

Firitleştirilmiş boraks konsantre atığının yer karosu sırlarının Özelliklerine etkisi

The effect of fritted borax concentration waste on the properties of floor tile glazes

B. KARASU

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

E. GEREDE

Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya

ÖZET: Bor minerallerinin ve bunlardan türetilen ürünlerin teknolojik önemi artık herkes tarafından bilinen bir gerçektir. Dünyanın en geniş bor yataklarına sahip ülkemizde bor ile ilgili ulusal bir teknolojinin günümüze kadar yeterince geliştirilememiş olması düşündürücüdür. Ancak, artan bilinçlenmenin bir sonucu olarak bu konuda ilgili birimlerce pek çok farklı dalda çalışmalara başlanmıştır. Bor minerallerinin yanı sıra atıklarının da değerlendirilmesi üzerine gerçekleştirilen araştırmalarla ülkemiz bilim ve teknolojisine yadsınamaz katkılar sağlanmaktadır. Mevcut çalışmada da Etibor Kırka Boraks Tesisleri'nde zenginleştirme işlemleri esnasında önemli miktarda açığa çıkan konsantre atıkları endüstriyel koşullarda, ticari olarak kullanılan bir yer karosu fint reçetesine belli oranlarda dahil edilmiş ve bu firitten elde edilen sını bisküvi üzerine denemeleri yapılmıştır. Hızlı pişirim koşullarına tamamen adaptasyon gösteren sını optik parametreleri, sırbünye genişleme uyumu, su emme değeri, ısıl şok, lekelenme, çeşitli kimyasallara ve aşınmaya dayanımı belirlenmiştir.

ABSTRACT: The technological importance of both boron minerals and their derivatives is a very well known fact. Although Turkey possesses the largest boron deposits in the world, a satisfactory national relevant technology was not unfortunately developed so far. However, as a result of increasing conscientiousness, the useful studies in many different fields have recently started. These studies conducted on boron minerals and their solid wastes began to give considerable benefits to national science and technology. In die present study concentration wastes of Etibor Kırka Borax Company, which appear at huge amounts during ore treatment processes, were added into a commercially produced and used floor tile's frit composition up to a certain level under industrial working conditions. Subsequently, produced glaze was applied onto standard floor tile bisques and fast fired. Final products were tested in order to determine their optical parameters, glaze-body expansion match, water absorption value, resistance to thermal shock, spotting, certain chemicals and abrasion.

1.AMAÇ

Bu çalışmayla Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantre atığının kimyasal bileşimine bağlı olarak nispeten düşük sıcaklıklarda camlaşma kabiliyetine sahip oluşturan hareketle firitten formuna sokulup fritli yer karosu sırlarının hazırlanmasında kullanılan ticari fintlere belli oranlarda ilâve edilmesiyle firitten yığındaki bazı başlangıç ham maddelerim (Na-feldispat, borik asit ve dolomit gibi) ikâme edip edemeyeceğini belirlemek hedeflenmiştir.

2.GİRİŞ

Bor, aynı bir element olarak ilk defa 1808'de Fransa'da Gay-Lussac, İngiltere'de Sir Humprey Davy tarafından aynı dönemde ortaya çıkarıldığında, bor bileşikleri birçok uygarlık tarafından asırlardır kullanılmaktaydı. Örneğin, Mısırlıların ve Mezopotamya uygarlığının bazı hastalıkların tedavisinde ve ölümlerin mumyalanmasında boraks kullandıkları bilmiyordu. M.Ö 800 yıllarında Çinliler porselen cilası olarak, Himalayalar'da Babilonlar da kıymetli metallerin eritilmesinde boraks kullanmışlardır.

1852'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği Şili'de başlamış ve hemen hemen tüm dünya tüketimi bu kaynaktan karşılanmıştır. 1864'de Kaliforniya'da ki tuzlu göllerde borun varlığı saptanmış ve aralıklı Üretime geçilmiştir. Her ne kadar Türkiye'de ki, özellikle Susurluk (Balıkesir) civarındaki bor yataklarının ilkel olarak işletildiğini kanıtlayan veriler bulunsa da, İlk madenciliğin 1865' de bir Fransız kuruluşunun Osmanlı Devleti'nden "imtiyaz" almasıyla başladığı görülür. 1927 yılına kadar dünyanın çeşitli ülkelerinde dağılık ve küçük işletmeler şeklinde sürdürülen boraks madenciliği, Kaliforniya' da boraks ve kernit yataklarının bulunması ile birden değişmiş ve dünya tüketiminin büyük bir kısmı bu yataktan karşılanarak Üretim denetimi ABD'nin eline geçip günümüze kadar gelmiştir.

Bugün bor ürünleri birçok endüstri dalının ana hammaddesidir. Tüketiminin hızla artışı kadar, yeni kullanım alanlarının da gündün güne ortaya çıkışı ve borun yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı bu hammaddeye diğerleri arasında bir ayrıcalık kazandırmaktadır. Bilinen dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 63'ünün Türkiye'de bulunması, hammaddenin önemini daha da arttırmaktadır. Dünya bor mineralleri üretiminde Türkiye ve ABD lider konumdadır, önemli miktarlarda üretim yapan diğer ülkeler ise Arjantin, Kazakistan, Rusya, Şili, Çin, Peru ve Bolivya'dır (Poslu & Arslan, 1995).

Bor, doğada serbest hâlde değildir. Bor minerallerinden elde edilen elementel bor ise iki farklı şekildedir. Kristal hâli parlak siyah renkli ve serttir. Amorf formu ise yeşilimsi sarı renkli, tatsız ve kokusuz bir tozdur. Su ile 100 °C'nin üzerinde, oksijen ile 700 °C'de, hidrojenle 840 °C'de reaksiyona girmektedir. Endüstride elementel olarak hemen hemen hiç kullanılmaz. 200'ün üzerinde çeşitli türde bor minerali vardır. Bu bor mineralleri bileşiminde bulunan alkali ve toprak alkali elementlerin oranlarına, kristal yapılarına ve içerdikleri su miktarına göre değişik isimler alır. Borlu birçok mineral vardır. Ancak bunlardan bir kısmı (boraks, kolemanit, üleksit, hidroborasit, kennt, sasolit, pandermit, havlit ve meyerhofferit) ticari değere sahiptir (Saniz & Nuhoglu, 1992).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Başlangıçta Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramik (EKS) Fabrikası frit ünitesinde üretilen ve kimyasal bileşiminde bor atığı kullanımına uygunluk gösteren bir Seger formülü seçilmiştir. Standart frit reçetesinde Na-feldispat, dolomit ve B₂O₃ kaynağı

olarak kullanılan borik asit azaltılarak, yerine sırasıyla % 3, % 5, % 7, % 10, % 12 ve % 13,5 (maksimum) bor atığı (Çiz. 1) katılıp Çizelge 2'de verilen frit reçeteleri elde edilmiştir.

3.1. Firitin hazırlanması

45 µm altına öğütülmüş atık ve diğer hammaddeler reçetelerde ki miktarlara göre hassas olarak tartılmış ve homojenlik açısından manuel karıştırılmış, sonrasında da krözeler içinde Nüve 1400 marka laboratuvar ölçekli frit fırınına yerleştirilmiştir. Fırıncılık sıcaklığı 25 °C'den başlanarak 8 dakikada 80 °C'lik artışla 1400 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 20 dk bekletilmiştir. Oluşan eriyikler daha sonra direkt olarak soğuk suyla şoklandırılarak frit hâline getirilip etüvde kurutulmuştur.

Çizelge 1 Konsantre atığın kimyasal bileşimi (Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikası Laboratuvarı)

Oksit	%	Oksit	%
SiO ₂	27,69	FdO ₂	0,96
B ₂ O ₃	14,28	TiO ₂	0,07
MgO	12,45	Li ₂ O	0,04
CaO	8,95	ZnO	0,04
Na ₂ O	7,52	PbO	0,02
Al ₂ O ₃	4,58	*A.K.	20,63
K ₂ O	2,77		

*A.K. Ateş kaybı

3.2. Sırların hazırlanması ve uygulanan testler

Sırlar; abk ilaveli tiritren % 90 ve kaolenden % 10 olmak üzere 0,15 g karboksi metil selüloz (CMC), 0,2 g sodyum tri poli fosfat (STPP) ve 45 cc su katkısıyla jet değirmenlerde 14 dk öğütülüp 45 Hm'lik elekten geçirilmiştir. Sırlar çamurları standart yer karosu bisküvileri üzerine çekme metoduyla uygulanıp 100 °C'de kurutulmuş ve takiben hızlı pişirim fırınında 1180 °C'de 30 dk pişirilip son ürünün opaklaşma derecesine bakılmıştır.

Hazırlanan sırların ergime davranışlarını belirlemek için de sırların uygulaması öncesi Nüve 1200 marka laboratuvar fırınında sırlara yaklaşık 2,5 saatlik bir pişirim çevrimi uygulanmış ve ergime başlangıç sıcaklığı 1090 °C olarak belirlenmiştir. Ayrıca, sırların bünye genişleme uyumunun sağlanıp sağlanmadığını görmek için sırlı karolar işletme şartlarında 1120 °C'de 32 dk pişirilmiştir.

Çizelge 2 Hazırlanmış fini reçeteleri

Hammadde	Başlangıç Reçetesi	*% 3	%5	%1	%10	%12	% 13,5
Esan Kumu	50,7	51,5	52,1	52,7	53,3	53,7	54,0
Na Feld] spät	11,0	9,2	8,0	6,8	5,0	3,8	3,0
Kalsit	14,4	14,7	15,1	15,4	15,7	16,0	16,1
KNO ₃	5,0	5,1	5,0	4,7	4,8	4,8	4,8
ZnO	6,7	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Al ₂ O ₃	0,6	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7
Bonk Asit	3,9	3,1	2,5	2,0	1,2	0,7	0,3
Dolomit	7,7	5,9	4,7	3,6	2,0	0,8	-
Bor Atığı	-	3,0	5,0	7,0	10,0	12,0	13,5

*Fırt harmanına katılan atık %'si

TS EN ISO 10545-3 uyarınca sırlı karoların su emme %'leri kaynatma metodu kullanılarak kuru ağırlık ve kaynatma sonrası yaş ağırlık değerlerinin belirlenip standart formülde yerine konması sonucu hesaplanmıştır

Sırlanmış karoların ısı şok dayanımları standart Harkort testiyle etüvde 185 °C'ye çıkarılmaları, daha sonra bu sıcaklıkta 4 saat bekletilip oda sıcaklığında su banyosunda şoklandırılmaları ve sırlı yüzeye malahit yeşili sürülüp çatlak oluşumunun izlenmesiyle belirlenmiştir (TS EN ISO 10545-9).

Sırlı karoların basınç karşısında gösterdikten dayanımı ölçmek için otoklav testine başvurulmuş, karoların sırlı üst kısmında çatlak olmaması istendiğinden karoların test öncesi üzerlerine malahit yeşili sürülerek çatlak kontrolü yapılmıştır. Çatlaksız karolar otoklava birbirine değmeyecek şekilde yerleştirilip, 5 atm basınca çıkılarak 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra basınç 0 atm'e düşürülmüş, karolar otoklavdan alınıp sırlı yüzeylere malahit yeşili sürülerek çatlak olup olmadığı gözlenmiştir (TS EN ISO 10545-11).

Sırlı karoların lekelenmelere karşı dayanımını belirlemek için yapılan testte; karoların sırlanmış olan kısımları ilk olarak metil alkol ile temizlenip üzerlerine 3-4 damla metilen mavisi damlatılmıştır Aynı karonun başka bir köşesine de 3-4 damla potasyum permanganat damlatılıp 24 saat bekletilmiş, lekenin kalıcı olup olmadığına bakılmıştır (TS EN ISO 10545-14)

Çelik bilyeler kullanılarak yapılan aşındırma testinde 150 ve 600 devir/dakika ile çalışılmış, numune azlığından dolayı daha yüksek devirlerin etkisi incelenememiştir (TS EN 154).

Sırlı karoların oda sıcaklığında çeşitli kimyasallara dayanıklılığını tespit etmek için hidroklorik asit çözeltisi ve potasyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Sır ile çözeltiler 4 gün süreyle etkileştirilmiş, bu zaman diliminin sonunda temizleme işlemiyle asit ve alkali dayanımı belirlenmiştir (TS EN ISO 10545-13).

Minolta CR-300 marka renk ölçüm cihazıyla da üretilen sırların optik parametreleri: L (beyazlık), a (+ kırmızı, - yeşil), b (+ sarı, - mavi) değerleri tespit edilmiştir.

4 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Standart başlangıç sırlı (% 0 atık) ve % 3-13,5 bor atığı içeren firit katkılı sırların sorunsuz bir biçimde hızlı pişirim çevrimlerinde olgunlaştığı ve artan bor atığı ilâvesi ile opaklıklarının da arttığı ayrıca, sarı renk tonuna doğru bir geçişin meydana geldiği belirlenmiştir Opaklaşma yönünde böylesi bir davranışın, atıkla birlikte nihai sırdaki CaO, MgO ve Al₂O₃ miktarının artmasıyla ortaya çıkan kristal fazların konsantrasyonlarının da artmasından veya yeni fazların meydana gelmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmekle birlikte bu açıdan detaylı X-ışını kırınım (XRD) ve mikro yapı çalışmalarına gereksinim vardır.

Sır olgunlaşma davranışının belirlenmesi için yapılan deneylerde ergimenin 1090 °C'de başladığı ve firit içindeki bor atığı ilâvesiyle sır ergimesinin az da olsa zorlaştığı görülmüştür

Su emme testi sonuçları Çizelge 3' de verilmiştir. Bu değerler işletme şartlarında uygun görülen % 1-3 oranına uymaktadır.

Çizelge 3 Bor atığı katkılı firit esaslı sırların % su emme değerleri

Fırtteki Atık	% Su Emme	Fırtteki Atık	% Su Emme
%0	2,4	%10	2,4
%3	2,4	%12	2,5
%5	2,7	^ 13,5	2,5
%7	2,4		

Sırlı karolar Harkort testinde 185 °C'ye dayanmışlardır Benzer şekilde otoklav testim de geçen sırların bünye ile herhangi bir ısasal genişleme katsayısı (a) uyumsuzluğu göstermedikleri sonucuna varılmıştır Ancak, dilatometre deneyleriyle de bu teyit edilmelidir Lekelenme testi sonucu sırlı yüzeylerindeki lekeler deterjanla yıkama sonucu uzaklaştırılabıldıklarından 2 sınıfa dahil olmaktadır* Yüzey aşınma dayanımı daha öncede belirtildiği gibi sadece 600 dev/dk ile yapılmış ve karoların dayanıklılıkları belirlenmiştir Bu koşullar altında 600-1500 dev/dk ile de denemeler yapılmalıdır Ayrıca, sırlı yüzeylerin HCl ve KOH çözeltilerine dayanıklı olduğu da görülmüştür

Sırların pişme sonrası optik parametreleri Çizelge 4'te verilmiştir Referans sıra göre % 3, % 5, % 7, % 10 atık katkılı fınt içeren sırların beyazlık açısından standartlara uyduğu % 12 ve % 13,5 katkıların ise açık san tonuna doğru bir renk değişimi gösterdiği tespit edilmiştir

Çizelge 4 Sırlı karoların pişme sonrası optik parametreleri

OpUk Parametre	Standart	» 3	%5	%7
L	81,13	81,53	81,46	81,48
a	-0,29	-0,34	-0,44	-0,43
b	4,68	4,67	4,89	4,97
Sonuç	Olumlu	Olumlu	Olumlu	Olumlu
Optik Parametre	% 10	* 12	% 13,5	
L	81,47	80,69	81,49	
a	-0,42	-0,44	-0,57	
b	4,97	5,26	5,32	
Sonuç	Olumlu	Açık san	Açık sarı	

SONUÇ

Etibor kırka boraks konsantre atığı yer karosu fıntında % 13,5'a kadar değerlendirilme kapasitesi sergilenmiştir* Sırlar endüstriyel hızlı pişirim çevrimlenne tamamen uygun olup kolay bir biçimde olgunlaşmaktadırlar İly bir sırlı bünye uyumunun yanı sıra herhangi bir sırlı hatasına da rastlanmamıştır Atıkla birlikte artan CaO, MgO ve Al₂O₃ miktarlarından dolayı nihai sınırlama oranı da artmaktadır Sırlı karolara uygulanan

standartlar testlerle bor ağırlıklı titirlerle tatminkâr performans gösterebilen yer karosu sırlanmış üretilebileceği onanmıştır

TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışmaların endüstriyel boyuta taşınmasında sağladıkları katkılardan dolayı Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramik (EKS) Fabrikası yönetici ve çalışanlarına teşekkür edenz

KAYNAKLAR

- Poslu, K Arslan, H t 1995 Dünya Bor Mineralien ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yen, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı İzmir s 35-36
- Sanız, K, Nuhogju, f 1992 Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciligi Eskişehir Anadolu Üniversitesi Basımevi s 58-61
- TS EN ISO 10545 3/Nisan 2000 Seramik Karolar, Bölüm 3 *Su Emme*, Gözeneklilik, Görünen Bağ) Yoğunluk ve Hacim Kütesinin Tayını
- TS EN ISO 10545-9/Araük 1997 Seramik Karolar, Bölüm 9 Isı Şokuna Dayanıklılık Tayını
- TS EN ISO 10545-11/Aralık 1997 Seramik Karolar, Bölüm 11 Sırlı Karolar-Sırm Çatlama Dayanımının Tayını
- TS EN ISO 10545 14/Nisan 2000 Seramik Karolar Bölüm 14 Lekelenmeye Dayanıklılık Tayını
- TS EN 154/Nisan 1995 Seramik Karolar Sırlı Karolar-Yüzey Aşınmasına Dayanım Tayını
- TS EN ISO 10545-13/Nisan 2000 Seramik Karolar-Bdlum 13 Kimyasal Maddelelere Dayanıklılık Tayını