

# Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantre ve türev atıklarının duvar karosu bünye özelliklerine etkisi

## The effect of Etibor Kırka Borax Company's concentration and derivation wastes on the properties of wall tile bodies

B. KARASU & G. KAYA

*Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fak., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bol, Eskişehir, TÜRKİYE*

H. YURDAKUL

*Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, TÜRKİYE*

**ÖZET:** Ülkemiz nüfusu ve endüstrisi ile her geçen gün gelişip büyümekte aynı zamanda bunun bir sonucu olarak kaplama malzemelerine duyulan ihtiyaç da artmaktadır. Seramik sanayiinde sıkça kullanılan hammaddelerin gerek saflık gerekse elde edilebilirlik açısından ilerde karşılaşılabilecek zorluklar düşünüldüğünde alternatif başlangıç malzemesi arayışlarına yönelik çabaların önemi daha iyi bir biçimde anlaşılmaktadır. Bu çalışmada, Etibor Kırka Boraks Tesisleri 'nden alınan bor atıklarının belirli oranlarda duvar karosu bünye reçetesinde alternatif akışkanlaştırıcı olarak kullanımının son ürünün çeşitli özelliklerini nasıl etkileyeceği araştırılmış ve sonuçta da endüstriyel koşullarda ilgili reçetede herhangi bir probleme yol açmaksızın % 10'a kadar değerlendirilebileceği görülmüştür.

**ABSTRACT.** Turkey continuously grows with her population and industry each year and consequently, (the national requirements to coating materials also increase. When it is considered that the purity level and availability of raw materials frequently and widely used in ceramic industry may not be supplied easily in future due to their high consumption level at the present time, the importance of attempts on seeking alternative starting materials will become noteworthy. In the current study, the boron wastes of Etibor Kırka Borax Company were added into a wall tile body recipe as alternative fluxing agents to determine the subsequent effects of such modification on the properties of final product. It was found that they can be industrially utilised up to 10 % without causing any problem.

### 1. AMAÇ

Seramik sektöründe kullanılmak üzere alternatif hammadde kaynakları arayışına ve ülkemiz bor teknolojisinin gelişimine katkıda bulunmak üzere gerçekleştirilen bu çalışmada Etibor Kırka Boraks işletmesi konsantre ve türev atıklarının duvar karosu bünyesinde son ürünün mekanik mukavemet ve su emme değerlerini bozmadan değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

### 2. GİRİŞ

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye'yi % 13'lük pay ile Rusya onu da % 10'la ABD takip etmektedir. Ülkemiz bor cevherleri

Balıkesir, Kütahya, Bursa ve Eskişehir illerini sınırlayan bölgelerde yer almaktadır (Çolak, 1997).

Dünya bor pazarında önemli bir yere sahip olan Etibor Kırka Boraks işletmesi'nde ocaklar, konsantratör ve bor türevleri tesislerinden toplam 400.000 ton/yıl atık açığa çıkmaktadır. Bunların 250.000 ton/yıl'ı konsantratör, 150.000 ton/yıl'ı da bor türevleri ünitelerinden gelmektedir.

Konsantratör tesisinde, yıkama bölümüne giren cevher önce 6 mm'ük bir ön elemeye tabi tutulmaktadır. +6 mm elek üstü, merdaneli kırıcıdan geçirildikten sonra uygun olmayan tane boyutundaki kil pestilleri atılmaktadır. Konsantre atık tüvanan cevherin % 2'sini oluşturmakta ve yaklaşık % 12-15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. Bor türevlerinin eldesi esnasında ortaya çıkan türev atığında ise bor oksit miktarı daha düşük seviyededir (- % 7-8) (Ediz, 1999).

Bor endüstrisi atıkları, göllere ve denizlere boşaltılmaları durumunda suda yaşayan canlılara, zirai sulamada kullanılmaları hâlinde de bitkilere büyük zarar vermektedirler (Aşkın, 1998).

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada kullanılan kil, kaolen, silts kumu, dolomit ve pegmatit Kütahya Altın Çini ve Seramik San. A.Ş.'den sağlanmıştır. Etİbor Kırka Boraks işletmesi konsantre ve türev atıklarının kimyasal bileşimi Çizelge 1'de görülmektedir

Çizelge 1 Kullanılan konsantre ve türev atıklarının kimyasal analizleri (ağırlıkça %)

Oksitler	*Konsantre Atık	*Türev Atığı
SiO <sub>2</sub>	27,69	21,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,58	0,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	0,19
TiO <sub>2</sub>	0,07	16,77
CaO	8,95	-
MgO	12,45	9,40
Na <sub>2</sub> O	7,32	7,88
K <sub>2</sub> O	2,77	0,24
Li <sub>2</sub> O	0,04	-
ZnO	0,04	-
PbO	0,02	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,28	7,75
**A.K.	20,63	35,38

\*Kimyasal analizler Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikası Laboratuvarı tarafından yapılmıştır  
\*\*A.K. Ateş Kaybı

Duvar karosu bünye çamurunun hazırlanmasına geçmeden önce bütün hammaddelerin nem değerleri tespit edilmiş ve buna göre öğütme değirmenine yüklenerek reçete bileşimi ayarlanmıştır. Elektrolit olarak toplam yığının % 0,3'ü kadar Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (sodyum silikat) ilâvesi yapıp 50-60 devir/dakika dönüş hızına sahip 2 kg kuru kapasiteli porselen bilyeli değirmenlerde hammaddeler 4-5 saat süre ile öğütülmüştür. Elde edilen çamurun litre ağırlığı, viskozite ve elek bakiyesi değerlerine bakılarak gerekli ayarlamalar yapılmıştır. 150 µm'lik elekten geçirilen çamur, 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 hâline dönüştürülmüştür. Nem homojenliğini sağlamak için numuneler naylon poşetlere alınarak 24 saat bekletilmiştir. Hazırlanan granulier hidrolik el presi ile 150 kg/cm<sup>2</sup> basınç

altında 8x10x3 cm boyutlu çelik kalıplarda şekillendirilmiş, kurutma sonrası çatlamamaları için ilk Önce oda sıcaklığında 2 saat tutulmuş takiben de 85 °C'de 22 saat etüvde kurutulmuştur Pişirme işlemi, işletme koşullarında Kütahya Altın Çini ve Seramik San. A.Ş.'nin 1040 °C'de roller tipi çift pişirim fırınlarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2 referans ve atık katkılı duvar karosu bünye reçetelerim göstermektedir. Referans reçetesinde (R<sub>1</sub>) kullanılan pegmatit miktarı % 30 iken R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> ve R<sub>5</sub> reçetelerinde sırasıyla % 5, 10, 15 ve 20 oranlarında azaltılmış, yerine aynı seviyelerde konsantre atığı ilâve edilmiştir. Ayrıca, atığın bir ön öğütmeye tabi tutulduktan sonra reçetelere katılmasının etkisini belirlemek için R<sub>6</sub> ve R<sub>7</sub> reçetelerine 10 dk, R<sub>4</sub> ve R<sub>7</sub> reçetelerine ise 15 dk öğütüldükten sonra ilâveler yapılmıştır.

R<sub>8</sub> ve R<sub>9</sub> reçetelerinde de pegmatit miktarı % 5 ve 10 azaltılmış yerine aynı oranlarda türev atığı kullanılmıştır.

Çizelge 2 Hazırlanan duvar karosu reçeteleri

Reçete	Pegmatit (%)	Konsantre Atık (%)	Türev Atığı (%)	Uf
R <sub>1</sub>	30	-	-	-
R <sub>2</sub>	25	5	-	-
R <sub>3</sub>	25	5	-	10
R <sub>4</sub>	25	5	-	15
R <sub>5</sub>	20	10	-	-
R <sub>6</sub>	20	10	-	10
R <sub>7</sub>	20	10	-	15
R <sub>8</sub>	15	15	-	-
R <sub>9</sub>	10	20	-	-
R <sub>10</sub>	25	-	5	-
R <sub>11</sub>	20	-	10	-

Son ürünlere bazı özellikleri belirlemek için çeşitli testler uygulanmıştır.

### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Reçetelere ait kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. Konsantre atığının % 5, 10, 15 ve 20 oranlarında pegmatitin yerim almasıyla oluşturulan R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>8</sub> ve R<sub>9</sub> reçetelerinde artan atık miktarıyla birlikte kuru küçülme ve pişme küçülmesi değerleri de artmaktadır. Bu artışta reçetede ki kil miktarının fazlaşmasının önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Pişme küçülmesindeki artış ise atıktan gelen yüksek B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O oranlarının

camısı faz miktarını artırmasından kaynaklanıyor olabilir.

% 5 ve 10 konsantrite atığıun 10 ve 15 dakika Öğütölüp sisteme katılmasıyla elde edilen R3, R\*, Rs ve R7 reçetelerinde atık miktarı ve öğütme süresinin artmasıyla referans reçetesine göre kuru küçölme, pişme küçölmesi ve toplam küçölme değeri de artmaktadır. Bu durum, başlangıç hammaddelerinin bünyede daha homojen bir şekilde dağıldıklarının bir göstergesidir.

Pegmatitin yerini % 5 ve 10 oranlarında türev atıklarının almasıyla oluşturulan Rio ve Rn reçetelerinin kuru küçölme pişme küçölmesi ve toplam küçölme değeri incelendiğinde, % 5 türev atığının aynı orandaki konsantrite atıktan daha fazla kuru küçölme sebeple olduğu görölmektedir. Türev atığının daha yüksek SiCVye sahip olmasından dolayı konsantrite atığına göre daha düşük pişme küçölmesi göstermesi de yapıdaki B2O3, Na<sup>+</sup> ve K<sub>2</sub>O miktarının azlığından kaynaklanmaktadır (Çiz. 3).

Çizelge 4'den reçetelerin ham, kuru ve pişme mukavemeti değeri izlenebilir. R<sub>2</sub>, R5, Rg ve Rş'a ait sonuçlar incelendiğinde ham mukavemetin, % 5 ve 10 konsantrite atık ilâvesiyle arttığı, % 15 ve 20 oranlarında ise azalma eğilimine girdiği görölmektedir. Artış, bünyedeki kil minerallerinin yüksek bağlayıcılık özelliklerinden kaynaklanmaktadır. % 15 ve 20 atık katkısıyla ham mukavemetin azalması konsantrite atığının bileşimindeki yüksek SiO<sub>2</sub> miktarıyla birlikte plastisitenin düşmesinden dolayı ortaya çıkıyor olabilir.

Kuru mukavemet değerin, % 10 konsantrite atığı ilâvesinden sonra düşmesinin bünyeden çok daha fazla oranda uzaklaşan H<sub>2</sub>O guruplarının ortaya çıkardığı birincil gözeneklerce kontrol edildiği sanılmaktadır. % 5 ve 10 konsantrite atıklı bünyelerin pişme mukavemetinin artmasında yapıdaki B2O3, Na<sub>2</sub>O ve KiO'in camısı faz oluşturarak sinterleşme esnasında taneler arası boşluğu doldurup daha yoğun bir malzeme eldesine yol açması etkin rol oynuyor gibi görünmektedir. % 15 ve 20 konsantrite atığı ilâvesi ile pişme mukavemetinin azalması bileşimdeki B2O3, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O'in gereğinden fazla camısı faz oluşturup deformasyona yol açmasından kaynaklanmaktadır.

R3, R4 ve R6 reçetelerinin ham ve pişme mukavemeti değeri referans reçetesi değeri üzerinde. R<sub>7</sub> reçetesi ise pişme sonrasında yüzeyinde patlamalar ve çatlaklar meydana geldiğinden kullanılabilirlik arz etmemektedir.

Pegmatitin yerine türev atığı ilâvesiyle oluşturulan Rio ve RH reçetelerinin kuru ve pişme mukavemeti değeri göre % 5 türev atığı katkılı bünyenin

referans reçeteye göre daha iyi sonuç verdiği görölmektedir (Çiz. 4).

Tüm reçetelere ait su emme %'leri Çizelge 5'te verilmiştir. Pegmatit yerine konsantrite atık kullanılarak oluşturulan R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, Rg ve R<sub>7</sub> reçetelerinin % su emme değeri artan konsantrite atık miktarıyla düşmektedir. Sistemdeki B2O3, Na<sub>2</sub>O ve K2O miktarının artmasıyla oluşan camısı faz açık porozitelerin azalmasına ve % su emme değeri dUşmesine neden olmuştur.

Rio ve Rn reçetelerinin su emme değeri referans reçetesindeki ile hemen hemen aynıdır.

Bünyelere yapılan renk analizi sonuçları Çizelge 6'da sunulmuştur. R2, R3, R4 ve Rg reçetelerinde bünye rengi kırmızıya (+a), R<sub>3</sub>, R<sub>w</sub> ve R<sub>1</sub> reçetelerinde yeşile (-a), b değeri ise şiddetlerde dalgalanmalar olsa da yapılan bileşimsel modifikasyonlarla genelde maviye doğru (-b) kaymaktadır (Çiz. 6).

Artan konsantrite atığı miktarıyla birlikte bünyenin beyazlığı azalırken (R5, R\* ve Rg), artan türev atığı oranıyla artmaktadır (Rio) (Çiz. 6).

## 5. GENEL SONUÇLAR

Konsantrite atığının duvar kerosu bünyesinde pegmatitin yerine alternatif akışkanlaştıncı olarak maksimum % 10'a kadar kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Aynı durum % 5 türev atığı için de geçerlidir.

Değirmen operasyonlarında sağladıkları kolaylık, pişme mukavemeti ve su emme değeri (TS EN ISO 10545-3) uygunluğu sebebiyle R\* (% 5 konsantrite atık 15 dakika öğütölmuş) ve Rio (% 5 türev atığı) reçetelerinin duvar kerosu üretiminde kullanılabilir en iyi reçeteler olduktan belirlenmiştir. Bunun yanında R2, R3, R5 ve R<sub>6</sub> reçeteleri de değerlendirilebilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde fabrika olanaklarının kullanımına izin veren Kütahya Altın Çini ve Seramik San. A.Ş. ile boraks atıklarının kimyasal analizim yapan Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikası yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederiz.

Çizelge 3 Hazırlanan reçetelenn kuru küçülme, pişme küçülmesi ve toplam küçülme değerlen

Reçete	Atık Miktarı (%)		Öğütme Süresi (dk)	Kuru Küçülme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Toplam Küçülme (%)
	Konsantre	Türev				
R <sub>1</sub>	-	-	-	0,0435	1,7850	1,8280
R <sub>2</sub>	5	-	-	0,0438	1,7690	1,8200
R <sub>3</sub>	5	-	10	0,0572	1>739	1,8234
R <sub>4</sub>	5	-	15	0,0576	1,9063	1,9360
R <sub>5</sub>	10	-	-	0,2704	1,7696	2,0353
R <sub>6</sub>	10	-	10	0,1030	2,1203	2,2227
R <sub>7</sub>	10	-	15	0,1106	1,5583	1,7034
R <sub>8</sub>	15	-	-	0,1247	2,1340	2,2560
R*	20	-	-	0,2619	0,1261	0,3877
R <sub>10</sub>	-	5	-	0,1530	1,5000	1,5900
R.1	-	10	-	0,0860	1,0246	1,1640

Çizelge 4 Üzerinde çalışılan bünyelerin ham mukavemet, kuru mukavemet ve pişme mukavemeti değerlen

Reçete	Atık Miktarı (%)		Öğütme Süresi (dk)	Ham Mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	Kuru Mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	Pişme Mukavemeti (kg/cm <sup>2</sup> )
	Konsantre	Türev				
R <sub>1</sub>	-	-	-	12,180	18,03	197,56
R <sub>2</sub>	5	-	-	13,488	63,32	270,66
R <sub>3</sub>	5	-	10	12,769	45,44	263,45
R <sub>4</sub>	5	-	15	15,778	47,68	200,33
R <sub>5</sub>	10	-	-	15,161	52,64	378,91
R*	10	-	10	12,706	73,46	260,06
R <sub>7</sub>	10	-	15	8,1870	52,09	313,13
R <sub>8</sub>	15	-	-	12,687	30,91	295,09
R <sub>9</sub>	20	-	-	9,4100	20,92	181,07
R <sub>10</sub>	-	5	-	7,0580	37,18	200,28
R <sub>11</sub>	-	10	-	12,970	50,47	159,22

Çizelge 5 Karolann su emme değerlen

Reçete	Atık Miktarı		Öğütme Süresi (dk)	Su Emme
	Konsantre	Türev		
R <sub>1</sub>	-	-	-	18,808
R <sub>2</sub>	5	-	-	14,879
R <sub>3</sub>	5	-	10	15,795
R <sub>4</sub>	5	-	15	15,870
R <sub>5</sub>	10	-	-	13,028
R*	10	-	10	16,666
R <sub>7</sub>	10	-	15	11,900
R <sub>8</sub>	15	-	-	15,398
R <sub>9</sub>	20	-	-	12,596
R <sub>10</sub>	-	5	-	18,708
R <sub>11</sub>	-	10	-	18,003

Çizelge 6 Türev ve konsantré atık ilâvelerinin Optik parametreler (L, a, b) Üzerindeki etkisi

Reçete	Atık Miktarı		Öğütme Süresi (dk)	L	a	b
	Konsantré	Türev				
R.	-	-	-	82,66	+4,40	+15,60
Rz	5	-	-	82,39	+5,05	+17,07
R <sub>3</sub>	5	-	10	80,92	+5,10	+17,96
R.	5	-	15	82,14	+4,68	+16,93
Rs	10	-	-	80,27	+3,78	+ 16,47
R <sub>6</sub>	10	-	10	81,03	+4,29	+17,15
Rs	15	-	-	80,64	+4,70	+17,82
Rio	-	5	-	82,17	+3,45	+16,45
Ru	-	10	-	83,30	+2,86	+16,53

#### KAYNAKLAR

- Çokk, M 1997 Etbank-Kırka Boraks İşletmesi Atıklarının Turgutlu Killen ile Tuğla Kiremit Penemesi VIII Ulusal Kıl Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed L Işık) Kütahya s 277-286
- Ediz, N 1999 Tınkal Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Borlu Sulamın Artılmasında Tek Kademeli Çözme Helezonu Kullanımı Doktora Tezi Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Eskişehir s 47-55
- Aşkın, S 1998 Bor Endüstrisi Aüklanmın Değerlendirilmesi Doktora Tezi Celal Bayar Üniversitesi Fen Bdmilen Enstitüsü s 1-40
- TS EN ISO 10545-3/Nisan 2000 Seramik Karolar. Bölüm 3 Su Emme, Gözeneklilik, Görünen Bağlı Yoğunluk ve Hacim Kütlelerinin Tayını