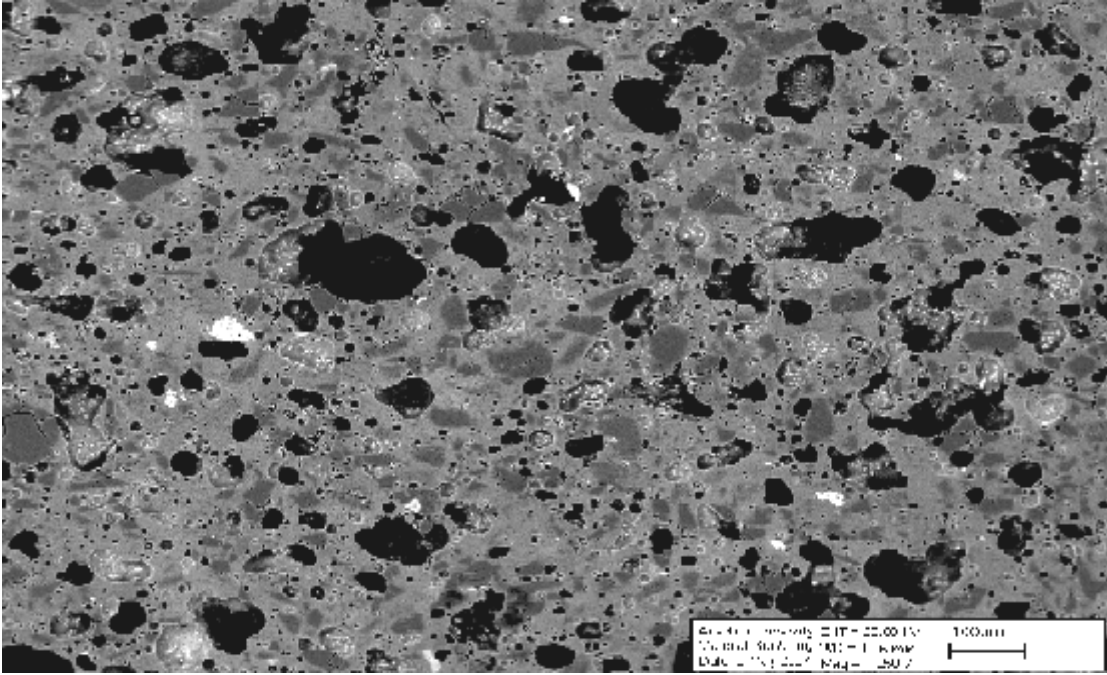


Şekil 8.17. Standart duvar karosu bünyesinin noktasal 2. EDX analizi

Çizelge 8.5. Standart duvar karosu bünyesinde incelenen 2. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu

Element	Ağırlıkça (%)	Atomca (%)	Bileşik (%)	Formül
Na	0,9	0,88	1,6	Na ₂ O
Al	0,22	0,19	0,56	Al ₂ O ₃
Si	1,65	1,33	4,68	SiO ₂
Ti	41,64	19,66	92,01	TiO ₂
Fe	0,61	0,25	1,15	Fe ₃ O ₃
O	54,99	77,7	-	-
Toplam	100	100	100	-

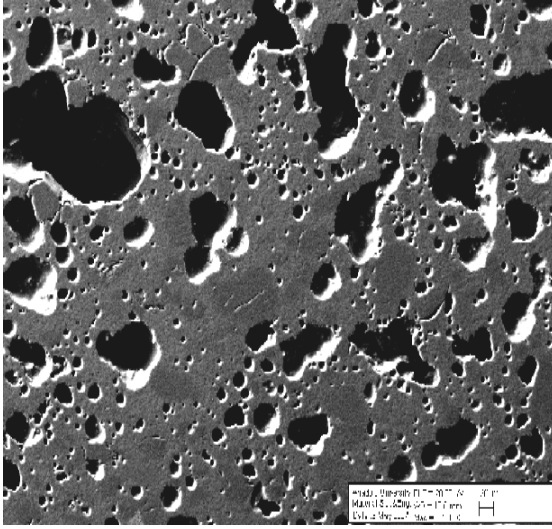
Yapılan noktasal EDX analizine bağlı olarak çıkan kimyasal analiz sonucuna göre; beyaza yakın bir renkte görülen alanın Na, Al, Si, Ti, Fe ve O elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Çizelge 8.5.'te bu alanın kimyasal analiz sonucu görülmektedir ve bu sonuçlara göre bu alanın yüksek miktarda TiO₂ içerdiği tespit edilmiştir. TiO₂'nin taşıma esnasında kullanılan zımparadan kaynaklandığı düşünülmektedir.



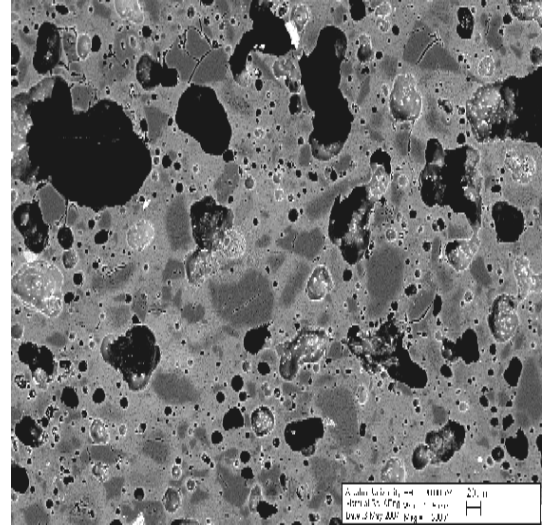
Şekil 8.19. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 250X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsü

Şekil 8.18. ve şekil 8.19. incelendiğinde %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin heterojen bir boyut dağılımına sahip olan gözeneklerden oluştuğu açıkça görülmektedir

Yapıyı daha iyi görebilmek için 500X ve 1000X büyütmedeki SEM çekimleri yapılmıştır. Bu çekimler Şekil 8.20. ve 8.21. de görülmektedir.

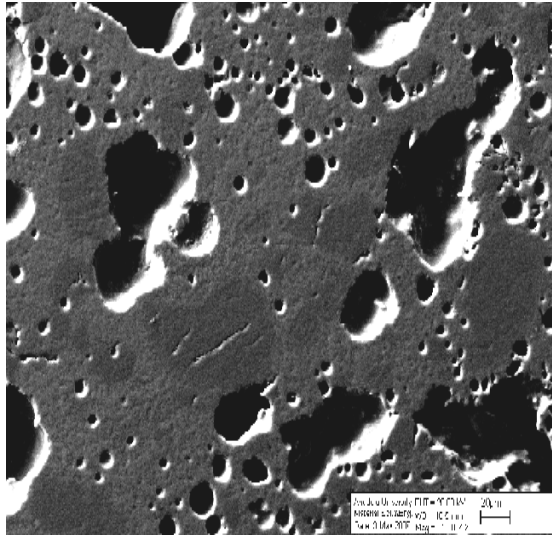


(a)

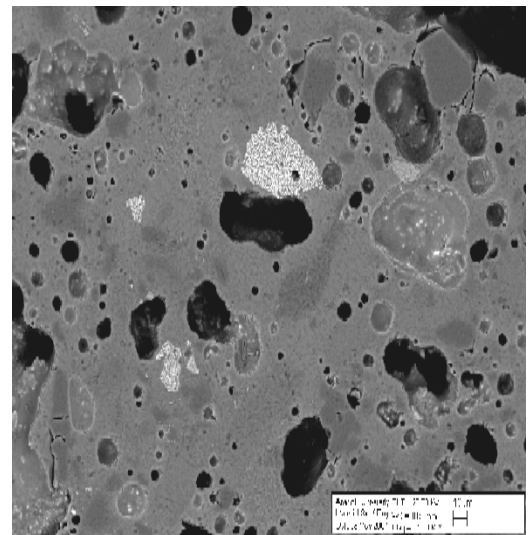


(b)

Şekil 8.20. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 500X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b) geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri



(a)

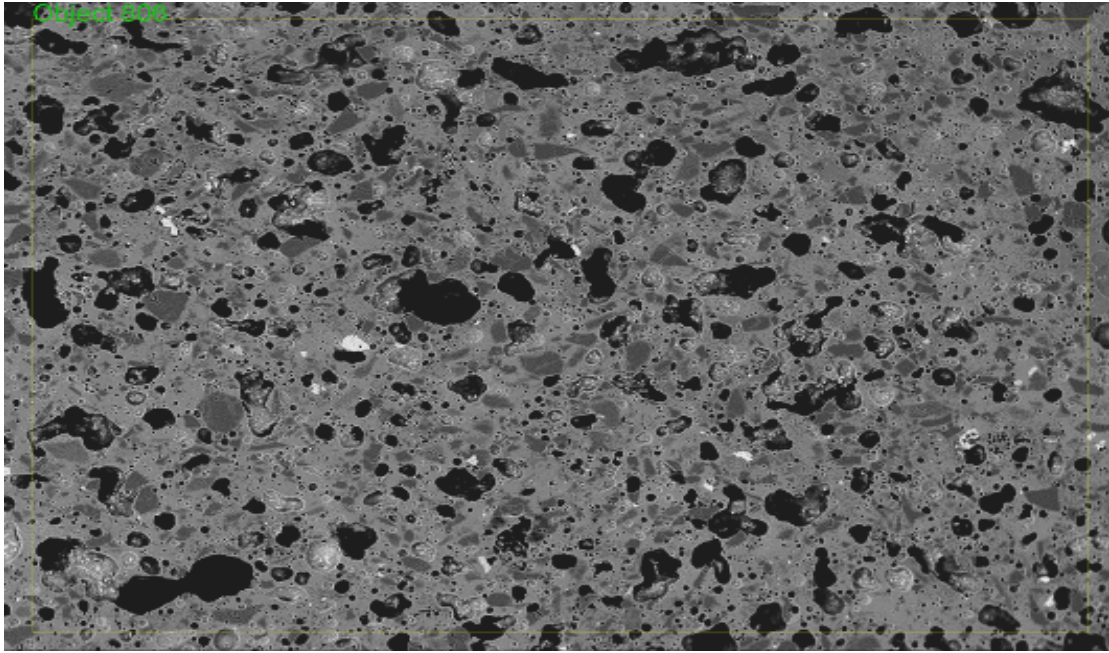


(b)

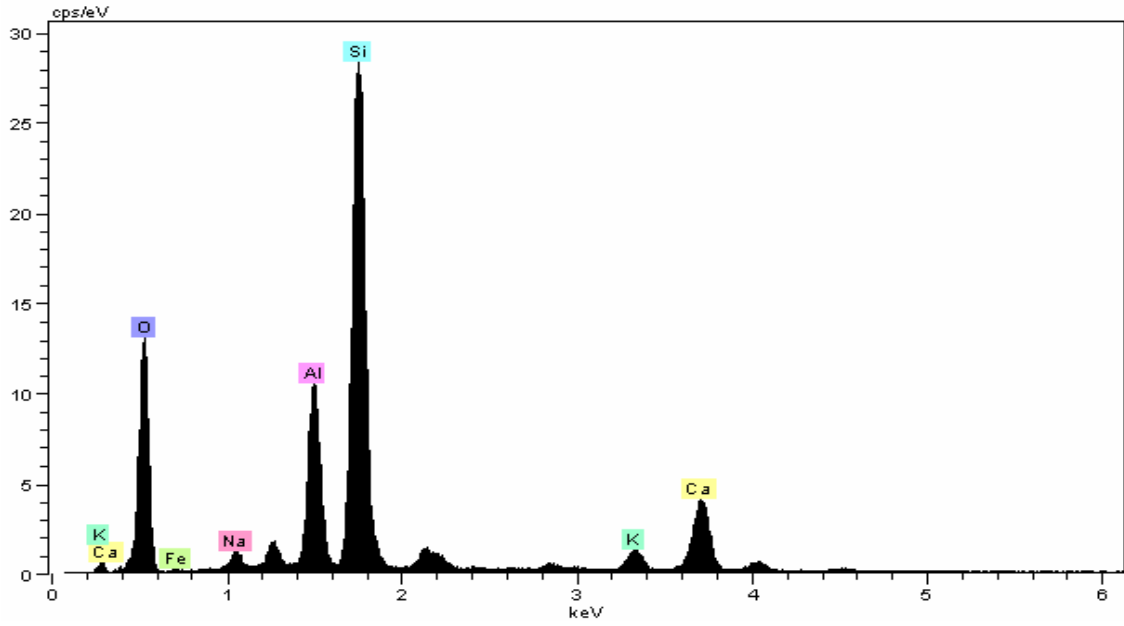
Şekil 8.21. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 1000X büyütmedeki (a) ikincil elektron ve (b) geri saçınımlı elektron SEM görüntüleri

İncelenen bu mikroyapı görüntülerine göre kolemanit katı atığının kalsinasyon işlemine uğradıktan sonra kolemanit mineralinin bileşimindeki CaO ve B₂O₃'ün aktif hale gelerek, 1130°C sinterleme sıcaklığında kalsine kolemanit katı atığının bileşimindeki Na₂O, K₂O ve Fe₂O₃ gibi diğer ergitici karakterdeki oksitler ile birlikte bünyenin kaynamasına neden olması şeklinde açıklanabilir. Elde edilen bu mikroyapı sonucuna göre, %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli bünye için, 1130°C sinterleme sıcaklığının yüksek bir sıcaklık değeri olduğu ve dolayısı ile yüksek miktarda kalsine kolemanit katı atığı ilaveli bünyelerde daha homojen bir mikroyapı sağlamak için 1130°C'den daha düşük bir sıcaklıkta çalışılması gerektiği söylenebilir.

Mikroyapıda görülen fazların kimyasal kompozisyonlarını tespit etmek amacı ile noktasal EDX analizi yapılmıştır.



Şekil 8.22. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsü

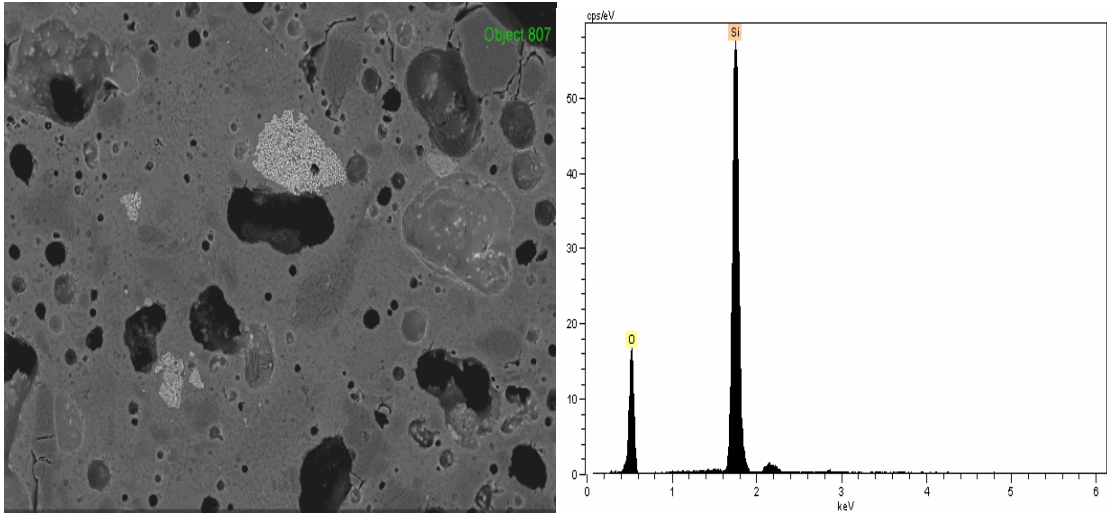


Şekil 8.23. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin 150X büyütmedeki geri saçınımlı elektron SEM görüntüsüne balı olarak çekilmiş EDX analizi

Çizelge 8.6. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinde incelenen bölgenin kimyasal analiz sonucu

Element	Ağırlıkça (%)	Atomca (%)	Bileşik (%)	Formül
Na	1,06	0,9	1,86	Na ₂ O
Al	7,68	5,56	18,95	Al ₂ O ₃
Si	23,78	16,53	66,4	SiO ₂
K	1,03	0,51	1,62	K ₂ O
Ca	5,31	2,59	9,7	CaO
Fe	0,78	0,27	1,46	Fe ₂ O ₃
O	54,99	77,7	-	-
Toplam	100	100	100	-

%10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin EDX analizine göre yapılan kimyasal analiz sonucu Na, Al, Si, K, Ca, Fe ve O elementlerini içerdiğini göstermektedir. Bu sonuca göre yapının kuvars ve anortit fazına sahip olduğu söylenebilir. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesine yapılan XRD analizi sonucu yapılan EDX analizi sonucunu doğrulamaktadır.

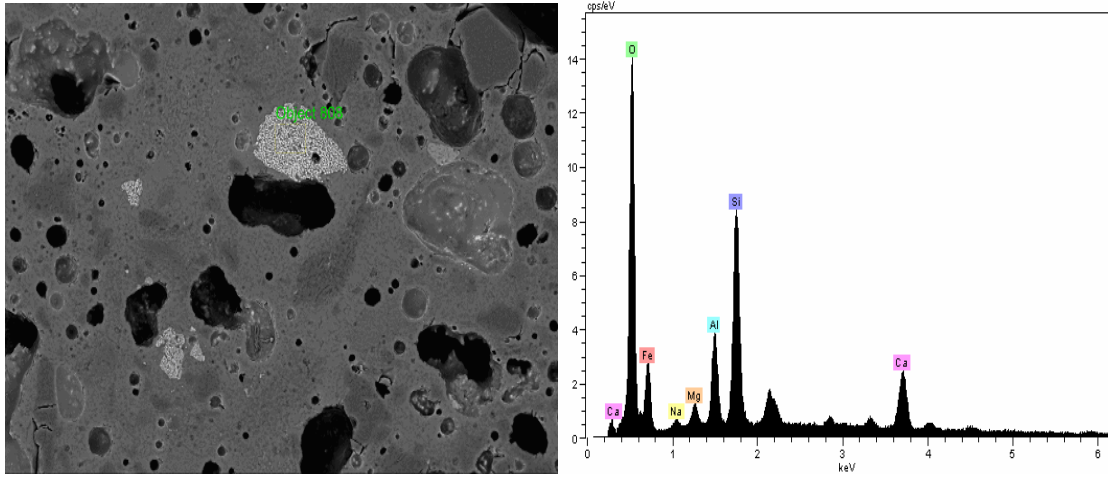


Şekil 8.24. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin noktasal 1. EDX analizi

Çizelge 8.7. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinde incelenen 1. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu

Element	Ağırlıkça (%)	Atomca (%)	Bileşik (%)	Formül
Si	43,25	30,27	100	SiO ₂
O	56,75	69,73	-	-
Toplam	100	100	100	-

Yapılan noktasal EDX analizine bağlı olarak çıkan kimyasal analiz sonucuna göre; koyu gri ile görülen alanın Si ve O elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Çizelge 8.7.'de bu alanın kimyasal analiz sonucu görülmektedir ve bu sonuçlara göre bu alanın kuvars (SiO₂) fazına ait olduğu söylenebilir.

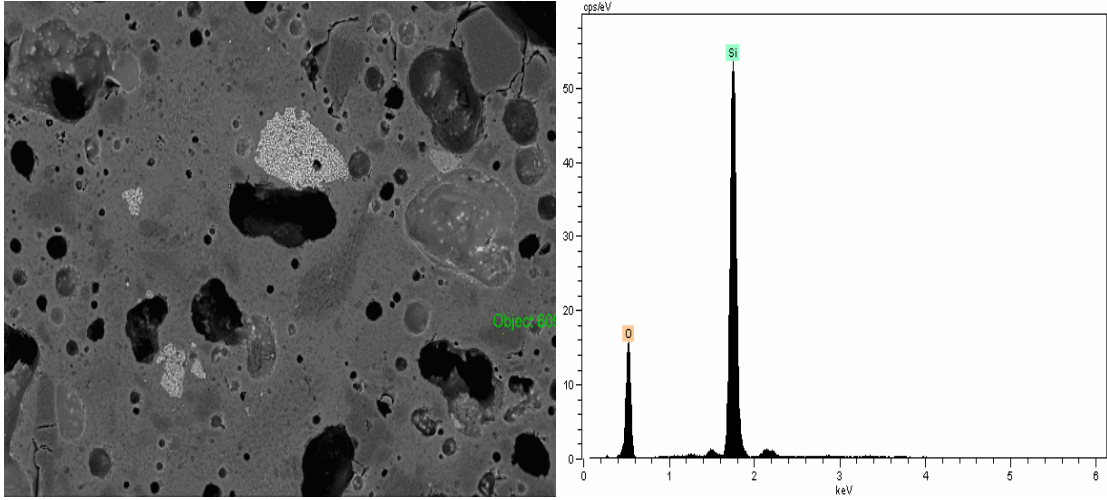


Şekil 8.25. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinin noktasal 2. EDX analizi

Çizelge 8.8. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karosu bünyesinde incelenen 2. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu

Element	Ağırlıkça (%)	Atomca (%)	Bileşik (%)	Formül
Na	0,46	0,41	1,18	Na ₂ O
Mg	0,58	0,49	1,82	MgO
Al	1,98	1,5	7,08	Al ₂ O ₃
Si	4,69	3,42	19,03	SiO ₂
Ca	1,36	0,69	3,61	CaO
Fe	24,84	9,09	67,29	Fe ₂ O ₃
O	66,09	84,41	-	-
Toplam	100	100	100	-

Yapılan noktasal EDX analizine bağlı olarak çıkan kimyasal analiz sonucuna göre; beyaz renkte görülen alanın Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe ve O elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Çizelge 8.8.'de bu alanın kimyasal analiz sonucu görülmektedir ve bu sonuçlara göre bu alanın yüksek miktarda Fe₂O₃ içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuca göre; kolemanit katı atığının kalsine edilmesi sonucunda serbest kalan Fe₂O₃'ün sinterleme esnasında ergimeden bünyede kalmış olduğu söylenebilir.



Şekil 8.26. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karoşu bünyesinin noktasal 3. EDX analizi

Çizelge 8.9. %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli duvar karoşu bünyesinde incelenen 3. EDX analizine göre kimyasal analiz sonucu

Element	Ağırlıkça (%)	Atomca (%)	Bileşik (%)	Formül
Si	41,37	28,68	100	SiO ₂
O	58,63	71,32	-	-
Toplam	100	100	100	-

Yapılan noktasal EDX analizine bağlı olarak çıkan kimyasal analiz sonucuna göre; görülen gri alanın Si ve O elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Çizelge 8.9.'de bu alanın kimyasal analiz sonucu görülmektedir ve bu sonuçlara göre bu alanın kuvars (SiO₂) fazına ait olduğu söylenebilir.

9. KOLEMANİT KATI ATIĞININ İŞLETME ŞARTLARINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Kolemanit katı atığının, işletme duvar karosu üretiminde kullanılmasının ekonomik açıdan sağlayacağı avantaj ve dezavantajların araştırması çizelge 9.1.'de verilmektedir.

Çizelge 9.1. Kolemanit katı atığının işletmelerde kullanıldığında sağlayacağı avantaj ve dezavantajların araştırması

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLARI
Hammadde maliyeti yok	Duvar karosu üretiminde kullanılabilmesi için kalsinasyon işlemi gerektirmesi
Nakliye maliyeti düşük	Bürokratik engeller
Atığın sürekliliği var	
Pişirim sıcaklığının düşürülmesi durumunda enerji maliyetinde azalma sağlanabilir	
Kütahya-Emet Etibor A.Ş. açısından depolama problemine alternatif bir çözüm	

Bu çalışmada kolemanit katı atığı duvar karosu üretiminde etkilerini görebilmek için reçeteye artı olarak ilave edilmiştir, ancak kolemanit katı atığı işletmede kullanıldığı zaman reçetede ki ergitici bir hammadde yerine kullanılabilir. Buna bağlı olarak; kolemanit katı atığının işletmelerde yani bir hammadde olarak kullanılması, işletmelerin hammadde maliyetlerinde kazanç sağlayacaktır. Kütahya-Emet Etibor A.Ş. kolemanit işletmesi Kütahya iline çok yakındır, bu nedenle, nakliyeden kaynaklanan maliyet önemli ölçüde azalacaktır. Bu çalışmada, işletmede kullanılan pişirim sıcaklığı kolemanit katı atığı ilaveli bünyeler için yüksek gelmiştir ve pişirim sıcaklığının düşürülmesi söz konusudur. Pişirim sıcaklığı düşürüldüğü takdirde, bu aşamada kullanılan doğalgaz tüketiminde bir azalma sağlanacaktır. Bu azalma; üretilen ürünün birim metrekare fiyatına yansyarak üretim maliyetini azaltacaktır. Bu çalışmada kullanılan kolemanit katı atığı, kolemanit mineralinin doğadan çıkarılması esnasında

oluşan sürekliliği olan bir atıktır. Buna göre atığın rezerv potansiyeli kolemanit mineralinin potansiyeli ile doğru orantılıdır. Kolemanit cevherinin üretilmesi ve zenginleştirilmesi esnasında oluşan bu atık ile birlikte Kütahya-Emet Etibor A.Ş. Kolemanit İşletmesi, atığın depolanması ile ilgili açık saha temini ve atığın taşınması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Kolemanit katı atığının seramik sektöründe kullanılması ile bu sorunların önemli ölçüde azalacağı düşünülmektedir.

Kolemanit katı atığının duvar karosu üretiminde kullanılabilmesi için kalsinasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Kalsinasyon prosesi işletmeler için ekstra maliyet anlamına gelmektedir. Ayrıca atığın seramik sektöründe kullanılması durumunda ortaya çıkacak bürokratik engeller, kolemanit katı atığını kullanmak isteyen üreticiler için sorun haline gelebilir. Yinede; duvar karosu üretimi için yeni bir reçete hazırlanarak, kolemanit katı atığının ergitici bir hammaddeye alternatif olarak kullanılması sonucunda hammadde maliyetinde avantaj sağlanabilir. Bunun yanı sıra Kütahya iline çok yakın olan bir ilçeden hammadde temin edilmesi nakliye masrafları açısından oldukça önemli sayılmalıdır. Ayrıca kalsine kolemanit katı atığının kullanımı ile birlikte pişirim sıcaklığının düşürülmesi söz konusu olduğundan, pişirim prosesinde işletmeye enerji kazancı getirilebilir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Kütahya-Emet Etibor A.Ş. İşletmesinden elde edilen kolemanit katı atığının ham ve kalsine olarak duvar karosu bünyesine etkilerinin araştırılması amaçlanmış ve Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. fabrikasının duvar karosu reçetesi standart olarak baz alınmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında; Kütahya-Emet Etibor A.Ş. İşletmesinden ham olarak doğrudan alınan kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) katı atığının Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. Fabrikası İşletme koşullarında belirli oranlarda reçeteye artı olarak ilave edilmiş ve işletme fırınında 1130°C sıcaklıkta pişirilmiştir. %3 ve %5 ham kolemanit katı atığı içeren R3 ve R4 reçeteleri ile hazırlanan bünyelerde kristal suyuna bağlı olarak deformasyon gözlenmiştir. %1,5 ham kolemanit katı atığı içeren R2 reçetesinde ise pişirim sonrasında deformasyon gözlenmezken, pişme mukavemetinde düşüş olmuştur.

Ham kolemanit katı atığı ilaveli bünyelere, sinterleme öncesinde ve sonrasında yapılan reolojik, fiziksel ve mekanik testler sonucunda, ham kolemanit katı atığının duvar karosu bünyelerinde kullanımının uygun olmadığını sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında; Kütahya-Emet Etibor A.Ş. İşletmesinden ham olarak doğrudan alınan kolemanit katı atığı kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsine edilen bu yeni ürün Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş. Fabrikası İşletme koşullarında belirli oranlarda reçeteye artı olarak ilave edilmiş ve işletme fırınında 1130°C sıcaklıkta pişirilmiştir. %15 ve %20 kalsine kolemanit katı atığı içeren R7 ve R8 reçeteleri ile hazırlanan bünyelerde pişirim sonrası kaynamadan kaynaklanan deformasyon gözlenmiştir.

%5 ve %10 kalsine kolemanit katı atığı içeren R5 ve R6 reçeteleri ile hazırlanan bünyelerde deformasyon olmamış, ayrıca ham ve pişme mukavemetinde artış gözlenmiştir. Sinterleme sonrasında yapılan mekanik ve fiziksel testler sonucunda en iyi sonuca ulaşılan, %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli R6 reçetesi ile hazırlanan bünyenin ve standart duvar karosu bünyesinin pişirim sonrası mikroyapılarında oluşan değişimleri tespit etmek için ise SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda; mikroyapıda kaynama olduğu gözlenmiş ve %10 kalsine kolemanit katı atığı ilaveli bünye için 1130°C pişirim sıcaklığının yüksek bir sıcaklık olduğu ve sıcaklığın düşürülebileceği sonucuna varılmıştır.

Kalsine kolemanit katı atığı ilaveli bünyelere, sinterleme öncesinde ve sonrasında yapılan reolojik, fiziksel ve mekanik testler sonucunda, kalsine kolemanit katı atığının duvar karosu bünyelerinde kullanımının uygun olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada ham kolemanit katı atığı ve kalsine kolemanit katı atığı reçete üzerine artı olarak ilave edildiği için maliyet hesabı yapılamamıştır. Ancak deneyler sonucunda kullanımı uygun bulunan kalsine kolemanit katı atığı, işletmelerde reçeteye ilave edildiği takdirde maliyet hesabı yapılmalıdır.

Kalsine kolemanit katı atığının, daha düşük pişirim sıcaklığında duvar karosu bünyelerine etkileri araştırılabilir. Yer karosu bünyelerde de alternatif bir hammadde olarak kullanım potansiyeli incelenebilir. Kolemanit katı atığı işletmelerde kullanılacağı zaman maliyet hesabı yapılması gerektiği söylenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Töre, İ. & Ay, N., Haziran 2002, Seramikte Bor, Balıkesir Üniversitesi Bor Sempozyumu, Balıkesir-Türkiye, 53 s.
- [2] Özkan, Ş.G. & Eskibalci, M.F., Kasım 2006, Mikrodalga Enerjisinin Hidrate Bor Minerallerinin Sudaki Çözünürlüklerine Etkisinin Araştırılması, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 253-257 s.
- [3] Oruç, F., Sabah, E. & Erkan, E.Z., Eylül 2004, Türkiye’de Bor Atıklarının Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 385-392 s.
- [4] Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri, 2006, Seramik Kaplama Malzemeleri Değerlendirme Notu Mayıs, 36 s.
- [5] Akkurt, İ., 1990, Seramik Karo Üretiminde Kaliteyi Etkileyen Faktörler, Kale Bodur Seramik Sanayi A.Ş., 192-212 s.
- [6] Kılıç, A.M., Eylül 2004, Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 31-41 s.
- [7] Devlet Planlama Teşkilatı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayi Hammaddeleri, Cilt II, Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, 2001, 8-21 s.
- [8] Kozulu, R., Ağustos 2003, Etibor Kırka Boraks Katı Atığının Duvar Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2-4 s.
- [9] <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php>
- [10] Polat, M., 1987, Türkiye’de ve Dünyada Bor ve Bor Teknolojisi Uygulamalarının Araştırılması, Araştırma Raporları, İzmir, 1-4 s.
- [11] Acarkan, N., Ekim 2002, Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 1-5 s.
- [12] www.etimaden.gov.tr
- [13] Kartal, A. & Gürtekin, H., Ekim 2002, Çeşitli Bor Hammaddelerinin Sırın Ergime Davranışlarına Etkileri, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 48-52 s.
- [14] Köseoğlu, K. & Bayça, S.U., Ekim 2002, ‘Döküm Çamuruna %10 ve %20 Kolemanit ve Üleksit Atıkları İlavesinin Viskozite ve Mukavemet Özellikleri Üzerine Etkisi’ 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 207-212 s.
- [15] Targan, Ş., Erdoğan, Y., Olgun, A., Zeybek, B. & Sevinç, V., Ekim 2002, Kula Cürufu, Bentonit ve Kolemanit Atıklarının Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 259-266 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [16] Yamık, A., Uçar, A., Demir, U. & Şahbaz, O., Eylül 2004, Bor Atığının Tuğla Sanayinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 419-423 s.
- [17] Karasu, B., Kaya, G. & Kozulu, R., Ekim 2002, Konsantre Boraks Atığının Duvar Karosu Sırlarında K-Feldspat Yerine Kullanımı, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 193-197 s.
- [18] Karasu, B. & Gerece, E., Ekim 2002, Fritleştirilmiş Boraks Konsantre Atığının Yer Karosu Sırlarının Özelliklerine Etkisi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 198-201 s.
- [19] Kula, İ., Erdoğan, Y., Olgun, A., Kalfa, O.M. & Sevinç, V., Ekim 2002, Effects of Colemanite Waste, Coal Bottom Ash and Fly Ash on the Properties of Cement, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 202-206 s.
- [20] Emrulloğlu, Ö.F., Emrulloğlu, C.B. & Özçelik, F., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks Atığının Yer Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 213-218 s.
- [21] Kavas, T. & Önce, G., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantratör Atıklarının Pres Tuğla Üretiminde Ergitici Eleman Olarak Kullanılabilirliği, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 219-223 s.
- [22] Karasu, B., Kaya, G. & Yurdakul, H., Ekim 2002, Etibor Kırka Borak İşletmesi Konsantratör ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 224-228 s.
- [23] Emrulloğlu, Ö.F., Emrulloğlu, C.B. & Temel, P., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks Atığı ile Afyon Reis Mermer Atığından Beyaz Tuğla Üretimine Araştırılması, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 229-234 s.
- [24] Demir, İ. & Orhan, M., Ekim 2002, Bor Atıklarının Yapı Malzemesi Üretiminde Değerlendirilmesi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 235-239 s.
- [25] 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.
- [26] Ediz, N., Yurdakul, H. & İssi, A., Ekim 2002, Etibor Kırka Boraks İşletmesi DSM Elek Üstü Atığının Duvar Karosu Bünyesinde Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 246-249 s.
- [27] Sağlam, G. & Emrulloğlu, Ö.F., Eylül 2004, Kırka Bor Atığının Porselen Döküm Massede Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 393-404 s.
- [28] Uğurlu, A., Özdemir, M. & Topçu, İ., Eylül 2004, Bor içeren Kil Atıklarının Çimento İçerisinde Değerlendirilmesi, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 405-411 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [29] 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.
- [30] Erdoğan, E., Yılmaz, B., Erdoğan, Y. & Avcıata, U., Eylül 2004, Sodyum Karbonat'ın Kolemanit Konsantratör Atığı+Karabük Cürufu Katkılı Portland Çimentosunun Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 425-430 s.
- [31] Elbeyli, İ.Y., Kalpaklı, Y.K., Gülen, J., Pişkin, M. & Pişkin, S., Eylül 2004, Utilization of Borax Waste as an Additive in Building Brick Production, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 431-436 s.
- [32] Karasu, B., Kaya, G., Taykurt, M., Çakır, A. & Kavas, T., Kasım 2006, Boraks Atıklarının Hızlı Pişirim Porselen Karo Cam-Seramik Sırlarının Son Özelliklerine Etkisi, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 91-95 s.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Işık, İ., 1995, Kil Teknolojisi, Dumlupınar Üniversitesi Yüksek Lisans Ders Notları, Kütahya, 16 (Yayınlanmamış)
- [36] Murray, H.H., 1996, Common Clay, Industrial Minerals and Rocks, 6. Edition (Senior Editor Carr, D.D.), SMME., USA, 247-248 p.
- [37] Işık, İ., 1996, Kil Ve Kil Minerali Tanımı, AIPEA ve CMS Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporu, Seramik Dünyası Dergisi, Temmuz- Ağustos, 15 s (Çeviri)
- [38] Yanık, G., 1997, Seyitömer (Kütahya) Kömür Havzası Küllerinin Jeolojisi, Mineralojisi ve Oluşumu, DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 75 s.
- [39] Güner, Y., 1987, Seramik, 26 s.
- [40] Özel, E., 1997, Sağlık Gereçleri Döküm Çamurlarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi ve Geliştirilmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 8-101 s.
- [41] Wack, L.H.V., 1964, Physical Ceramics for Engineers, Addition Wesley Publishing Company, United States of America 259-260 s.
- [42] Gök, S., 1983, Kil Mineralleri ve Killerin Jeolojisi ve Uygulamaları, 1-48 s.
- [43] Tanışan, H.H. & Mete, Z. 1988 Seramik Teknolojisi ve Uygulaması , Söğüt, 7-22 s.

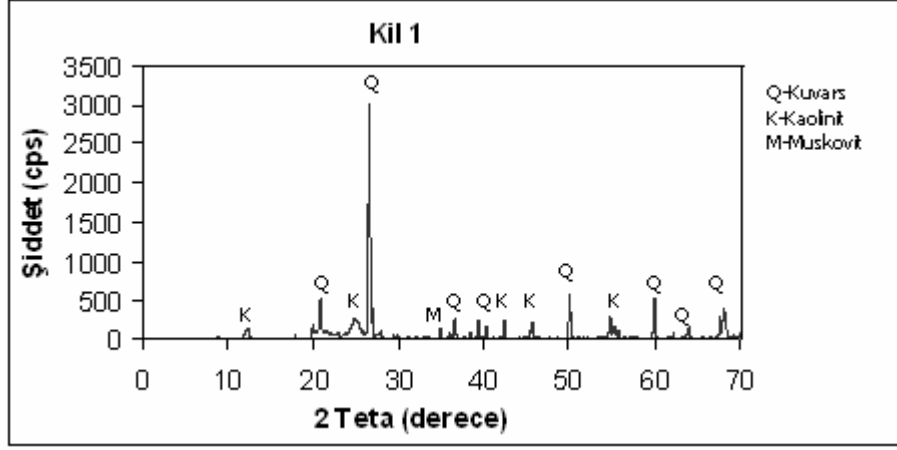
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [44] Tanışan, H., 1195, Yer ve Duvar Karosu Üretiminde Yeni Alkali Kaynakları, Türk Seramik Deneği Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, No:7, İstanbul 35-41 s.
- [45] Sümer, G., 1990, Endüstriyel Seramikler, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:377, Cilt 1, Eskişehir, 446 s.
- [46] Rösler, H.J., 1991, Lehrbuch Der Mineralogie, 428-430 p.
- [47] Bozdoğan, I., 1985, Seramik Sanayi Hammadde Sorunları, Çözüm Önerileri, Seramik Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB, Kimya ve Metalurji Mühendisliği Odaları, Ankara, 82-88 s.
- [48] Rado, D., 1988, An Intorduction to the Technology of Pottery, Formerly Research Manager Worcester Royal Porcelain Company Ltd. Worcester Uk., 7-11 p.
- [49] Yenyol, M., 2004, Mineraloji, İstanbul Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 324 s.
- [50] Akkoyuncu, H., 1994, Porselen Hammaddelerinin Zenginleştirilmesi, Anadolu Üniversitesi Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı Cevher Hazırlama Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 3-31 s.
- [51] Doğan, Ş., 1985, Seramik Teknolojisi, İstanbul, 24-25 s.
- [52] Arcasoy, A., 1983, Seramik Teknolojisi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları No:2 İstanbul, 275 s.
- [53] Putnis, A., 1992, Introduction to Mineral Sciences, Cambridge University Pres, 141-142 p.
- [54] Aktürk, A. & Ergül, H., 1978, Endüstriyel Hammaddeler Jeolojisi, jeoloji Etütleri Dairesi Kitaplığı No:91, Diyarbakır, 25-50 s.
- [55] Zîm, H.S. & Shaffer, P., 1971, Roches et Mineraux, Edite Par Hachette-Paru, 76-80 p.
- [56] Knopf, A.A., 1985. The Auduban Society Field Guide to North American Rocks and Minerals, Chanticleer Pres, New-York, 501-506 p.
- [57] Uz, B., 1990, Mineraller Kristalografi-Mineraloji, İTÜ., İstanbul, 436 s.
- [58] Materials Handbook for Refractories Traditional and Advanced Ceramics, January 1990, Ceramic Industry, 48-103 p.
- [59] Yamık, A., Akbaş, M., Çınar, M. & Karagüzel, C., 1998, Çini Bünyede kil, Uşak Kaolen ve Kuvars Miktarının Bünye Fiziksel Özelliklerine ve Sıra Uyumuna Etkisinin Araştırılması, 2. Uluslararası Çini Sempozyumu, Kütahya

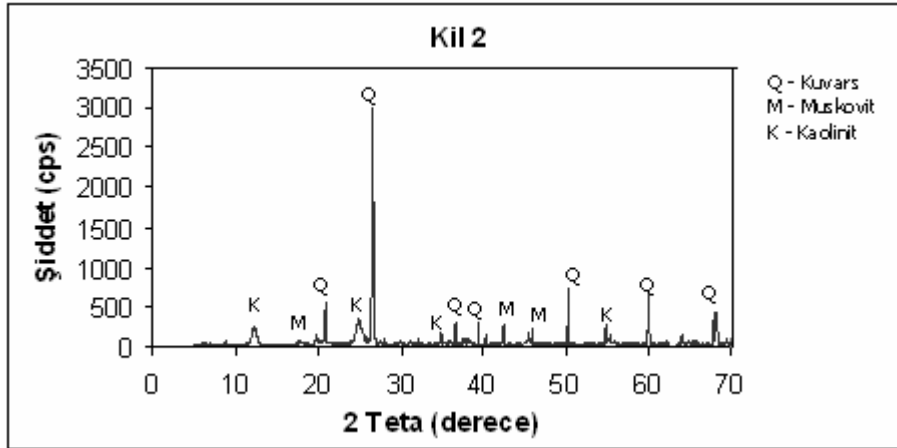
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [60] Akbaş, M., 2002, Eczacıbaşı Duvar Karo Bünyesinin İyileştirilmesi ve Uygun Sır Çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kütahya, 128 s.
- [61] Çelik, M.& Karakaya, N., 1998, Sistemik Mineraloji, Konya, 380 s.
- [62] Sümer, G., 1998, Seramik Sanayi El Kitabı (eski), Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 429 s.
- [63] Uz, V., 1999, Sivrihisar Yenidoğan (Eskişehir) Sepiyolitleri Kullanarak İnce Karo İmalat Olanaklarının Araştırılması, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 109 s.
- [64] Kibici, Y., 2002, Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 33-80 s.
- [65] Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş., Eğitim Notları, 2003, Kütahya, 8 s. (yayınlanmamış)
- [66] Topkaya, A.& Yurdakul, H., 2001, Etibank Kırka Boraks İşletmesi Konsantratör ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünyesinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı Lisans Tezi, Kütahya, 32-45 s.
- [67] Tomsuk, F., 2001, Yer Karosu Üretiminde Alternatif Ergitici Olarak Pomzanın Kullanım İmkanlarının Araştırılması, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 21-32 s.
- [68] Reed, J.S., 1989, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley and Sons, Inc. Singapore, 58-63 s.
- [69] Kara, A., 2003, Yüksek Sıcaklık Ürünleri, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı Lisans Ders notları. (yayınlanmamış)
- [70] Kartal, A., 1998, Sır ve Sırlama Tekniği, Ankara, 1-39 s.
- [71] Yurdakul, A., 2002, Ham ve Kalsine Kolemanit Katı Atığının Porselen Karo Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 32-43 s.
- [72] Vilches, E.S., 2002, Technical Considerations on Porcelain Tile Products and Their Manufacturing Process, 57-83 p.

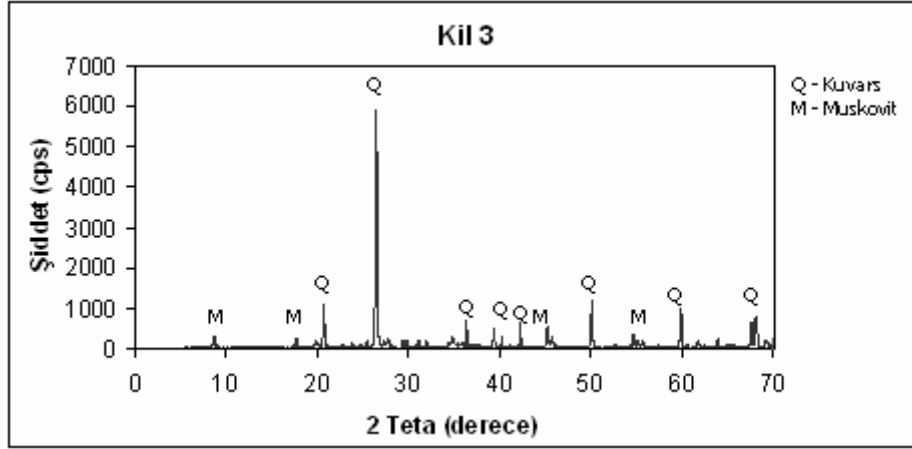
EKLER



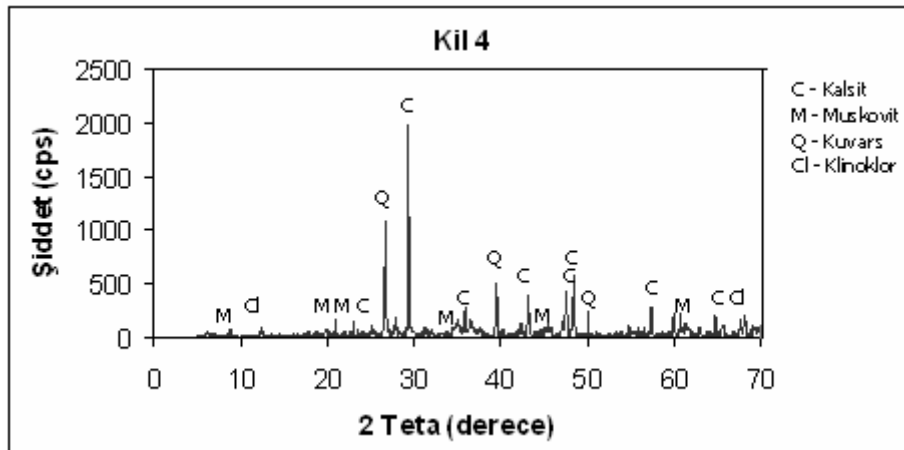
Ek-1. Kil 1 örneğine ait X-Işını difraksiyonu



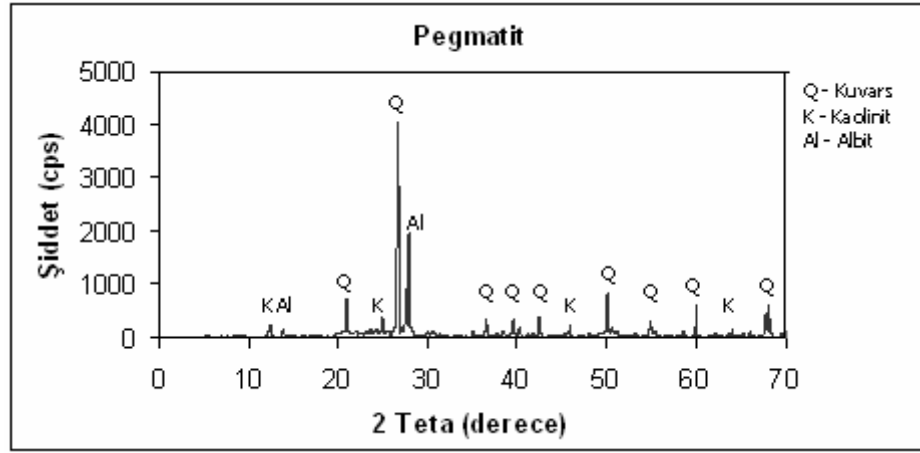
Ek-2. Kil 2 örneğine ait X-Işını difraksiyonu



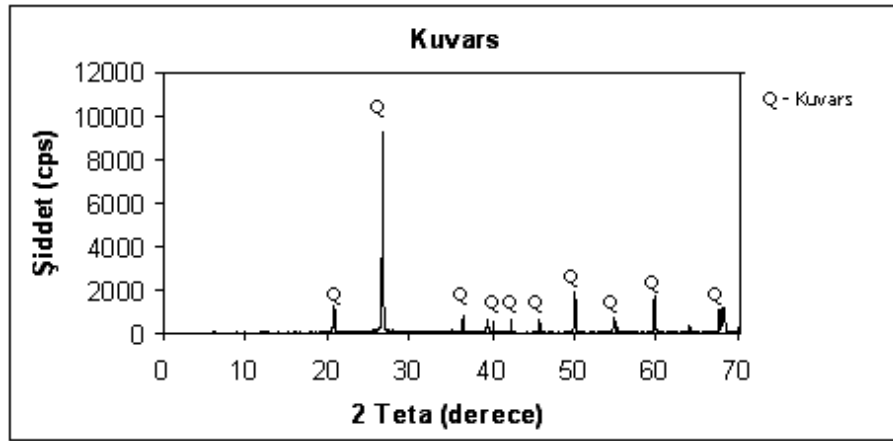
Ek-3. Kil 3 örneğine ait X-Işını difraksiyonu



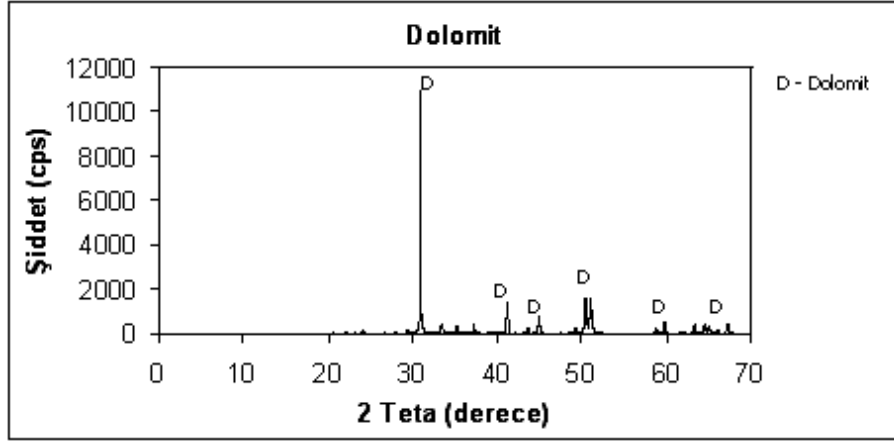
Ek-4. Kil 4 örneğine ait X-Işını difraksiyonu



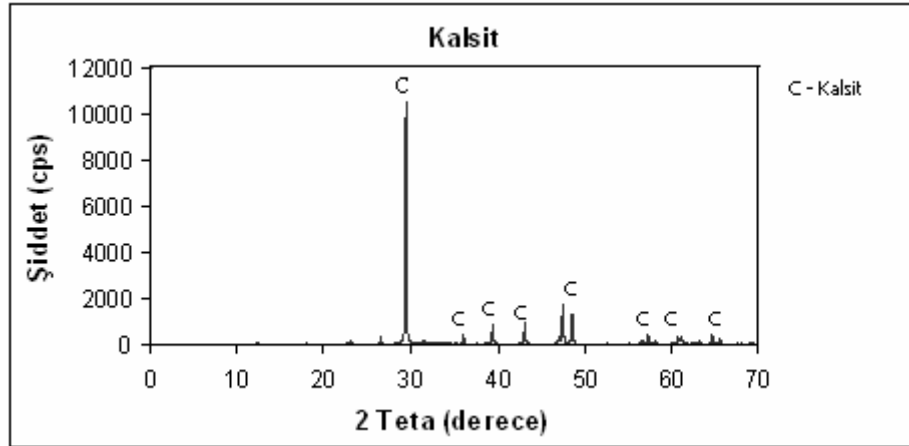
Ek-5. Pegmatit örneğine ait X-Işını difraksiyonu



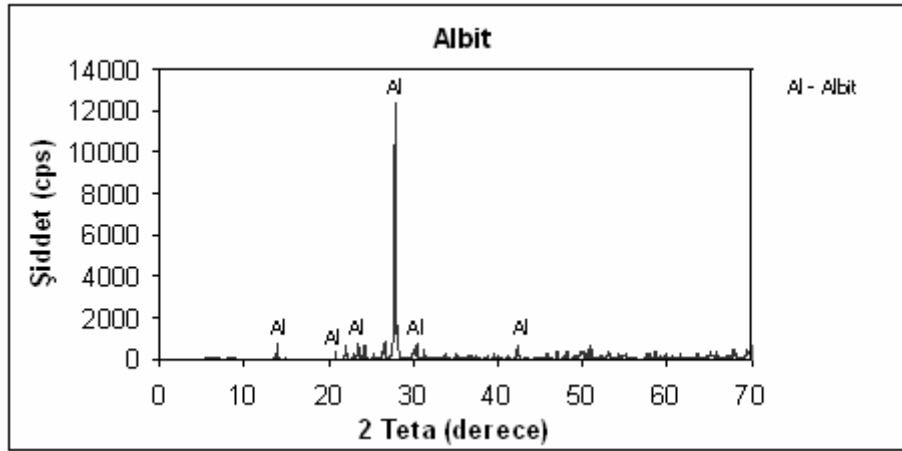
Ek-6. Kuvars örneğine ait X-Işını difraksiyonu



Ek-7. Dolomit örneğine ait X-Işını difraksiyonu



Ek-8. Kalsit örneğine ait X-Işını difraksiyonu



Ek-9. Albit örneğine ait X-Işını difraksiyonu