

**ETİBOR A.Ş. HİSARCİK İŞLETMESİ  
ATIKLARININ PORSELEN KARO ÜRETİMİNDE  
KULLANILABİLİRLİĞİ**

H.Yasin ADIYAMAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kasım 2006**

**THE POSSIBLE USE OF  
ETIBOR A.Ş. HISARCIK COMPANY'S WASTES  
IN PORCELAIN STONEWARE FABRICATION**

H. Yasin ADIYAMAN

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

**Department of Mining Engineering**

**November 2006**

**ETİBOR A.Ş. HİSARCİK İŞLETMESİ  
ATIKLARININ PORSELEN KARO ÜRETİMİNDE  
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

H.Yasin ADIYAMAN

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı  
Cevher Hazırlama Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.**

**Danışman: Prof. Dr.Yaşar UÇBAŞ**

**Kasım 2006**

H. Yasin ADIYAMAN' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Etibor A.Ş. Hisarcık İşletmesi Atıklarının Porselen Karo Üretiminde Kullanımının Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye :

Üye :

Üye :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada Etibor A.Ş. Hisarcık İşletmesi Atıklarının Porselen Karo üretiminde kullanım olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla atıklar (baraj atığı ve pasa), standart granit yer karosu bünyesine %0,5, %1, %1,5, %2, %4'lük artışlar halinde ilave edilmiştir. Atıkların ilavesiyle elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri, standart reçeteden elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Atık ilaveli ve standart reçeteden elde edilen bazı ürünlerin XRD analizleri de yapılmıştır.

Teknolojik testlerin sonucunda, baraj atığı ve pasa ilaveli bünyelerin standart bünyeye göre toplam küçülmesinin, yoğunluğunun ve su emme değerlerinin azaldığı, kuru ve pişmiş mukavemetinin arttığı görülmüştür. Bu değişiklikler, baraj atığı ve pasanın içinde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerini yüksek miktarda bulunması, buna bağlı olarak camsı fazın ve sinterleştirme özelliklerinin standart bünyeye göre daha iyi olduğunu göstermesi ile açıklanmıştır.

Renk değerleri ölçümleri sonucunda baraj atığı ve pasa ilaveli reçetelerin standart reçeteyle kıyaslanmasında renk değerlerinde çok küçük oranda değişim gözlenmiştir. Bu oran ihmal edilebilir derecededir. Atık ilaveli pişmiş numunelerin X ışını difraksiyonu ile yapısal incelemelerine bakıldığında standart reçeteye göre önemli bir faz değişiminin olmadığı tespit edilmiştir.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda Hisarcık işletmesi baraj atığı ve pasanın granit seramik yer karosu bünyesinde kullanılabilirliği ortaya çıkmıştır. Ayrıca atık ve pasa ilavesinin pişme sıcaklığını düşürücü yönde önemli bir etkisinin bulunmadığı saptanmıştır.

## SUMMARY

In this study, possible utilization of Etibor A.Ş. Hisarcık Company's Wastes in Granite floor tile fabrication was investigated. For this purpose, wastes (barrage waste and residue) were added to floor tile body formulation as 0.5, 1, 1.5, 2 and 4% weight ratios. Some of the important technological properties of products obtained from waste added body formulations were measured and compared with the product obtained from standard body formulation. Initial standard technological tests were followed by structural analyses using x-ray diffraction (XRD).

According to the results of technological tests, it was observed that total shrinkage, density and water absorption values of products obtained from waste added body formulations were decreased while dry and firing strength values increased compare to product obtained from standard body formulation. This was attributed to higher  $B_2O_3$  content of the wastes causing better glassy phase and synerisation properties.

Results of color measurements showed that there was a small change in color value compare to the product obtained from standard body formulation. This change was negligible. In addition, XRD analysis of products obtained from waste added and standard body formulations revealed that there was not any important phase change in between.

As a result of this study, it is concluded that Etibor A.Ş. Hisarcık Company's Wastes could be used in granite floor tile fabrication without altering firing temperature behaviour

## TEŐEKKÖR

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tezimin hazırlanmasında göstermiş olduğu ilgi, anlayış ve yardımlarından dolayı tez danışmanım Prof. Dr.Yaşar UÇBAŞ'a teşekkür ederim.

Deneylerin yapılmasına imkan sağlayan Termal Seramik A.Ő. ARGE Bölüm Müdürü Kağan KAYACI'ya ve XRD analizlerinin alımında yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Alpagut KARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yine tüm bu süre içerisinde desteklerinden dolayı başta babam olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

## SAYFA

<b>ÖZET .....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>	<b>xii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>	<b>xiv</b>
<b>1.GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2.SERAMİĞİN TANIMI VE TARİHÇESİ.....</b>	<b>2</b>
2.1.Porselen Karo Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....	3
2.1.1.Özlu Seramik Hammaddeleri .....	5
2.1.2.Özsüz Seramik Hammaddeleri.....	6
2.2.Porselen Karo Bünyesini Oluşturan Ana Hammaddelerin Mineralojik ve Teknolojik Özellikleri .....	6
2.2.1.Kuvars .....	6
2.2.2.Feldspat .....	9
2.2.3.Kaolen .....	12
2.2.4.Kil.....	13
2.2.4.1. Kaolinit Grubu.....	14
2.2.4.2. Montmorillonit Grubu.....	14
2.2.4.3. İllit Grubu.....	14
2.2.4.4. Klorit Grubu.....	15



## İÇİNDEKİLER (devamı)

### SAYFA

2.2.5.Diğer Hammaddeler .....	16
2.2.5.1.Mermer.....	16
2.2.5.2.Vollastonit.....	16
2.2.5.3.Manyezit .....	17
2.2.5.4.Dolomit.....	17
<b>3.PORSELEN KARO ÜRETİM TEKNOLOJİSİ.....</b>	<b>19</b>
3.1.Hammadde ve Çamur Hazırlama.....	20
3.2.Öğütme .....	21
3.3.Granülasyon .....	23
3.4.Şekillendirme .....	24
3.5.Pişirme .....	24
<b>4.ETİBOR A.Ş. HİSARCIK İŞLETMESİ .....</b>	<b>26</b>
4.1.İşletmenin Konsantratör Tesisinden Elde Edilen Ürünler .....	28
<b>5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>29</b>
5.1.Kullanılan Malzemeler .....	29
5.1.1.Standart Porselen Karo Reçetesi.....	29
5.1.2.baraj Atığı ve Pasanın Tanıtılması.....	30

## İÇİNDEKİLER (devamı)

### SAYFA

5.1.3. -3mm Baraj Atığı ve -25mm Pasa XRD Tanımlamaları .....	33
5.2.Yöntem .....	37
5.2.1.Öğütme .....	37
5.2.2.Reçete Hazırlama .....	37
5.2.3.Granül Hale Getirme.....	37
5.2.4.Presleme .....	37
5.2.5.Kurutma .....	37
5.2.6.Piştirme.....	37
5.3.Bünyelere Uygulana Deneyler ve Analizler.....	38
5.3.1.Toplam Küçülme Testi .....	38
5.3.2.Mukavemet Testi .....	38
5.3.3.Yoğunluk Testi .....	39
5.3.4.Su Emme Testi .....	40
5.3.5.XRD Analizi .....	41
5.3.6.Renk Değerleri Ölçümü .....	41
5.3.7. Farklı Pişirim Sıcaklıklarının Standart Reçeteye Atık ve Pasa İlaveli Reçeteye Etkisi ...	41
<b>6.DENEY SONUÇLARI.....</b>	<b>42</b>
6.1.Baraj Atığı Ürünün Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi .....	42
6.1.1.Küçülme Değeri .....	42
6.1.2.Kuru ve Pişme Mukavemet Değerleri .....	43

## İÇİNDEKİLER (devamı)

### SAYFA

6.1.3.Su Emme Değeri .....	44
6.1.4.Yoğunluk Sonuçları .....	45
6.1.5.XRD Sonuçları .....	46
6.1.6.Pişme Rengi .....	50
6.2.Pasa Atığı Ürünün Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi .....	51
6.2.1.Küçülme Değeri .....	52
6.2.2.Kuru ve Pişme Mukavemet Değerleri .....	53
6.2.3.Su Emme Değeri .....	54
6.2.4.Yoğunluk Sonuçları .....	55
6.2.5.XRD Sonuçları .....	56
6.2.6.Pişme Rengi .....	58
6.3. Farklı Pişirim Sıcaklıklarının Standart Reçeteye ve İlaveli Reçetelere Etkisi .....	60
6.3.1.1180°C Pişirim Sıcaklığı .....	60
6.3.2.1190°C Pişirim Sıcaklığı .....	60
6.3.3. 1200°C Pişirim Sıcaklığı .....	61
6.3.4. 1210°C Pişirim Sıcaklığı .....	62
<b>7.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>64</b>
<b>KAYNAKÇALAR.....</b>	<b>65</b>
<b>EK: ATIK VE PASANIN STANDART REÇETEYE ETKİLERİ .....</b>	<b>67</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1. Hisarcık -3mm Atık.....	31
2. Hisarcık -25mm Pasa .....	32
3. -3mm Atığın XRD Kırınım Paterni.....	33
4. -25mm Pasanın XRD Kırınım Paterni .....	34
5. Standart Reçete ve Atık İlaveli Reçetelerin Toplam Küçülme Değerleri .....	42
6. Standart Reçete ve Atık İlaveli Reçetelerin Kuru Mukavemet Değerleri.....	43
7. Standart Reçete ve Atık İlaveli Reçetelerin Pişmiş Mukavemet Değerleri .....	44
8. Standart Reçete ve Atık İlaveli Reçetelerin Su Emme Değerleri .....	45
9. Standart Reçete ve Atık İlaveli Reçetelerin Yığmsal Yoğunluk Değerleri.....	46
10. Standart Bünyenin XRD Kırınım Paterni .....	47
11. Standart Bünyeye %1 Atık İlaveli Bünyenin XRD Kırınım Paterni.....	47
12. Standart Bünyeye %4 Atık İlaveli Bünyenin XRD Kırınım Paterni.....	48
13. Standart Bünye ve Standart Bünyeye Artan Atık İlaveli Numunelerin Fotoğrafları .....	51
14. Standart Reçete ve Pasa İlaveli Reçetelerin Toplam Küçülme Değerleri.....	52
15. Standart Reçete ve Pasa İlaveli Reçetelerin Kuru Mukavemet Değerleri.....	53
16. Standart Reçete ve Pasa İlaveli Reçetelerin Pişmiş Mukavemet Değerleri .....	54
17. Standart Reçete ve Pasa İlaveli Reçetelerin Su Emme Değerleri .....	54
18. Standart Reçete ve Pasa İlaveli Reçetelerin Yığmsal Yoğunluk Değerleri .....	55
19. Standart Bünyeye %1 Pasa İlaveli Bünyenin XRD Kırınım Paterni .....	56
20. Standart Bünyeye %4 Pasa İlaveli Bünyenin XRD Kırınım Paterni .....	57
21. Standart Bünye ve Standart Bünyeye Artan Pasa İlaveli Numunelerin Şekilleri ...	59

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

ŞEKİL	SAYFA
22. 1180°C’de Pişirilen Bünyelerin Renkleri .....	60
23. 1190°C’de Pişirilen Bünyelerin Renkleri .....	61
24. 1200°C’de Pişirilen Bünyelerin Renkleri .....	62
25. 1210°C’de Pişirilen Bünyelerin Renkleri .....	63

## ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
1. Seramikte Hammadde Olarak Kullanılan Feldispatlarda Aranan Özellikler .....	12
2. Porselen Karo Üretimi Proses Akım Şeması .....	19
3. Tesisden Elde Edilen Ürünler .....	28
4. Porselen Karo Reçete Hammaddeleri .....	29
5. Porselen Karo Reçete Kimyasal Analizi .....	30
6. Hisarcık -3mm Atık Kimyasal Bileşimi.....	31
7. Hisarcık -25mm Pasa KimyasalBileşimi .....	32
8. -3mm Atığın Faz Dağılımı .....	35
9. -25mm Pasanın Faz Dağılımı.....	36
10. Standart Bünyenin Faz Dağılımı.....	48
11. Standart Bünyeye %1 Atık İlaveli Bünyenin Faz Dağılımı .....	49
12. Standart Bünyeye %4 Atık İlaveli Bünyenin Faz Dağılımı .....	49
13. Standart Reçete ve Atık İlaveli Reçeteler İçin Renk Değerleri.....	50
14. Standart Bünyeye %1 Pasa İlaveli Bünyenin Faz Dağılımı.....	57
15. Standart Bünyeye %4 Pasa İlaveli Bünyenin Faz Dağılımı.....	58
16. Standart Reçete ve Pasa İlaveli Reçeteler İçin Renk Değerleri .....	58
17. 1180°C Pişirim Sıcaklığı .....	60
18. 1190°C Pişirim Sıcaklığı .....	61
19. 1200°C Pişirim Sıcaklığı .....	62
20. 1210°C Pişirim Sıcaklığı .....	63

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

### ÇİZELGE

### SAYFA

EK-1.-3mm Atığın Standart Bünyeye Etkisi ..... 67

EK-2.-25mm Pasanın Standart Bünyeye Etkisi ..... 67

## 1. GİRİŞ

Ülkemiz ekonomisinde söz sahibi sektörlerin başında seramik sanayi ve maden sanayi gelmektedir. Ülkemizde seramik ve madencilik sanayi hızla gelişmekte ve dünya pazarında önemli bir yer teşkil etmektedir. Türkiye gerek yeraltı, gerekse yerüstü kaynakları bakımından zengin bir ülkedir.

Gelecekte tüm dünya ülkelerinin karşılaşacağı sıkıntıların başında nüfus artışı ve buna bağlı olarak da hammadde ve enerji ihtiyacı gelir. İleride tüm dünya ülkelerini sıkıntıya sokacak böylesi problemlerle karşılaşmamak için bu kaynaklarımızın korunması ve en uygun biçimde değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu noktada atıkların tekrar ekonomiye kazandırılması zorunlu hale gelmiştir

Bu çalışmada, ülkemiz bor atıklarının seramik bünyede değerlendirilebilmesi kapsamında, Eti Bor A.Ş. Emet Boraks İşletmesi konsantratör atıklarının (baraj atığı ve pasa) porselen karo bünyesinde kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla atıklar porselen karo bünyesine %0,5, %1, %1,5, %2, %4'lük artışlar halinde ilave edilmiş ve standart bünye ile fiziksel ve yapısal olarak karşılaştırılmıştır.



## 2. SERAMİĞİN TANIMI VE TARİHÇESİ

Seramik, geleneksel bir anlatım dili ile Şu Şekilde tanımlanır; organik olmayan malzemelerin oluŐturduđu bileŐenlerin, çeşitli yŐntemler ile Şekil verildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleŐip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilim ve teknolojisidir (Arcasoy, 1983).

Halk dilinde seramik, pişmiş toprak esaslı malzeme anlamına gelir. Uygulamada çok kullanılan cam, tuğla, kiremit taş, beton, aŐındırma tozları, porselen ve refrakter malzemeler bu sınıfa girerler. Bu tanımlamanın yanı sıra seramik, aynı zamanda bir sanat dalıdır.

Günümüzde seramik tanımlaması ŐŐyle de yapılabilmektedir: Metal alaŐımları dışında kalan, inorganik sayılan tŐm mŐhendislik malzemeleri ve bunların ŐrŐnlerinden olan her Őey seramiktir.

Seramiğin ateş ile olan ilintisi çok Önemli olduğundan, ancak ateŐin bulunup kullanılmasından sonraki tarihlerde seramik yapılabilmektedir. İlk seramiğin, yapılan incelemeler sonucu, MŐ onuncu ve dokuzuncu binlerde Őretildiđi saptanmıştır. En eski ve Önemli seramik buluntuları TŐrkistan' ın AŐkava bŐlgesinde (MŐ 8000), Filistin' in Jericho bŐlgesinde (MŐ 7000), Anadolu' nun çeşitli hŐyŐklerinde (Örneğin Hacılar, MŐ 6000) ve Mezopotamya olarak adlandırılan Dicle-Fırat nehirlerinin arasında kalan bölgede rastlanmıştır.

Seramiğin ilk ham maddesi, balık adı ile tanınan, çok ince taneli, koyuca kıvamlı çamur birikintileridir. İlk seramik kaplar da, balık ile sıvanmıŐ sepetlerdi. Bu balık sıvalı sepetlerin ateş ile buluŐup sertlik kazanmaları sonucu oluşan seramik kaplar, kullanıŐlı kap-kacakları oluşturmuşlardır. Balığa karıŐtırılan daha az ŐzlŐ toprak ve nehir kumları ile seramik amurlarının ŐzsŐzleŐtirilmesi ve bŐylelikle ateŐten daha baŐarılı bir sınavla ile çıkması da sađlanmıŐtır.

Seramik eŐyalarının sıra kavuŐması, odun ve benzeri organik malzemelerin kŐllerinin seramik amurları Őzerindeki etkilerinin gŐzlenmesi sonucu keŐfedilmiŐtir. Bu devir MŐ 5.-6. bine rastlamaktadır.

Seramiğin tarihçesinde seramiğin dekorlanması, seramik sırnın bulunmasından çok daha önceki devirlere kadar uzanır.

Geleneksel temel seramik ham maddesi olan killerin bileşim ve yapılarının anlaşılmasına başlanması ve bunlardan bilimsel bir teknoloji ile kullanılabilme özellikleri belirgin seramik malzemeler üretim aşamasına ulaşılması, içinde bulunduğumuz bilimsel seramik düzeyine erişmekte ilk adımları teşkil etmişlerdir. Bu bilgilerle doğadaki oksit, silikat, karbonat, kromat, nitrat, fosfat, klorür ve sülfat halinde bulunan ham madde olarak kullanılarak yeni ve daha üstün kalitede seramik malzemeler yapılmaya başlanmıştır. Cevher hazırlama tekniklerindeki gelişmelerin uygulanması ile daha saf ham maddeler elde edilebilmiş ve üretimde bunların kullanılmasıyla yeni seramik ürünler ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca bu saf ham maddeler geliştirilen sentezlerle yeni cam ve kristal bileşikler oluşturmuşlardır. Karbürler, nitrürler, silisitler, berilidler, alüminidler, titanat, zirkonat, sülfid ve tellüridler bunlardan bazılarıdır. Genel fiziksel araştırma tekniklerinin olanakları ile bunların fiziksel, elektrik ve elektronik, refrakter, nükleer radyasyon özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışmalar sayesinde geleneksel seramikler ve modern veya diğer bir deyişleyle çağdaş seramikler, daha önceden hayal edilemeyen alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu yeni seramik malzemeler, yeni teknolojiler, modern makine ve aparat üretim alanlarını ortaya çıkarmıştır. Böylece seramik malzemeler metalürji, inşaat, makine, elektrik, elektronik, enerji, telekomünikasyon gibi hayatımızın bugünkü olanaklarını sağlayan bilim ve endüstri alanlarının başlıca ve ana girdileri olmuşlardır.

## **2.1. Porselen Karo Üretiminde Kullanılan Hammaddeler**

Porselen karo üretiminde kullanılan hammaddeleri özlü ve özsüz hammaddeler olmak üzere iki guruba ayırabiliriz.

Özlü ve özsüz seramik hammaddelerinin daha ayrıntılı şekilde sınıflandırılmış hali aşağıda verilmiştir:

## **I. Özlü Hammaddeler**

-Kil, Kaolen, Bentonit

## **II. Özsüz Hammaddeler**

### **A. Anorganik Özsüz Hammaddeler**

-Silis Gurubu Mineraller

-Kuvars

-Opal

-Kalsedon

-Feldispat

-Potasyum Feldispat

-Sodyum Feldispat

-Pegmatit ve Feldispatlı Kum

-Korund

-Dolomit

-Mermer + Kireçtaşı + Dolomit

-Boksit

-Andaluzit + Silimanit + Disten

-Bor Mineralleri (Boraks, Kolemanit, Tinkal, Pandermit)

-Fluorit

-Talk

-Wollastonit

-Magnezit

-Pirofilit

-Yapay Özsüz Hammaddeler

-Şamot

-Kalsiyum Karbür

-Zirkon Oksit Zirkon Silikat

### **B. Organik Katkı Maddeleri**

-Kömür, Odun Kömürü, Grafit, Talaş v.b.

### 2.1.1. Özlü Seramik Hammaddeleri

Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolayca şekillendirilebilen, kurdukları zaman verilen şekli koruyan hammaddelerdir. En özlü seramik hammaddesi olarak montmorillonitik bir yapı gösteren bentonit, arkasından da daha özlü olarak çeşitli grupsal yapılara sahip killer ve sonuncu olarak kaolenler sıralanabilir.

Kaolinit grubu killer ana mineral olarak kaolinit içerirler. Kaolinitin kimyasal formülü  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O \cdot 2SiO_2$ ' dir. Kaolinit genellikle çoğu plastik seramik hammaddelerin esas mineralidir. Kaolinit ham olarak %39,50  $Al_2O_3$ , %46,55  $SiO_2$ , %13,95  $H_2O$  içerir. Pişme sırasında  $H_2O$  buharlaşarak %13,95'lik ateş kaybını oluşturur. Kaolin grubuna giren diğer kil mineralleri dikit, nakrit, hallosittir. Bu kil minerallerin kimyasal yapıları kaolinitin aynısı olmasına rağmen kristal yapıları farklıdır.

Montmorillonit grubu kil minerallerinin genel yapıları kaolinit gibi alimümyum silikat olmalarına karşın çok farklı bir görünüm içindedirler. Yapılarında Mg, Ca, Fe, Zn gibi elementler taşınır. Çok plastik olmalarına rağmen taşıdıkları safsızlıklar nedeniyle pişme renkleri seramik ürünler için elverişsizdir. Gerektiği hallerde plastikliği artırıcı olarak %1–3 kadar kullanılır. Bu gruba giren mineraller montmorillonit (Mg, Ca)  $(Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O)$ , sapanit, notronittir.

İllit grubu minerallerin yapı özellikleri genellikle mika minerallerinin yapısına benzer. İllitin teorik yapısı  $(OH)_4K_y(Al_4Fe_4Mg_6)Si_8 - yAl_yO_{20}$  şeklinde olup  $y = 1-1,5$  arasında değişmektedir. Plastik özelliği ve uzun bir kristalleşme aralığına sahip olmasının getirdiği olumlu pişme özelliği nedeniyle çeşitli oranlarda seramikte kullanılırlar. Klorit grubu killer ince tane boyutlu ve yeşil renklidirler.

### **2.1.2. Özsüz Seramik Hammaddeleri**

Çok ince öğütölseler bile su ile kolayca Şekil verilemeyen, Şekil verilebilse bile bir dıŐ etken ile Őeklini kaybedip dağılan hammaddelerdir. PiŐmekte olan üründede önemli rol oynayan özsüz seramik hammaddeleri, çamurun pişme özelliklerini ve pişme sıcaklık aralığını etkiler. Çamura katılan özsüz hammaddenin türüne ve oranına da bağlı olarak çamurun pişme sıcaklığı genelde yükselirse de ortaya çıkan daha geniş bir pişirme aralığı çoğu seramik ürünler için bir avantaj olarak kabul edilir. Bazı özsüz hammaddeler ise örneğin feldispat, pegmatit, kalsiyum karbonat gibi hammaddeler büyük ölçüde pişme sıcaklığının ve katkı oranlarının da etkisi ile bünye içinde eritici özellik göstererek bünyenin erken piŐmesini sağlar (Avcı.S., 1998).

## **2.2. Porselen Karo Bünyesini Oluşturan Ana Hammaddelerin Mineralojik ve Teknolojik Özellikleri**

### **2.2.1. Kuvars**

Yeryüzünün bilinen kısmının %25'ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileŐimidir. Kimyasal formülü SiO<sub>2</sub> olup, mol ağırlığı 60'dır. Sertlik derecesi Mohs'a göre 7'dir.

Doğada kristal olarak dağ kristali, ametist, kuvarsit, kuvars ve kristal kuvars kumu olarak, amorf olarak ise flint ve sileks taşları, kizelgur Şeklinde bulunur.

Kuvars kristali granit, gnays gibi ana kayaların içinde bulunabildiği gibi, bazen de tek başına tanecik yapısında olarak damarlar Şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak bulunur.

Ana kayaçlar içindeki kuvars tek başına dıŐ etkenlerden etkilenmediği halde, ana kayanın doğa etkileri ile bozunması sonucu, açıkta kalan kuvars sularla yıkanıp süröklenerek, başka bölgelerde tek başına çökebilir. Bu çökme işlemi çoğu zamanda ham kaolin ile birlikte olur ve bu olayda kaolinin içindeki 'serbest kuvarısı' oluşturur.

Çöken kuvars dan kumtaşı, ganister, kuvarsit, kum vb. gibi maddeler oluşur. Bu maddelerin tanecik yapılarını, oluşan erozyonun niteliği büyük ölçüde etkiler. Kumtaşında oluşan tanecikler, silisyum dioksit, kalk, kil, demir oksit veya glimmer ile birbirlerine yapışmış durumdadırlar. Ganister ise çok ince taneli kum taşı olup, aynı zamanda az miktarda kil içerir. Kuvarsit, kuvars taneciklerinin silisyum dioksit ile çok sıkı bağlandığı, taneciklerin kolay kırılmaya elvermediği formdur (Arcasoy, 1983).

Filint çok az su ve organik madde içeren kuvarsdır. Genel olarak üzeri kalk ile kaplanmıştır. Kırığı karakteristik olarak midye kabuğu dokusunda ve siyah renklidir.

Diyatomit veya kizelgur olarak adlandırılan silisyum dioksit, yüksek porozitesi (su emme yeteneği) ve düşük sıcaklık iletkenliği ile ilginç bir maddedir.

Bu özelliklerinden yararlanarak diyatomitten özel seramik izalasyon (yalıtım) çamurlarının yapımında kullanılır.

Silisyum dioksitin diğer formlarından olan kristabolit ve tridimit seyrek de olsa, doğada bulunabilirler. Hammadde açısından önemli değildirlir.

Doğadan ham kuvarsın çıkarılmasında, bilinen taş kırma yöntemleri uygulanır. Belli bir parça büyüklüğünde ön kırılması yapılan kuvars, beraberindeki yabancı maddelerden kurtarılmak amacı ile yıkanır ve manyetik tutuculardan geçirilir. Bu işlemlerden sonra kuvars istenilen tane büyüklüğünde öğütülür.

Filint taşlarının doğadan çıktıkları gibi öğütülmeleri sertlikleri nedeni ile güçtür. Bu neden ile filint taşları öncelikle 300-900°C arasında kalsine edilirler. Kalsine edilen filintin, kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak özgül ağırlığında da bir değişme olur. Farklı özgül ağırlıkları da maddenin hacmini etkiler.

Filint taşlarının seramik endüstrisinde en yaygın diğer bir kullanım alanı da, bilyalı değirmenlerde, doğada buldukları şekilleri ile, öğütme bilyası olarak kullanılmasıdır (Arcasoy, 1983).

Özellikle Amerikan seramik literatüründe, seramikte kullanılan silisyum dioksit türlerine tek bir ad verilir (Potter's flint). Singer'e göre bu hatalı bir adlandırmadır (Singer, 1969).

Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu beta kuvarsdır. Beta kuvarsın 573°C ye kadar ısıtılması ile bu sıcaklıkta alfa kuvars oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşlü olup, bu sırada kuvars hacimce büyümede gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile alfa kuvars 870°C de alfa tridimite ve 1470°C de de alfa kristobolite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi 1713°C de erime ile son bulur.

Silisyum dioksitin yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma sırasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. Bu formlardan olan beta tridimit 163°C'de gama tridimit 117°C'de ve beta kristobalit 230°C'de oluşur. Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formların hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptirler.

Dönüşümler dizisindeki reaksiyonların belirtilen özellikleri göstermesi ve her birinin geri dönüşlü olması çeşitli faktörlerden etkilenir. Örneğin, yavaş ısıtma ve soğutma, silisyum dioksitin içinde doğadan gelen yabancı maddelerin bulunup bulunmaması ve silisyum dioksitin doğal türü gibi (Foerst, 1966).

Kuvars kristali elektroteknik alanda önemli sayılan bir özelliğe sahiptir. Kristale uygulanan basınç ve çekme gibi mekanik etkiler, onun elektrik ile yüklenmesine neden olur. Bu mekanik etkilerin kaldırılması ile elektrik yükü de ortadan kalkar. Bu olay 'piezoelektrik' konusunun kapsamına girer. Piezoelektriğin seramik ile olan ilgisi yalnızca kuvarsa bağlı bir özellik değildir. BaTiO<sub>3</sub> çıkış maddesi olarak alınarak geliştirilen seramiğe 'piezoelektrik seramik' adı verilmektedir (Salmang, 1968).

Silisyum dioksit seramik çamur ve sırlarda önemli görevler yüklenerek geniş kullanım alanı bulur. Seramik endüstrisinde SiO<sub>2</sub>'nin en çok kuvars kumu ve kaya kuvarası şeklinde olan türleri kullanılır. Doğada bol ve yaygın olarak bulunan ince taneli

kumlar, demir ve diğer zararlı maddeleri içermiyorlarsa, büyük kırma ve öğütme masraflarına gerek kalmadan seramik endüstrisinde kullanılabilir (Arcasoy, 1983).

Kuvars katkısı çamurlarda şu etkileri gösterir ve kullanılma sebepleri aşağıda maddeler halinde yazılmıştır (Sarıiz v.d. 1992).

- a) Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır.
- b) Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar.
- c) Kuru ve pişme küçülme değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranı çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görülür.
- d) Çamura konulan kuvars miktarı arttıkça, çamurun sertliği artar.
- e) Ne kadar ince öğütülmüş ise tesiri o kadar fazla olur.
- f) Pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir.
- g) Plastikliği düzenlemeye yardımcı olmasından dolayı kullanılır.
- h) Plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutan bir hammaddedir.

### 2.2.2. Feldispat

Özsüz bir hammadde olmasına karşın, çamurlarda belli bir pişme sıcaklığına çıkıldığı zaman, çamurları pekiştirerek eriticilik özelliği gösterir. Aynı zamanda sırlarda da kullanılan çok önemli bir eritici (Arcasoy, 1983).

Genel tanımlaması, içinde belli sayıda alkali bulunduran alumina silikat olarak yapılabilir. Feldispat bir eruptif (magmatik) kayaç olup, genellikle kuvars ile ve sık sık da glimer ile karışmış olarak bulunur. Doğal feldispatlarda Na, K, Ca, Li, Ba, Cs gibi oksitler farklı oranlarda yer alırlar.

Spodumen dışında tüm feldispatlar üç boyutlu bir Si-Al doku iskeletine sahiptirler. Feldispatlarda yer alan bazik oksit:  $Al_2O_3 : SiO_2$  oranı, bazik oksit alkali ise 1:1:6 oranındadır. Toprak alkalili feldispatlarda ise bu oran 1:1:2 şeklindedir.



Saf potasyum feldispatın (ortoklas) erime sıcaklığı 1170°C, sodyum feldispatın (albit) ise 1120°C dir. Ancak ortoklasın tam erime sıcaklığı yaklaşık 1180°C dolayına ulaşmaktadır. Bu da ortoklasın geniş bir erime aralığına sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle, özellikle porselen çamurlarında ortoklas daha fazla kullanım alanı bulur. Albit ve lityum feldispat (spodumen) daha fazla eriticilik özelliği nedeni ile öncelikle sırların yapısında kullanılırlar.

Feldispatın doğadan çıkarılışında, ilk aşamada feldispat içeren kayaların parçalanması gerekir. Belli irilikte kırılan feldispatlar üretimin türüne göre bir ön yıkamadan geçirilir. Bu işlemde sonra çeneli kırıcılar yardımı ile 0,5 2 cm boyunda kırılan feldispatlar, daha ince öğütölmeleri için, sır veya çamur değirmenlerinde sert maddeler ile birlikte konulurlar.

Kaba seramik endüstrilerinde çamurlar için kullanılan feldispatların çok saf ve temiz olması gerekmeyebilir. Ancak kaba veya ince seramik olsun, sırlarda ve ince seramik çamurlarında kullanılan feldispatların saf ve çok temiz olması aranan bir özelliktir.

İngiltere’de genellikle feldispat yerine kullanılan hammadde ‘Cornish Stone’ olarak adlandırılan, kısmen kaolinize olmuş potasyum ve sodyum feldispat içeren bir madde olup, feldispatın yanı sıra kuvars, kaolin, glimmer de içerir.

Amerika ve Kanada’da bazı çamur bileşenlerinde, feldispatın yerine ‘Nephelin-Syenit’ adlı madde kullanılır. Granite benzeyen magmatik bir kayaç olan nephelin siyenit, granitten serbest kuvars içermemesi ile ayrılır. Esas yapısını nephelin, mikrolin (K Feldispat) ve Albit (Na Feldispat) oluşturur.

Feldispatların granit seramik bünye içinde kullanım nedenleri aşağıda maddeler halinde belirtilirken, Çizelge 1’de Seramikte hammadde olarak kullanılacak feldispatlarda aranan özellikler verilmiştir (Kibici, 2002 ve Önem, 1997).

**a)** Feldispatların seramik bünyelerde kullanılmasının nedeni  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$  bileşiklerini çamura kazandırmaktır. Seramik yapıdaki camsı faz, bu oksitlerin yardımı ile sağlanmaktadır. Bunların eriticilik özelliklerinden faydalanılarak pişme esnasında kuvars ile birlikte camsı fazı oluştururlar.

**b)** Feldispat  $1165-1250^\circ C$ ' de erimektedir ve massenin eriyebilen akışkanlarındandır.

**c)** Çamurda feldispat oranının artırılması, kaolenin erime noktasını ve mukavemetini düşürür.

**d)** Yaklaşık  $1040^\circ C$ 'de pekiştirici (sertleştirici) rol oynar ve  $1200^\circ C$ 'nin üstünde eriyerek massenin mukavemetini artırır, poroziteyi düşürür.

**e)** Pişme sırasında eriyerek, erimeyen maddeler arasındaki boşlukları (porları) doldurarak massenin pürüzsüzlüğünü sağlarlar.

**f)** Fazla feldispat içeren karışımlarda, madde (masse) üzerinde pembe benekler oluşabilmektedir.

**g)** Feldispat, diğer maddelere göre pahalı olduğundan karışıma az miktarda katılır.

**h)** Feldispatların ince öğütülmesi (ortalama  $-74\mu m$ ) ve pişme renklerinin beyaz olması gerekmektedir (Önem, Y., 1997).

**Çizelge 1.** Seramikte hammadde olarak kullanılacak feldispatlarda aranan özellikler

$K_2O$	%8'den fazla olmalı
$Na_2O + K_2O$	%10'dan fazla olmalı
$Fe_2O_3$	%1.5'den az olmalı
$TiO_2 + CaO + MgO$	%1.5'den az olmalı
Nem	%3.3'den az olmalı

### 2.2.3. Kaolen

Kaolen, alkali feldispatların bozuşması ile meydana gelen alüminyum hidrosilikattır. Kile göre daha saf bir kaolinit olup, bünyesinde killerde olduğu kadar çok yabancı organik ve anorganik maddeler bulunmaz. Bu nedenle daha yüksek ısılarla dayanıklı ve pişme renkleri daha beyazdır. Kimyasal yönden bileşimi  $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ 'dur.

Kaolen oluşumu sırasında asit karakterli hidrotermal eriyiklerin etkisiyle feldispatların içindeki  $SiO_2$ 'nin bir kısmı ile sodyum ve potasyumun tamamı kaybolur. Böylece mineral bünyesine bir miktar su girer ve kaolinit minerali oluşur. Yani kaolenleşme; alkali silikatlardan, alüminyumlu hidrosilikatların oluşması olayıdır.

Kaolenleşme olayına, feldispat ile birlikte bulunan kuvars, mika grubu mineraller ve demirce zengin mineraller de değişik biçimlerde katılırlar. Feldispat grubu mineraller ile bu mineral gruplarının ayrışması sonucu açığa çıkan silis ile kayaç içinde serbest silis olarak bulunan kuvarsın birleşmesi sonucu opal oluşur (M.T.A.,1995).

Damar halinde bulunan opalin kaolenden ayrılması daha kolaydır. Çok ince taneli kuvars içeren kaolenleşmiş kayaçlarda açığa çıkan silis, kaolen yatağını silis çimentosu ile çimentolaştıracığından kaolenleşmiş ana kayaç ve dolayısıyla kaolen yatağı sertleşir.

Kaoliniti meydana getiren iyonlar kuvarsça zengin ortamdan fazla uzaklaşamazlar. Bu bakımdan ana kayaç kuvarsça zenginse, kaolinit mineralince de

zengindir. Kayacın mineralojik bileşiminde yer alan potasyum, demir ve magnezyumca zengin mineraller de hidrotermal eriyiklerin etkisiyle hidrate olurlar. Bir kaolen yatağının ekonomik olabilmesi için demirce zengin minerallerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir (Kibici, 2002 ve Önem, 1997).

Kaolen, aşağıdaki nedenlerden dolayı masse içerisinde kullanılır (Kibici, 2002 ve Önem, 1997).

- a) Kaolen, kristal suyunu 300-450°C arasında kaybeder. Sinterleşme noktası 1410°C, ergime noktası 1730-1800°C civarındadır.
- b) Kaolen, beyaz olmayan killerin rengini örtüp kapattığından karışıma beyazlık vermek üzere katılır.
- c) Massede kaolen miktarı arttıkça, oluşan ürünün mukavemeti artar.
- d) Kaolen miktarı massede fazlaştığı oranda, karışımın pişme derecesi yükselir ve ısı değişimlerinden etkilenmez.
- e) İri taneli kaolen karışımı maddenin porozitesini yükseltir. Kuru küçülme ve dolayısıyla çekme azalır. İnce taneli kaolende ise durum tam tersidir.
- f) Kaolen plastik bir madde olmasına rağmen, plastisitesi ve bağlanması fazla değildir.

#### **2.2.4. Kil**

Kil; çoğunlukla sulu alüminyum silikat minerallerinden oluşan, yeterince ıslatıldığında plastik, kütle olarak kurutulduğunda sert ve yeterince yüksek ısıda pişirildiğinde camsılaşılan doğal bir hammaddedir.

Kil yatakları, daha önceden oluşmuş kaolen yataklarının, killi şist, grovak ve feldispat bakımından zengin kayaçların fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu, ayrılan bu malzemelerin tatlı su havzalarına taşınmasıyla oluşur ve tabakalar halinde bulunur. Eğer taşınma ve aşınma süresi kaolenleşmenin tam olmasına imkân verecek kadar uzun değilse meydana gelen kil ve kaolen yatakları homojen değildir. Kil yataklarının materyalinde tane inceliği, plastisite ve ateşe dayanıklılık gibi değişiklikler görülebilir. Denizlerde oluşan kil yatakları zamanla killi şist tanelerine dönüştüklerinden ekonomik değerleri yoktur (D.P.T.,2001).

Kil mineralleri 4 ana gruba ayrılmaktadır:

#### **2.2.4.1. Kaolinit Grubu**

Sulu alüminyum silikatlardır ve  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$  şeklinde formülize edilmektedir. Elektron mikroskopta ince levhalar halinde görülür. Hekzagonal sistemde kristalleşmiştir. Feldispatların asidik ortamlardaki sıcak, soğuk ve hidrotermal eriyiklerin direkt etkisiyle oluşur.

#### **2.2.4.2. Montmorillonit Grubu**

Bu gruba dahil kil mineralleri, daha çok alkali ve toprak alkali tuzlardan oluşur. Bunlar tabakalar arasına girerek, o tabakaların hacimlerinin artmasına neden olur. Beyaz, sarı, açık yeşil, mavimsi ve siyahımsı renkte olabilirler. Plastik olmalarına karşın, pişme renkleri taşıdıkları safsızlıklar nedeniyle koyu olduğundan seramik sanayisinde az kullanılırlar. Montmorillonit grubu minerallerin su emmesi çok karakteristiktir. Su emdiği taktirde hacmi 10-15 kat artar.

#### **2.2.4.3. İllit Grubu**

$K_2O$  içeren, mika kökenli oldukça plastik killerdir. Potasyumca zengin ortamlarda oluşurlar. Elektron mikroskopta ufak, yassı ve düzgün olmayan levhalar şeklinde görülür. Atom yapısı montmorillonite benzer, fakat silika tetrahedronlarında daha fazla alüminyum silisin yerini almıştır.

#### 2.2.4.4. Klorit Grubu

İçyapısı, illite benzer. İnce taneli ve yeşil renklidirler. Sekonder mineraller grubuna girer.

Granit seramik karo reçetesinde kullanılacak killerde şu parametreler göz önüne alınmaktadır:

- a) Plastisite
- b) Pişme rengi
- c) Su emme derecesi
- d) Bağlama kuvveti
- e) Mukavemeti
- f) Geçirimsizlik (permeabilite)
- g) Küçülme ve çeşitli sıcaklıklardaki durumu
- h) İçeriğindeki karbonat miktarının azlığı veya çokluğu

Killerin granit seramik çamurunda kullanılmasının başlıca nedenleri şu şekilde sıralanabilir (Kibici, 2002 ve Önem, 1997).

- Killerin plastiklik özelliği, hammaddenin hamur gibi yoğrulabilmesini sağlayan bir özelliktir.

- Plastik olduklarından, massenin kuru mukavemetini arttırlar (kuru mukavemet, çamurun kuruduktan sonra kazandığı mukavemettir).

- Daha çabuk sinterleşmeyi (pişme sırasında oluşan sertlik) sağlarlar.

- Killer, sulu seramik çamurlarında süspansiyon malzeme görevini üstlenirler. Bu özelliklerinden dolayı kendileri yavaş çökerken, diğer kolay çöken ağır malzemeleri de taşıyarak karışımın çökmesini geciktirirler.

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> miktarı arttıkça ısıya dayanım özellikleri de artar. Bu tip killerin pişme renkleri de daha beyaz olur.

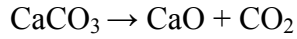
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub> miktarının artması ile sinterleşme azalır. Bu tip killerin pişme renkleri ise kahverengi ve kırmızı olur.

## **2.2.5. Diğer Hammaddeler**

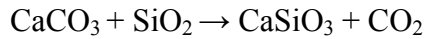
### **2.2.5.1. Mermer**

Mermer, küçük kristalli ve basınç altında sağlamlaşmış kalsiyum karbonattır. Seramikte kullanılacak mermerde demir ve renk veren yabancı maddelerin bulunmaması gerekir.

Mermer 900°C'de ısıtıldığında CaO ve CO<sub>2</sub>'e ayrışır.



Mermer Kuvars ile birlikte ısıtılacak olursa kolay eriyip camlaşan kalsiyum silikası meydana getirir.



Mermer saf feldispat ile ısıtılacak olursa, feldispatın 1280 °C olan erime noktasını düşürerek daha kolay eriyen bir cam meydana getirir. Bu özelliğinden dolayı sırlarda kullanılır (Çiçek, 2003).

### **2.2.5.2. Vollastonit**

Amerika'da 1952 yılından beri kullanılan bu mineral, lifli bir kalsiyum silikattır. CaO.SiO<sub>2</sub> bileşimindeki vollastonitin teorik bileşimini % 48,25 CaO ve % 51,75 SiO<sub>2</sub> oluşturur.

Seramik çamur ve sırlarında kullanılabilen vollastonit, çamurda eritici özellik göstererek, onun pişme sıcaklığını düşürür. Karbonat içeren minerallere karşın vollastonit, pişirilme sırasında gaz çıkartmadığından, tek pişirim çamurlarında düşük sıcaklıklarda başarı ile kullanılır. Aynı zamanda, vollastonit çamurları sıcaklık değişikliklerine karşı dirençlidirler (Arcasoy, 1983).

### **2.2.5.3. Manyezit**

MgCO<sub>3</sub> bileşiminde olan manyezit, sert parçalar şeklinde kristal ve amorf olarak bulunur. Saf MgCO<sub>3</sub> sinterleşme ve erime noktaları birbirinden uzakta bulunur. Bu özelliğinden yararlanılarak MgCO<sub>3</sub> ten ateşe dayanıklı (1600°C nin üzerinde) manyezit ve kromit tuğlalar yapılır.

Manyezit katkısı, seramik çamurlarında CaCO<sub>3</sub>'ün yaptığı etkiyi yapar. Manyezit MgO olarak sırlarda artistik dokuların ve eriticiliğın oluşmasını sağlar.

MgCO<sub>3</sub> kalsine edilip MgO şekline dönüştürülmesinden sonra manyezitin yarısı klorür haline dönüşecek şekilde HCl ile birleştirilirse, MgO.MgCl<sub>2</sub> bileşiminde, su ile çimento gibi sertleşebilen 'sorel çimentosu' oluşur (Arcasoy, 1983).

### **2.2.5.4. Dolomit**

Kalsiyum karbonat ile magnezyum karbonatın doğadaki yaklaşık aynı molekül oranlarındaki şekli dolomit adını alır. CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub> bileşimindeki dolomit CaCO<sub>3</sub> % 56, MgCO<sub>3</sub>'da % 44 oranında yer alır.

Doğada büyük kayalar şeklinde bulunan bir mineral olan dolomit, birincil oluşum alanlarında çökerek oluşmuştur. Buna karşın ikincil alanlarda oluşan dolomitlerde vardır. Bunlar birincillerden saf, poroz ve yumuşak olmayışları ile ayrılırlar.

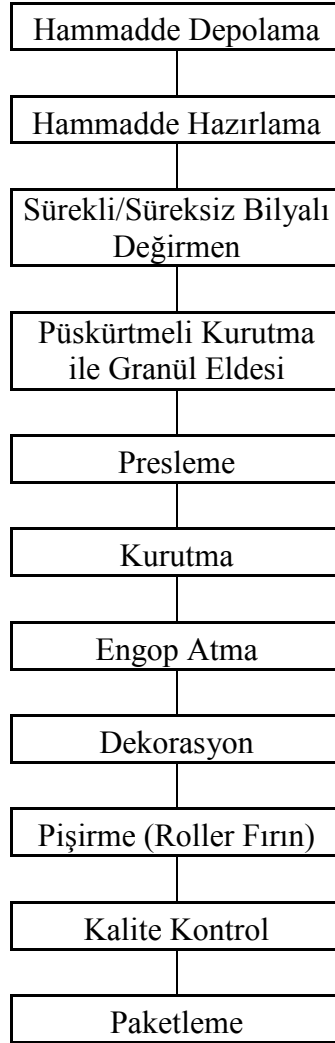


Manyezit gibi dolomitten de ateşe dayanıklı tuğlalar üretilir. Akçini çamurlarında da aynı  $\text{CaCO}_3$  ün kullanıldığı şekilde kullanılan dolomit; dolomitli akçini çamuru elde edilmesinde de kullanılır (Arcasoy, 1977).

### 3. PORSELEN KARO ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Porselen karo üretim teknolojisi ile sırlı seramik karo üretimi arasındaki en önemli fark, seramik çamurun sır gibi temiz hammaddelerle renklendirilerek hazırlanması, granüle edilmesi, elde edilen granüllerin belirli oranlarda karıştırılarak pişirilmesi ve pişme işleminden sonra yüzeyinin parlatılmasıdır (Sayarer, 2006 ve Sacmi, 2002).

**Çizelge 2.** Porselen Karo Üretimi Proses Akım Şeması



Porselen karo üretimi Çizelge 2’de gösterilmektedir. Bütün karo bünyesinin renkli hazırlanmasından dolayı sırlı seramik karoda 25 gr/m<sup>2</sup> boya kullanımı olduğu halde bu miktar granit seramik karoda 750 gr/m<sup>2</sup>’ye kadar yükselmektedir. Bu da sırlı seramik karoya göre 30 kat fazla boya maliyeti getirmektedir. Seramik ürünlerde en pahalı girdi boya olduğu için porselen karoların maliyetleri de yüksek olmaktadır.

Porselen karo üretiminde diğer seramik karolardan farklı kriterler takip edilmelidir. Bu kriterler aşağıda sıralanmıştır.

- Kullanılan hammaddeler, mümkün olduğu kadar saftır ve maksimum demir içeriği % 1’den daha az ve tane iriliği 150 µm’den daha küçük olan hammaddeler kullanılır.
- Porselen çamurunda 63 µm elek üstü oranı % 1’den daha az ve çamur yoğunluğu 1700-1720 gr/lt olmalıdır.
- Şekillendirmede granül rutubeti % 5-6 ve pres basıncı 400-450 kg/cm<sup>2</sup> referans aralığındadır.
- Pişirmede ise fırın sıcaklığı 1220-1250 °C, pişme küçülmesi % 8-9 ve su emmesi % 0,05’dir.

### **3.1. Hammadde ve Çamur Hazırlama**

Porselen karo üretiminde kullanılan hammaddeler, sırlı karo üretiminde kullanılan hammaddelere oranla çok daha saftır ve tane boyutları daha incedir. Bünye rengi, ayrı bir sırlama işlemi yapılmadığından dolayı çamurun pişme rengidir. Çamur rengi ise boyanın hammaddelerle birlikte öğütülmesi ile verilebileceği gibi ayrı bir

değirmende açılmış boyanın çamur karıştırma havuzlarında renksiz çamura ilavesi ile de verilebilir. Böylece değirmenin yıkanma ve temizlenme zamanından ve çamurdan tasarruf sağlanabilir.

Standartlara uygun hammaddeler reçete oranına göre karıştırıldıktan sonra değirmene şarj edilir. Belirli oranda su ve elektrolit ile birlikte değirmen çalıştırılır. Reçeteye bağlı olarak elde edilmek istenen ton ve renk verici boyalar ilave edilerek renkli çamur yapılabilir. Çamur belirli bir inceliğe (tane boyutuna) geldiğinde stok havuzlarına alınır. Stok havuzlarında çökmeyi önlemek için çamur sürekli karıştırılır. Çamurun bu havuzlarda en az bir gün dinlendirilmesi diğer süreçlerin işlerliği açısından çok önemlidir. Ayrıca farklı havuzların stok amaçlı kullanılması üründe meydana gelebilecek ton farklılıklarının düzeltilebilmesine olanak sağlar. Stok havuzlarında ve havuzlar boşaltılmadan önce çamurdan alınan numunelere ilk kontroller yapılır ve doğabilecek hataların başlangıçta giderilmesi sağlanır. Çünkü porselen karo prosesi sonucu oluşan ürünün geri dönüşümü mümkün değildir. Kontrolü yapılan ve ürün kalitesini en çok etkileyen hata renkte meydana gelebilecek ton farklılıklarıdır. Kontroller yapıldıktan sonra uygun nitelikteki çamur hidrolik pompalar yardımı ile spray (atomizör) kurutucuya aktarılır. Çamur, spray kurutucunun mikron ölçekli deliklerinden püskürtülür ve sıcak hava ile teması sağlanarak, belirli miktarda nem içeren granüler forma getirilir. Elde edilen granüller konveyör bantlarla silolara taşınır. Bu proseste granüllerin tane dağılımı ve rutubeti sürekli olarak kontrol edilmelidir. Çünkü porselen prosesi, diğer proseslere oranla daha yüksek basınçlarda yapılır ve nihai üründe porozite miktarı daha az istenir. Bu sebeplerden dolayı granül dağılımlarının optimum düzeyde elde edilmesi ve bu dağılımların pres silolarına kadar korumaları porselen karo üretim sürecinin çok önemli bölümlerinden birisidir.

### **3.2. Öğütme**

Karo üretiminin en önemli kademelerinden öğütme, çekme yüzdesi, su emme, darbe mukavemeti ve ısısal genleşme değerini belirleyen en önemli parametredir.

Öğütme ne kadar kontrollü yapılırsa ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri de o derece kontrol edilebilir.

Öğütme zamanı hem enerji hem de kapasite açısından son derece önemlidir. Dolayısıyla öğütme, üretimin hassas dengelerini oluşturur. Karo üretiminde bu işlem genellikle bilyalı değirmenlerde ve sulu ortamda yapılır. Öğütülecek hammaddelerin tane boyutu, sertliği, reolojik özellikleri öğütme zamanını etkileyen parametrelerdendir.

Yer karolarının bünyelerinde %50'ye varan oranda sert hammaddeler bulunur. Bu nedenle öğütme zamanları uzundur.

Bilyalı değirmenler silindirik şekilde olup tesis kapasitesine göre değişik hacimlere sahiptirler. Kaplama malzemesi lastik, alümina tuğla veya sileks taşıdır. Kaplama malzemesinin kalınlığına bağlı olarak değirmen kapasitesi azalır veya artar. Değirmen bilyası olarak flint taşı, alümina bilya veya bunların karışımı kullanılır. Son yıllarda toplam öğütmenin %30'unun cidarlarda, %70'inin de bilyalar arasında olduğu düşünülmüşür. Bu değirmenlerin kapasitesi sileks taşı kaplamalı değirmenlere göre daha fazladır. Değirmenlerde kullanılan bilyalar küresel şekilli olmalıdır. Çünkü değirmen içindeki öğütme iki türlü gerçekleşir. İlki yuvarlanarak meydana gelen öğütme, ikincisi çarpışma ile meydana gelen öğütmedir. Yuvarlanma esnasında kürenin yüzey alanının büyük olması öğütmeyi iyi yönde etkileyecektir. Değirmen içine ilave edilen bilyalar öğütme ortamının hacimce %25-35'idir.

Genelde çamur değirmenlerinde çapı 8-10 cm'lik bilyalar %20-35, çapı 6-8 cm'lik bilyalar %25-35, çapı 4-6 cm'lik bilyalar %35-50 oranlarında kullanılır. Bilya dağılımı küçüldükçe çarpışmayla yapılan öğütme artar. Bilyalar irileştikçe yuvarlanmayla yapılan öğütme artar. Yuvarlanma ile yapılan öğütme, değirmende öğütme zamanının ilk iki saatinde aktiftir. Daha sonraki zamanlarda çarpma ile yapılan öğütme etkilidir. Bu yüzden öğütmenin son bölümünde elek bakiyesini düşürmek zorlaşır. Değirmenin öğütme zamanı, belirlenen elek bakiyesiyle sınırlanır. Daha düşük bir elek bakiyesine ulaşmak için daha çok öğütme zamanı gereklidir. Çamurun

viskozitesi düştükçe öğütme zamanı azalır. Bu nedenle viskoziteyi düşürmek için değirmenlere elektrolit ilavesi yapılır. Özellikle yer karosu reğetelerinde kil oranı arttıkça viskozite yükselir. Bu nedenle kullanılacak elektrolit son derece önem kazanır. Genellikle elektrolit olarak sodyum silikat, sodyum tripolifosfat veya nadiren de hegza metafosfat kullanılır. Çamur değirmenlerine ilave edilen suyun viskozite üzerinde etkisi büyüktür. Bu nedenle düşük sertlikte ve sülfatsız su kullanılarak viskozite düşürülebilir. Çamurun litre ağırlığı azaldıkça viskozitesi de düşecektir. Ayrıca öğütme zamanı azalacaktır. Değirmene ilave edilen hammaddelerin miktarıda öğütme zamanı açısından önemli parametrelerdendir. Öğütme işleminin sonrası elde edilen çamurun elek bakiyesi, viskozitesi ve litre ağırlığı ölçülebilen kolay parametrelerdendir. Bu parametreler bir sonraki üretim kademesi için sabitlenmelidir.

Günümüzde büyük kapasitenin istendiği tesislerde yukarıda bahsedilen kesikli öğütme sisteminin yerine değirmen özellikleri benzer fakat sürekli çalışan bilyalı değirmenler kullanılmaktadır.

### **3.3. Granülasyon**

Renk ve akışkanlık kontrolü yapılmış, %35 su içeren çamur, stok havuzlarından hidrolik pompalar yardımı ile püskürtmeli kurutucuya aktarılır. püskürtmeli kurutucuda nem içeriği %5-6 aralığına gelene kadar kurutulur. Kurutma işleminin, kurutucunun mikron ölçekli deliklerinden çamurun yüksek basınçla püskürtülmesi esasına dayanır. Çamur pülverize edilerek granüler bir form kazanır. Granülasyon sonucu elde edilen granüllerin tane dağılımı çok önemlidir. Çünkü özellikle küçük tane boyutlu parçalar stok silolarında beklerken ve şekillendirme aşamasında, kalıpta düzensiz dağılım gösterirler. Karo yüzeyinde farklı bölgelerde yoğunlaşarak homojen renkli görünümün bozulmasına ve karolar arasında renk-ton hatası oluşmasına neden olur. Bu olay granit seramik karo üretiminde en çok görülen hata tipidir. Bu problemi ortadan kaldırmak için granül elek dağılımınının 150 µm altının maksimum %5 olmasına dikkat edilmelidir.

### 3.4. Şekillendirme

Hazırlanan renkli granüller çelik silolarda depolanır. Bu siloların altında bulunan bilgisayarlı tartım ünitelerinde belirli oranlarda karıştırılarak istenilen formu verecek karışım elde edilir. Bu karışımın homojenizasyonu çok önemlidir. Bu sebeple birkaç kez kuru karıştırıcılarla karıştırılır. Karıştırma işlemi süresince nem ve elek bakiyelerinin standartlara uygunluğu, değişip değişmediği kontrol edilir. Karışım buradan pres haznelere verilir. Şekillendirmede kullanılan pres basıncı diğer seramik karo proseslerine oranla % 60 daha fazladır. Yaklaşık olarak 1 cm<sup>2</sup> ye 425 kg basınç uygulanır. Porselen karonun özelliklerinden dolayı şekillendirmede, düzgün şekil ve standart boyutlar elde etmek amacı ile özel pres kalıpları kullanılır. Pres parametreleri tamamen dijital ortamda düzenlenir ve kontrol edilir. Şekillendirilmiş yarı mamuller pres çıkışında bulunan dikey ve yatay kurutucularda belirli nem oranına kadar kurutularak pişirime hazır hale getirilirler.

Değişik renklerdeki granüllerin, belirli yüzey görünümü verecek oranlarda karışımı ve yüzey efektleri, şekillendirme prosesi sürecinde yapılmaktadır. Porselen karoların yüzeyinin sıfır poroziteye sahip olması ve taneciklerin pişirim sırasında camlaşarak poroziteleri kapatabilmesi için pres basıncı 400-450 kg/cm<sup>2</sup> olarak seçilmelidir. Bu amaçla kullanılan presler 2500 tona kadar olan hidrolik preslerdir. Boyut farklılığı problemini minimize etmek amacı ile izostatik kalıplar ile şekillendirme yapılmaktadır.

### 3.5. Pişirme

Yarı mamuller fırına girmek üzere vagonlara yüklenir ve otomatik roller transfer sistemi yardımı ile fırın girişine gelirler. Yarı mamullerin fırına girişleri yine otomatik olarak rulolarla yapılır. Diğer seramik karo üretim teknolojilerinde olduğu gibi Porselen karo üretiminde de pişirim sıcaklık, basınç ve hız ayarları kontrol edilebilen

rulo fırınlarla yapılmaktadır. Porselenin pişme sıcaklığı diğer seramik karoların pişme sıcaklıklarına göre 80-100°C daha yüksektir. Bunun amacı daha düşük porozite elde edebilmektir. Yer karoları maksimum 1180°C, duvar karoları maksimum 1130°C'de pişirilirken porselen karolar minimum 1190-1250°C aralığında pişirilmektedir. Ayrıca yeterli vitrifikasyonu sağlamak için yavaş bir fırın rejimi düzenlenmektedir. Pişirim süresi 64-70 dakika arasındadır. Pişirim prosesi tamamlandığında porselen karoların üretimi tamamlanmış olur.



#### 4. ETİ BOR A.Ş. HİSARCİK BOR İŞLETMESİ

Eti Bor A.Ş. Emet Bor İşletmesi Müdürlüğü 1958 yılında kurulmuş, 1998 yılında Eti Holding A.Ş.' ye bağlı olarak bugünkü statüsüne kavuşmuştur. İşletme merkezi Kütahya ili Emet ilçesinde iki ayrı bölgede, Hisarcık açık işletmesi ve konsantratör tesisi ile Espey bölgesi açık işletmesi ve konsantratöründe faaliyetlerini sürdürmektedir. Merkez atölyeler ve diğer yardımcı tesisler Hisarcık ilçesi yakınlarındadır.

Üretilmekte olan kolemanit bir bor mineralidir. Bilinen bor mineralinden ticari açıdan en önemlileri; boraks (tinkal), kolemanit (kalsiyum borat) ve üleksit (sodyum-kalsiyum borat)'dir. Bor, endüstride element olarak hiç kullanılmaz. Borlu malzemeler bor cevherinden veya rafinasyon bileşiklerinden üretilmektedir. Dünyanın bilinen bor kaynaklarının büyük çoğunluğunu tinkal cevheri oluşturmakta bunu kolemanit ve üleksit izlemektedir. Bu minerallerin dünyada bilinen en büyük rezervleri Türkiye'nin batısındadır. Dünya bor mineralleri rezervinin %70'nin Türkiye'de bulunduğu tahmin edilmektedir.

Birçok endüstri dalında yaygın olarak kullanılan boratların önemi gittikçe artmaktadır. Bir bor ürünü bazı durumlarda başka bir bor ürününün yerini tutabilmekle beraber bugün için bor bileşiklerinin görevine aynı kalite ve ucuzlukta görebilecek diğer bir ikame madde yoktur. Bu da bor ürünlerinin kullanımını artıran en önemli hususlardan biridir. Bor ve bileşikleri, endüstrinin birçok dalında temel üretim maddesi olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Türkiye açısından bor yatakları bu yaygın kullanımı ve çok yüksek rezerv oranları dolayısıyla ayrı bir öneme sahiptir. Bor yatakları ülkemizin en önemli, stratejik maden yatakları konumundadır.

İşletme açık ocaklarında yapılan üretim esnasında; cevherin üzerindeki örtü tabakası dekapaj yöntemiyle kaldırılmakta ve klasik delme patlatma tekniğiyle gevşetilen örtü tabakası 4,5 m<sup>3</sup> kapasiteli elektrikli ekskavatörler yardımıyla 15 m<sup>3</sup> kapasiteli ağır iş kamyonlarına yüklenecek tumba sahasına taşınmaktadır. Üzeri açılan cevherde aynı delme-patlatma çalışmaları yapılarak gevşetilmekte ve ortalama %28 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü cevher aynı ekskavatör kamyon düzeneği ile konsantratör tesislerine

taşınmakta ve burada su ile yıkanarak zenginleştirme işlemine tabi tutulmaktadır. Her iki bölgeden elde edilen kolemanit konsantreleri toplamı yıllık yaklaşık 400 bin tondur.

Satılık konsantre ürünler ayrı ayrı stoklanmaktadır. Yapılan satış anlaşmalarına göre bu stoklardan yurtiçi ve yurt dışı piyasaları için ürün teslimatı yapılmaktadır. Satış teslimatları için kullanılan ulaşım yollarından ilki Hisarcık'a yaklaşık 50 km uzaklıktaki Emirler tren istasyonuna karayolu ile kamyon nakliyatı yapılmaktadır. Bu istasyondan Bandırma stok sahasına kadar yaklaşık 290 km'lik mesafede ise demiryolu ile nakliyat yapılır. Burada bulunan Eti Bor A.Ş.' ye ait stok sahalarında stoklanan cevher deniz yoluyla yurtdışı piyasalarına ulaştırılmaktadır. Diğer büyük kısmı ise Bandırma Borik Asit Fabrikasında işlenmektedir. Çoğunluğu yurtdışı olmak üzere yıllık satışları 200 bin tonun üzerindedir.

Emet Bor İşletmesi 40 yıldan beri bölgenin gelişiminde de önemli katkılar sağlamıştır. Ayrıca Emet asfaltı çıkışında, Hisarcık kökenli kolemanitleri işlemek üzere 100 bin ton/yıl kapasiteli bir borik asit fabrikası kurulmuş olup bölgenin sosyal ve ekonomik kalkınmasına büyük katkı sağlamaktadır.

### ***İşletmenin Kalite Politikası***

Ülkemiz ekonomisi ve madenciliğimiz açısından bu kadar büyük öneme sahip bor minerallerinin işletilmesi ve pazarlanmasında alıcıların ihtiyaç ve beklentilerini karşılamak, maliyetleri düşürmek, randımanları yükseltmek, pazardaki güvenilirliği korumak, faaliyetlerin yürütülmesinde çevrenin korunmasına dikkat etmek ve işçi sağlığı ve iş güvenliği politikalarına uygun olarak çalışmak işletmenin temel politikası olarak belirlenmiştir. İşletmede üretilen kolemanit cevherinin satışı esas kalite düzeyi, üretim, stok ve satış sırasında kaliteye önem verilerek sağlanmaktadır. Ayrıca, işletmenin yıllık kalite hedeflerinin belirlenmesinde KGS (Kalite Güvence Sistemi) Başmühendisliği iş programlarından yararlanmakta ve altıncı ay ve yılsonunda kalite hedeflerinin değerlendirilmesi raporları hazırlamaktadır (Savaş, 2005).

#### 4.1. İşletmenin Konsantratör Tesisinden Elde Edilen Ürünler

Tesisten elde edilen ürünler Çizelge 3'de verilmiştir.

**Çizelge 3.** Tesisten elde edilen ürünler

Ürün	Yaş tüvenana göre % Ağ.	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verim (%)
-100+25 mm kons	32.00	43.50	52.54
-25+3 mm kons	3.50	40.00	5.17
-25+3mm kons (DT)	6.50	34.00	8.02
-3+0.2mm kons	4.00	38.00	5.27
<b>Toplam atık</b>	<b>54.00</b>	<b>16.14</b>	<b>29.00</b>
<b>Tüvenan cevher</b>	<b>100.00</b>	<b>28.50</b>	<b>100.00</b>

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmaların amacı Etibor A.Ş.Hisarcık işletmesi baraj atığı ve pasanın porselen yer karosu bünyesinde kullanılabilirliğini araştırmaktır.

### 5.1. Kullanılan Malzemeler

#### 5.1.1. Standart Porselen Karo Reçetesi

Bu çalışmada Termal Seramik A.Ş.'de işletme şartlarında üretimi yapılan standart porselen karo bünye reçetesi kullanılmıştır. Bu reçetenin hammaddeleri ve oranları Çizelge 4'de, reçetenin kimyasal bileşimi de Çizelge 5'de verilmiştir.

**Çizelge 4.** Porselen Karo Reçete Hammaddeleri

Hammaddeler	Ağırlıkça (%)
Pegmatit	34,5
Albit	27,0
Kil 1	22,0
Kil 2	15,0
Altere Manyezit	1,5

**$\Sigma$  100**

**Çizelge 5.** Porselen Karo Reçete Kimyasal Analizi (% ağırlık)

Oksitler	(%)
SiO <sub>2</sub>	67,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,90
TiO <sub>2</sub>	0,70
CaO	0,44
MgO	0,90
Na <sub>2</sub> O	2,95
K <sub>2</sub> O	1,69
AK*	4,89

\* Ateş zaiyatı/kaybı **Σ 100**

### 5.1.2. Baraj Atığı ve Pasanın Tanıtılması

Hisarcık konsantratör tesisinde zenginleştirme işlemleri sırasında başlıca üç noktadan atık atılmaktadır. Birincisi triyaj atığı, ikincisi -25mm kalibreli elek atığı, üçüncüsü ise yıkama ve sınıflandırma sonucu oluşan -3mm boyutundaki baraj atığıdır. Hisarcık -3mm baraj atığının ve -25mm pasanın fotoğrafları sırasıyla Şekil 1. ve Şekil 2.'de verilmiştir. Çizelge 6 ve Çizelge 7'de ise her iki atığın kimyasal bileşimi görülmektedir.

Genel olarak beslenen tüvenan cevherin yaklaşık olarak %35-40'ı kaba atık, %15-20'si ince atıkları ihtiva etmektedir. Toplam atık tenörü %12-16 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasındadır. Kaba atıklar loder-kamyon sistemi ile tesis yanındaki atık tumbasına gönderilirken, ince atıklar pülp halinde serbest akış sisteminde drenaj kanalı vasıtası ile tamamen sızdırmazlığı sağlanmış ve düzenli olarak kontrolleri yapılan atık barajına gönderilmektedir.



**Şekil 1.** Hisarcık -3mm baraj atığı

**Çizelge 6.** Hisarcık -3mm baraj atığının kimyasal bileşimi

Bileşenler	Ağırlıkça (%)
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,09
<b>SiO<sub>2</sub></b>	30,96
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,36
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub></b>	5,90
<b>CaO</b>	13,21
<b>MgO</b>	9,90
<b>SrO</b>	3,51
<b>Fe</b>	0,25
<b>As</b>	1065 ppm
<b>SO<sub>4</sub></b>	0,15



**Şekil 2.** Hisarcık -25 mm pasa

**Çizelge 7.** Hisarcık -25mm pasanın kimyasal bileşimi

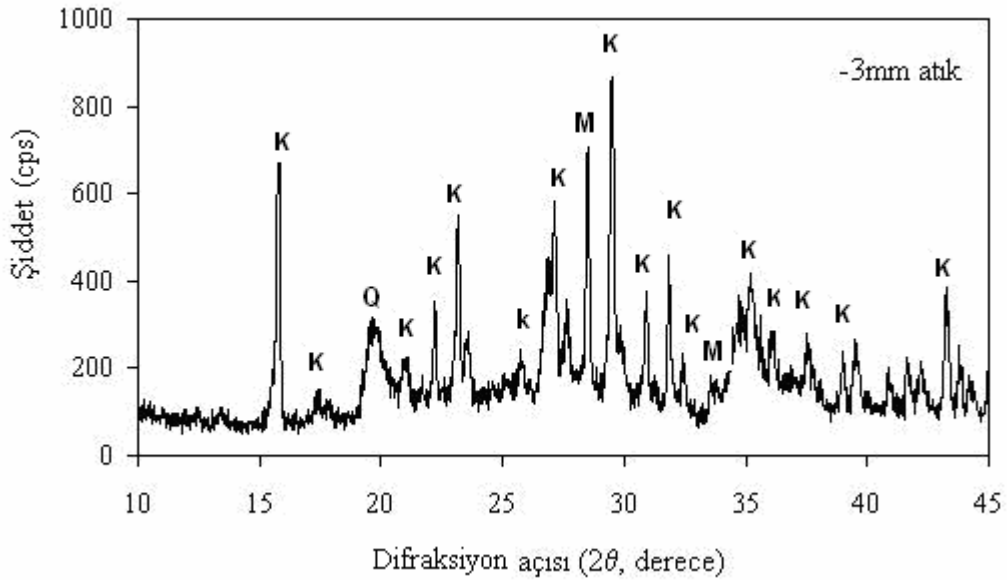
Bileşenler	Ağırlıkça (%)
$B_2O_3$	23,74
$SiO_2$	24,06
$Fe_2O_3$	2,22
$Al_2O_3+TiO_2$	0,83
$CaO$	16,33
$MgO$	9,23
$SrO$	4,12
$Fe$	1,55
$As$	395 ppm
$SO_4$	0,04

### 5.1.3. -3mm Baraj Atığı ve -25mm Pasa XRD Tanımlamaları

-3mm atık ve -25mm pasa için elde edilen XRD patternleri Şekil 3 ve 4’de verilirken, Çizelge 8 ve 9’da faz dağılımları çizelgeler halinde verilmiştir.

-3mm atık için yapılan XRD sonuçlarına bakıldığında ana kristal fazın Kolemanit olduğu gözlenmektedir. Bunun yanı sıra bünyede Montmorillonit, Kenyaite, Kuvars ve Kanemit fazlarına da rastlanmıştır.

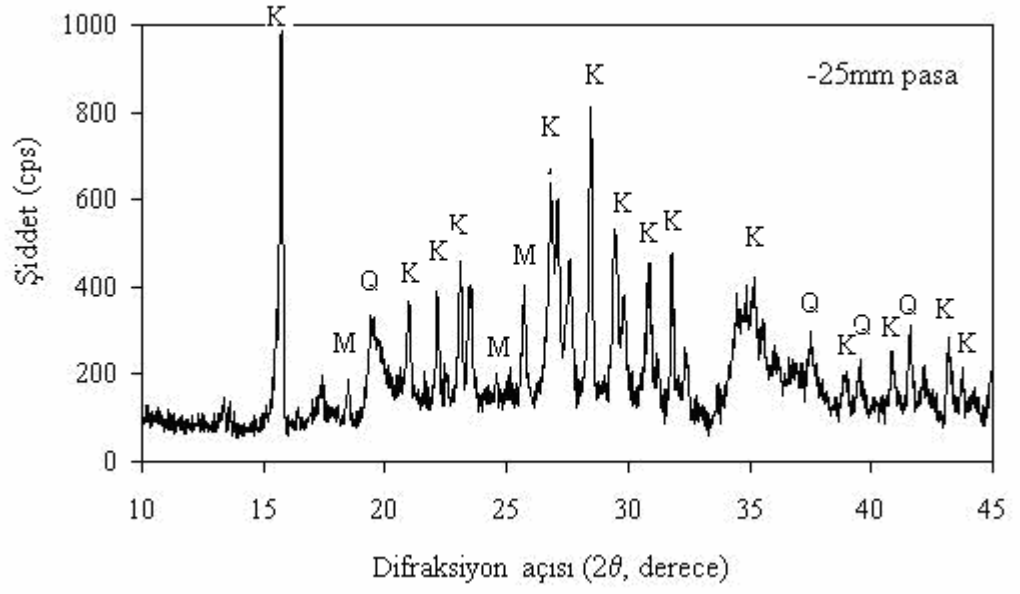
-25mm Pasa için yapılan XRD sonuçlarına bakıldığında -3mm atıkta olduğu gibi ana kristal fazın Kolemanit olduğu saptanmıştır. Buna ilaveten bünyede Montmorillonit, Kanemit, Kuvars ve Nontronit fazlarına da rastlanmıştır.



(K:Kolemit, k:Kenyaite, Q:Kuvars, M:Montmorillonit)

Şekil 3. -3mm atığın XRD paterni





(K:Kolemanit, M:Montmorillonit, Q:Kuvars)

**Şekil 4.** -25mm pasha'nın XRD paterni

**Çizelge 8. -3mm atığın faz dağılımı**

<b>2θ (derece)</b>	<b>d(Å)</b>	<b>I</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>Yapı</b>
5.820	15.1734	236	70.5	Montmorillonit
8.898	9.9296	24	7.1	Kenyait
13.384	6.6100	16	4.9	Kolemanit
15.779	5.6117	322	96.2	Kolemanit
17.494	5.0654	25	7.4	Kolemanit
19.560	4.5348	91	27.2	Kenyait
21.021	4.2228	45	13.5	Kuvars
22.219	3.9978	91	27.2	Kolemanit
23.141	3.8405	174	52.2	Kolemanit
25.740	3.4583	40	12.1	Kenyait
27.044	3.2944	126	37.7	Kolemanit
27.659	3.2225	54	16.2	Kenyait
28.482	3.1313	246	73.6	Kolemanit
29.480	3.0275	334	100.0	Montmorillonit
30.900	2.8916	114	34.0	Kolemanit
31.821	2.8099	135	40.3	Kolemanit
32.436	2.7580	58	17.3	Kolemanit
33.541	2.6696	41	12.4	Kolemanit
34.662	2.5858	82	24.5	Montmorillonit
35.200	2.5475	103	30.8	Kolemanit
36.138	2.4835	44	13.2	Kanemit
37.540	2.3940	77	23.1	Kolemanit
38.930	2.3116	36	10.8	Kolemanit
39.539	2.2774	75	22.4	Kolemanit
40.897	2.2048	42	12.6	Kolemanit
41.621	2.1682	55	16.5	Kolemanit
42.219	2.1388	50	14.9	Kolemanit
43.240	2.0906	132	39.6	Kolemanit
43.850	2.0630	31	9.2	Kolemanit
44.417	2.0380	28	8.3	Kolemanit
45.178	2.0054	130	38.9	Kolemanit
46.021	1.9706	197	59.0	Kolemanit
47.482	1.9133	32	9.6	Kolemanit
48.619	1.8712	63	18.7	Kolemanit
49.316	1.8463	17	5.0	Kolemanit
51.222	1.7820	22	6.7	Kolemanit
53.041	1.7251	43	12.8	Kolemanit
53.778	1.7032	40	12.0	Kolemanit
56.662	1.6232	20	6.1	Kolemanit
57.501	1.6015	51	15.2	Kuvars
58.916	1.5663	22	6.7	Kolemanit
60.839	1.5213	58	17.5	Kolemanit
64.840	1.4368	24	7.1	Kuvars
66.422	1.4064	13	4.0	Kuvars

**Çizelge 9. -25mm pasanın faz dağılımı**

<b>2θ (derece)</b>	<b>d(Å)</b>	<b>I</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>Yapı</b>
5.720	15.4385	324	83.1	Montmorillonit
8.500	10.3939	160	41.0	Kanemite
13.341	6.6314	23	5.9	Kolemanit
15.739	5.6261	389	100.0	Kolemanit
17.345	5.1085	37	9.6	Kolemanit
18.498	4.7926	36	9.2	Kolemanit
19.440	4.5625	101	25.9	Nontronit
20.960	4.2349	107	27.5	Kuvars
22.159	4.0085	109	28.0	Kolemanit
23.407	3.7974	82	21.1	Montmorillonit
25.719	3.4611	113	29.0	Kanemit
26.820	3.3214	202	52.0	Montmorillonit
27.580	3.2315	130	33.4	Kolemanit
28.458	3.1339	293	75.3	Kolemanit
29.477	3.0278	163	41.8	Montmorillonit
30.840	2.8970	144	37.0	Kolemanit
31.782	2.8133	161	41.4	Kolemanit
32.360	2.7644	64	16.3	Kolemanit
34.499	2.5977	119	30.7	Nontronit
36.015	2.4917	29	7.4	Kanemit
37.500	2.3964	80	20.5	Kolemanit
38.882	2.3144	36	9.4	Kuvars
39.502	2.2794	44	11.2	Kuvars
40.860	2.2067	64	16.4	Kolemanit
41.581	2.1702	78	20.0	Kolemanit
42.174	2.1410	36	9.1	Kuvars
43.180	2.0934	80	20.6	Kolemanit
43.788	2.0657	33	8.5	Kolemanit
45.119	2.0079	139	35.7	Kolemanit
45.981	1.9722	173	44.5	Kolemanit
47.386	1.9169	17	4.3	Kolemanit
51.148	1.7844	31	8.0	Kolemanit
52.980	1.7270	34	8.7	Kolemanit
53.739	1.7043	38	9.7	Kolemanit
57.541	1.6004	14	3.5	Kanemit
58.762	1.5701	33	8.4	Kolemanit
60.859	1.5209	74	19.0	Kolemanit
61.738	1.5013	28	7.1	Montmorillonit
65.068	1.4323	16	4.0	Kuvars
66.376	1.4072	13	3.3	Kuvars
67.267	1.3907	16	4.1	Kuvars
69.061	1.3589	14	3.6	Kuvars

## **5.2. Yöntem**

### **5.2.1. Öğütme**

Öğütme deneylerinde laboratuvar tipi jet değirmen (Gabbrielli MILL-2) kullanılmıştır. Jet değirmenin kavanozunun hacmi 1000 cc'dir. Değirmen şarjı olarak, 500 gr ağırlığında alümina bilyalar (18,8 ve 9,8 mm çaplarında ve 1:1 karışım halinde), 500 gr numune ve 250 cc su kullanılmıştır.

### **5.2.2. Reçete Hazırlama**

Numuneler, % 45 oranında su ve % 0,5, %1, 1,5, %2, %4 oranında atık ve pasa ilavesi ile laboratuvar tipi jet değirmende 45 µm elek bakiyesi %5 olana kadar öğütülmüştür.

### **5.2.3. Granül Hale Getirme**

Değirmende hazırlanan çamurlar kurutulduktan sonra, elde edilen toz yaklaşık % 5-6 neme getirilip, 1 mm'lik elekten geçirilerek granül masse haline getirilmiştir.

### **5.2.4. Presleme**

Hazırlanan granül masselerden Gabbrielli marka laboratuvar tipi otomatik el presi kullanılarak 300 kg/cm<sup>2</sup> basınçta, 50 x 100 mm kalıp boyutlarında şekillendirilmiştir.

### **5.2.5. Kurutma**

Şekillendirilen tabletler Gabbrielli-Selectra marka etüvde 110°C'de %0 neme gelinceye kadar kurutulmuştur. Kurutmadan çıkan tabletlerin Mitutoyo marka dijital kumpas ile boyut ölçümleri alınmış ve tabletlere kuru mukavemet kontrolü yapılmıştır.

### **5.2.6. Pişirme**

Kurutmadan çıkan tabletler endüstriyel döner fırında 1198°C'de 34 dakikada pişirilmiştir.

### 5.3. Bünyelere Uygulanan Deneyler ve Analizler

#### 5.3.1. Toplam K c lme Testi

Toplam k c lme testi, Şekillendirilen numunenin yaş durumuna göre, pişirildiğinde ne  l de k c ld Ğ n  göstermektir. Bu işlem Türk standartlarında ürün elde etmek aÇısından önemlidir.

Toplam k c lme testi aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanır.

$$\% \text{ Pişme K c lmesi} = \frac{L_0 - L_2}{L_0} \times 100$$

Burada;

$L_0$  = Deney numunesinin yaş uzunluğu (mm)

$L_2$  = Deney numunesinin pişmiş uzunluğu (mm)

#### 5.3.2. Mukavemet Testi

Preslenen numunelerin ham, kuru ve pişmiş mukavemet  l mleri Gabbrielli marka mukavemet test cihazında  l lm Őt r.

Numuneler mukavemet cihazı mesnetleri arasına yerleŐtirilir. Numune  zerine sabit hızda kuvvet uygulanarak kırılır. Numunenin kırıldığı andaki kırılma yükü değeri cihaz üzerinden okunur. Numunenin kırılma bölgesindeki genişliği ve yüksekliliği kumpas ile  l l r. Mukavemet değeri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

$$M = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot h^2 \cdot b}$$

Burada;

$M$  = Mukavemet ( $\text{kg/cm}^2$ ),

$P$  = Uygulanan yük (kg),

$L$  = Mesnet uzunluğu (cm),

$b$  = Numunenin kırıldığı yerin genişliği (cm),

$h$  = Numunenin kırıldığı yerin yüksekliği (cm).

### 5.3.3. Yoğunluk Testi

Reçeteye göre hazırlanmış numunelerin pişme aşaması bittikten sonra bünyelerin yoğunluk değerleri Arşimet prensibi ile hesaplanır. Bu prensipte bünyelerden kesilen parçaların kuru ağırlıkları, su içerisinde asılı ağırlıkları ve 2 saat saf su içinde kaynatılıp 24 saat oda sıcaklığında soğuması beklenildikten sonra ve yüzeyleri hafif şekilde kurulanmak suretiyle yaş ağırlıkları belirlenir.

Bu değerler aşağıdaki formüllerde kullanılarak bünyenin yoğunlukları hesaplanır.

$$\text{Kitlesel Yoğunluk} = \frac{\text{Kuru Ağırlık}}{\text{Yaş Ağırlık} - \text{Su İçindeki Ağırlık}}$$

$$\text{Görünür Yoğunluk} = \frac{\text{Kuru Ağırlık}}{\text{Kuru Ağırlık} - \text{Su İçindeki Ağırlık}}$$

#### 5.3.4. Su Emme Testi

Su emme, pişen ürünün açık porlarının alabildiğince su ile doldurulmasıdır. Su emmeyi etkileyen faktörler, kilin özlülüğü, içerdiği safsızlıklar, yapıda bulunan alkali miktarı, şekillendirme metodu ve ürünün pişme sıcaklığının bünyeye olan etkisi şeklinde sıralamak mümkündür.

Su emme deneyi için, pişme mukavemeti deneyinde kullanılan kırılmış çubuklar kullanılabilir. Çubuklar etüvde kurutulduktan sonra, ortamdan nem almaması için desikatörde soğutulur ve hassas terazide tartımları yapılarak kuru ağırlıkları belirlenir.

Numuneler daha sonra 2 saat süre saf su içerisinde kaynatılır. Kaynatma sonrası su içerisinde 24 saat beklemeye alınır. Sudan çıkarılan numuneler üzerindeki su damlaları beklemeksizin nemli bir bez yardımı ile silinir ve numuneler bu şekilde tartım işlemine tabi tutulur.

Yaş tartım ile kuru tartım arasındaki fark numunenin emdiği su miktarını vermekle beraber yüzde cinsinden aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır.

$$Su\ emme = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

Burada;

$m_1$  = Deney numunesinin kuru ağırlığı (gr)

$m_2$  = Deney numunesinin su emmiş ağırlığı (gr)

### **5.3.5. XRD Analizi**

X-ışını difraktometresiyle çok kısa dalga boyuna sahip x ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin farklı eğilimde difraksiyonlar vermesi sayesinde edinilen sonuçlar analiz edilerek faz tespiti yapılmaktadır.

Numunelerin x-ışını kırınım (XRD) desenleri, Rigaku X-ray diffractometer cihazında  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  dalgaboylu  $\text{CuK}_{\alpha}$  ışını kullanılarak toz metodu ile  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$  sınır değerleri arasında alınmıştır.

### **5.3.6. Renk Değerleri Ölçümü**

Pişmiş numunelerin L, a, b renk değerleri Minolta 3600d marka renk ölçüm cihazıyla bulunmuştur. Burada L beyazlığı, a kırmızılığı ve b sarılığı ifade etmektedir.

### **5.3.7. Farklı Pişirim Sıcaklıklarının Standart Reçeteye, Atık ve Pasa İlaveli Reçeteye Etkisi**

Standart reçete, %1,5 atık ve %2 pasa ilaveli reçeteler  $1180^{\circ}\text{C}$ ,  $1190^{\circ}\text{C}$ ,  $1200^{\circ}\text{C}$  ve  $1210^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilmiştir. Elde edilen tüm ürünlerin çekme, su emme, pişmiş mukavemet, yığinsal yoğunluk ve renk değerleri ölçülmüştür.



## 6. DENEY SONUÇLARI

### 6.1. Baraj Atığının Ürününün Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi

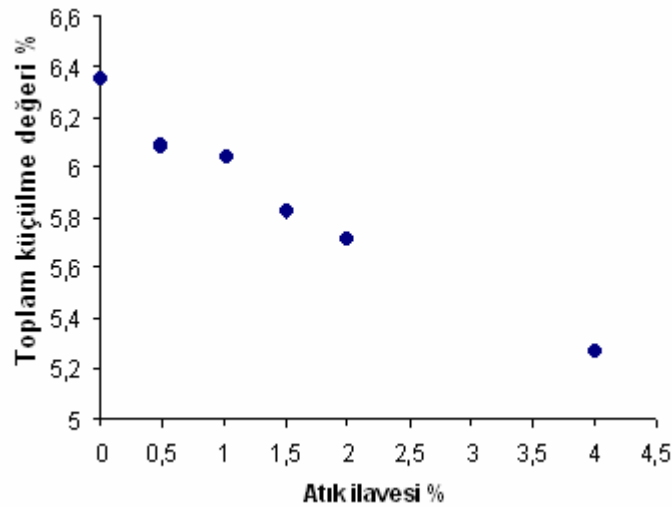
Standart reçeteye artan atık ilavesi ile oluşturulan her reçete için toplam küçülme, kuru mukavemet, pişme mukavemeti, % su emme değerleri, yoğunluk değerleri, XRD ve renk parametreleri pişirim sıcaklığı dikkate alınarak belirlenmiştir. Standart reçeteye atık ilaveli sonuçlar aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

#### 6.1.1. Küçülme Değeri

Şekil 5’de standart reçete ve standart reçeteye atık ilaveli reçetelerin toplam küçülme değerleri verilmiştir.

Standart reçeteye atığın farklı oranlarda ilave edilmesi ile reçetelerin sergiledikleri küçülme sonuçlarına bakıldığında artan atık ilavesiyle toplam küçülmenin standart reçeteye oranla daha az olduğu gözlenmiştir.

Söz konusu küçülmenin atık ilavesinin %4 olduğu reçetede belirgin halde gözlenmektedir. Küçülmedeki bu davranışın bünyenin içindeki kuvarstan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi bünyeye kuvars katkısı arttıkça kuru ve pişme küçülmelerinde azalma gözlenir.



Şekil 5. Standart reçete ve atık ilaveli reçetelerin toplam küçülme değerleri

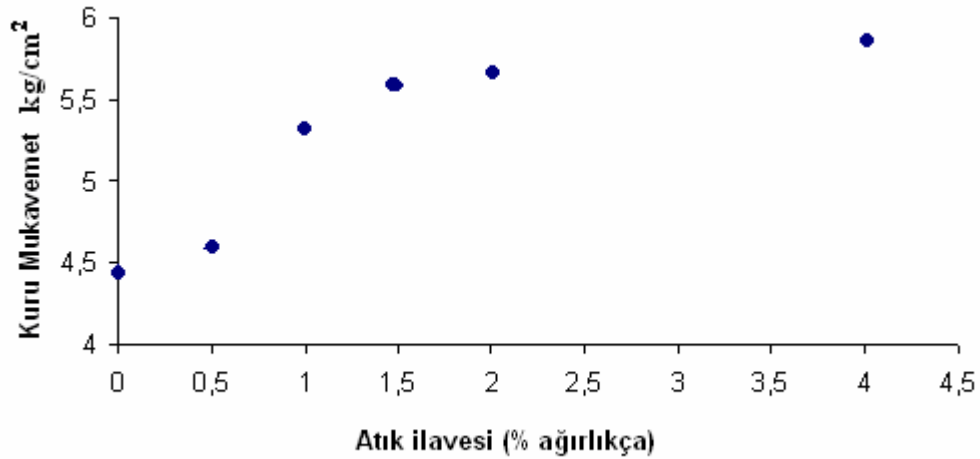
### 6.1.2. Kuru ve Pişme Mukavemeti Değerleri

Şekil 6 ve 7’de standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için kuru ve pişmiş mukavemet değerleri verilmiştir.

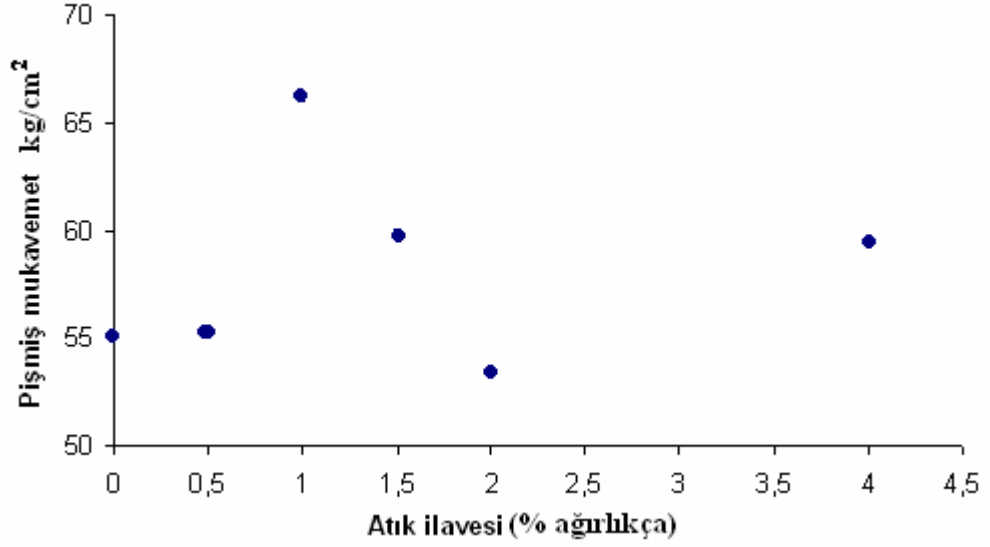
Standart reçeteye farklı oranlarda atık ilavesiyle bünyenin kuru mukavemetinde artış gözlenmiştir.

Bu, atık içerisinde montmorillonitin bağlayıcı vazifesi görerek atığın ilave edildiği reçetede daha sıkı bir yapı oluşturmasına katkı sağlamasından kaynaklanıyor olabilir.

Pişme mukavemeti değerlerindeyse atığın farklı oranlarda reçeteye katılmasıyla farklı değerler ortaya çıkmıştır; fakat standart reçeteye oranla pişme mukavemeti oranında genellikle yükselme gözlenmiştir. Atığın içinde barındırdığı yüksek CaO içeriği pişirim esnasında sinterlemeyi arttırıcı etki yapmış olabilir. Ayrıca atıkta bulunan %18.09 oranındaki  $B_2O_3$ ’ünde camlaştırmayı arttırması beklenebilir.



Şekil 6. Standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için kuru mukavemet değerleri.



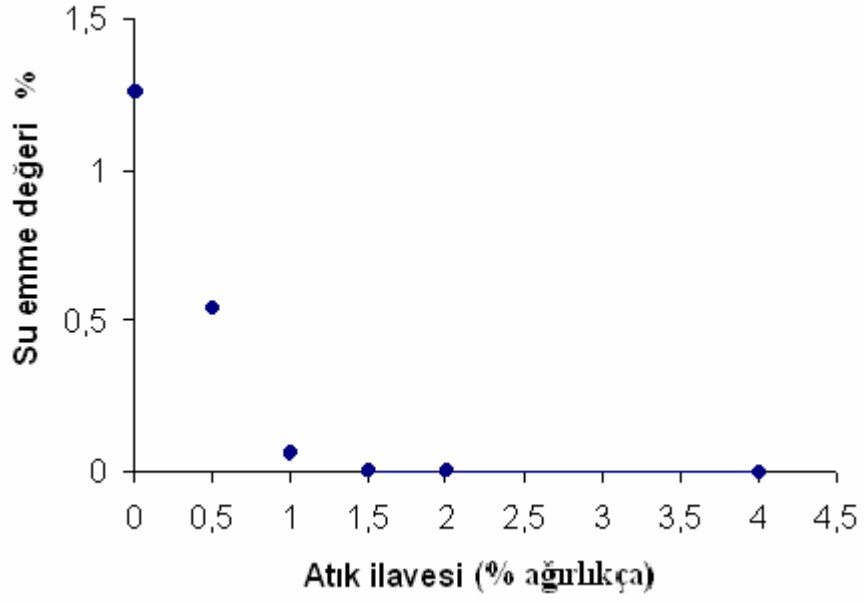
Şekil 7. Standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için pişmiş mukavemet değerleri.

### 6.1.3. Su Emme Değeri

Şekil 8’de standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için su emme değerleri verilmiştir.

Standart reçeteye atık ilavesi ile atık ilaveli reçetelerin su emme değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir.

Bünyede kuvars oranı arttıkça normalde su emme değerinin artması beklenirken atığın içinde bulundurduğu yüksek orandaki CaO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nedeni ile oluşan camsı fazdan dolayı gözenekler kapanmış olabileceği düşünülebilir. Buda su emme değerindeki düşüşle bir paralellik içindedir.

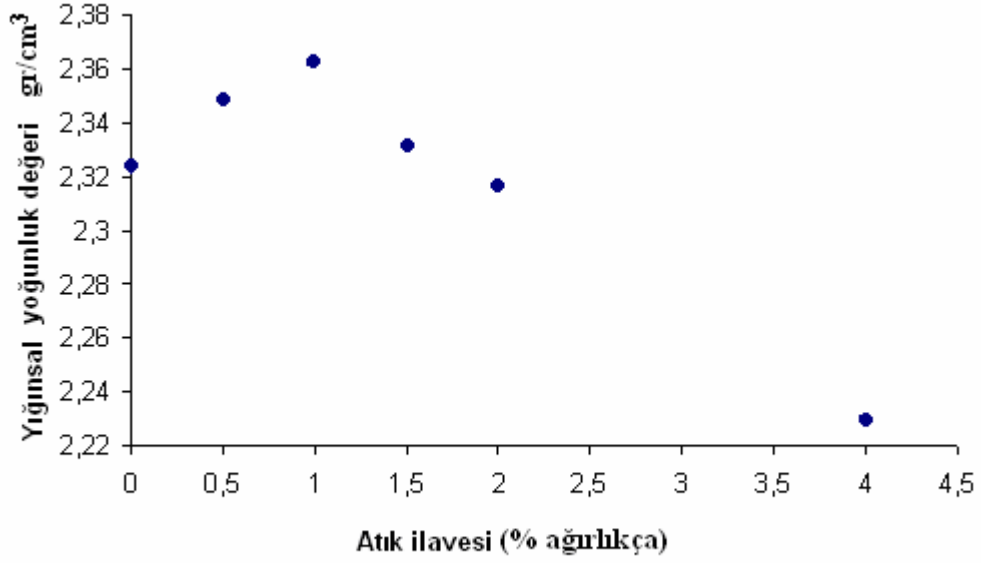


**Şekil 8.** Standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için su emme değerleri

#### 6.1.4. Yoğunluk Sonuçları

Şekil 9’da standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için yığınsal yoğunluk değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi atık ilaveli reçetelerin standart reçeteye oranla yoğunluk sonuçlarında bir düşüş vardır.

Atık ilaveli reçetelerde düşük olan su emme değerlerine paralel olarak yoğunluktaki aynı düşüşün yaşanması yapıdaki porların kapalı olduğunu göstermektedir.



Şekil 9. Standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için yığınsal yoğunluk değerleri

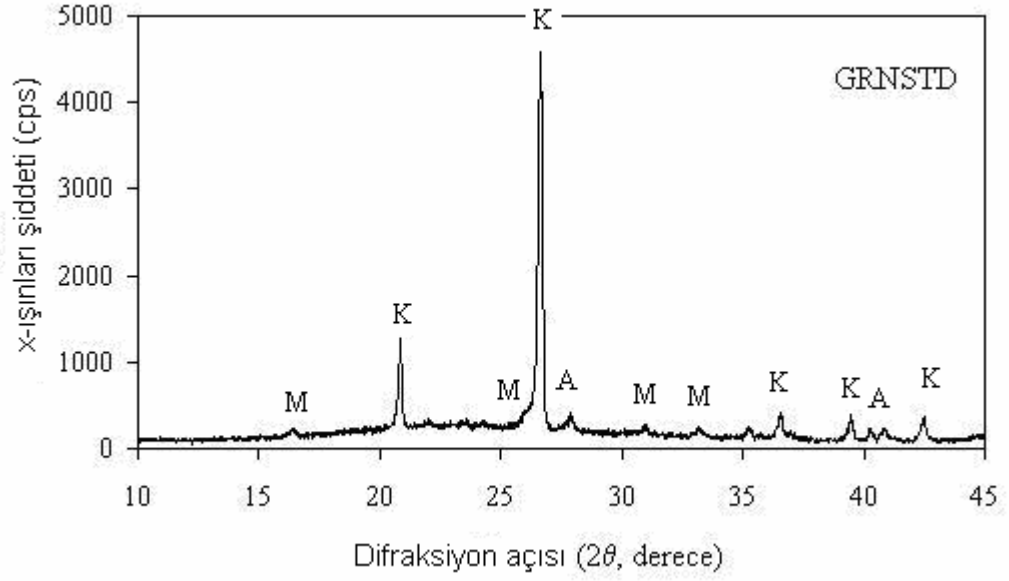
#### 6.1.5. XRD Sonuçları

Şekil 10, 11 ve 12’de standart bünye, %1 atık ilaveli ve %4 atık ilaveli bünyelerin XRD paternleri verilirken Çizelge 10, 11 ve 12’de bünyelerin faz dağılımları çizelgeler halinde verilmiştir.

Standart reçete ve standart reçeteye atık ilaveli numunelere yapılan XRD analizlerinde; standart reçetede ana kristal fazın kuvars olduğu belirlenmiş bunun yanı sıra reçetede müllit ve albit fazına’da rastlanmıştır.

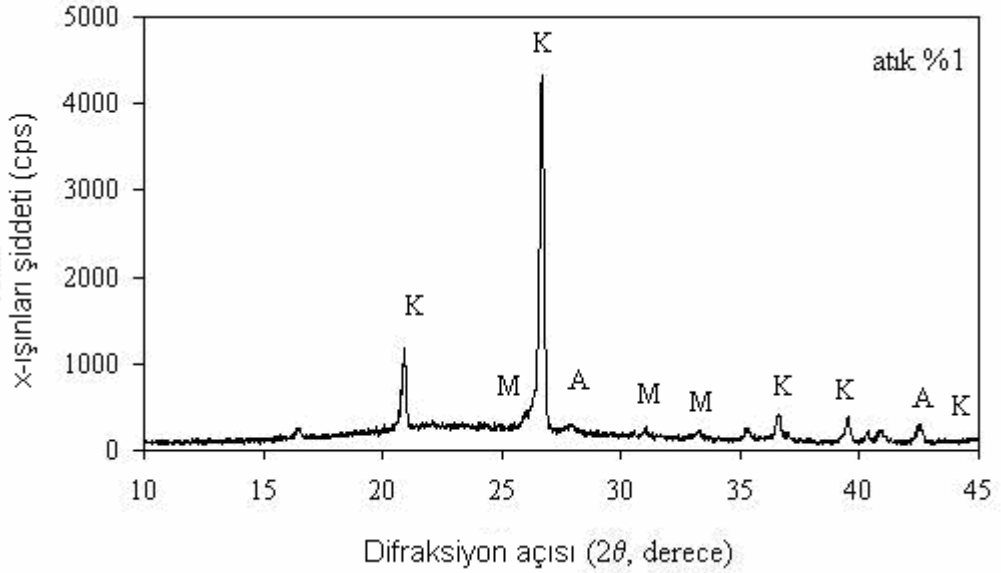
Standart reçeteye atık ilavesi ile elde edilen reçetede standart reçetede olduğu gibi ana kristal fazın kuvars olduğu belirlenmiş fakat müllit fazlarının albit fazına oranla daha baskın olduğu gözlenmiştir.

Atık ilavesinin %1 ve %4 olduğu reçetelerde fazların birbirlerine olan baskınlık oranlarında değişim fazla olmamıştır.



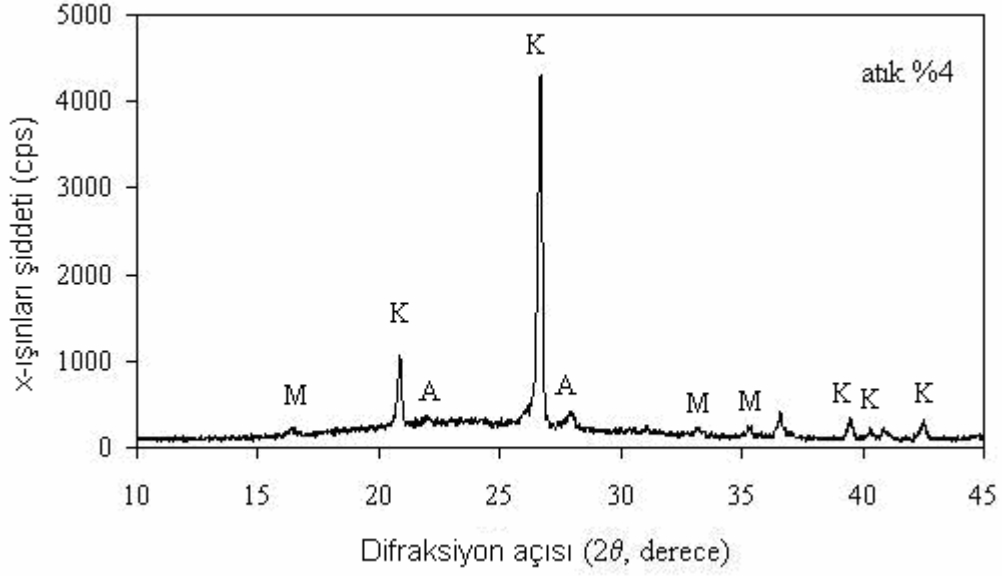
(K:Kuvars, M:Müllit, A:Albit)

**Şekil 10.** Standart bünyenin XRD paterni



(K:Kuvars, M:Müllit, A:Albit)

**Şekil 11.** Standart bünyeye %1 atık ilaveli bünyenin XRD paterni



(K:Kuvars, M:Müllit, A:Albit)

Şekil 12. Standart bünyeye %4 atık ilaveli bünyenin XRD paterni

Çizelge 10. Standart bünyenin faz dağılımı

2θ (derece)	d(Å)	BG	I	I/I <sub>0</sub>	Faz
16.380	5.4071	8	36	1.8	Mullit
20.276	4.3762	12	19	1.0	Kuvars
20.839	4.2592	17	437	21.7	Kuvars
21.858	4.0629	16	24	1.2	Albit
23.599	3.7670	12	18	0.9	Albit
24.241	3.6686	7	19	1.0	Albit
25.961	3.4294	4	89	4.4	Kuvars
26.620	3.3459	8	2014	100.0	Albit
27.860	3.1998	10	77	3.8	Albit
30.101	2.9664	8	18	0.9	Mullit
30.961	2.8860	12	47	2.3	Mullit
33.142	2.7009	8	44	2.2	Mullit
35.221	2.5461	7	49	2.4	Albit
35.720	2.5116	11	18	0.9	Kuvars
36.558	2.4559	13	139	6.9	Mullit
36.941	2.4314	11	35	1.7	Kuvars
39.460	2.2818	15	131	6.5	Kuvars
40.261	2.2382	16	64	3.2	Mullit
40.858	2.2068	14	60	3.0	Kuvars
42.459	2.1273	8	118	5.9	Albit
44.482	2.0351	10	22	1.1	Albit
44.884	2.0178	12	23	1.2	Kuvars

**Çizelge 11.** Standart bünyeye %1 atık ilaveli bünyenin faz dağılımı

<b>2θ (derece)</b>	<b>d(Å)</b>	<b>BG</b>	<b>I</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>Faz</b>
16.461	5.3808	12	48	2.5	Mullit
20.899	4.2471	7	389	20.4	Kuvars
26.680	3.3386	12	1904	100.0	Kuvars
27.860	3.1998	5	28	1.5	Albit
31.023	2.8803	7	46	2.4	Mullit
33.259	2.6916	7	45	2.4	Mullit
35.299	2.5406	9	59	3.1	Mullit
36.581	2.4545	7	136	7.2	Kuvars
39.500	2.2795	6	122	6.4	Kuvars
40.339	2.2340	8	58	3.0	Kuvars
40.840	2.2078	7	65	3.4	Albit
42.500	2.1253	9	87	4.6	Kuvars

**Çizelge 12.** Standart bünyeye %4 atık ilaveli bünyenin faz dağılımı

<b>2θ (derece)</b>	<b>d(Å)</b>	<b>BG</b>	<b>I</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>Faz</b>
16.399	5.4011	8	35	1.9	Mullit
20.861	4.2548	39	357	18.9	Kuvars
21.980	4.0406	44	30	1.6	Albit
26.660	3.3410	32	1889	100.0	Kuvars
27.921	3.1929	19	81	4.3	Albit
31.021	2.8805	11	30	1.6	Mullit
33.199	2.6963	9	40	2.1	Mullit
35.280	2.5419	9	51	2.7	Mullit
36.562	2.4557	9	126	6.7	Kuvars
39.480	2.2807	10	111	5.9	Kuvars
40.319	2.2351	13	53	2.8	Kuvars
40.880	2.2057	9	54	2.9	Mullit
42.500	2.1253	7	96	5.1	Kuvars



### 6.1.6. Pişme Rengi

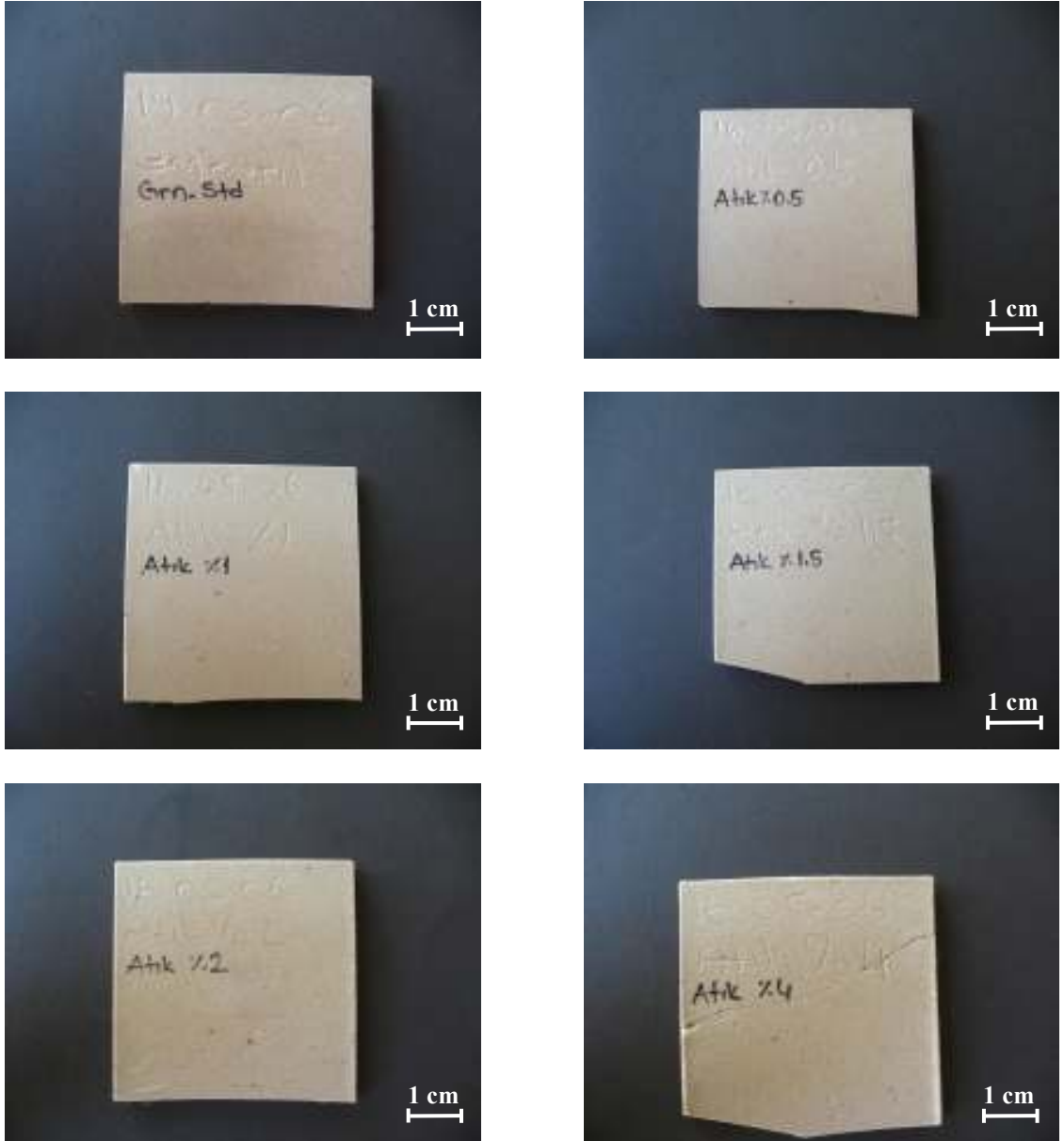
Çizelge 13’de standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için renk değerleri [kromatik koordinatlar; (L,a,b)] verilirken Şekil 13’de standart bünye ve standart bünyeye artan atık ilaveli numunelerin fotoğrafları verilmiştir.

Üzerinde çalışılan reçetelerin görsel incelemesi ve aletsel olarak yapılan incelemelerinde, standart reçeteye artan atık ilavesi ile renk değerlerinde fazla bir değişim gözlenmemiştir. Sadece **a** (+a kırmızı, - a yeşil) değerindeki düşüş nedeniyle **L** (beyazlık) oranı artmıştır. **b** (+b sarı, - b mavi) değerinde değişim fazla değildir.

**Çizelge 13.** Standart reçete ve atık ilaveli reçeteler için renk değerleri

(L\*,a\*,b\* → kromatik koordinatlar)

	L*	a*	b*
<b>Std. Reçete</b>	60.39	4.09	11.04
<b>%0.5 Atık ilaveli</b>	61.25	3.24	11.36
<b>%1 Atık ilaveli</b>	61.59	3.31	11.58
<b>%1.5 Atık ilaveli</b>	60.96	2.90	11.85
<b>%2 Atık ilaveli</b>	62.16	2.67	11.54
<b>%4 Atık ilaveli</b>	61.69	2.32	11.12



**Şekil 13.** Standart bünye ve standart bünyeye artan atık ilaveli numunelerin fotoğrafları

## 6.2. Pasa Atığının Ürününün Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi

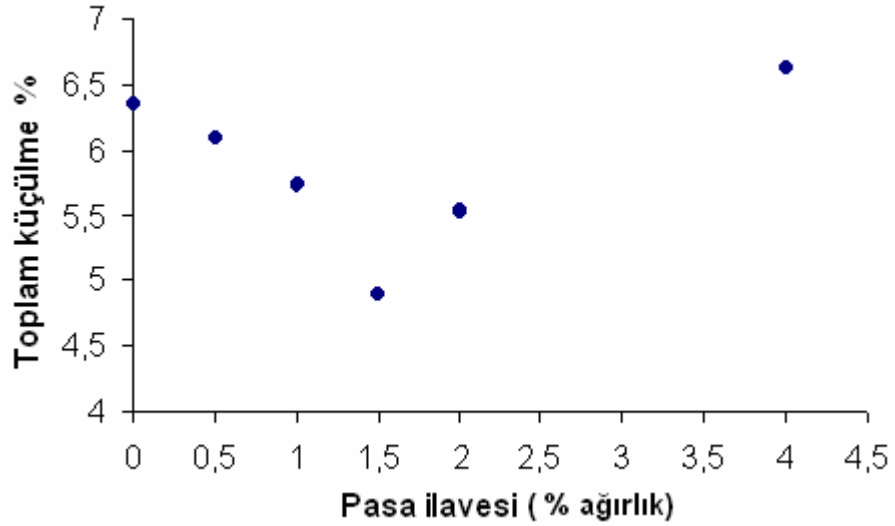
Standart reçeteye artan pasa ilavesi ile oluşturulan her reçete için toplam küçülme, kuru mukavemet, pişme mukavemeti, % su emme değerleri, yoğunluk değerleri, XRD ve renk parametreleri belirlenmiştir. Standart reçeteye pasa ilaveli sonuçlar aşağıda başlıklar halinde verilmiştir:

### 6.2.1. Küçülme Değeri

Şekil 14’de standart reçete ve standart reçeteye pasa ilaveli reçetelerin toplam küçülme değerleri verilmiştir.

Standart reçeteye pasa’nın farklı oranlarda ilave edilmesi ile reçetelerin sergiledikleri küçülme sonuçlarına bakıldığında, artan pasa ilavesiyle toplam küçülme değerlerinde farklı sonuçlar ortaya çıkmıştır.

Söz konusu pişme küçülmesinde pasa ilavesinin %4’ten küçük olduğu reçetelerde toplam küçülmede düşüş gözlenirken, pasa ilavesinin %4 olduğu reçetede toplam küçülmede bir artış gözlenmiştir. Bu miktarda, bünyenin içerisine  $B_2O_3$  katkı oranının çok fazla artması ile küçülme yerine büyüme beklenebilir.



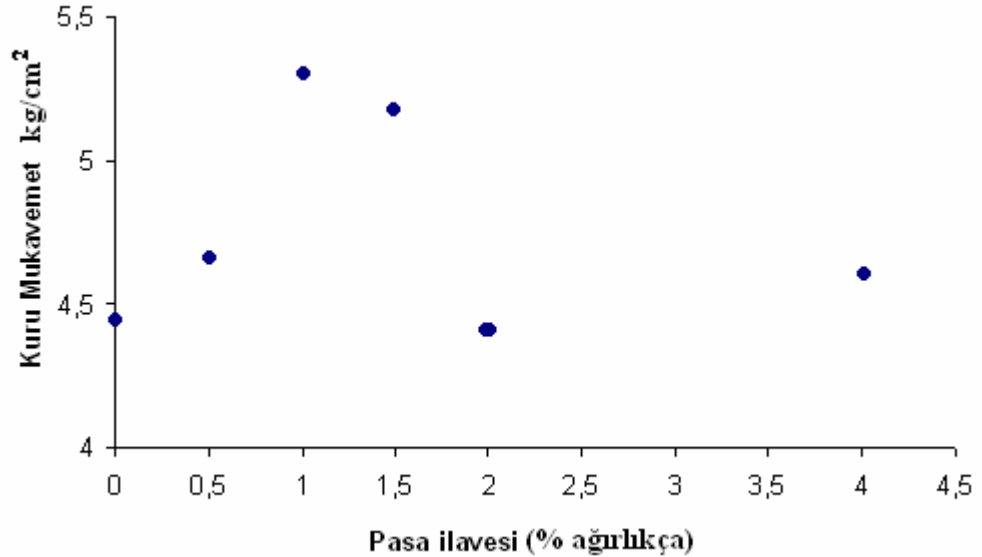
Şekil 14. Standart reçete ve pasa ilaveli reçetelerin toplam küçülme değerleri

### 6.2.2. Kuru ve Pişme Mukavemeti Değerleri

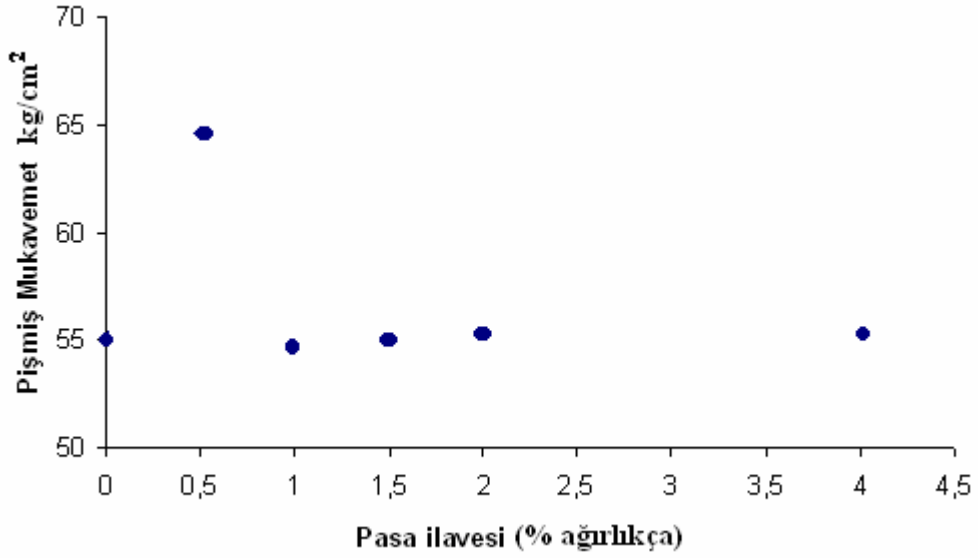
Şekil 15 ve 16'da standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için kuru ve pişmiş mukavemet değerleri verilmiştir. Standart reçeteye farklı oranlarda pasa ilavesiyle bünyenin kuru mukavemetinde başlangıçta bir artış gözlenmiştir

Pasa içerisindeki montmorillonit katkı oranının artması, çamurun bağlayıcı özelliğini ve kuru direncini arttırabilir %1'lik oranından sonra kuru mukavemetin düşmesi kolemanit miktarının artmasına bağlanabilir.

Pişme mukavemeti değerlerindeyse pasa'nın farklı oranlarda reçeteye katılmasıyla genellikle yaklaşık aynı değerler ortaya çıkmıştır; fakat %0,5 pasa ilavesinde standart reçeteye oranla pişme mukavemeti değerinde önemli bir yükselme gözlenmiştir.%0,5 katkı oranında pişmiş mukavemet değerinin artması atıktaki CaO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e bağlanabilir.



Şekil 15. Standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için kuru mukavemet değerleri.

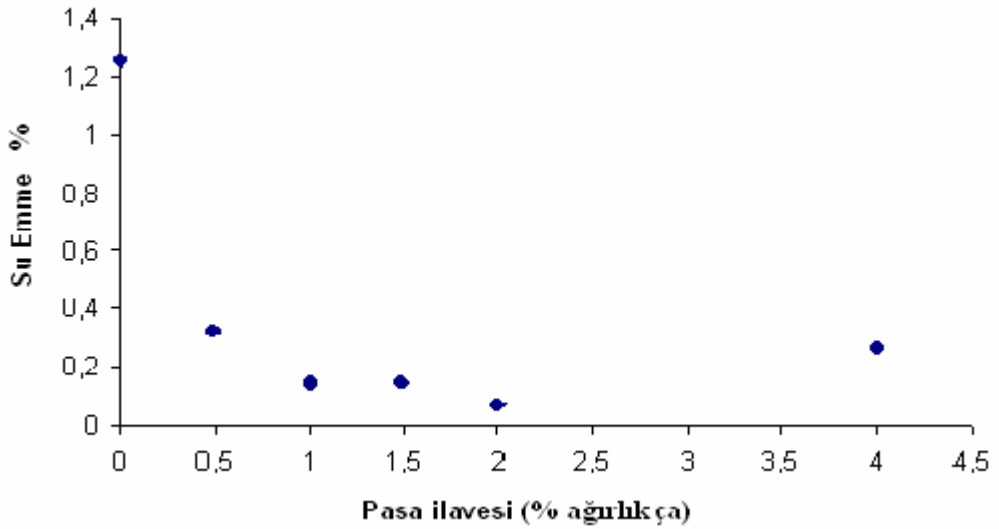


Şekil 16. Standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için pişmiş mukavemet değerleri.

### 6.2.3. Su Emme Değeri

Şekil 17’de standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için su emme değerleri verilmiştir.

Standart reçeteye artan pasa ilavesi ile pasa ilaveli reçetelerin su emme değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Su emme değerlerindeki bu azalma pasanın da atıkdaki gibi standart bünye üzerinde sinterlemesini artırıcı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

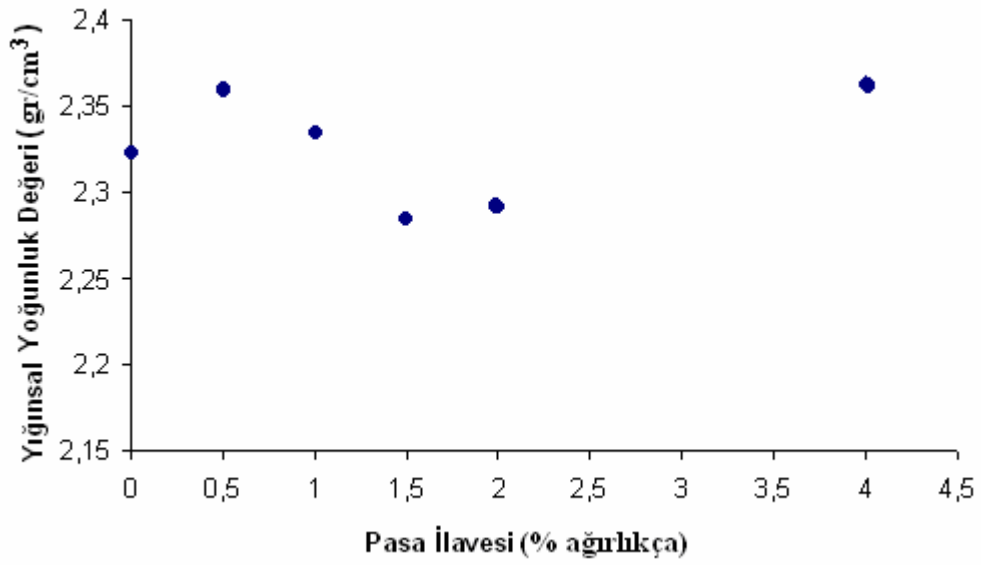


Şekil 17. Standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için su emme değerleri

#### 6.2.4. Yoğunluk Sonuçları

Şekil 18’de standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için yığımsal yoğunluk değerleri verilmiştir. Standart bünyeye artan pasa ilavesiyle hazırlanan reçetelerin, standart reçeteye oranla yoğunluk sonuçlarında bir düşüş eğilimi gözlenmiştir.

Bu reçetelerde düşük olan su emme değerlerine paralel olarak yoğunluktaki bu düşüşün yaşanması atık ilaveli reçete de olduğu gibi yapıdaki porların kapalı olduğunu göstermektedir.



Şekil 18. Standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için yığımsal yoğunluk değerleri

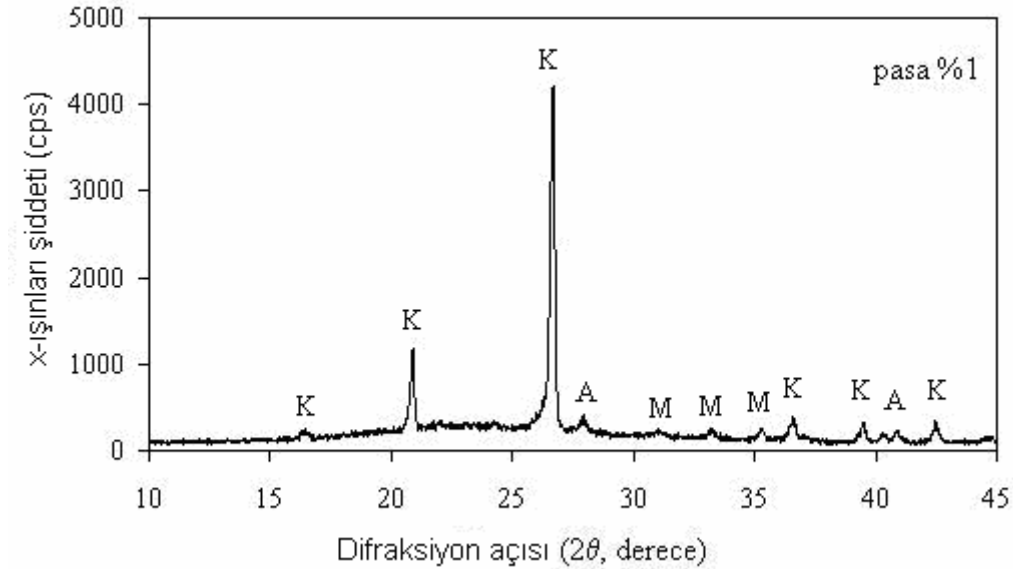
### 6.2.5. XRD Sonuçları

Şekil 19 ve 20’de %1 pasa ilaveli ve %4 pasa ilaveli bünyelerin XRD paternleri verilirken, Çizelge 14 ve 15’de bünyelerin faz dağılımları çizelgeler halinde verilmiştir.

Standart reçete ve standart reçeteye pasa ilaveli numunelere yapılan XRD analizlerinde; standart reçetede ana kristal fazın kuvars olduğu belirlenmiş bunun yanı sıra reçetede müllit ve albit fazına’da rastlanmıştır.

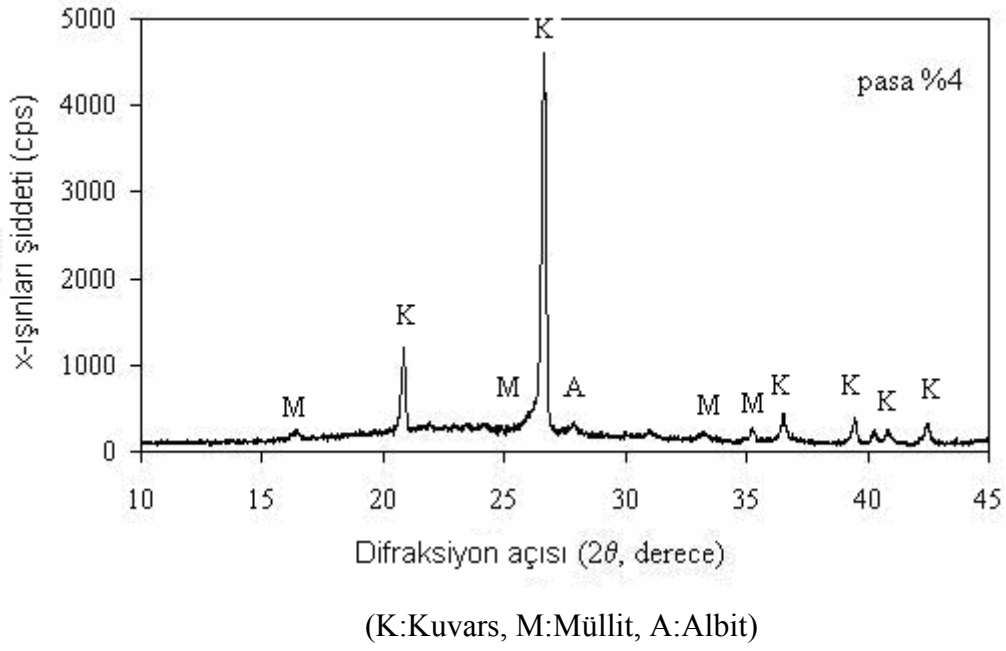
Standart reçeteye pasa ilavesi ile elde edilen reçetede standart reçetede olduğu gibi ana kristal fazın kuartz olduğu belirlenmiş fakat atık ilaveli reçetede olduğu gibi, müllit fazlarının albit fazlarına oranla az da olsa daha baskın olduğu gözlenmiştir.

Pasa ilavesinin %1 ve %4 olduğu reçetelerde fazların birbirlerine olan baskınlık oranlarında değişim fazla olmamıştır.



(K:Kuvars, M:Müllit, A:Albit)

Şekil 19. Standart bünnyeye %1 pasa ilaveli bünyenin XRD paterni



**Şekil 20.** Standart bünyeye %4 pasa ilaveli bünyenin XRD paterni

**Çizelge 14.** Standart bünyeye %1 pasa ilaveli bünyenin faz dağılımı

2θ (derece)	d(Å)	BG	I	I/I <sub>0</sub>	Faz
16.461	5.3808	12	48	2.5	Mullit
20.899	4.2471	7	389	20.4	Kuars
26.680	3.3386	12	1904	100.0	Kuars
27.860	3.1998	5	28	1.5	Albit
31.023	2.8803	7	46	2.4	Mullit
33.259	2.6916	7	45	2.4	Mullit
35.299	2.5406	9	59	3.1	Mullit
36.581	2.4545	7	136	7.2	Kuars
39.500	2.2795	6	122	6.4	Kuars
40.339	2.2340	8	58	3.0	Kuars
40.840	2.2078	7	65	3.4	Albit
42.500	2.1253	9	87	4.6	Kuars



**Çizelge 15.** Standart bünyeye %4 pasa ilaveli bünyenin faz dağılımı

2θ (derece)	d(Å)	BG	I	I/I <sub>0</sub>	Faz
16.399	5.4011	8	35	1.9	Mullit
20.861	4.2548	39	357	18.9	Kuvars
21.980	4.0406	44	30	1.6	Albit
26.660	3.3410	32	1889	100.0	Kuvars
27.921	3.1929	19	81	4.3	Albit
31.021	2.8805	11	30	1.6	Mullit
33.199	2.6963	9	40	2.1	Mullit
35.280	2.5419	9	51	2.7	Mullit
36.562	2.4557	9	126	6.7	Kuvars
39.480	2.2807	10	111	5.9	Kuvars
40.319	2.2351	13	53	2.8	Kuvars
40.880	2.2057	9	54	2.9	Mullit
42.500	2.1253	7	96	5.1	Kuvars

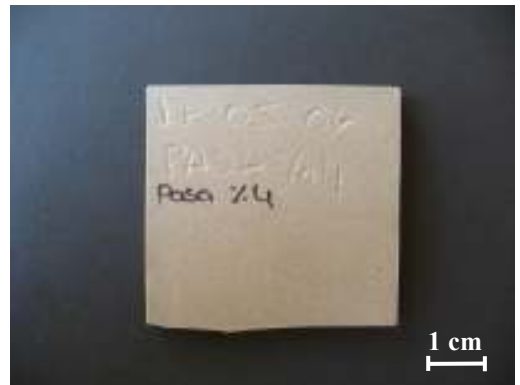
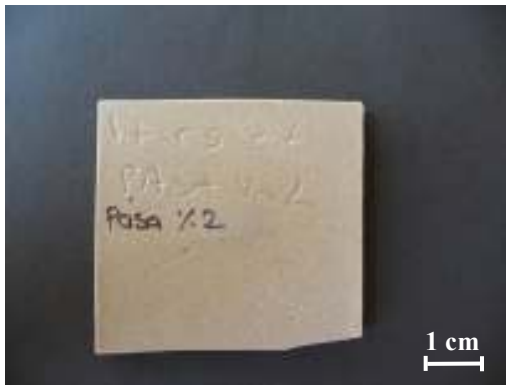
#### 6.2.6. Pişme Rengi

Çizelge 16'da standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için renk değerleri verilirken, Şekil 21'de standart bünye ve standart bünyeye artan pasa ilaveli numunelerin fotoğrafları verilmiştir.

Üzerinde çalışılan reçetelerin görsel incelemesi ve aletsel olarak yapılan incelemelerinde, standart reçeteye artan pasa ilavesi ile renk değerlerinde fazla bir değişim gözlenmemiştir. Artan pasa ilavesi ile L(beyaz) değerinde bir düşüş gözlenirken, **a** (+a kırmızı, - a yeşil) değerindeki düşüş ile bir paralel'lik içindedir. **b** (+b sarı, - b mavi) değerinde değişim fazla değildir.

**Çizelge 16.** Standart reçete ve pasa ilaveli reçeteler için renk değerleri

	L*	a*	b*
Std. Reçete	60.39	4.09	11.04
%0.5 Pasa ilaveli	61.08	3.19	11.44
%1 Pasa ilaveli	61.56	3.26	11.42
%1.5 Pasa ilaveli	61.48	3.03	11.21
%2 Pasa ilaveli	59.01	3.14	10.44
%4 Pasa ilaveli	57.90	3.91	10.90



Şekil 21. Standart bünye ve standart bünyeye artan pasa ilaveli numunelerin fotoğrafları

### 6.3. Farklı Pişirim Sıcaklıklarının Standart Reçeteye ve İlaveli Reçetelere Etkisi

Bu deneyler atık ve pasa ilavesinin pişme sıcaklığına etkisini görmek amacıyla yapılmış olup, çalışılan sıcaklıklar aşağıda verilmiştir.

#### 6.3.1. 1180°C Pişirim Sıcaklığı

Çizelge 17’de std. reçete, atık (%1,5) ve pasa (%2)’nın 1180°C de pişirim sıcaklığındaki özellikleri verilmiştir. 1180°C de pişirilen atık ve pasa ilaveli reçetelerin standart reçeteye kıyaslanması sonucunda küçülme, yığınsal yoğunluk ve su emme değerlerinde çok küçük oranda bir değişim olurken, pişmiş mukavemet değerlerin de ise standart bünyeye oranla bir düşüş yaşanmıştır. Renk değerlerinde ise L değerinde artış a değerinde düşüş olurken b değerinde ise fazla değişim olmamıştır.

**Çizelge 17.** 1180°C Pişirim Sıcaklığı

1180 °C	<u>Std. reçete</u>	<u>Atık % 1,5</u>	<u>Pasa % 2</u>
Çekme (%)	6.18	6.72	6.09
Su Emme (%)	0	0.02	0
Pişmiş Mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	58.648	55.211	52.237
Yığınsal yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	2.398	2.375	2.318
L*	59.08	63.04	67.82
a*	2.96	1.74	1.41
b*	13.50	13.85	13.41



1180 °C’ de pişirilen bünyelerin renkleri.

#### 6.3.2. 1190°C Pişirim Sıcaklığı

Çizelge 18’ de std. reçete, atık (%1,5) ve pasa (%2)’nın 1190°C de pişirim sıcaklığındaki özellikleri verilmiştir. 1190°C de pişirilen atık ve pasa ilaveli reçetelerin standart reçeteye kıyaslanması sonucunda, su emme ve yığınsal yoğunluk değerlerinde çok

küçük oranda bir değişim olurken, küçülme değerinde ise atık ilavesi ile bir artış gözlenirken pasa ilavesinde ise çok önemli bir değişim olmamıştır. Pişmiş mukavemet değerinde ise atık ilavesi ile bir artış gözlenirken, pasa ilavesinde ise gözle görülür bir oranda düşüş yaşanmıştır. Renk değerlerinde ise L değerinde artış a değerinde düşüş olurken b değerinde ise fazla değişim olmamıştır.

**Çizelge 18. 1190°C Pişirim Sıcaklığı**

1190°C	<u>Std. reçete</u>	<u>Atık % 1,5</u>	<u>Pasa % 2</u>
Çekme (%)	5.90	6.54	5.72
Su Emme (%)	0	0	0.02
Pişmiş Mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	51.387	52.931	43.853
Yığınsal yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	2.379	2.345	2.247
L*	59.87	64.20	68.67
a*	2.54	1.63	1.27
b*	13.24	13.52	13.04



1190 °C' de pişirilen bünyelerin renkleri.

### 6.3.3. 1200°C Pişirim Sıcaklığı

Çizelge 19.' da std. reçete, atık (%1,5) ve pasa (%2)' nin 1200°C de pişirim sıcaklığındaki özellikleri verilmiştir. 1200°C de pişirilen atık ve pasa ilaveli reçetelerin standart reçeteyle kıyaslanması sonucunda, su emme ve yoğunluk değerlerinde çok küçük oranda bir değişim olurken, küçülme değerinde ise atık ilavesi ile bir değişim olmazken pasa ilavesinde gözle görülür bir oranda düşüş olmuştur. Pişmiş mukavemet değerinde ise atık ilavesi

ile düşüş yaşanırken pasa ilavesinde ise bu düşüş gözle görülür bir orandadır. Renk değerlerinde ise L değerinde artış a değerinde düşüş olurken b değerinde ise fazla değişim olmamıştır.

**Çizelge 19. 1200°C Pişirim Sıcaklığı**

1200°C	<u>Std. reçete</u>	<u>Atık % 1,5</u>	<u>Pasa % 2</u>
Çekme (%)	5.63	5.54	4.45
Su Emme (%)	0.05	0.02	0
Pişmiş Mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	41.905	36.793	19.900
Yığınsal yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	2.350	2.288	2.077
L*	60.81	65.15	67.92
a*	2.18	1.30	1.35
b*	12.98	13.52	13.46



1200 °C' de pişirilen bünyelerin renkleri.

#### 6.3.4. 1210°C Pişirim Sıcaklığı

Çizelge 20'de std. reçete, atık (%1,5) ve pasa (%2) nın 1210°C' de pişirim sıcaklığındaki özellikleri verilmiştir. 1210°C de pişirilen atık ve pasa ilaveli reçetelerin standart reçeteye kıyaslanması sonucunda, su emme ve yoğunluk değerlerinde çok küçük oranda bir değişim olurken, küçülme değerinde ise atık ilavesi ile bir düşüş olurken pasa ilavesinde gözle görülür bir oranda düşüş olmuştur. Pişmiş mukavemet değerinde ise atık ilavesi ile düşüş yaşanırken pasa ilavesinde ise bu düşüş gözle görülür bir orandadır. Renk değerlerinde ise L değerinde artış a değerinde düşüş olurken b değerinde ise fazla değişim olmamıştır.

**Çizelge 20.** 1210°C Pişirim sıcaklığı

1210°C	<u>Std. reçete</u>	<u>Atık % 1,5</u>	<u>Pasa % 2</u>
Çekme (%)	5.18	4.81	3.00
Su Emme (%)	0	0	0.07
Pişmiş Mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	49.255	46.958	28.139
Yığmsal yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	2.299	2.189	2.047
L*	62.33	66.24	69.59
a*	2.03	1.26	1.07
b*	13.35	13.86	13.56



1210 °C' de pişirilen bünyeleri renkleri.

## 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Etibor Hisarcık İşletmesi baraj atığının ve pasanın porselen karo bünyesine ilavesi ile kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda, standart reçeteye ilave edilen atık ve pasa ilaveli bünyelerin standart bünyeye göre toplam küçülmesinin, yoğunluğunun ve su emme değerlerinin azaldığı, kuru ve pişmiş mukavemetinin arttığı görülmüştür. Bu değişiklikler, atık ve pasa'nın içinde  $B_2O_3$  değerinin yüksek miktarda bulunması, buna bağlı olarak camsı fazın ve sinterleştirme özelliklerinin standart bünyeye göre daha iyi olması ile açıklanmıştır.

Renk değerleri ölçümleri sonucunda atık ve pasa ilaveli reçetelerin standart reçeteye kıyaslanmasında renk değerlerinde çok küçük oranda değişim gözlenmiştir. Bu oran ihmal edilebilir derecededir.

Standart bünyeye atık ve pasa ilavesiyle oluşturulan reçetelerin (pişmiş örneklerinin) x ışını difraksiyonu ile yapılan yapısal incelemeleri sonucunda faz değişimlerine bakıldığında, standart reçeteye oranla fazla bir değişime rastlanmamıştır.

Yukarıda yapılan çalışmalar sonucunda atıkların granit seramik yer karosunda kullanılabilirliği ortaya çıkmıştır. Ayrıca atık ve pasa ilavesinin pişme sıcaklığını düşürücü yönde önemli bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

Laboratuar ölçekte yapılan bu çalışmanın işletme ortamında da yapılmasında yarar vardır.

## **KAYNAKÇALAR(devamı)**

Arcasoy, A., (1977), “Akçini Çamuru, hammaddeleri ve hammaddelerin kontrol yöntemleri” As.tez. İstanbul

Arcasoy, A., (1983), “Seramik Teknolojisi Kitabı”, Marmara Üniversitesi Yayınları, No. 457

Ataer,Ö.F., (2003), TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları: 78

Avcı, S., “Seramik Hammaddeleri ve Seramik Sektöründeki Alternatif Maddeler”, Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 1998, Eskişehir, 53s.

Çiçek, S.,(2003), TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları: 78

DPT, 2001, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri I ( Seramik Killeri-Kaolen-Feldispat-Pirofilit-Wollastonit-Talk) Çalışma Grubu Raporu, Ankara

Foerst, W., (1966), “Ullmans Encyklopaedie der technischen Chemie”3. Baskı

Kibici, Y.,(2002), “Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları

MTA, 1995, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu Cilt-I, Ankara

Önem, Y.,(1997), “Sanayi Madenleri” Ankara

Salmang, S., (1968), “Die Physikalischen und Chemischen Grundlagen der Keramik” NewYork



Sacmi, 2002, Applied Ceramic Technology, İmola, İtaly, Vol. 2, 24.

Sarız, K., ve Nuhoglu, İ., 1992, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, No:62, Eskişehir

Savaş, M., (2005), BAÜ Fen Bilimleri Enst. Derg. 5.1

Singer, F. and Singer, S., (1969), “Industrielle Keramik Bd.I”, Springer Berlin, Heidelberg, NewYork

Sayarer, G., Seramik yer karosu bünyede bazaltın alternatif bir hammadde olarak kullanımı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, 2006, Eskişehir,

Yurtseveri Ö., “Atık Camların Yer Karosu Üretiminde Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2002, 60s.

## **EK: ATIK VE PASANIN STANDART RECETEYE ETKİLERİ**

**Çizelge Ek 1. -3mm atığın standart bünyeye ilavesinin etkisi**

	<b>Std.recete</b>	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>2</b>	<b>4</b>
<b>Toplam Küçülme(%)</b>	6.36	6.09	6.05	5.82	5.72	5.27
<b>Su Emme(%)</b>	1.26	0.54	0.06	0	0	0
<b>Kuru Mukavemet (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	4.45	4.60	5.33	5.58	5.67	5.86
<b>Pişmiş Mukavemet (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	55.155	55.359	66.244	59.809	53.459	59.494
<b>Yığımsal yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	2.324	2.348	2.362	2.331	2.317	2.230

**Çizelge Ek 2. -25mm pasanın standart bünyeye ilavesinin etkisi**

	<b>Std.recete</b>	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>2</b>	<b>4</b>
<b>Toplam Küçülme(%)</b>	6.36	6.09	5.72	4.91	5.55	6.64
<b>Su Emme(%)</b>	1.26	0.33	0.14	0.15	0.08	0.27
<b>Kuru Mukavemet (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	4.45	4.67	5.3	5.18	4.42	4.61
<b>Pişmiş Mukavemet (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	55.135	64.649	54.840	54.996	55.341	55.324
<b>Yığımsal yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	2.324	2.360	2.335	2.285	2.292	2.364