

Firitleştirilmiş Tinkal Atığının Çini Karo Bünyeye Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi The Effect of Fritted, Tincal Waste to the Properties of Art Tile Body

N. Ediz, H. Yurdakul, A. İssi

Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya

ÖZET: Eskişehir Kırka Boraks İşletmesi'nde boraks cevherinin işlenmesi esnasında yıllık yaklaşık 250.000 ton B_2O_3 içeren konsantratör kan boraks atığı (kil pestili) açığa çıkmaktadır. Bu çalışmada kil pestili atığı firitleştirilerek çini karo bünyesinde albitin (Na-feldspat) yerine kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin reolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri incelendiğinde bu yeni malzemenin çini karo bünyesinde alternatif bir ergitici hammadde olarak kullanılabilceği saptanmıştır.

ABSTRACT: Every year, almost 250.000 tons of solid concentrator wastes (clay waste), containing B_2O_3 are produced in Eskişehir Borax Mine during the processing of borax ore. In this research, these clay wastes after fritting were used to replace the albite (Na-feldspar) used in art tile bodies. When the Theological, physical and mechanical properties of the products obtained were examined, it was seen that these wastes could be used as an alternative fluxing material for art tile bodies.

1. AMAÇ

Bu çalışma, Eskişehir Kırka Boraks İşletmesi'nde konsantrite tinkal üretimi sırasında oluşan kil pestili atığının firitleştirilerek depolanma ve geri dönüşüm sorununa çözüm yolu geliştirilmesi ve elde edilen bu camsı özellikteki malzemenin çini karo bünyesinde kullanılması ile seramik kaplama sektörüne ergitici yeni bir hammadde kazandırılması amacı ile yapılmıştır.

2. GİRİŞ

Eskişehir Kırka Boraks İşletmesinde ham cevherin çıkarılması ve işlenmesi esnasında yıllık 250.000 ton civarında önemli miktarda B_2O_3 içeren kil pestili atık olarak açığa çıkmaktadır (Karasu ve ark., 2002). Bu atığın seramik sektörünün değişik kollarında değerlendirilmesi amacı ile birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda bu atığın duvar (Karasu ve ark., 2002) ve yer karosu bünyesinde (Emrulloğlu ve ark., 2002), sır ve frit bileşimlerinde (Karasu ve ark., 2002) ve tuğla

sektöründe (Kavas ve ark., 2002) kullanılabilceği tespit edilmiştir. Fakat yapılan çalışmaların büyük bir kısmında bu atığın seramik süspansiyonlarında nasıl bir etki oluşturduğu açıklanmamıştır.

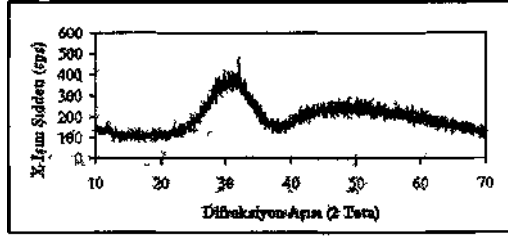
Bu çalışmada firitleştirilmiş kil pestili atığının yer aldığı çini karo bünyelerinde elektrolit olarak Sodyum silikatın (Na_2SiO_3) kullandığı reçetelerin viskozite değerleri Brookfield viskozimetri cihazı ile ölçülmüştür. Böylece kil pestili atığının firitleştirilerek sisteme ilave edilmesi ile süspansiyonların reolojik özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Firitleştirilmiş bu atığın, son ürünlerin fiziksel ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan kil 1, kil 2, dolomit, kaolen 1, kaolen 2 ve albit (Na-Feldspat) Kütahya Altın Çini ve Seramik Sanayi A.Ş.'den sağlanmıştır. Kil pestili

atığı ise Eskişehir Kuka Boraks İşletmesi'nden temin edilmiştir. Bu atığın XRD analizi sonucunda tinkalkonit, dolomit, montmorillonit, analsim ve kalsit fazlarını içerdiği belirlenmiştir (Ediz ve ark., 2004). Fırıleştirilmiş kil pestili atığın XRD analizi Şekil 1'de verilmektedir. Bu analiz Rigaku Miniflex ZD13113 serisi X-ışın difraktometresi yardımıyla CuKα (X=1.54056 Å) ışınması kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 1. Fırıleştirilmiş Kil Pestili Atığının X-ışın Difraksiyon-Analizi.

Fırıleştirilmiş kil pestili atığın kimyasal bileşimi Çizelge 1'de görülmektedir. Kimyasal analiz Eskişehir Toprak Seramik A.Ş. Karo Fabrikasında ICP cihazı (Perkin Elmer Optima 3000) yardımı ile yapılmıştır.

Çizelge 1. Fırıleştirilmiş KİT Pestili Atığının Kimyasal Analizi (ağırlıkça).

Oksit	%
SiO ₂	22,6
Al ₂ O ₃	5,8
Fe ₂ O ₃	-0,75
TiO ₂	0,11
CaO	19,16
MgO	26,63
Na ₂ O	7,92
K ₂ O	1,57
Li ₂ O	0,45
ZnO	0,01
PbO	0,01
B ₂ O ₃	13,75

3.2. Metod

Çini karo bünye çamurunu hazırlamadan Önce bütün hammaddelerin nem değerleri tespit edilmiş ve buna göre değirmene yüklenecek reçete bileşimi ayarlanmıştır. Hazırlanan reçeteler Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Hazırlanan Çini Karo Bünyesi Reçeteleri (Ağırlıkça %).

Hammadde	C1	C2	C3	C4
Kili	10	10	10	10
Kıl 2	2	2	2	2
Dolomit	9	9	9	9
Kaolen 1	3	3	3	3
Kaolen 2	67	67	67	67
Albit	9	6	3	0
Atik	0	3	6	9

Çizelge 2 referans (C1) ve fırlatılmış kil pestili atığı katkı çini karo bünye reçetelerim göstermektedir. Çini karo referans bünyesinde albit ağırlıkça % 9 oranında kullanılmıştır. C2, C3 ve C4 reçetelerinde albit % 3, 6 ve 9 oranlarında azaltılarak aynı oranlarda fırlatılmış kil pestili atığı bünye reçetelerine ilave edilmiştir. Öğütme veriminin artırılması ve hazırlanan süspansiyonların değirmenlerden kolayca alınabilmesi için toplam yığının ağırlıkça % 0,3'ü oranında sodyum silikat (Na₂SiO₃) elektroliti, öğütme işlemi sırasında 2 kg kuru öğütme kapasitesine sahip porselen bilyeli değirmenlere su ile birlikte ilave edilmiştir. Hazırlanan süspansiyonların katı konsantrasyonu ağırlıkça % 65 olacak şekilde ayarlamalar yapılmıştır. Öğütme işlemi 6-6,5 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Yeterli elek üstü bakiyesine sahip süspansiyonlar değirmenlerden alınarak, piknometre ile yoğunluk tayini yapılmıştır.

Brookfield UV-DV H+ marka ve model viskozimetri cihazı kullanılarak 3 nolu uç ve 2 rpm" de viskozite değerleri, ölçüm başlangıcından 15 saniye sonraki değerler esas alınarak ölçülmüştür. Eş zamanlı olarak pH değişimleri Hanna marka pH metre el cihazı ile ölçülmüştür. Fırıleştirilmiş kil pestili atığın hazırlanan süspansiyonların tiksotropik özelliklerine etkilerini belirlemek amacı

ile aynı cihaz kullanılarak 5 dakika aralıklar ile 40 dakika boyunca viskozite değişimleri gözlemlenmiştir. Daha sonra 150 [im'lik elekten geçirilen süspansiyonlar, etüvde 105 ± 5 °C'de tamamen kurutulmuş ve kuruyan numuneler porselen havanda öğütülmüştür. Malzeme, ağırlığının % 5 - 6 oranında su ile nemlendirildikten sonra 1 mm'lik elekten geçirilip granül haline dönüştürülmüştür. Hazırlanan granulier hidrolik el presi ile 160 kg/cm^2 basınç altında $8 \times 10 \times 3$ cm boyutlu çelik kalıplarda şekillendirilmiştir. Kurutma sonrası çatlamaları önlemek için numuneler, önce oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiş daha sonra da 85 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Pişirme işlemi, işletme koşullarında Kütahya Altın Çini ve Seramik San. A.Ş.'deki roller tipi fırın kullanılarak 1135 °C'de 35 dakikada gerçekleştirilmiştir. Son ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla kuru ve pişme güçlümeleri ayrıca kuru ve pişme mukavemeti ile su emme değerleri ölçülmüştür.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Firitleştirme işlemi sonrasında yapılan XRD analizinde firitleştirilmiş kil pestili atığının önemli oranda amorf olduğu saptanmıştır. Yapılan kimyasal analiz sonucunda firitleştirilmiş kil pestili atığının ergitici özelliğe sahip ağırlıkça %13,75 B_2O_3 , %7,92 Na_2O ve %1,57 K_2O içerdiği tespit edilmiştir.

Hazırlanan çini karo bünyesi süspansiyonlarının atık miktarları, öğütme süreleri, elek üstü bakiyeleri ve litre ağırlıkları Çizelge 3'de gösterilmektedir.

Çizelge 3. Hazırlanan çini karo bünyesi süspansiyonlarının atık miktarları, öğütme süreleri, elek üstü bakiyeleri ve litre ağırlıktan.

Reçete	Atık Miktan (%)	Öğütme Süresi (saat)	Elek Üstü Bakiye (%)	Litre Ağırlığı (gr/1)
C1	0	6,5	2,26	1640
C2	3	6,5	2,18	1638
C3	6	6	2,16	1638
C4	9	6	2,11	1637

Çizelge 3 incelendiğinde firitleştirilmiş aük miktarının artması ile birlikte öğütme sürelerinin ve elek üstü bakiyelerinin değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun temel nedeni olarak camı yapıdaki atığın albitten daha kolay öğünebilmesi düşünülmektedir.

Hazırlanan çini karo bünyesi süspansiyonlarının atık miktarları, viskoziteleri, pH ve sıcaklık değerleri Çizelge 4' de verilmektedir.

Çizelge 4. Hazırlanan çini karo bünyesi süspansiyonlarının atık miktarları, viskoziteleri, pH ve sıcaklık değerleri.

Reçete	Atık Miktan (%)	Viskozite (cps)	PH	Sıcaklık (°C)
C1	0	31350	9,33	22,1
C2	3	30925	9,12	22,3
C3	6	30650	8,88	22,4
C4	9	30475	8,67	22,7

Çizelge 4'ten görüldüğü gibi firitleştirilmiş atık miktarının artması ile birlikte viskozite ve pH değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Kil bazlı bir seramik süspansiyonunda deflokülasyon derecesinin artırılmasında yardımcı bir faktör olarak düşük iyon konsantrasyonu bulunan sistemlerin daha kolay defloküle olabileceği belirtilmektedir (Phelps ve ark., 1982). Bunun sonucunda viskozite değerlerinin daha düşük seviyede gerçekleşmesinin nedeni olarak, firitleştirilmiş atık miktarının artması ile atığın camı yapıda olmasından dolayı hazırlanan süspansiyonlardaki çözünen iyon miktarının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Süspansiyonlardaki pH değerlerinin azalmasındaki temel neden ise tercihi olarak adsorbe olabilecek iyon miktarının azalması olarak açıklanabilir (Olphen, 1963).

Hazırlanan çini karo bünyesi süspansiyonlarının zamana bağlı viskozite değişimleri Çizelge 5'te sunulmuştur.

Çizelge 5. Hazirlanan çini karo bünyesi süspansiyonlarının zamana bağlı viskozite değişimleri.

Reçete	Süre (dakika)	Viskozite (cps)
C1	5	31365
	10	32650
	15	33725
	20	34330
	25	35620
	30	36480
	35	37550
	40	38475
Reçete	Süre (dakika)	Viskozite (cps)
C2	5	31250
	10	31890
	15	32645
	20	33360
	25	34750
	30	35675
	35	36820
	40	37560
Reçete	Süre (dakika)	Viskozite (cps)
C3	5	30860
	10	31585
	15	32930
	20	33425
	25	34050
	30	34840
	35	35200
	40	35940
Reçete	Süre (dakika)	Viskozite (cps)
C4	5	30640
	10	31495
	15	31990
	20	32550
	25	33125
	30	33880
	35	34290
	40	34895

Çizelge 5'te süre artışı ile birlikte viskozite değerlerinin arttığı görülmektedir. Viskozite artışının nedeni, hazirlanan süspansiyonların tiksotropik davranışları ile açıklanabilir. Süspansiyonlardaki tiksotropik davranışların temeli, partikül yüzeylerindeki elektrostatik etkileşime bağlı olarak süspansiyon içerisindeki partiküllerin birbirleri ile bir aė yapısı oluşturarak salkımlaşması ve süspansiyona uygulanan herhangi bir kayma gerilimine karşı direncin zamana bağlı olarak artması veya görünür viskozite değerinin artması şeklinde belirtilmektedir (Funk ve ark., 1997).

Çizelge 6'da çini karo bünyelerinin fiziksel ve mekanik özellikleri verilmektedir.

Çizelge 6. Çini karo bünyelerinin fiziksel ve mekanik özellikleri.

Reçete	Atık Miktarı (%)	Kuru Küçülme (%)	Pişme Küçülmesi (%)
C1	0	0,02	0,93
C2	3	0,02	1,12
C3	6	0,02	1,38
C4	9	0,03	2,25
Reçete	Atık Miktarı (%)	Kuru mukavemet (kg/cm ²)	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)
C1	0	12,22	211
C2	3	14,28	269
C3	6	15,92	323
C4	9	16,5	428
Reçete	Atık Miktarı (%)	Su Emme (%)	
C1	0	22,8	
C2	3	18,2	
C3	6	17,7	
C4	9	14,89	

Çizelge 6'da görüleceği üzere *aA* miktarının artması ile birlikte pişme mukavemeti ve pişme küçülmesi değerlerinin arttığı, su emme değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Pişme mukavemeti ve pişme küçülmesi değerlerindeki artışın nedeni firtleştirilmiş atığın bileşimindeki B2O3, Na2O, K2O gibi ergitici karakteri yüksek oksitlerin (Karasu, 2000) camsı faz oluşturarak sıvı

hal sinterlemesi esnasında taneler arası boşlukları doldurması ile daha yoğun bir yapı oluşturması ve bu oksitlerin artmasına paralel olarak oluşan camı fazın açık poroziteleri doldurarak su emme değerlerinin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Kuru küçülme ve kuru mukavemet değerlerindeki artışın nedeni ise firitleştirilmiş kil pestili atığının amorf yapıda olması olarak düşünülmektedir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen fiziksel ve mekanik testler sonucunda, firitleştirilmiş kil pestili atığının çini karo üretiminde ergitici hammadde olarak kullanılan albitin yerine alternatif ergitici olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan bu malzemenin oluşturulan süspansiyonların reolojik özelliklerine olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

Ülkemizde tinaların işlenmesi sırasında yıllık olarak 250.000 ton kil pestili atığı ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların depolanması ve geri dönüşümünde çeşitli sorunlar yaşanabilmektedir. Kil pestili atığının firitleştirilmesi sonrasında ağırlıkça % 56 oranında azalma kaydedilmiştir. Bu sonucun kil pestili atığının depolanmasında önemli bir yer sorununu ortadan kaldıracağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Karasu B., Kaya G., Yurdakul H., 2002. Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantre ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 3-4 Ekim, Kütahya, 224-228.

Karasu B., Kaya G., Yurdakul H., Topkaya A., 2002. Utilization of Borax Solid Wastes in Wall Tile Bodies. 104th Annual Meeting Abstract Book, Acers, St. Louis, 274.

Emrullahoglu Ö. F., Emrullahoglu C. B., Özçelik F., 2002. Etibor Kırka Boraks Atığının Yer Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 3-4 Ekim, Kütahya, 213-218.

Karasu B., Kaya G., Kozulu R., 2002. Evaluation of Etibank-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey in Wall Tile Glazes. 104th Annual Meeting Abstract Book, Acers, St. Louis, 275.

Karasu B., Gerede E., Taşbaşı Ş., 2002. Etibor Kırka Boraks Konsantre Atıklarının Firitleştirilerek Yer Karosu Sırlanında Değerlendirilmesi. Bor sempozyumu Özet Kitabı, Balıkesir.

Kavas T., Önce G., 2002. Kırka (Eskişehir) Konsantratör Bor Atıklarının Pres Tuğla Üretiminde Ergitici Materyal Olarak Kullanılabilirliği. 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 3-4 Ekim, Kütahya, 219-223.

Ediz N., Issi A., Yurdakul H., 2004. Effect of Tincal Waste Addition to Replace Silica Sand in Wall Tile Production, Euro Ceramics VIII, Key Engineering Materials, 2465.

Phelps G.W, Maguire S.G., Kelly W.J. and Wood R.K., 1982. Rheology and Rheometry of Clay-Water Systems, Cyprus Industrial Minerals, Sandersville, CA, 39-41.

Olphen H. V., 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience Publishers, New York, 196-197.

Funk J. E., Dinger D. R., 1997. Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions, Kluwer Academic Publishers, London, 237-250.

Karasu B., 2000. Cam Teknolojisi, M.E.B. Yayınları, Ankara, 14-16.

