

Etibor Kırka Boraks Atığı ile Afyon Reis Mermer Atığından Beyaz Tuğla Üretimini Araştırılması

An Investigation on White Brick Production Using Etibor Kırka Borax Plant and Afyon Reis Marble Tailings.

Ö.F. Emrullahoglu & C.B. Emrullahoglu

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon

P. Temel

ÖZET : Bu çalışmada, Etibor Kırka Boraks Tesisi atığı ile Afyon Reis Mermer Fabrikası Kesme atığı kullanılarak yapılan pilot ve laboratuvar ölçekli araştırma sonuçları sunulmuştur. Laboratuvar ve pilot ölçekli çalışma, atık malzemelerin karakterizasyonu, kırma işlemleri, ekstrüzyonla şekillendirme, sinterleme ve ürünlerin karakterizasyonundan oluşmaktadır. Etibor Kırka Boraks Tesisi Atıklarının XRD analizi, atığın, dolomit, montmorillonit, kalsit ve borax 'dan oluştuğunu göstermiştir. Mermer atığı çok ince taneli olup yaklaşık 60 mikron altı inceliktedir. Deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, değişen oranlarda karıştırılmış artıklar ekstrüzyon tekniği ile şekillendirilmiş, ikinci aşamada, şekillendirilen numuneler 650-750 °C aralığında 50 °C artan sıcaklıklarda sinterlenmiş, üçüncü aşamada da sinterlenmiş numunelere su emme, görünür porozite, bulk yoğunluk ve basma dayanımı testleri uygulanmıştır.

ABSTRACT : This research describes the procedures and results of a pilot and laboratory scale investigation earned out on samples of Etibor Kırka Borax Plant and Afyon Reis Marble Tailings. The pilot and laboratory work essentially consist of characterization of tailings, size reduction operations, shaping by extrusion, sintering and characterization of the brick products. XRD studies of boron tailing has shown that the tailing contains dolomite, montmorillonite, calcite, and borax minerals. The marble tailing is very fine in size approx. minus 60 micron in gran size. Experimental studies consist of three steps; In the first step various amount of the tailing mixtures was shaped using extrusion technique. In the second step, shaped samples was sintered for two hours at the increasing temperatures from 650 to 750 °C. In the third step; water absorption, apparent porosity, bulk density and compression strength tests were applied to the sintered brick samples.

1. GİRİŞ

Ülkemiz her geçen gün daha fazla sanayileşmektedir. Artan sanayileşme ile birlikte fabrika atıklarının stoklanması sorun olmakta ayrıca, bu atıklar çevre kirliliği açısından da büyük tehlike oluşturmaktadır. Fabrikaların çoğunda bulunmayan arıtma tesisleri yüzünden fabrika kuruluş alanlarının çevresindeki yerleşim bölgelerinden tepkiler alınmakta ve olay üretimin durdurulmasına kadar gitmektedir. Bunların yaşanmaması için bu atıkların ucuz hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi hem yukarıda açıklanan sorunların giderilmesi ve hem de ekonomiye kazandırılması açısından çok önemlidir.

Etibor Kırka Boraks İşletmesinin üretime başlamasından bugüne kadar yaklaşık 500.000 ton tesis atığı gölette toplanmıştır (Ediz ve Topçu, 1995).

Afyonda büyüklü küçüklü 450 nin üzerinde mermer işleyen fabrika mevcuttur. Bu fabrikaların kesme sonucu çıkan sulu artıkları da sorun olmaya devam etmektedir.

Bor artıklarının yapı malzemesi üretiminde değerlendirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır (Ediz ve Topçu, 1995, Özkan ve Emrullahoglu, 1996) Bu çalışmalar birincisinde plastik şekillendirme, İkincisinde ise kuru presleme teknikleri kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda kaliteli yapı malzemeleri üretilmiştir. Başka bir çalışmada (özçelik ve Emrullahoglu, 2002) yer karosu massesine % 2,5, 5 ve 7.5 oranlarında Kırka Bor Atığı katkısının etkisi incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda % 5 bor atığı katkılı numunelerin 1200 °C de sinterlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin su emme değerlerinde önemli düşüş görülmüştür.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Programı

Önce numunelerin XRD ve kimyasal Analiz sonuçları incelenmiştir. Sonra deney numuneleri hazırlanarak ekstrüzyonda şekillendirilmiş, bunu takiben kurutulmuştur. Daha sonra 650, 700, 750°C'lerde pişirilen numunelere testler uygulanmıştır.

2.2 Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Mermer : Mermer numunesi, Afyon Reis Mermer Fabrikası filtre pres boşalım noktasından alınmıştır. Büyük bölümü $CaCO_3$ olan atık az miktarda dolomit ve silisli bileşikler de içermektedir. Çizelge 1'de Reis Mermer atığının yaş elek analizi, Şekil 1'de de XRD analizi sonuçları verilmiştir.

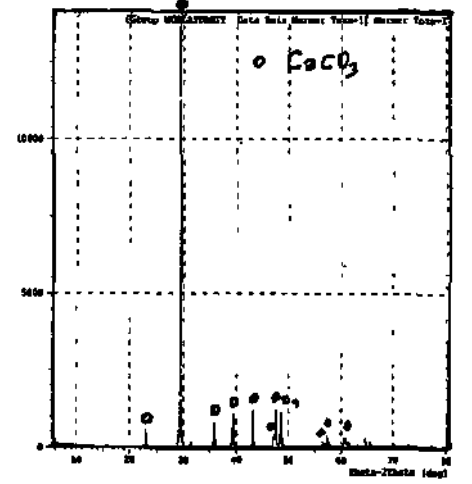
Çizelge 1 Reis Mermer atığının yaş elek analizi

Elek açıklığı mikron	Miktar %
-250 +125	2.90
-125 + 90	3.28
-90 + 63	2.67
-63 + 45	1.97
-45	89.18
Toplam	100.00

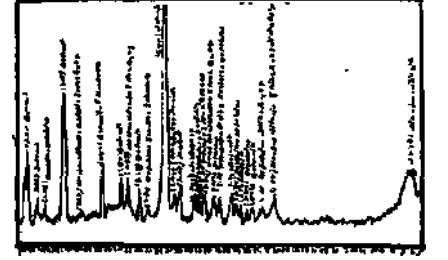
Kırka Bor Türevleri Atığı : Kırka Boraks Tesisinde 5 değişik bölgede atık oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan atık Bor Türevleri Tesisinde çıkan DSM Elek Üstü atığıdır. Bu atığın kimyasal analizi Çizelge 2'de, XRD analizi ise Şekil 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. DSM Elek Üstü atığı kimyasal analizi

Bileşenler	%
SiO ₂	18.93
Al ₂ O ₃	0.66
Fe ₂ O ₃	0.17
CaO	14.67
MgO	8.22
K ₂ O	0.21
Na ₂ O	6.89
B ₂ O ₃	6.78
Kızdırma Kaybı	30.94



Şekil 1. Reis Mermer 'in mermer atığının XRD Analizi



Dolomit	CaMg (OOH)
Montmorillonit	CaNaMgFeAlSiOOH H ₂ O
Kalsit	CaCO ₃
Ortoklas	KAlSi ₃ O ₈
Samdın	(Na,K)AlSi ₃ O ₈
Sodyum Borat	Na ₂ B ₄ O ₇
Sodyum Borat	Na ₂ B ₄ O ₇

Şekil 2. DSM Elek Üstü Atığının XRD Analizi

2 İ Deney Numunelerinin Hazırlanması

2.3.1. Karışım Hazırlama ve Şekillendirme

Çalışmada % 60 mermer % 40 boraks atığı, % 50 mermer % 50 boraks atığı ve % 40 mermer % 60 boraks atığı olmak üzere üç değişik karışım üzerinde çalışılmıştır. Her karışım kuru ağırlığı 50 kg. olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu karışımlara, % 20 civarında yoğrulma suyu İçerecek şekilde su İlavesi yapılmıştır. Bu karışımlar ekstrüzyon cihazından birkaç kez geçirildikten sonra homojen ve istenen plastikiğe karışım etde edilmiş, bunu takiben çıkan tuğlalar ürün olarak alınmıştır.

2.3.2 Kurutma ve Sinterleme İşlemi

Üretilen tuğla numuneleri üzerleri biraz hava alacak şekilde delinmiş naylon ile kapatılıp oda sıcaklığında iki hafta kadar bekletilmiştir. Daha sonra etüvde 50 °C 'de 3.5 saat, 100 °C 'de 1 saat arayla alman tartımlar sonunda 100 °C 'de 2 saat sonunda sabit tartıma gelmiştir. 100 °C /saat hızıyla 650, 700, 750 °C sıcaklıklarda pişirilmiştir ve en son sıcaklıkta iki saat bekletildikten sonra fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

2.3.3. Numunelere Uygulanan Testler

Sinterlenen numunelere aşağıdaki belirtilen testler uygulanmıştır

- Kuruma, pişme, toplu küçülme ve kızdırma kaybı testi
- Su emme testi
- Dona dayanım testi
- Gözenek miktarı ve Bulk yoğunluk
- Basma mukavemeti testi

3. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

3.1. Deney Numunelerine Uygulanan Test Sonuçları

3.1.1 Kuruma, Pişme, Toplu Küçülme ve Kızdırma Kaybı

Numunelerin, kuruma, pişme, toplu küçülme ve kızdırma kaybı değerleri ekstrüzyonda şekillendirilmiş numunelerin şekillendirme sonrası, kurutma ve sinterleme sonrası elde edilen boyut ve ağırlıklarının ortalamaları alınarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Kızdırma kaybı sıcaklık arttıkça artmıştır.(Çizelge 3) 650 °C 'de kızdırma kaybı % 6ü bor atığı içeren reçetede % 16,5 iken % 40 oranında bulunan reçetede % 24.2 olarak belirlenmiştir. 700 °C ve 750 °C sıcaklıklarda mermer oranı arttıkça kızdırma kaybı azalmıştır.

Çizelge 3 Farklı sıcaklık ve reçetelerin kızdırma kaybı değerleri (% olarak)

Karışımlar	650 °C	700 °C	750 °C
%40M + %60B	16.5	29.7	33.5
%50M + %50B	21.5	28.3	32.0
%60M + %40B	24.2	27.0	28.0

Kuruma küçülmeleri karışımda DSM elek üstü atığı oranı arttıkça artmıştır. Karışımda DSM elek üstü atığının oranının artması karışımda kil % 'sinin artması anlamına geldiğinden normal olarak bu da kuruma küçülmesinde artışı beraberinde getirmiştir. (Çizelge 4)

Çizelge 4 Farklı reçetelerin % kuru küçülme değerleri

Karışımlar	% Kum Küçülme
% 40 M + % 60 B	7
% 50 M + % 50 B	6
% 60 M + % 40 B	5

M Mermer Atığı
B Boraks Atığı

Pişme küçülme değerleri sıcaklıkla orantılı olarak arttığı gözlenmektedir.(Çizelge 5) Mermer oranı % 40 'dan % 60 oranına çıkarıldığında pişme küçülme değeri de azaldığı görülmüştür. 650 °C sıcaklıkta sinterlenen % 40 'lık mermer atığı içeren reçetede pişme küçülmesi % 9.67 iken bu değer 750 °C sıcaklıkta % 16.13 'e yükselmiştir.

Çizelge 5 Sıcaklıkla değişen % pişme küçülme değerleri

Karışımlar	(%) Pişme küçülmesi		
	650 °C	700 °C	750°C
% 40 M - % 60 B	9,67	11,82	16,13
% 50 M - % 50 B	7,44	8,51	13,83
% 60 M - % 40 B	5,47	6,31	11,58

Çizelge 6 Farklı sıcaklık ve reçetelerin % toplu küçülme değerleri

Karışımlar	(%)Toplu küçülme		
	650 °C	700 °C	750 °C
%40 M %60 B	9	11	15
%50 M %50 B	7	8	13
%60 M - %40 B	5,2	6	11

% Toplu küçülme değerinin artan sıcaklıkla yükseldiği görülmektedir (Çizelge 6) 650 °C sinterleme sıcaklığında % 40 mermer atığı içeren karışımda % 9 olan toplu küçülme değeri % 50 mermer atığı içeren karışımda % 7 'ye, % 60 mermer atığı içeren karışımda da % 5,2 'ye inmiştir % 60 mermer atığı içeren karışımın toplu küçülme değerleri 650, 700, 750 °C Merde sırası ile % 5,2, % 6 ve % 11 olmuştur Aynı karışımda artan sıcaklıkla toplu küçülme değerleri de artmıştır

3 1 2 Su Emme Test Sonuçları

Su emme testi standartta belirtildiği şekilde 5 saat kaynatılarak gerçekleştirilmiştir Ancak numunelerden 750 °C de sinterlenen % 50 mermer atığı % 50 bor atığı ile % 40 mermer atığı % 60 bor atığı reçetelerinde genişmeden dolayı çatlama, parçalanmalar gözlemlendiğinden bu numunelere ait değerler belirlenememiştir dolayısı ile de çizelgelerde yer almamıştır % su emme değerleri Çizelge 7 ' de verilmiştir

Su emme % 'lerinin genellikle sıcaklıkla orantılı olarak arttığı görülmektedir Yalnız % 60 mermer % 40 bor atığı içeren reçetede su emme değeri 700 °C 'de artmış ve 750 °C 'de % 0,35 'lik azalma göstermiştir, 750 °C 'deki diğer reçetelerde su emme deneyi esnasında dağılma gözlemlenmiştir Bunun nedeni anlaşılamamıştır

Çizelge 7 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş reçetelerin % su emme değerleri

Karışımlar	Su emme (%)		
	650 °C	700 °C	750 °C
%40 M %60 B	29,8	28,5	-
%50 M %50 B	23,8	24,2	
%60 M %40 B	21	25,5	25,15

3 1 3 Gözenek Miktarı ve Bulk Yoğunluğu

Su içersinde hidratlaşan numunelerden parça kopmaları nedeni ile yine bazı değerlerde sapmalar görülmüştür % gözenek miktarları Çizelge 8 ' de verilmiştir

Gözenek miktarı, % 60 oranında mermer içeren reçetede 650 °C sıcaklıkta % 29,3 olurken, % 40 oranında mermer içeren reçetede ise % 36,6 'ya yükselmiştir Sıcaklık ve bor artışı miktar arttıkça gözenek miktarı arttığı söylenebilir 750 °C de % 40 ile % 50 mermer içeren reçetelerde parçalanmalar görüldüğünden testler yapılamamış dolayısı ile çizelgede yer verilememiştir "

Çizelge 8 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin % gözenek miktarı

Karışımlar	Gözenek miktar %		
	650 °C	700 °C	750 °C
%40 M - %60 B	36,6	34	
%50 M %50 B	30,9	31,7	
%60 M %40 B	29,3	36,3	33,1

Bulk yoğunluk standartta belirtildiği gibi yapılmıştır Deney sonucu numunelerin yoğunlukları 1,19 ile 1,39 gr/cm³ arasında değiştiği görülmüştür Sıcaklık arttıkça yoğunlukta düşme mermer oranı arttıkça da genel olarak yoğunlukta artışlar olduğu söylenebilir (Çizelge 9)

Çizelge 9 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin bulk yoğunluk değerleri

Karışımlar	Bulk yoğunluk (gr / cm ³)		
	650 °C	700 °C	750 °C
%40 M - %60 B	1,23	1,19	-
%50 M - %50 B	1,31	1,32	
%60 M - %40 B	1,39	1,28	1,31

3 1 4 Basma Mukavemeti

Numuneler üzerinde basma mukavemeti test standartta anlatıldığı şekilde yapılmıştır Numunelerin farklı sıcaklıklarda gösterdikten basma mukavemeti değişiminden Çizelge 10 ' de görülmektedir

Sinterleme sıcaklığı ve karışımda bor atığı oranı arttıkça basma mukavemeti artmaktadır 650 °C 'de % 40 mermer atığı, % 60 bor atığı içeren karışımlardan elde tuğla numunelerinin

mukavemetleri sırası ile 75 13, 76 2, ve 85 95 kg/cm^2 olmuştur

Çizelge 10 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş karışımların basma mukavemeti değerleri (kg/cm^2)

Karışımlar	650 °C	700 °C	750 °C
% 40 M - % 60 B	75 13	76 20	85 95
% 50 M - % 50 B	63 85	65 20	78 50
% 60 M - % 40 B	52 85	53 75	69 00

3.15 Dona Dayanım Testi

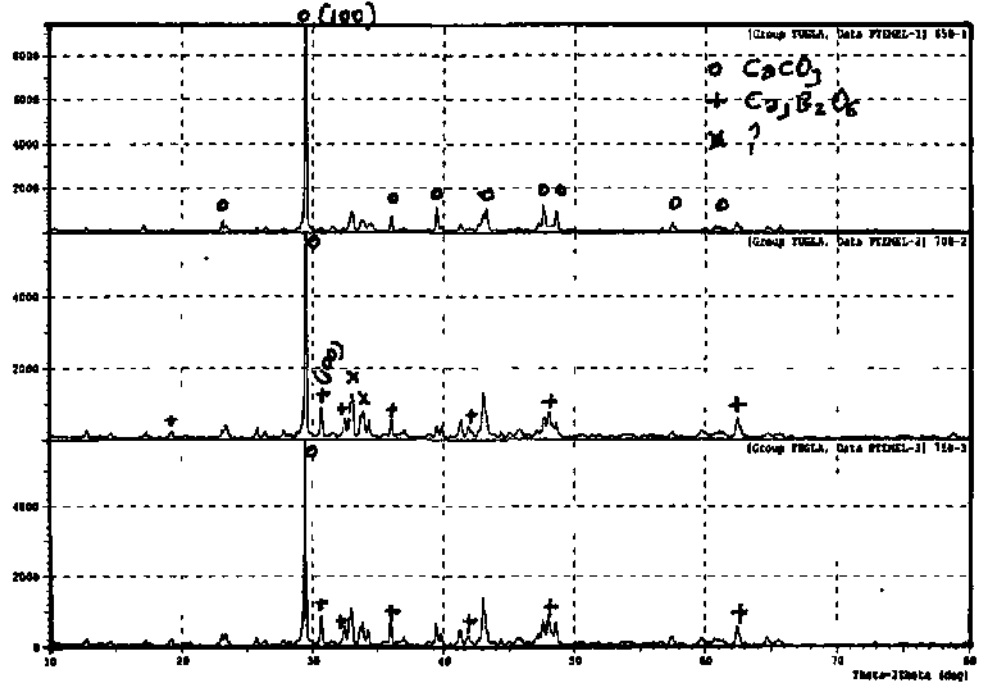
Dona dayanım testi standartta anlatıldığı gibi yapılmıştır. Deneysel sonuçlarında % 40 M + % 60 B ve % 50 M + % 50 B içeren reçetelerde 650, 700, ve 750 °C 'ler de kopmalar, bünyeyi boydan boya kaplayan çatlaklar görülmüştür. Ancak bu çatlaklar ve bünyeyi kaplayan yarıklar % 60 M + % 40 B içeren numunelerde görülmemiştir. Kısmen de olsa görülen kılcal çatlaklar şekillendirilmeden kaynaklandığı düşünüldüğünden bu karışımların dona dayanımını anıyı olduğu söylenebilir.

Karışımında mermer atığı oranı arttıkça dona dayanım artmış, sinterleme sıcaklığı artışı ile de çatlak ve kenar kopmalarının azaldığı görülmüştür.

3.2 Numunelerin XRD Analizi

% 50 M + % 50 B içeren numunelerin 650 °C, 700 °C, 750 °C sıcaklıkta sinterlenmesi sonucu üretilen tuğla örneklerinin XRD analiz sonuçları Şekil 3 de sunulmuştur.

Şekil 3 de verilen XRD paternleri incelendiğinde, 26 29 da görülen kalsitin 100 'lük pikinin şiddeti 650 °C de 9000 civarında iken artan sıcaklıkla bu pikinin şiddetinin azaldığı ve 750 °C de 6000 'm altına düştüğü görülmektedir. Buna karşılık 20 43 civarında görülen ve tayin edilemeyen başka bir faza ait 100 lük pikinin boyunda sıcaklık artışı ile birlikte artış olduğu görülmektedir. 700 ve 750 °C lerde sinterlenmiş numunelerde 20 30 5 da 100 'lük piki bulunan $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ formülüne sahip kalsiyum borat oluşmuştur. Bu faza 650 °C de sinterlenmiş numunelerde rastlanmamıştır. 650 °C 'de sadece CaCO_3 , 700 ve 750 °C 'de sinterlenmiş numunelerde ise CaCO_3 yanında $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve tayin edilemeyen başka bir faz görülmüştür.



Şekil 3 % 50 M + % 50 B içeren karışımların 650 -700-750 °C de sinterlenmesi sonucu üretilen tuğlaların XRD analizleri

4. SONUÇLAR

Gerek Kırka 'da ve gerekse Afyon 'da biriken atık malzemelerin tamamını kullanabilecek bir tüketim yerinin ivedi olarak bulunması zorunludur.

Mermer atıkları çok ince taneli bir yapıya sahiptir. Bazı mermer atıkları oldukça temizdir.

Kırka boraks atıklarında bağlayıcı görevi görebilecek kil mineralleri bulunmaktadır. Ayrıca bor minerallerinin 600-700°C lerde sıvı faz oluşturmaları, soğuyunca katılaşmaları da bu minerallerin sıvı faz sinterlemeyi sağladığını göstermektedir.

Normal tuğla ürünleri 900-1100°C lerde sinterlenirken, yaptığımız çalışmada üretilen tuğlalar 650-750°C sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. Bu sonuç yakıt tasarrufu açısından büyük önem taşımaktadır.

Literatürde mermerin kalsinasyon sıcaklığı 850-900°C olarak belirtilmesine rağmen bu çalışmada mermer tozlarının 750°C mn üzerindeki sıcaklıklarda kalsinasyona uğradıkları görülmüştür. 750°C 'nin üzerinde sinterlenen numuneler oda şartlarında *nem alarak kısa* sürede dağılmışlardır. Bu da sinterleme sıcaklığının 750°C nin üzerinde olmaması gerektiğini göstermektedir.

Sinterleme sıcaklığı arttıkça, kızdırma kaybı, pişme küçülmesi, su emme % 'si, gözenek miktarı ve basma dayanımı artmış, yoğunluk azalmıştır

Kanşımında mermer oram arttıkça; kızdırma kaybı, kuruma küçülmesi ve basma dayanımı azalmış, gözenek miktarı ve yoğunluk artmıştır

Sinterlenen numunelerin XRD patemleri incelenmesi sonucu 650°C de sadece $CaCO_3$, 700°C ve 750°C'lerde sinterlenmiş numunelerde ise $CaCO_3$ yanında Ca_2SiO_7 ve tayin edilemeyen başka bir faz görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ediz N , Topçu t B (1995) "Kırka Boraks Tesis Artıklarının Tuğla Malzemesi Olarak Kullanımı" Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası Ankara Şubesi Ankara
- Özkan C Emrullahoglu ö F* (»Danışman) (1996) "Mermer tozlarının bağlayıcı olarak Kırka Boraks atıkları kullanılarak kaliteli yapı malzemesi üretim imkanlarının araştırılması" Yüksek Lisans Tezi Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Afyon
- Özçelik F Emrullahoglu Ö F* (»Danışman) (2002) "Yer Karosu Massesine Kırka Bor Artığı Katkısının incelenmesi Afyon Kocatepe Üniversitesi Afyon Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü Lisans lezı Haziran 2002 Afyon