

Konsantre boraks atığının duvar karosu sırlarında K-feldispat yerine kullanımı

Use of borax concentration waste in wall tile glazes as a replacement of K-feldspar

B. KARASU, G. KAYA & R. KOZULU

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ÖZET: Etibor Kırka Boraks işletmesi konsantre atığının daha önce yapılan çalışmalarla geleneksel seramik bünye ve sırlarında değerlendirilebileceği belirlenmiştir. Bu çalışmada da duvar karosu sır bileşimindeki ergitici eleman potasyum feldispatın yerini alıp alamayacağına bakılmıştır. Oluşturulan yeni reçetelerden elde edilen sırların gerek olgunlaşma gerekse duvar karosu bünyelerine endüstriyel koşullarda uygulanıp pişirilmelerinden sonra yapılan standart testler açısından tatminkar olduğu dolayısıyla, boraks konsantre atığının duvar karosu sır reçetesindeki K-feldispatın yaklaşık % 89'unun yerini alabileceği görülmüştür.

ABSTRACT: With previously done studies it has been confirmed that borax wastes of Etibor Kırka Borax Company could easily be utilised in conventional ceramic body and glazes. In the present study it was searched to determine whether the concentration waste of borax can replace K-feldspar in wall tile glaze recipes. The results showed that the wastes could be incorporated into the glaze recipes as a replacement of K-feldspar up to its 89 % without leading any maturation problem and unsatisfactory standard test performances.

1.AMAÇ

Üretim maliyetlerini düşürmeye çalışırken aynı zamanda çevre dostu da kalabilmek için atık malzemelerin yaygın bir biçimde kullanılmaya çalışıldığı günümüzde ülkemiz bor atıklarının seramik bünye ve sırlarında değerlendirilebilmesi kapsamında mevcut çalışmayla Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantre atıklarının nihai Üründen beklenen servis performansı göz önünde bulundurularak duvar karosu sır harmanında K-feldispatı yerini alma kapasitesinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

2.GİRİŞ

Bor, çok geniş kullanım alanlarıyla, insanlığın bugün ve gelecekteki yaşantısında, vazgeçilmez bir endüstriyel hammadde olarak önemini gittikçe

arttırmaktadır. Türkiye dünya bor rezervleri açısından şanslı bir konumdadır. Kalitesi ve mineral çeşitleri yönünden dünyada birinci sırayı almaktadır. Dolayısıyla, bor cevherinin verimli bir şekilde işlenmesi ülkemiz açısından çok fazla önem arz etmektedir

Bor ürünleri, hafiflik, gerilmeye, ısıya ve kimyasal etkilere dayarakhhklarıyla cam laboratuvar gereçlerinin üretiminde, tarımda, nükleer enerji santrallerinde, sert çelik üretiminde, emaye ve porselen sırlarının eldesinde, ilaç, kimya ve kozmetik sanayiinde, fotoğrafçılıkta, boya, dericilik ve çimento sanayiinde kullanılmaktadır. Sertleşmiş plastik formunda otomotiv sanayiinde, fiber optik olarak haberleşmede, deterjan sanayimide, jet motoru parçalarının üretiminde, elektrik ve ısı izolasyonlarında, mikro dalga lambalarında, lazer ile savaş teknolojisinde) nükleer füzyonda ve ayrıca yakıt olarak savaş jetlerinde ve uzay teknolojisinde kullanılması nedeniyle büyük bir stratejik öneme

sahiptir (Alp ve ark. 1995). Ülkemizde ise ancak cam ve çok az miktarda deterjan sanayi lerinde değerlendirilirken, ABD'de en fazla kullanım izolasyon fiberlerinde, Avrupa'da deterjan sanayiinde, Japonya' da ise tekstil fiberlerindedir (Poslu & Arslan 1995).

Türkiye'nin en önemli boraks firması Etibor Kırka Boraks işletmesi 500 milyon ton rezerve sahip olup eğer günün koşulları ile üretimine devam ederse, 200 yıllık bir üretim kapasitesi gösterecektir. Bu durum, bor cevherlerinin işlenmesi esnasında açığa çıkan atık malzeme miktarının da gün geçtikçe artacağı vurgulamaktadır (Çolak, 1997). Böylesi bir malzemeyi değerlendirmek için çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiş, inşaat sektöründe tuğla-kiremit üretiminde (Sur vd. 1997) ve seramik sanayiinde (Karasu vd. 2002a, b, c, d, e, Yaman & Marşoğlu 1998, Genç vd. 1998, Genç vd. 2002, Yaman 1997) değerlendirilebileceği görülmüştür.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Etibor Kırka Boraks İşletmesi'nden sağlanan konsantre katı boraks atığının ve su- harmanlarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 1'de, hazırlanan sır reçeteleri ise Çizelge 2'de verilmiştir. Şekil 1'de de atığa ait X-ışını kırınım (XRD) analiz sonucu görülmektedir. Atık yaklaşık 3 saat 105 °C'lik etüvde kurutulduktan sonra, tane boyutu halkalı öğütücüde 63-150 µm'ye indirilmiştir. Başlangıç sır reçetesindeki (*R) (Çiz. 2) feldispatın yerine % 15, % 20 ve % 25 oranlarında atık kullanılmış ve bu şekilde yeni reçeteler (R₁, R₂, R₃) oluşturulmuştur. Reçeteler, uygun miktarda su ilavesiyle alumina bilyeli hızlı değirmenlerde 20 dk. öğütülmüştür. Daha sonra nihai sır çamuru 100 mesh (150 µm) elekten geçirilmiş ve astarlı duvar kerosu bünyelerinin üzerine püskürtme yöntemiyle uygulanmıştır. Bünyeler 1 saat etüvde kurutulup Eskişehir Toprak Seramik Fabrikası hızlı pişirim fırınında 1130 °C'de pişirilmiştir. Son ürünlere Harkort (TS EN ISO 10545-9, 1997), otoklav (TS EN ISO 10545-11, 1997), lekelenme (TS EN 122, 1995), asit-baz (TS EN ISO 10545-13, 2000) ve renk ölçüm testleri yapılmıştır.

Harkort testinde sırlı karolar sırasıyla 125 °C ve 175 °C'de 20 dk. etüvde bekletildikten sonra soğuk su içerisine daldırılmıştır. Sudan alınan sırlı karoların yüzeyinde çatlak gelişip gelişmediğine bakılmıştır.

Otoklav testinde sırlı karolar fırın içinde 5 atm. basınçta 1 saat kadar tutulmuştur. Fırından alınan numunelerin üzerlerine metilen mavisi sürülerek

çatlak meydana gelip gelmediği gözlemlenmiş ve böylece karoların buhar basınç dayanımları test edilmiştir.

Lekelenme testinde sırlı karolar üzerine pasta formunda bir miktar C⁺O*, 4'er damla zeytinyağı ve çözelti hâlinde iyot (alkolde ki 13 gr/lt çözeltisi) damlatılmış ve 24 saat bekleme süresi sonunda temizleme işlemine geçilmiştir. Nihai ürünlerin yüzeyi etüvde kurutulup 25-30 cm mesafeden gün ışığında veya yaklaşık 300/x suni ışık altında görsel olarak kontrol edilmiştir. Bu testte eğer numuneler itk temizleme işleminde su ile lekelerinden arındırabiliyorsa 5. derece, leke çıkmamışsa bir zayıf temizleyici (pH = 6,5-7,5 olan deterjan) ve yumuşak sünger ile temizlenmekte, kirlerin uzaklaştırılması durumunda 4. derece olarak sınıflandırılmaktadırlar. Leke hâlâ duruyorsa bir güçlü temizleyici (pH = 9-10) ve sert temizleme yüzeyi ile işlem gerçekleştirilmektedir. Leke giderilmişse 3. derece grubuna dahil edilmekte, çıkmamışsa numuneler % 3'lük bir asit çözeltisi içinde 24 saat bekletilmektedirler. Bu İşlemin başarılı olmasıyla 2. derece, aksi durumda 1. derece olarak guruplandırılmaktadırlar.

Asit-baz testinde karoların yüzeyi alkol ile iyice temizlendikten sonra bir silindir dik şekilde karo üzerine yerleştirilmiş ve sızma meydana gelmemesi için karo ile silindirin temas yüzeyi gres yağı ile kaplanmıştır. Silindir içerisine asit testi için 40 ml % 18'lik HCl, baz testi için ise 40 ml % 10'lük KOH konulmuştur. Silindirin üzeri kapatılmış ve ± 20 °C'de 4 gün bekletilmiştir. Günde bir defa deney düzeneği çalkalanarak sıvı seviyesinin değişmemesi sağlanmıştır. 2. günün sonunda deney çözeltisi değiştirilmiş ve 4. günün sonunda silindir içerisindeki çözelti boşaltılmıştır. Karoların yüzeyi su ile yıkandıktan sonra alkol ile iyice temizlenmiş ve numuneler başlangıç halleriyle görsel olarak karşılaştırılmıştır.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Fabrika ortamında pişirilmiş son ürünlere uygulanan Harkort, otoklav, lekelenme, asit-baz ve renk analizi sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir. Tüm reçeteler Harkort ve otoklav testlerinden sorunsuz geçmişlerdir. 175 °C'den alınıp suya daldırılan numunelerin hiç birinde çatlak oluşumu gözlenmemiştir. Lekelenme testi sonunda, karoların yüzeylerine uygulanan iyot çözeltisi, zeytinyağı ve krom oksidin su ile yıkanarak kolayca temizlendiği görülmüş ve numuneler 5. dereceden şekilde sınıflandırılmıştır.

Çizelge 1 Konsantre katı boraks atığının (Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikası Laboratuvarı) ve kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

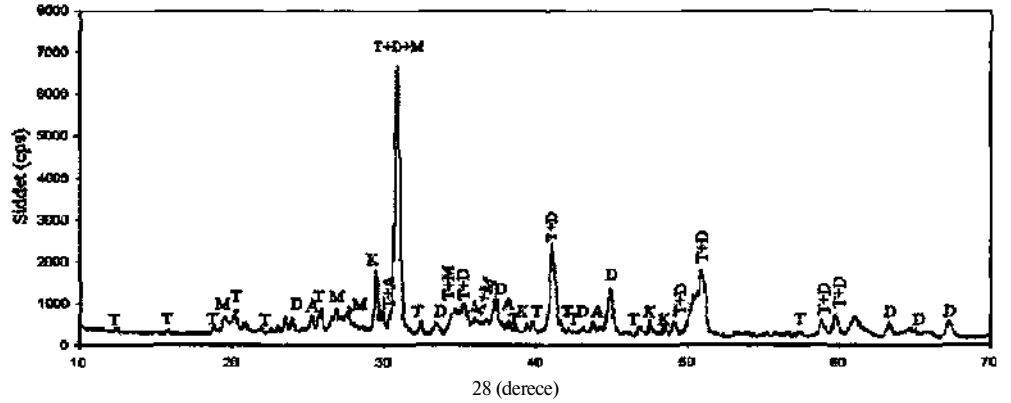
Oksitler	Hammaddeler						
	OpakFint	Kuvars	Kalsit	Alumina	Kaolen	Potasyum Feldispat	Boraks Atığı
SiO ₂	52,01	99,25	-	0,02	50,73	69,21	27,69
Al ₂ O ₃	6,96	0,24	-	99,65	35,41	17,50	4,58
Na ₂ O	1,18	0,11	-	0,30	0,47	2,69	7,52
K ₂ O	4,90	0,13	-	-	2,44	9,34	2,77
CaO	7,99	0,15	56,03	-	0,31	0,50	8,95
MgO	2,05	0,12	-	-	0,51	0,20	12,45
ZnO	10,16	-	-	-	-	-	0,04
ZrO ₂	6,65	-	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃	8,01	-	-	-	-	-	14,28
TiO ₂	0,02	-	-	0,01	-	-	0,07
Fe ⁺	0,07	-	0,05	0,02	0,63	0,16	0,96
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,04
PbO	-	-	-	-	-	-	0,02
*AK	-	-	43,92	-	9,50	0,40	20,63

*A K Ateş kaybı

Çizelge 2 Hazırlanan sır reçeteleri

Reçeteler	Hammaddeler						
	OpakFint	Kuvars	Kalsit	Altımma	Kaolen	Potasyum Feldispat	Boraks Atığı
•R	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	28,00	-
R ₁	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	13,00	15,00
R ₂	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	8,00	20,00
R ₃	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	3,00	25,00

•Başlangıç reçetesi



Şekil 1 Konsantre boraks atığının XRD sonucu (T tunkalkonit, D dolomit, K kalsit, M montmonlionit, A analım)

Çizelge 3 Başlangıç ve son ürünlere uygulanan standart testlerin sonuçları

Reçeteler	Harkort Tesü	Otoklav Testi	Lekelenme Testi	Asit-Baz Tesü		Renk Parametreleri		
				Asit	Baz	L	a	b
'R	175 °C (+)	+	5 Derece	GHA	GHA	91,66	+0,06	+2 70
R<	175°C<+)	+	5. Derece	GHA	GHA	89,94	+0,08	+2 51
R2	175°C(+)	+	5 Derece	GHA	GHA	90,06	+0,21	+2.33
R ₃	175°C(+)	+	5. Derece	GHA	GHB	90,21	+0,22	+2 24

»Başlangıç sırt reçetesi, G Sırlı karo, H Yüksek konsantrasyon (% 18 HCL% 10 KOH),A tıy,B Orta.

Çizelge 4 Başlangıç ve konsantre katı boraks atığı içerikli sırların ısı mikroskobu sonuçları

Reçeteler	Deformasyon Sıcaklığı (CC)	Küreleşme Sıcaklığı (CC)	Yanm Küre Sıcaklığı (<C)	Akma Sıcaklığı (CC)
'R	1102	1153	1222	1279
R>	1139	1176	1196	1217
R ₁	1155	-	1187	1199
R _j	1116	-	-	1172

"Başlangıç sırt reçetesi

R3 reçetesinin dışındaki reçetelerin hepsinin asit ve baza karşı dayanımlarının yüksek olduğu belirlenmiştir.

Renk analizi sonucuna göre, artan atık miktarıyla başlangıç reçetesinin beyazlık değeri az da olsa azalmış ve renk gözle tespit edilemeyecek ölçüde kırmızılığa doğru kaymıştır (Çiz. 3). Bu değişikliğin atık içerisinde bulunan safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Boraks atığının artmasıyla, sırt hazırlama aşamasında kullanılan su miktarı da artmıştır. Bu, boraks atığının montmorillonit grubu kil içeriğinden kaynaklanıyor olabilir.

Isı mikroskobu sonuçlarına göre, hazırlanan reçetelerin deformasyon sıcaklığı genelde artarken, akma sıcaklığı azalmaktadır (Çiz. 4).

5 GENEL SONUÇLAR

Karolara uygulanan standart testler sonucunda, Etibor Kırka boraks konsantre atığının endüstriyel koşullarda duvar karosu sırlarında K-feldispatın yaklaşık % 89'unun yerine alternatif ergitici olarak kullanılabilmesi görülmüştür.

Artan atık miktarıyla başlangıç reçetesinin beyazlık değeri az da olsa azalmış ve renk gözle

tespit edilemeyecek ölçüde kırmızılığa doğru kaymıştır.

Hazırlanan reçetelerin deformasyon sıcaklığı genelde artarken, akma sıcaklığı azalmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın endüstriyel koşullarda gerçekleşmesinde ki katkılarından dolayı Toprak Senfleri ve Turizm İşletmeleri San. Tic. A.Ş. Eskişehir Karo Fabrikası ve boraks atıklarının kimyasal analizini yapan Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikası yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Alp, M. S , Tannverdi, M, Kahraman, B ve Batar, T 1995 Bor Minerallerinin ve Ürünlerinin Pazarlama Koşulları Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı İzmir s 49-57
- Çolak, M 1997 Etibank-Kırka Boraks İşletmesi Atıklarının Turgutlu Killen ile Tuğla Kiremit Denemesi VHI Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı. Kütahya, s 277-286.

- Genç, S., Sevinç, V., özşeker, A. ve Çakı, M. 1998. Etibank-Kırka Boraks İşletmesi Konsantratör Atığının Sır Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi. IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı. Eskişehir, s. 119-124.
- Genç, S., Başkırkan, H. ve Elmalı, N. 2002. Etibor AŞ. Kırka Bor İşletmesi'nde Üretilen Konsantre Tinkal, Elek Üstü ve Kil Pestili Atıklarının Kırmızı Pişen Bünyelerde Sır İçinde Kullanımının Araştırılması (1000 °C). II. Uluslar Arası Pişmiş Toprak Sempozyumu Bildiriler Kitabı. Eskişehir, s. 242-247.
- Karasu, B., Gerede, E., Taşbaşı, Ş. 2002. Etibor Kırka Boraks Konsantre Atıklarının. Firiüleştirilerek Yer Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi. Bor Sempozyumu Özet Kitabı. Balıkesir.
- Karasu, B., Kaya G. and Kozulu, R. 2002. Evaluation of Eübank-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey in Wall Tik Glazes, 104. Annual Meeting Abstract Book. The American Ceramic Society. St- Louis, pp. 275.
- Karasu, B., Kaya, G. and Kozulu, R. 2002. Characterization of Wall Tile Glazes Containing Etibor-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey. Proceeding Book of the International Ceramic Congress. Australasian Ceramic Society. Perm. Australia.
- Karasu, B., Kaya G., Yurdakul, H. and Topkaya A. 2002. Utilization of Borax Solid Wastes in Wall Tile Bodies, 104. Annual Meeting Abstract Book. The American Ceramic Society. St. Louis, pp. 274.
- Karasu, B., Kaya, G., Yurdakul, H-, Topkaya, A. 2002. Boraks Katı Atıklarının Duvar Karosu Bünyelerinde Kullanımı ve Mikroyapıya Olan Etikilerinin İncelenmesi. Bor Sempozyumu Özet Kitabı. Balıkesir.
- Poslu, K. ve Arslan, İ. H. 1995. Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı. İzmir. s. 33-41.
- Sur, H., Yaman, C. ve Pişkin, S. 1997. Bor Atıklarının İnşaat Tuğlası Üretiminde Kullanılması. Vin. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed. İ. Işık). Kütahya, s. 555.
- Yaman, C. 1997. Bor Minerali Atıklarının Seramik Endüstrisinde Kullanılabilirliği. VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed. I. Işık). Kütahya, s. 345-352.
- Yaman, C., Marşoğlu, M. 1998. Bor Minerali Atıklarının Üretilen Camsı Maddenin Olası Kullanım Alanları. IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı. Eskişehir, s. 119-124.
- Türk Standartları Enstitüsü. 1995. ICS 91.100.20;81.060.20, TS EN 122.
- Türk Standartları Enstitüsü. 1997. ICS 91.100.20, Bölüm 9, TS EN ISO 10545-9.
- Türk Standartları Enstitüsü. 1997. ICS 91.100.20, Bölüm 11, TS EN ISO 10545-11.
- Türk Standartları Enstitüsü. 2000. TS EN ISO 10545-13.