

**PROSES HAM ATIĞININ SERAMİK KARO
BÜNYELERDE KULLANIMI**

Burcu KAYACI
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burcu Kayacı'nın "Proses Ham Atığının Seramik Karo Bünyelerde Kullanımı" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 27.07.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ALPAGUT KARA	
Üye	: Prof. Dr. İSKENDER IŞIK	
Üye	: Doç. Dr. ENDER SUVACI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PROSES HAM ATIĞININ SERAMİK KARO BÜNYELERDE KULLANIMI

Burcu KAYACI

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Alpagut KARA
2006, 90 sayfa**

Geleneksel seramik proseslerinde çamur-sır hazırlama ve sırlama bantları proses ham atıklarının ana kaynaklarıdır. Bu atıkların geri dönüşümlü olarak kullanımı için bu çalışmada duvar karo, yer karo ve sırlı granit bünyelere % 1, % 3, % 5 ve % 10 oranlarında proses ham atığı ilave edilmiştir. Hazırlanan numuneler işletme koşullarında; duvar karo 1155 °C/36 dk, yer karo ve sırlı granit 1200 °C/32 dk pişme rejimlerine tabi tutulmuşlardır.

Numunelerin fiziksel ve pişme testleri yapılmış, bünyelere ait sinterleme davranışları temassız bir hızlı pişirim dilatometresi vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Pişme sonrasında oluşan fazları belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Mikroyapısal ve mikrokimyasal özelliklerin araştırılması için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Yapılan testler sonucunda bundan önceki çalışmalarda ve pratikte yaygın olarak kullanılmayan mermer içeren yer karo bünyelerin de tehlikesiz bir şekilde pişirilerek, istenilen teknolojik özellikleri verdiği ve ham atık içeriğinden gelen kalsiyum etkisiyle yer karo bünyesinde oluşan anortit fazının bünyedeki mullit fazı ile birlikte mekanik özellikleri iyileştirdiği belirlenmiştir. Tüm testler ISO EN 10545 standartlarına göre gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar yer karo ve sırlı granit için TS EN 176 ve duvar karo için TS EN 159 standartlarına uygundur.

Anahtar Kelimeler: Duvar Karo, Yer Karo, Sırlı Granit, Proses Ham Atığı

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE USAGE OF GREEN PROCESS WASTE IN WALL, FLOOR AND GLAZED PORCELAIN TILES

Burcu KAYACI

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpogut KARA
2006, 90 pages**

Mud-Glaze preparation and glazing lines are the main sources of green process wastes in traditional ceramics processes. For using these kind of wastes by recycling, green process waste was added to wall, floor and glazed porcelain tile recipes in the ratios of % 1, % 3, % 5 and % 10. Prepared samples were fired in the firing cycles 1155 °C/36 min. for wall tile, 1200 °C/32 min. for floor and glazed porcelain tiles.

The physical and firing values of the samples were measured. All of the bodies were studied with non-contact dilatometer to determine their sintering behaviors. X-ray diffraction (XRD) was used to analyse the phases formed after firing. Scanning electron microscopy (SEM) was employed in order to observe microstructural and microchemical characteristics.

As a result of the tests; it is determined that the floor tile bodies containing calcium which were not preferred before, were fired without any danger and had all the technological properties wanted, at the same time it is determined that the occurring phase anorthite with the effect of calcium from the green process waste and the mullite phase in the body had increased the mechanical properties of the bodies. All of the samples were tested according to ISO 10545 standards and the results were checked according to TSE EN 159 and TSE EN 176 standards.

Keywords: Wall tile, Floor Tile, Glazed Porcelain Tile, Green Process Waste

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince sonsuz bilgisi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Alpagut KARA'ya, çalışmalarımda imkanlarından faydalandığım Termal Seramik San. ve Tic. A.Ş'ye ve burada emeği geçen arkadaşlarıma , yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Sn. Mehmet ÇİFÇİ'ye, tez çalışmamda varlığını ve yardımlarını daima yanımda hissettiğim sevgili eşim Kağan KAYACI'ya ve bugünü sayesinde yaşadığım sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Burcu KAYACI

Ağustos-2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
1.1. Seramik Karolar.....	1
1.2. Duvar, Yer ve Sırlı Granit Karo Üretimi.....	2
1.3. Çevre Kirliliği, Kaynakları ve Önlenmesi.....	4
1.3.1. Kirlenen Ortamlar.....	5
1.3.2. Kirletici Kaynaklar.....	6
1.4. Proses Ham Atık Kaynakları ve Geri Dönüşümü.....	7
1.4.1. Seramik Sektörü Atık Su Arıtma Sistemi.....	8
1.4.2. Atıkların Kullanım Alanları.....	9
2. SERAMİK HAMMADDELERİ	16
2.1. Kil – Kaolen Grubu.....	17
2.1.1. Killerin Sınıflandırılması.....	18
2.1.2. Kil Minerallerinin Yapısı.....	19
2.1.3. Ülkemiz ve Dünyada Başlıca Kil ve Kaolen Ocakları.....	21
2.2. Kuvars.....	22
2.2.1. Türkiye ve Dünyada Kuvars Yatakları.....	24
2.3. Alkali Hammaddeler.....	24
2.3.1. Feldspatlar.....	26
2.3.2. Bulunuş Şekli.....	26
2.3.3. Alkali Hammadde Kaynakları.....	27
2.4. Karbonatlar.....	28

2.4.1. Mermer.....	28
2.4.2. Dolomit.....	30
3. SERAMİK BÜNYE REÇETELERİ VE PİŞME REAKSİYONLARI..	31
3.1. Seramik Reçete.....	31
3.2. Pişme Esnasında Seramik Bünyedeki Reaksiyonlar.....	31
4. GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	33
5. SONUÇLAR.....	40
5.1. Proses Ham Atığının Fiziksel, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri.....	40
5.2. Reçete Hazırlama.....	48
5.3. Fiziksel Özellikler.....	49
5.4. Bünyelerin Sinterleme Eğrileri.....	59
5.5. Faz Gelişimi.....	62
5.6. Bünyelerin DTA-TG Analizleri.....	66
5.7. Bünyelerin Termal Genleşmeleri.....	71
5.8. Mikroyapısal Analiz.....	75
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Yer, duvar ve sırlı granit akım ve atı su kaynaklarının genel şeması.....	4
1.2.	Seramik sektörü atık su arıtma sistemi.....	9
2.1.	Silikanın polimorfları.....	24
5.1.	Proses ham atığının tane boyut dağılımı.....	41
5.2.	Kullanılan ham atığın XRD analizi.....	42
5.3.	Kullanılan ham atığın pişmiş (1155°C/36 dk -1200 °C/32 dk) XRD analizleri.....	43
5.4.	Kullanılan ham atığın DTA – TG analizi.....	44
5.5.	Proses ham atığının duvar karosu pişme rejimindeki (1155°C/36 dk) sinterleme eğrisi.....	46
5.6.	Proses ham atığının yer karosu pişme rejimindeki (1200°C/36 dk) sinterleme eğrisi.....	46
5.7.	1155 °C de pişmiş ham proses atığına ait geri saçınımlı elektron görüntüsü.....	47
5.8.	1155 °C de pişmiş ham proses atığına ait temsili EDX analizi.....	47
5.9.	Duvar karosu standart ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçları.....	52
5.10.	Duvar karosu standart ile ham atık ilaveli bünyelerin L a b değerleri.....	52
5.11.	Yer karosu standart ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçları.....	55
5.12.	Yer karosu standart ile ham atık ilaveli bünyelerin L a b değerleri.....	55
5.13.	Sırlı granit standart ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçları.....	58
5.14.	Sırlı granit standart ile ham atık ilaveli bünyelerin L a b değerleri.....	58
5.15.	Standart duvar karosu ile % 10 ham atık ilaveli bünyenin sinterleşme eğrileri.....	59

5.16.	Standart yer karosu ile % 10 ham atık ilaveli bünyenin sinterleşme eğrileri.....	60
5.17.	Standart sırlı granit ile % 10 ham atık ilaveli bünyenin sinterleşme eğrileri.....	61
5.18.	Duvar karosu standart ve % 5 ham atık ilaveli bünyelere ait ham XRD analizi grafiği.....	62
5.19.	Duvar karosu standart, % 5 ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait pişmiş XRD analizi grafiği.....	63
5.20.	Yer karosu standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait ham XRD analizi grafiği.....	64
5.21.	Yer karosu standart, % 5 ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait pişmiş XRD analizi grafiği.....	64
5.22.	Sırlı granit standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait ham XRD analizi grafiği.....	65
5.23.	Sırlı granit standart, % 5 ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait pişmiş XRD analizi grafiği.....	66
5.24.	Duvar karosu standart bünyeye ait DTA-TG analizi grafiği.....	68
5.25.	Duvar karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait DTA-TG analizi grafiği.....	68
5.26.	Yer karosu standart bünyeye ait DTA-TG analizi grafiği.....	69
5.27.	Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait DTA-TG analizi grafiği.....	69
5.28.	Sırlı granit standart bünyeye ait DTA-TG analizi grafiği.....	70
5.29.	Sırlı granit % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait DTA-TG analizi grafiği.....	70
5.30.	Duvar karosu standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait dilatometre eğrileri.....	72
5.31.	Yer karosu standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait dilatometre eğrileri.....	73
5.32.	Sırlı granit standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait dilatometre eğrileri.....	74

5.33.	Duvar karosu standart bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü.....	76
5.34.	Duvar karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü.....	76
5.35.	Yer karosu standart bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü.....	77
5.36.	Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü.....	78
5.37.	Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü.....	79
5.38.	Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü.....	80
5.39.	Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü.....	80
5.40.	Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü.....	81
5.41.	Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü.....	82
5.42.	Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü.....	83
5.43.	Sırlı granit standart bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü.....	84
5.44.	Sırlı granit % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1.	Seramik karoların ISO 13006'ya göre gruplandırılması.....	2
1.2.	Atıklar ve Seramik sektöründe değerlendirildiği alanlar.....	10
2.1.	Hammaddelerin bünye üzerine etkileri.....	17
2.2.	Bazı saf feldspat minerallerinin kimyasal bileşimi ve ergime sıcaklığı.	25
2.3.	Dünya alkalili hammadde rezervleri.....	27
4.1.	Hammaddelerin kimyasal analizleri.....	35
4.2.	Hammaddelerin rasyonel analizleri.....	36
4.3.	Hammaddelerin fiziksel ve pişmiş özellikleri.....	37
4.4.	Standart ve ham atık ilaveli bünye reçeteleri.....	38
4.5.	Bünyelerin kimyasal analiz karşılaştırmaları.....	39
4.6.	Bünyelerin rasyonel analiz karşılaştırmaları.....	39
5.1.	Proses ham atığının kimyasal analizi.....	40
5.2.	Proses ham atığının fiziksel ve pişme test sonuçları.....	41
5.3.	Kullanılan çamurların özellikleri.....	49
5.4.	Duvar karosu standart bünye ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçlarının mukayesesi.....	51
5.5.	Yer karosu standart bünye ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçlarının mukayesesi.....	54
5.6.	Sırlı granit standart bünye ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçlarının mukayesesi.....	57
5.7.	Bünyelerin termal genleşme değerleri.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

L.O.I	: Kızdırma Kaybı
μ	: Mikron
K.K	: Kızdırma Kaybı
Lt.Ağ	: Litre Ağırlığı
Vis	: Viskozite
Elek Bak.	: Elek Bakiye
Muk.	: Mukavemet
DK	: Duvar Karosu
YK	: Yer Karosu
SGR	: Sırlı Granit
STD	: Standart

1.GİRİŞ

Ülkemizde hızla gelişen seramik sanayi son yıllarda artan üretim kapasitesi ve ihracat ile dünya pazarında önemli bir konuma gelmiştir. Globalleşen dünya ve artan rekabet koşulları altında, kaliteden ödün vermeksizin, düşük maliyetle, müşteri memnuniyeti doğrultusunda üretim yapmak her firmanın hedefi haline gelmiştir. Her geçen gün tükenen kaliteli hammadde kaynaklarına, alternatif kaynaklar araştırmak ve geliştirmek, yeni sahalar keşfetmek ve var olan kaynakları daha verimli kullanmak gerekmektedir.

Son yıllarda daralan rezervler nedeniyle seramik endüstrisinde kaliteli hammaddelerin temini giderek zorlaşmaktadır. Bu durumda alternatif hammadde kaynaklarını araştırmak yerine, üretim sonucunda elde edilen atık malzemelerin veya diğer endüstri kollarından gelen proses atıklarının kullanılabilirliğine yönelik araştırmalar durmadan artmaktadır.

Bilindiği üzere, duvar, yer ve sırlı granit bünyeler kompozisyon olarak birbirlerinden oldukça farklıdırlar. Yer ve sırlı granit bünyeler oldukça sinter yapıda iken, duvar karosu bünyeler poroz yapıdırlar. Yer ve sırlı granit bünyelerde kil, kuvars ve alkalili hammaddeler yer alırken, duvar karosu bünyelerde farklı olarak mermer, wollastonit ve az miktarda dolomit kullanımı mevcuttur.

Bu çalışmanın amacı; seramik karo proses atığının, duvar, yer ve sırlı granit bünyelerde kullanımını mümkün kılmaktır.

1.1. Seramik Karolar

Seramik karolar, içinde yaşadığımız konutlarda yer ve duvar yüzeylerde kaplama malzemesi olarak kullanılan inorganik malzeme içerikli ürünlerdir. Seramik karolar gelişen teknoloji ile sırlı-sırsız, yer-duvar-granit, iç mekan-dış mekan olmak üzere çeşitli sınıflarda üretilmektedir. Seramik karoların bu

sınıflandırılmaları ve ayrıca fiziksel-kimyasal özellikleri, Avrupa Topluluğu'na oluşturulmuş olan (ISO-EN) seramik karo standartlarına göre yapılmaktadır.

Çizelge 1.1, imal şekli ekstrüzyon, kuru presleme ve döküm metodu ile yapılan seramik karoları sınıflandırmaktadır.

Çizelge 1.1. Seramik Karoların ISO 13006'ya göre gruplandırılması [1].

SU EMME/İMAL ŞEKLİ	GRUP I /E< % 3	GRUP II a % 3<E<% 6	GRUP II b %6<E<% 10	GRUP III E>% 10
EKSTRÜZYON	GRUP AI EN 121	GRUP AII a EN 186	GRUP AII b EN 187	GRUP AIII EN 188
KURU PRESLEME	GRUP BI a (≤ % 0,5) EN 176	GRUP BII a EN 177	GRUP BII b EN 178	GRUP BIII EN 159
KURU PRESLEME	GRUP BI b (% 0,5 - % 3) EN 176			
DÖKÜM	GRUP CI EN	GRUP CII a EN	GRUP CII b EN	GRUP CIII EN

Araştırma konumuz olan seramik karolar, EN 176 Grup BI a, BI b, EN 177 BII a ve EN 159 Grup BIII sınıfındaki seramik karolardır. Bu grubun en belirgin özelliği toz halinde preslenerek şekillendirilmesi, sırlı granit ve yer karoları için su emmesinin % 3'ün altında , duvar karoları için % 10'un üzerinde olmasıdır.

1.2. Duvar, Yer ve Sırlı Granit Karo Üretimi

Duvar karoları su emmesi minimum % 10 olan, tek ve çift hızlı pişirim teknolojileri ile üretilebilen poroz yapılardır. Yer karoları teknik olarak su emmesi % 3'ün altında olan dona dayanıklı, iç ve dış mekanlarda yere

döşenebilen ürünlerdir. Sırlı granit karolar ise, su emmesi % 0,5'in altında olan, mekanik mukavemeti yüksek ürünlerdir.

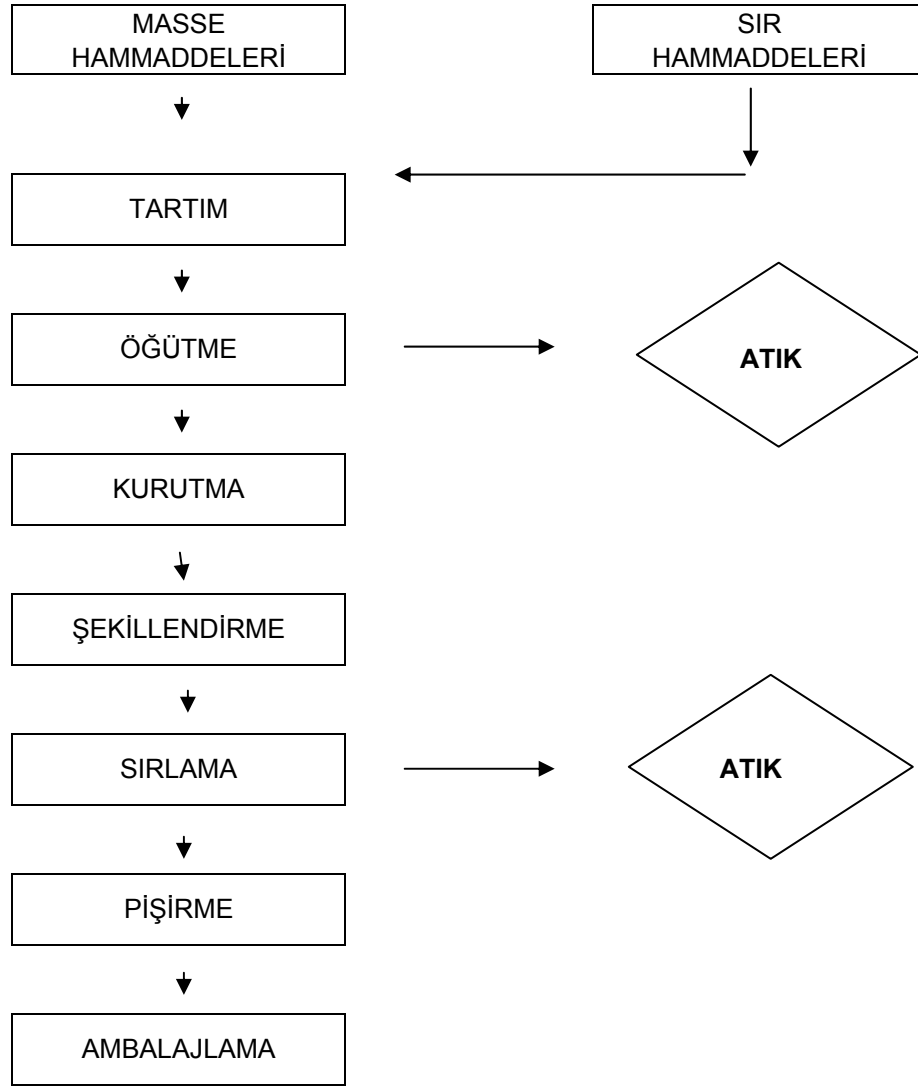
Duvar karosu üretimlerinde tünel fırınlarında uzun sürelerde pişirme işlemi 80'li yıllarının ortasında başlamıştır. Gelişimsel ilk adımda, yeni bir fayans bünyesi yapılırken aynı zamanda tek pişirim sürecinin modernleşmesi, pişirme zamanının kısalması ve roller fırınlara geçiş yaşanmıştır.

Günümüzde duvar karosu pişirme sıcaklıkları ve rejimi 1000 - 1200 ° C / 30 - 60 dakika'dır [2]. Son yıllarda yeni kurulan tesislerde genellikle tek pişirim monoporosa duvar karosu üretimi tercih edilmektedir.

Yer karosu üretimlerinde 1970'li yıllardan itibaren yavaş pişirimden hızlı pişirime geçilmiştir. Bünyelerde, engop ve sırlarda günümüze kadar pek çok farklı çalışmalar yapılmıştır [1]. Günümüzde yer karoları 1180 - 1210 ° C, 28 – 45 dakikada tek pişirime tabi tutulmaktadır.

Granit karolar sırlı ve sırsız olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Su emmesi % 0,05'in altında olan karolar sırsız granit, % 0,5'in altında olan karolar ise sırlı granit olarak tanımlanırlar. 90'lı yılların başında İtalya'da yüksek mukavemetli ve düşük su emmeli, parlatılmış ve parlatılmamış olarak sırsız granit karo üretimine başlanmıştır. 2000'li yıllara gelindiğinde ise fonksiyonel olarak seramik yer karolarının yerine kullanılabilecek, daha yüksek mukavemet ve dayanıma sahip karo arayışına istinaden sırsız granit karo bünyeler geliştirilmiş ve üretimine başlanmıştır. Günümüzde sırlı granit karolar 1200-1220 ° C'de, 30 – 50 dakikalık pişirme rejimlerine tabi tutulmaktadırlar [1].

Duvar, yer ve sırlı granit karo üretimlerine ait genel proses akış şeması Şekil 1.1'de ana hatlarıyla verilmiştir.



Şekil 1.1. Yer, Duvar Karosu ve Sırlı Granit Akım ve Atık Kaynaklarının Genel Şeması

1.3. Çevre Kirliliği, Kaynakları ve Önlenmesi

Üretim ve tüketim ihtiyacı insanın yaradılışından kaynaklanan temel bir özelliktir. Üretim veya tüketim aşamasında atıkların oluşması kaçınılmazdır. Atıklar bir noktaya kadar doğal dengenin kendi savunma sistemi içinde özümmlenebilir.

Nüfusun artması, hızlı sanayileşme, kırsal kesimden kentlere göçler, çarpık kentleşmeye paralel olarak sadece üretim düşünölmüş, bunun sonucunda ortaya çıkan üretim-tüketim ilişkisi doğayı tahrip etmiştir. Özellikle sanayileşmenin yoğun olduğu yerlerde; yeşil alanların azalması ve çevreye atılan kirleticilerin su, hava ve toprağı tahrip etmesi çevrenin belki de geriye dönüşü olmayan boyutlarda kirlenmesine neden olmaktadır. Günümüzde gelişmişliğin bir başka ölçüsü olan tüketim seviyesi ve bunun teşviki, yenilenemez kaynakların hızla azalmasına neden olmaktadır.

Yenilenebilir Kaynaklar: Toprak, orman, tarım alanları, tatlı su, deniz eko sistemleri.

Yenilenemez Kaynaklar: Madenler, petrol, doğal gaz, kıyı ve turizm alanları, arkeolojik ve doğal sit alanları [3].

Üretim prosesi esnasında kullanılan en önemli doğal hammaddelerden biri yer altı kaynaklarıdır. Bir madenin sanayi ürünü oluncaya kadar; arama, tespit ve hazırlık çalışmaları, yer altından çıkarma, zenginleştirme ve metalurjik işlemler gibi aşamalardan geçmesi gerekmektedir.

Tesis atıkları çevre kirlenmesi açısından etüd edilirse; tesis atıklarının ekolojik hayata etkileri, kirliliğin azaltılması için geliştirilmiş yöntemler ve atık boşaltma sistemlerinin çevre kirlenmesi açısından tasarımı önem kazanmaktadır.

1.3.1. Kirlenen Ortamlar

Kirlenen ortamlar; su, hava ve topraktır.

Su: Kirliliğin en önemli nedeni sanayi tesislerinin boşalttığı atıklardır. Su ortamını kirleten kaynaklar, kanalizasyon sistemleri, gübreler ve su canlılarının avlanmasıdır.

Hava: Hava kirliliği yaratan kaynaklar, fosil yakıtlarının yakılmasıyla enerji üreten prosesler, ulaşım sektörü ve sanayi tesisleridir.

Toprak: Toprak kirliliği yaratan kaynaklar, asit yağmurları, ormanların tahribi ve yanlış gübre kullanımıdır.

1.3.2. Kirleticiler Kaynaklar

Kirliliğe neden olan maddeler; fiziksel ve kimyasal kirleticiler (sıcaklık pH, çözünen oksijen, iyonlar), organikler (yağlar, organik reaktifler), inorganikler (metal iyonları, iyon kompleksleri), bakteriyolojik kirleticiler, askıda katı taneler ve çözünmüş katılardır.

Sıvı Atıklar: Gıda sanayi, içecek sanayi, cevher hazırlama ve metalurji tesisleri, cam, kömür, tekstil, petrol rafinerileri, deri, kağıt, kimya, mobilya, makine imalatı, organize sanayi bölgeleri.

Katı Atıklar: Madencilik ve inşaat sektörleri, evsel atıklar, hastane ve kamu kuruluşları atıkları, sanayi atıkları.

Gaz Atıklar: Sanayi tesisleri, ulaşım araçları ve ısıtılan her türlü bina.

Özellikle sanayi tesislerinde ortaya çıkan atıkların doğru yönlendirilmesi (Atık Yönetimi); doğru atık seçilmesi ve toplanması, tehlikeli atıklar için uygun alanlar temin edilmesi, atıkların geçici olarak depolanabilmeleri için uygun alan bulunması ve sıvı atıklar için konteynırlar temin edilmesi gibi işlemlerle gerçekleştirilebilir.

Seramik organizasyonlarının atıklar ve çevre yönetimi ile ilgili olarak üzerinde durmaları gereken parametreleri özetleyecek olursak, bunların başında; faaliyet alanlarının çevre ile olan etkileşimleri, atığın eldesi, değerlendirilmesi ve gerekli yasal sorumlulukları, şirket çalışanlarının alması gereken çevresel

eğitimler, çevre açısından önemli çalışma talimatları ve prosedürler, çevreye minimum zarar verebilmek adına geliştirilecek yeni hedefler, çevresel kazalar esnasında uygulanacak bir acil durum planı, oluşabilecek çevresel kazaların olasılığının minimuma indirilmesi için planlar ve her zaman daha iyi iç iletişim ve motivasyon gelmektedir [3, 4].

1.4. Proses Ham Atık Kaynakları ve Geri Dönüşümü

Seramik sektörü son yıllarda en hızlı gelişme gösteren sanayi dalları arasında yer almaktadır. Yapılan araştırma sonuçlarına göre değişik seramik ürün çeşitlerini üreten proseslerden kaynaklanan sıvı ve katı atıkların yüksek miktarlarda fiziksel ve kimyasal parametreler içerdikleri görülmüştür. Bilindiği gibi seramik endüstrisinde kaliteli hammaddelerin temini ve dolayısıyla kullanımı giderek zorlaşmaktadır. Daha az kaliteli hammaddelerin kullanımına başvurmakta üretilen sonucun elde edilen atık malzemeleri ya da diğer endüstri kollarından gelen ikincil hammadde denilen hammaddelerin yeniden kullanılacağı yeni yöntemlerin bulunmasına yönelik çalışmalar durmadan artmaktadır [5].

Atıkların en verimli şekilde ekonomiye tekrar kazandırılması ve miktarlarının azaltılması için ürünlerin üretiminde hammadde tüketiminin minimuma indirilmesi; hem ekonomik, hem çevre sorunları, hem de enerji tasarrufu açısından oldukça önemlidir.

Ayrıca atıkların uygun bir şekilde değerlendirilmesinde elde edilecek belki de en önemli avantajlar atıkların stoklanmasından doğan sorunlarının azalması, stoklama maliyetinin azalması, üretilen yeni bir ürünle ek bir kazancın elde edilmesi ve yeraltı – yerüstü sularının kirletilmesinin önlenmesidir.

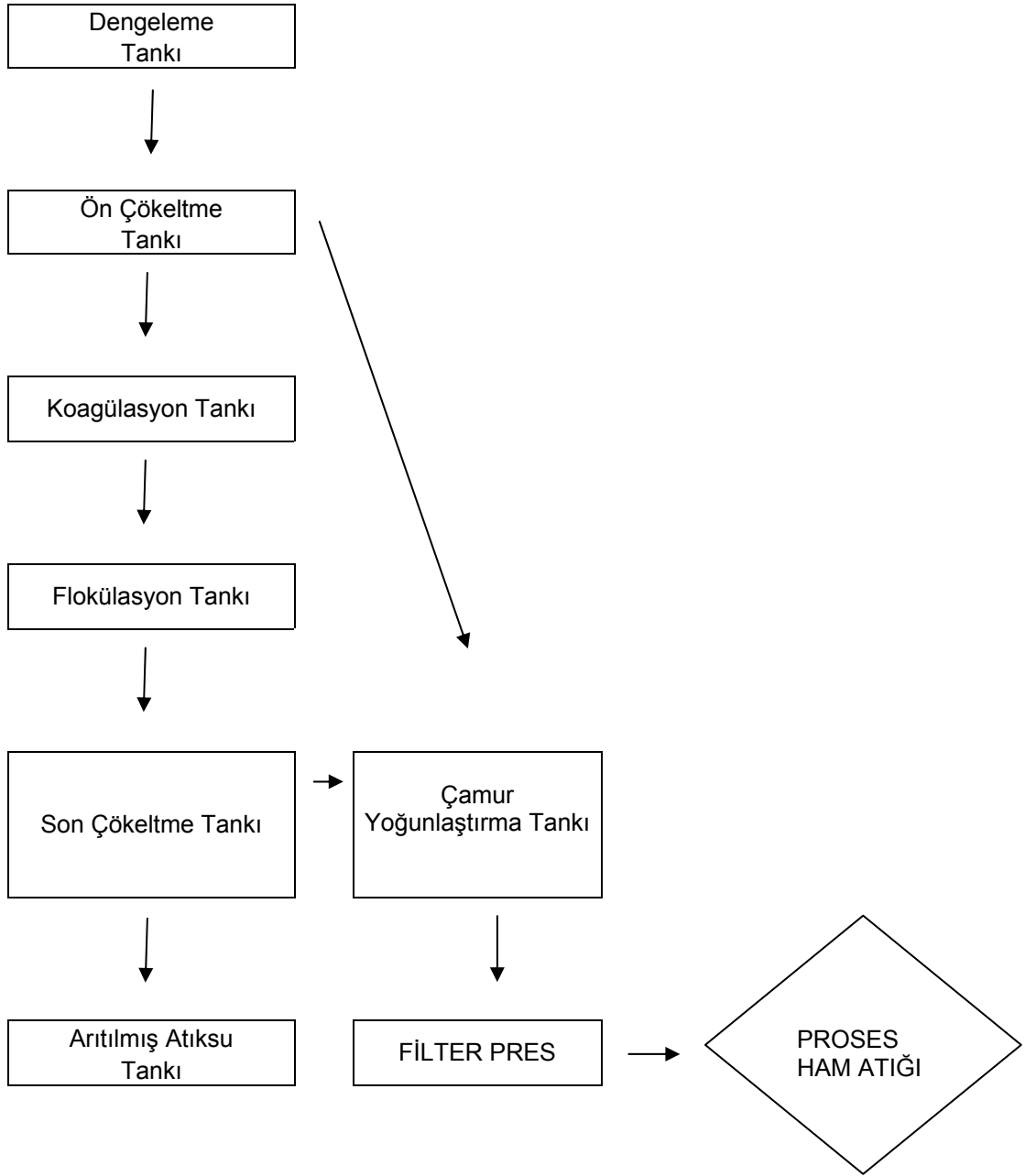
Seramik kaplama sektörü proses ünitelerinde kullanılan önemli ham ve yardımcı maddelerden bazıları; kil ve çeşitleri, feldspat ve çeşitleri, kuvars, mermer, alumina, talk, dolomit, manyezit, bentonit, döküm kili, wollstonit ve

granit kumudur. Önemli yardımcı malzemeler ise asit borik, boraks, çinko oksit, sodyum karbonat, kurşun oksit, sodyum silikat, sodyum hidroksit, sodyumtripolyfosfat, baryum karbonat, kalay oksit ve organik kökenli bazı maddeler; örneğin yüzey düzgünleştirici ve yapışma önleyiciler gibi.

Seramik sektörü üretim proseslerinde kullanılan değişik ham ve yardımcı maddelerden kaynaklanan atık sularının arıtılmasından elde edilen malzemelerin karakterizasyonunun çok iyi etüd edilmesi gerekmektedir. Kaplama malzemeleri proses akım şeması Şekil 1.1’de verilmiştir.

1.4.1 Seramik Sektörü Atıksu Arıtma Sistemi

Seramik sektörü kuruluş yetkililerinden alınan genel bilgiler ışığında atıksu arıtma sistemlerinin Şekil 1.2’de sırasıyla verilen arıtma birimlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu arıtma sistemine benzer bir arıtma olan Termal Seramik San. Ve Tic. A.Ş. ait olan arıtma sisteminden, filterpresten son ürün olarak % 20 rutubetli kek alınmaktadır.



Şekil 1.2. Seramik Sektörü Atıksu Arıtma Sistemi

1.4.2. Atıkların Kullanım Alanları

Atıklar genellikle bir ürünün üretilmesi esnasında ikincil bir ürün olarak (örneğin; sağlık gereçleri [6], pişmiş karo atıkları [7], cam atıkları [8], doğal taş – mermer atıkları [9-11], bor atıkları [12-15] veya ürünlerin kullanımından sonra atılması sonucu (örneğin metal içecek kutuları, cam şişeler] ortaya çıkarlar.

Ürünlerin üretilmesi esnasında ikincil ürün olan ve kullanım sonucu elde edilen atıkların ve endüstriyel atıkların seramik sektöründe değerlendirildiği kullanım alanları Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Atıklar ve Seramik Sektöründe Değerlendirildiği Alanlar [16].

ÜRÜN ATIKLARI	KULLANIM ALANLARI
Vitrifiye Atıkları	Seramik Karo Bünyesi Sağlık Gereçleri Bünyesi
Pişmiş Seramik Karo Atıkları	Seramik karo Bünyesi
Cam Atıkları	Duvar ve Yer Karosu Bünyeleri Porselen Stoneware Karo Üretimi Cam Seramik Üretimi
Bor Atıkları	Duvar,Yer Karosu Bünye ve Sırları Frit Üretimi Borosilikat Camı Üretimi Kiremit Üretimi Yapı Tuğlası ve Beyaz Tuğla Üretimi Çimento Üretimi
Doğal Taş ve Mermer Atıkları	Duvar ve Yer Karosu Bünyeleri Porselen Stoneware Karo Üretimi

Yaussef ve ark. [17] soda camının yer ve duvar karosu üretiminde kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Soda camı Mısırda 3 farklı bölgenin kaoleni, kuvarsi ve ortoklas feldispatıyla birlikte kullanıldı. Kullanılan tüm hammaddelerin soda camı dahil mineralojik, kimyasal ve termal analizleri yapılmıştır. Soda camının pişmiş son ürüne ait bulk yoğunluk, su emme, küçülme gb. fiziksel parametrelerine etkisi araştırılmıştır. Numuneler 20,7 MPa basınç ta ve 950 °C’den 1100 °C’ye kadar 3 saatlik pişme rejimlerine tabi tutulmuşlardır. Daha sonra sıcaklıklar 2 ve 1 saate düşürülmüşlerdir. Vitrifikasyon derecelerini ve varolan fazları tanımlayabilmek için XRD ve SEM incelemeleri de yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda, soda camının karo bünyelerde optimum % 20-30 aralığında kullanılabilir olduğu ve mekanik mukavemeti artırdığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak da; soda camının içeriğinde buluna ergitici özellikteki oksitlerin sinterleşmeyi artırması gösterilebilir. Ergitici özellikteki oksitlerin,

sinterleşme mekanizmasını hızlandırarak, daha sıkı bir yapı oluşturdıkları söylenebilir.

Tores ve ark. [10] endüstriyel porselen karo formülasyonlarında granit kesim tortu atıklarının kullanılması konulu araştırmayı yapmışlardır. Granit kesim endüstrisi çok fazla miktarda atık üretmektedir ve bu endüstriyel aktivitenin atıkları ham granitin % 20 – 25'ine kadar ulaşabilmektedir. Çalışmada bu atığın maksimum düzeyde feldispat yerine kullanımı araştırılmıştır. Farklı reçetelerden oluşmuş numuneler hem laboratuarda hem de pilot ölçekte üretimde üretilmişlerdir. Deneysel sonuçlar ve teorik yorumlar göstermiştir ki granit atığının uygun oranlarda kullanımı porselen karolarda su emme değerini % 0,07'ye eğilme mukavemetini 50 MPa.'a kadar çıkartmaktadır. Sonuçlar yorumlandığında, kullanılan granit kesim atığının toplam alkali miktarının % 8'in üzerinde olması nedeniyle, atığın, sistemde feldispat gibi ergitici rolü üstlendiği söylenebilir. Ergitici rolü üstlenen atık, sistemde açık porları doldurarak, su emmeyi düşürmüş, mukavemeti artırmıştır. Diğer tüm teknik parametrelerde de (yoğunluk, küçülme, plastisite gibi) atığın kullanımının herhangi olumsuz bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Vieira ve ark. [11] granit atıklarının kırmızı seramik bünyelere katılması ile ilgili çalışmayı yapmışlardır. Bu çalışmanın amacı, granit toz atıklarının kırmızı seramik bünyelere katılmasının değerlendirilmesidir. Granit toz atığı Brezilya'da endüstriyel bir kuruluştan sağlanmıştır. Başlangıçta granit tozları kimyasal kompozisyon, tane boyut dağılımı ve XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra ; % 10, 20, 30 ve 40 oranlarındaki granit atığıyla kil karışımları hazırlanmıştır. Kırmızı seramik numuneleri, ekstrüzyon ile şekillendirildikten sonra 970 C'deki endüstriyel fırında pişirilmiştir. Numunelerin su emme, lineer küçülme ve üç nokta mukavemet testleri yapılmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda; çalışmada kullanılan granit toz atığının, kimyasal bileşimindeki % 8 oranındaki alkali, granit atığın, bünyede ergitici görevi üstlenmesini sağlamış ve sistemin ergime kabiliyetini artırmıştır. Bu nedenle atık malzeme sayesinde açık porlar dolarak daha sinter bir yapı oluşmuş ve dolayısıyla su emme düşmüştür.

Ayrıca kullanılan atık malzeme yapının plastisitesini olumlu yönde etkilemiştir. Bunun nedeni olarak ise malzemenin analizinden yola çıkılarak, atığın kil minerali içermesi gösterilebilir.

Segades ve ark. [18] kil ürünlerinin değerini arttırmak için granit ve mermer atıklarının kullanımı ile ilgili çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada; temel kaya kesim atıklarının (mermer ve granit) eklenmesiyle yer karosu üretimlerindeki ve endüstriyel kil karışım özelliklerindeki değişimler açıklanmaya çalışılmıştır. Numuneler % 30 ve üzerinde atık içermekte olup preslenmiş ve elektrikli fırında (1100 – 1150 °C’de 2 saat) sinterlenmişlerdir. Tüm numunelerin XRD, XRF, TGA-TG, pişme küçülmeleri, su emmeleri ve mekanik mukavemet testleri yapılmıştır. Granit ve mermer atıkların kullanımındaki temel amaç, bu atıkların sahip oldukları alkali ve yüksek orandaki toprak alkali oksitlerdir. Hazırlanan numuneler normal pişme rejimlerinden daha düşük sıcaklıklara tabi tutulmalarına rağmen, içeriğindeki alkali ve toprak alkali oksitler ergime sıcaklığını düşürmüş ve sinterleşme sağlayarak teknolojik parametreler üzerinde olumlu etki yapmışlardır.

Dzambazov ve Yoleva. [19] tek pişirim duvar karosu bünyelerinde porselen vitrifiye atıklarının kullanımını araştırmışlardır. Vitrifiye porselen atığı duvar karosu bünyesinin içerisine % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında katılarak pişme küçülmesi, su emme, kırılma mukavemeti ve lineer genleşme katsayıları ölçülmüştür. Vitrifiye porselen atığının içeriğinde bulunan, masse ve sırdan gelen oksitler, duvar karosu bünyeyi daha mukavim hale getirir. Bunun temel nedeni ise, vitrifiye porselen atığı içerisindeki ergitici oksitlerdir. Fakat çalışmada da belirtildiği üzere atık kullanım oranı % 10’u geçmemelidir. Duvar karosu gibi poroz bünyelerde alkali kaynaklarının artışı % çekme, % su emme gibi teknik parametreleri direkt etkileyeceğinden, kullanılacak miktar dikkatli saptanmalıdır.

Kurama ve ark. [12] pişirim esnasında bir terracotta bünyenin faz ve mikro yapı gelişiminde vitrifiye ve bor atıklarının etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada Eti bor kırka boraks şirketinin susuzlaştırılma işleminden geçmiş atığı, lokal bir

vitrifiye fabrikasından sağlanan bir feldispatik atık ve ball kili birlikte kullanılarak farklı terracotta bünyeler geliştirilmiştir. Tüm numuneler 1050, 1100 ve 1150 °C’de pişirilmişler ve pişme küçülmesi, su emme, kırılma mukavemeti gibi testlere tabii tutulmuşlardır. Sonuç olarak bor atığının; içerdiği boroksit ‘den dolayı ergiticilik özelliği göstererek ergime ve pişme sıcaklığının düşmesini sağlamasından dolayı, terra cotta bünyelerin üretiminde, vitrifiye atığının ve kilin birlikte karışımıyla beraber bir hammadde olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

Monfort ve ark. [7] pişmiş stoneware ve duvar karosu atıklarını duvar ve stoneware bünyelerde kullanmışlar ve kompozisyonların farklı proses aşamalarındaki etkilerini araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada amaç; pişmiş stoneware ve duvar karosu atıklarının, geri dönüşüm ile tekrar aynı bünyelerde kullanımı olduğundan kullanılan atıklar teknolojik olarak uygun oranlarda problem çıkarmamış olup, optimum kullanım oranı % 4 olarak belirlenmiştir. Stoneware ve duvar karosu atıkların içerisindeki alkali ve toprak alkali oksitlerin ergitici rolü üstlenmesiyle malzemede ergime kabiliyeti fazlalaşmış ve buna bağlı olarak da pişme mukavemeti artmıştır.

Matteucci ve ark. [8] porselen stoneware karoların teknolojik özelliklerinde ve sinterleşmelerinde soda-kireç camının etkisini araştırmışlardır. Çalışmada soda-kireç camı tanımlanmış, tipik bir porselen stoneware bünyede (%10’dan fazla) teknolojik ve kompozisyonel çalışmaları yapılmıştır. Pişme sonrasında numunelerin porozitelerin azaldığı, çekmelerin arttığı, açık por ve bulk yoğunluklarının azaldığı görülmüştür. Atık cam, kuvarsın daha etkili ergimesini sağlamıştır. Çalışmada kullanılan soda-kireç camının kimyasal analizine bakılırsa % 13 oranında alkali toplamına, % 12 oranında da toprak alkali toplamına sahip olduğu görülmektedir. Oranı oldukça yüksek olan alkali oksitler yapıda ergitici-ergitici rolü üstlenmiştir. Yapılan alternatif reçetelerde de birebir feldispat yerine, feldispatı azaltıcı malzeme olarak kullanılmışlardır. Bunun sonucu olarak da malzemenin yapıda etkin bir likit faz oluşturarak, poroziteleri azaltarak, pişme davranışlarını olumlu yönde etkilediğini söyleyebiliriz.

Ediz ve ark. [14] Etibor Kırka Boraks İşletmesi DSM elek üstü atığının duvar karosu bünyesinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Günümüzde özellikle tek pişirim ile üretim yapan seramik fabrikalarının önemli sorunlarından birisi şekillendirme sonrası ürünlerin düşük mukavemetleri nedeni ile üretim hatlarındaki kayıplarıdır. Bu nedenle şekillendirilmiş ürünlerin bu kaybını önleyecek düzeyde yaş ve kuru mukavemete sahip olmaları istenmektedir. Bu çalışmada Eskişehir Etibor A.Ş. Kırka Boraks İşletmesi DSM elek üstü atığı, standart duvar karosu bünyesinde kalsitin yerine %3, %5, %7, %10 ve %12 oranlarında ilave edilerek, oluşturulan yeni bünyelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiş, %3, 5 ve 7 DSM elek üstü ilaveli reçetelerin duvar karosu üretiminde yaş ve kuru mukavemeti arttırmak için ithal edilen katkı malzemelerinin yerine kullanılabileceği ve işletmelerin üretim maliyetini önemli oranda azaltacağı belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak ise; kalsitin yerine kullanılan atık malzemenin yaklaşık % 21 oranında CaO içeriği gösterilebilir. Ayrıca toplam toprak alkali oranı çok yüksek olan ve belli miktarda alkali oksit de içeren bu malzeme , yapıda alternatif ergitici görev yapmış, dolayısıyla mukavemet değerleri üzerinde etkili olmuştur.

Menezes ve ark. [9] seramik tuğla ve karo üretiminde granit kesim atıklarının kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmanın amacı granit kesim atıklarının kullanım olanaklarını araştırmak ve seramik tuğla ve karo üretimine alternatif bir hammadde sunmak olmuştur. Granit atık numuneleri Paraíba-Brezilya bölgesinden alınmıştır. Seramik tuğla ve karo kompozisyonlarına atık ilave edilerek, teknolojik testler yapılmıştır. Sonuçlar bize, granit atıklarının geleneksel seramik hammaddelerine benzer fiziksel ve mineralojik özellikleri olduğunu göstermiştir. Atıkları, seramik bünyelere eklediğimizde yer ve duvar karolarında rahatlıkla kullanılabilecek özellikler gösterdiğini, 1200 °C’lerde pişirdiğimizde %3’ten daha düşük su emme değerlerine sahip olduklarını görmekteyiz. Poligran ve Fuji içeriğindeki alkali oksitlerin yüksek oranından dolayı, ergitici özellik göstermektedirler. Caxambu ise, yaklaşık olarak % 89 oranında SiO₂ içeriği ile alternatif bir kuvars kaynağı olarak değerlendirilebilir.

Lee ve ark. [20] bu çalışmada porselen bünyelerde ZnO ilavesinin, sistemin kristalizasyon davranışlarına ve mekanik özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada porselen bünyelere, % 1, %3 ve % 5 oranlarında ZnO ilavesi yapılmıştır. 4x5x40 mm boyutundaki numuneler 50 MPa basınçta preslenmiş, 1000 °C ile 1300 °C arasındaki sıcaklıklarda 30 dk süre ile sinterlenmişlerdir. Yapılan çalışmada sistemde feldispatın ergimesiyle, ZnO 1130 °C’de camsı faz içerisinde çözünerek gahnit (ZnAl_2O_4) fazını oluşturmuştur. Ayrıca sistemde ZnO ilavesi ile kristobalit miktarında artış gözlenmiştir. Gahnit kristallerinin camsı faz içerisindeki boyutları 50-400 nm olarak saptanmıştır. Çalışmanın sonunda ZnO ilavesinin porselen yapının mekanik mukavemetini ve aşınma dayanımını artırdığı görülmüştür.

2.SERAMİK HAMMADDELERİ

Geleneksel seramik üretiminin en önemli hammaddeleri su ile karıştırıldığında plastiklik sağlayan killer, şekillendirmede plastik olmayan ve pişirmede ergime özelliği veren feldspat, ergimeye dayanıklı olan ve bünyede iskelet görevini üstlenen silikadır [21].

Kullanılan seramik hammaddeleri özlü ve özsüz olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurudukları zaman verilen şekli muhafaza eden hammaddeler özlü seramik hammaddeleridir. Kil ve kaolen grubu hammaddeler özlü hammaddeler olarak tanımlanırlar [22].

Çok ince öğütölseler bile, su ile kolayca şekil verilemeyen, şekil verilse bile şeklini kaybedip dağılan hammaddeler özsüz seramik hammaddeleridir. Kuvars, feldspatlar, talk, manyezit, dolomit, mermer ve pegmatitler bu grubu oluştururlar [22].

Hammadde seçimi yapılırken, sonuçta üretimi üzerinde arzu edilen mamul maddenin teknik özellikleri üretim süreci göz önünde bulundurulmalıdır. Bütün bunlar dikkate alınarak hammadde kabul kriterleri belirlenir. Bu seçim yapılırken, hammaddenin bulunabilirliği, homojenlik, güvenilirlik ve fiyat gibi hususlar da önemlidir. Her hammadde için kullanımına karar vermeden önce, bulunduğu yerdeki rezervi iyice taranarak, kabul kriterlerine ne derece uyduğu tespit edilir.

Seçimi yapılacak hammaddeler ham seramik bünyedeki veya çamurdaki etkilerinden dolayı tercih edilirken, bazıları da pişme özellikleri açısından tercih edilirler. Genel olarak, hammadde seçim kriterleri belirlenirken, seramik reçetedeki göz önünde bulundurulması gereken olumlu ve olumsuz özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hammaddelerin bünye üzerine etkileri [1].

Hammaddeler	Çamur Hazırlama			Ham Bünyede		Kurutma			Pişme		
	Sertlik (Mohs)	Öğüt.	Vis.	Plast.	Ham Muk.	Kurut.	Kuru Küç.	Kuru Muk.	Erime (Vitri.)	Küç.	Su Emme
Killer	1	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+
Kaolenler	1-2	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-
Mermer-Dolomit	3	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-
Alkalili Hammaddeler	4-6	-	+	-	-	+	+	-	+	-	+
Kuvars-Kum	7	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-
Talk	1	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+

2.1. Kil – Kaolen Grubu

Kil ve kaolen grubu hammaddelere plastik ve yarı plastik seramik hammaddeleri de denilmektedir.

Kil kavramı; sedimentolojik olarak ana kayacın aşınması ve ayrışması sonucu ya yerinde yada çökelme havzalarında birikerek oluşan, 2 mikrondan daha küçük tane boyutuna sahip sulu alüminyum silikat bileşimli kil mineralleri karışımını ifade eder. Bazı killer bir cins kil mineralinden, bazıları da birkaç cins kil mineralinin karışımından meydana gelmektedir.

Killer üzerine ilk bilimsel araştırmalar 1800’lü yılların ortalarında kimyasal analizler şeklinde başlamıştır. Ancak kimyasal analiz sonuçlarının, kilin fiziksel özellikleri hakkında büyük bir anlam taşımadığı anlaşılmıştır.

Killerin minerallerden oluştuğu fikri ilk kez Le Chatelier [23] tarafından ortaya atılmıştır. Ancak bu görüş, kanıtlayacak teknik olmaması sebebiyle uzun

süre benimsenmemiştir. Daha sonraki yıllarda killerin XRD analizleri yapılmış ve killeri oluşturan malzemelerin kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir [24, 25].

Özellikle son yıllarda killerin plastiklik özellikleri ve sinterleşmeleri üzerine , bileşen ve mineral içeriklerine bağlı olarak çeşitli araştırmalar yapılmıştır [26, 27].

2.1.1. Killerin Sınıflandırılması

Killer, olduğu kayaçla aynı yerde oluşabileceği gibi, ana kayaçtan su ile başka bir yere taşınıp çökelmiş halde de bulunabilirler. Taşınmamış killer birincil (primary) kil, taşınmış killer ise ikincil (secondary) ya da sedimanter kil olarak adlandırılır.

Birincil Killer (China Clays): En saf killerdendir. Kristal yapısı, kaolinittir ve diğer kil minerallerini genelde içermezler. Saf oldukları ve renklendirici oksitler içermedikleri için pişme rengi beyazdır ve porselen (ve kemikli porselen) yapımında beyazlık ve geçirgenlik elde etmek için tercih edilirler. Tüketimde en çok kullanım alanı dolgu, kağıt, plastik ve seramik sanayisidir [28].

Sedimanter Killer (Ball Clays): Çoğu killer bu sınıfa girerler. Sedimanter killer, çok değişik ve genelde birincil killere göre fazla miktarda taşınma esnasında karışan empürite içerirler. Mineral olarak kaolinitiktirler ancak kristal boyutu daha ince ve bu yüzden de birincil killere göre daha fazla plastiktirler ve ham mukavemetleri daha iyidir. Taşınma esnasında sadece su yüzeyinde kalabilen çok ince partiküller çökelmeden taşınabildiği için içerdikleri empüriteler de çok ince boyuttadır. Bu yüzden özellikle yaygın olarak kullanılan çöktürme yöntemi ile rafine etmek çok zordur.

Sedimanter killer genelde sahip oldukları değişik renklerle (gri, mavi ve siyah gibi koyu renkleri) tanınırlar. Koyu renk genelde içerdikleri organiklerden

gelmektedir ve kilin bu rengi pişme kalitesinin kötü olacağı anlamını ifade etmez. Özellikle demir oranı düşük ise bu tür killeri beyaza yakın renk verirler.

Sedimanter killerde temel empürite kuvarstır ve bazı killerde toplam silika miktarı % 80'e kadar çıkar ki, bu % 60'ın üzerinde serbest kuvars anlamına gelir. Açıktır ki; silika içeriğine göre bu killerin plastisitesi, ham mukavemeti ve kuruma küçülmesi değişir. Organik empürite içeren sedimanter killerin genelde plastisitesi, ham mukavemeti ve kuruma küçülmesi yüksektir. Aynı zamanda deflokülasyon özellikleri de organik madde içermeyen killere göre daha iyidir. Çünkü, bazik koşullarda kompleks organik anyonlar oluşturarak, kilin deflokülasyonuna yardımcı olurlar.

Refrakter Killeri: Sedimanter killeri gibi, sedimanter kaolinitik killerdir ancak alkali ve toprak alkali içeriği düşük olduğundan dolayı daha yüksek refrakterlik gösterirler ve serttirler. Bu killeri az plastikliği ve yüksek alumina içeriğiyle diğer killerden ayrılırlar [28].

Bentonitler: Bentonit, montmorillonit (ya da smektit) minerali içeren kil grubunun genel adıdır. Volkanik küllerden oluştuğu öne sürülmektedir. Tane boyutu çok küçük olduğundan dolayı çok yüksek plastisite ve kuru mukavemete sahiptir. Ancak kuruma küçülmesi ve deflokülasyon problemlerinden dolayı yaygın olarak kullanılmazlar. Bunun da ötesinde, bazı kaolinitik killeri montmorillonit içerdiği için tercih edilmemektedirler. Bunun nedeni, az miktarda montmorillonit (yaklaşık % 5), kimyasal bileşimi aynı olan ancak montmorillonit içermeyen bir kile kıyasla plastiklik, ham mukavemet, pişme küçülmesi ve deflokülasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

2.1.2. Kil Minerallerinin Yapısı

Kil mineralleri ince taneli hidrate olmuş alüminyum silikatları içerir ve genellikle tabakalı bir yapıya sahiptir, yapıları geniş bir aralıkta incelenir.

Kil minerallerin kristal yapısı SiO_4 tetrahedralarından oluşan $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ tabakasının alüminyum oktahedralarından oluşan $\text{AlO}(\text{OH})_2$ tabakası ile köşelerde birleşmesine dayanır. Kil minerali olan kaolinitte Si_2O_5 ve $\text{AlO}(\text{OH})_2$ tabakaları üst üste gelerek aradaki oksijen iyonlarıyla $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_4$ kompozisyonunu verecek şekilde birleşir. Alt yarısında Al-O, OH oktahedraları , üst yarısında Si-O tetrahedralarından oluşur. Diğer temel kil mineral yapısı $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ formülündeki pirofillite yakın olan montmorillonittir. Yalnız montmorillonitte, Pirofillit yapısındaki Al^{+3} iyonlarının bir kısmı Na^+ ve K^+ iyonları ile yer değiştirmiştir. Pirofillit yapısında merkezdeki bir $\text{Al}(\text{OH})_2$ tabakasının altında ve üstünde Si_2O_5 tabakası yer almaktadır. Buradan daha önce belirtildiği gibi kaolinitin iki tabakalı, montmorillonitin üç tabakalı yapıda olduğu anlaşılabilir.

Kil kitlelerini meydana getiren kil mineral taneciklerinin etrafını saran ve taneler arasını dolduran suya gözenek suyu, absorbe su veya serbest su denir. 100 – 110 °C’de bu su kaybolur. Killer 400 – 700 °C’ler arasında ısıtıldıklarında kimyasal formüllerinde gösterilen kristal sularını da kaybederler ve kristal yapılarında bazı değişiklikler meydana gelir. Kristal suyun kaybı ve yapısal değişiklikler sebebiyle meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar DTA analizlerinde kil minerallerinin tanınmasına yardımcı olur. 900 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda kristal yapısını kaybeden kil amorf yapıya geçer. Isı karşısında su kaybı ile birlikte killerde yoğunluk azalması ve hacim küçülmesi meydana gelir.

Kil su karışımlarında, killeri içine ilave edilen su miktarına göre farklı fiziksel özellikler gösterirler. Bu özellikler plastiklik, akıcılık, kolloidal ve tiksotropiklik olarak tarif edilmiştir. Killerin plastiklik özelliği kristallerinin ince tabakalar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil içinde üst üste dizilmiş tabakaları birbirini üzerinde kayarak kile plastiklik özelliğini verir.

Aşağıda kil ve kaolen grubu hammaddelerin seçiminde dikkat edilecek hususlar verilmiştir [29].

- 1) Nem içeriği ve tane boyut dağılımı
- 2) Demir ve titan içeriği (Direkt olarak pişme rengini etkilemektedir)
- 3) Karbonatların kontrolü
- 4) Sülfat, karbon safsızlıkları ve organik madde içeriği
- 5) Sulu çamur yoğunluğu, viskozite ve pH
- 6) Plastiklik ve kuru mukavemet
- 7) Pişirim sıcaklıklarında pişme küçülmesi, su emme değeri ve pişme rengi
- 8) Isıl genleşme katsayısı tayini
- 9) Kil bünyesinde oluşacak reaksiyonların tespiti için DTA analizi
- 10) Kimyasal ve minerolojik analiz

2.1.3. Ülkemizde ve Dünyada Başlıca Kil ve Kaolen Ocakları

Türkiye'deki kil yataklarının büyük bir bölümü, İstanbul'un Kilyos, Sarıyer, Kısırkaya, Ağaçlı, Beykoz ve Şile civarında toplanmıştır. Refrakter killeri Zonguldak ile İstanbul arasında seramik killeri ise Söğüt – Bilecik yöresinde bulunmaktadır. Bunların dışında Osmaniye – Giresun, Azdovay – Kastamonu, Felahiye – Kayseri, Ilgın – Konya, Ardeşen – Rize'de önemli kil yatakları bulunmaktadır. Dünyada büyük kil yatakları A.B.D., Rusya, Japonya ve Fransa'dadır [30].

Kuruluşlar bünyesinde fazla miktarda SiO₂ içeren killeri zenginleştirerek kullanmaktadır. Bir kısım ihtiyaçları ise ithal ederek karşılamaktadır.

Türkiye'de literatüre geçmiş 150'nin üzerinde kaolen yatağı bulunmaktadır. Bunların yarısından çoğunda işletme yapılmış veya yapılmaktadır. İşletilen yatakların büyük bir bölümü Marmara bölgesi ile Eskişehir, Uşak ve Kütahya illerinde yer almaktadır. Büyük kaolen yatakları olarak Beykoz – İstanbul, Şile – İstanbul, Arnavutköy – İstanbul, Küreköy – Bilecik, Mustafakemalpaşa – Bursa, Sındırgı – Balıkesir, İvrindi – Balıkesir, Yenice – Çanakkale, Karaçayır – Uşak, Çan – Çanakkale, Mihaliççık – Eskişehir, Ünye –

Ordu, Kütahya, Çankırı, Bolu, Amasra – Zonguldak, Devrek – Zonguldak, Konya, Afyon, Kayseri ve Nevşehir’de bulunan yataklar sayılabilir. Toplam rezerv 10 milyon tonun üzerinde olup yarıdan fazlası seramik sanayinde kullanılabilecek kalitededir. Ülkemizdeki kaolenler sert kaolenler olup, öğütme prosesi gerektirirler. Avrupa kaolenleri gibi suda kolay açılmazlar [31].

Yataklar çok yaygın olduğundan ve birçok ülkede üretim yapıldığından dünya kaolen rezervi hakkında yeterli istatistiksel bilgi yoktur. 1 milyon tonun üzerinde yıllık üretim yapan ülkeler A.B.D., İngiltere, Rusya, Hindistan, Fransa, Almanya, Çekoslovakya, Çin, Japonya ve İspanya’dır.

2.2. Kuvars

Kuvars (SiO_2) yer kabuğunun en yaygın seramik hammaddelerinden birisidir. Fakat teknolojik özelliklere sahip, özellikle saydam kuvarsların yayılımı oldukça sınırlıdır. Mohs sertlik derecesi 7, özgül ağırlığı 2,65’tir. Kırılma yüzeyi midye kabuğu şeklinde olup, camsı ve yağmsı görünüştedir. Renksiz, beyaz veya içerdiği yabancı maddelerin varlığı ile renklidir. Bileşimi % 46,7 Si, % 53,3 O’dur [32].

Kuvars kristallerinin tabiatta üç ayrı polimorfu vardır.

- Kuvars
- Tridimit
- Kristobalit

Bu üç kristal şekli ısı değişimlerinde birbirlerine ve yine kendi aralarında daha farklı olan kristal yapılarına dönüşürler [33]. Bu polimorfik dönüşümler Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

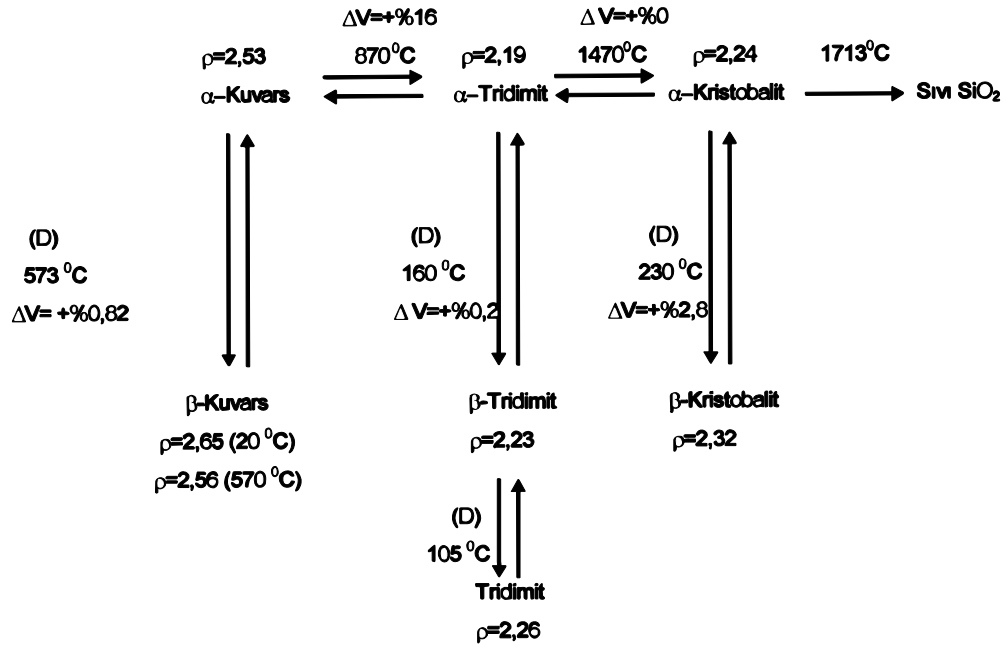
Seramik hammaddelerinin hepsi ısı karşısında hacimce küçülürler. Oysa

kuvarsta bu ısı dönüşümler sonucunda hacimce büyüme olur. Kuvarsın bu özelliğinden dolayı seramik ürünlerin pişiriminde dönüşüm sıcaklıklarındaki kritik noktalarda ısıtma ve soğutma hızlarına dikkat edilmelidir [31].

Oda sıcaklığında kararlı yapıda olan α -kuvars 573 °C’de β -kuvarsa dönüşür. Yer değiştirme mekanizmasıyla ilerleyen bu dönüşümün gerçekleşmesi için ilave malzeme ve uzun zamana gerek yoktur. Dolayısıyla ısıtma ve soğutma aşamasında bu dönüşümün gerçekleşmesi engellenmez. Meydana gelen iç gerilmeden en az etkilenmek için fırında bu sıcaklık oldukça yavaş geçilir.

Kuvars 870 ° C’de çok yavaş bir şekilde kararlı tridimit fazına dönüşür. Bu dönüşüm yeniden yapılanma mekanizmasıyla geliştiğinden yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir. Dolayısıyla seramik ürünlerin pişiriminde bu dönüşüm gerçekleşmediğinden bu ve diğer dönüşümler problem teşkil etmez.

Kuvars, seramik bünyelerde dolgu malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bir bünyede bulunan silika, kurutma esnasında su kaçıışı için boşluklar sağlayarak kurutmayı kolaylaştırır, kuruma küçülmesini ve plastikliğini düzenlemeye yardımcı olur. Aynı zamanda pişmiş bünynenin beyazlığını kontrol etmede de kullanılır. Belki de en önemli fonksiyonu, bünynenin termal genişlemesini kontrol etmesidir. Silika camsı halde çok düşük termal genişlemeye sahiptir ancak bünyede bulunan serbest silika, bünynenin termal genişlemesini ve dolayısıyla sır-çatlak dayanımını kontrol eder çünkü, serbest halde silikanın termal genişmesi cam içindeki silikadan çok daha yüksektir.



Şekil 2.1. Silika'nın polimorfları [33].

2.2.1. Türkiye ve Dünyada Kuvars Yatakları

Türkiye kuvars yönünden çok zengin olmayıp, bugüne kadar belirlenmiş rezerv sadece 4 – 5 milyon ton kadardır. Bilinen en önemlileri Çanakkale – Ezine, Bayramiç, Biga; Aydın – Çine; Muğla, İzmir, Ankara, Kütahya ve Bitlis'de yer almaktadır.

Dünyanın başlıca kuvars üretici ülkeleri İspanya, Norveç, Şili, Hindistan, Brezilya, İtalya, Avusturya ve Belçika'dır [34].

2.3. Alkalili Hammaddeler

Alkalili hammadde denildiğinde; bünyesinde K₂O, Na₂O, CaO bileşiklerini içeren hammaddeler aklımıza gelmektedir. Bunların asıl kaynağı feldspatlardır. Feldspatlar tabiatta saf halde bulunmazlar. Değişik minerallerle bir arada bulunarak, seramik sanayi için gerekli olan alkalili hammadde kaynaklarını oluştururlar.

Alkalili hammaddeler, düşük ergime sıcaklıklarından dolayı ergiyerek, cam faz oluşturup, uygun poroziteyi sağlamak üzere pişme sıcaklığını düşürmekte ve pişme küçülmesini artırmaktadır. Yer karosu ve sırlı granit bünyelerde sodyum ve potasyum feldspat kullanılmaktadır. Bünye içinde oluşan porlar dolgu ile kapanacağından dolayı, alkalili hammaddeler su emme üzerinde düşürücü etki sağlamaktadırlar. Sodyum ve kalsiyum feldspatın pişme esnasında yumuşama ve ergime dereceleri birbirine yakındır. Potasyum feldspatta ise yumuşama ve ergime derecesi birbirinden daha uzaktır. Bu nedenle potasyum feldspat kullanımı, daha geniş sıcaklık aralığında daha kararlı çalışabilme imkanı yaratmaktadır [1].

Saf feldspatların kimyasal analizleri ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de sunulmuştur. Ca - Feldspat yani anortit yüksek ergime derecesinden ve nadir bulunmasından dolayı pek tercih edilmez. Ayrıca bu sektörde hiç istenmeyen mika, turmalin, granat vb. mineraller kaliteyi etkileyen en önemli unsurlar olup, bunların bir arada bulunmasıyla oluşan alkalili hammaddeler ticari olarak feldspat, feldspatik kum, pegmatit, nefelin siyenit, granit ve alkalili tuf olarak adlandırılarak yaygın olarak kullanılırlar.

Çizelge 2.2. Bazı saf feldspat minerallerinin kimyasal bileşimi ve ergime sıcaklığı [35].

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Kimyasal Formül	Ergime Sıcaklığı (C)
Albit Sodyum Felds.	11,8	*	*	19,74	68,8	Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1100-1225
Ortoklas Potasyum Felds.	*	16,9	*	18,4	69,7	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1150-1250
Anortit Kalsiyum Felds.	*	*	20,1	28,6	43,3	CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1500-1550

2.3.1. Feldspatlar

Feldspatlar, yeryüzündeki kayaçları oluşturan mineral grubunun en önemlilerinden biridir. Feldspatlar yer kabuğunun % 60' ını oluşturlar ve bu haliyle yeryüzünde en yaygın olarak bulunan bir mineral grubunun adıdır [36].

Feldspat deyimi, İsveç dilinde ‘‘ feld ’’ ve ‘‘ Spat ’’ sözcüklerinden türemiştir ve kimyasal olarak Na-K-Ca içeren alüminasilikat kümesini kapsar. Bu grup magma kayalarının en yaygın mineralini oluşturur. Bu nedenle magma kayalarının sınıflamasında ana bileşenlerden biri olarak kullanılmaktadır. Bu mineral grubunun en bol olduğu kaya pegmatittir.

Feldspat, kimyasal bileşim bakımından bir alüminyum silikattır. Bu elementler (Al,Si) değişik miktarlarda K, Na, ve Ca ile bağlanarak bir kafes yapısı (tektosilikat) oluşturur. Feldspat grubu; köşelerinde $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albit), KAlSi_3O_8 (Ortoklas) ve $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Anortit)'ın yer aldığı üçlü bir sistem oluşturur [37].

Feldspatlar endüstride yaygınca kullanılan bir mineral grubudur. Bu grubun ekonomik olarak kullanılan mineralleri, üçgenin köşelerine sahip olanlarıdır. 6-6,5 sertliği, yaklaşık % 90 parlaklığı, 1,52-1,54 (K.Feldspat), 1,53-1,59 (plajiolklas) arasında değişen kırılma indisi, serbest silis miktarının düşük ve ince taneli olabilme özelliklerine sahip olması ile bir dolgu malzemesi olarak kullanılır.

2.3.2. Bulunuş Şekli

Alkalili hammaddeler, yer kabuğundaki bir çok magmatik ve sedimanter kayacın bileşiminde büyük ölçüde bulunması dolayısıyla ticari olarak çeşitli kaynaklardan üretimi veya feldspat oranı yeterli olduğu takdirde bu kayaçların direkt olarak sanayide kullanımı mümkün olmaktadır. Alkali hammadde kaynağı olarak halen yaygın olarak kullanılan kayaç türleri şunlardır:

- Pegmatitler
- Aplitler
- Feldspat Filonları
- Nefelinli Siyenitler
- Riyolitik Tüfler
- Feldspatik Kumlar
- Altere Granitler

2.3.3. Alkalili Hammadde Kaynakları

Dünya alkalili hammadde kaynağı olarak granitler, pegmatitler, nefelinli siyenitler ve feldspatik kumlar itibara alınmaktadır.

Çizelge 2.3. Dünya Alkalili Hammadde Rezervleri [26].

KITALAR	REZERV MİKTARLARI(X MİLYON TON)
KUZEY AMERİKA	350
GÜNEY AMERİKA	200
AVRUPA	250
AFRİKA	200
ASYA	250
TOPLAM	1250

Ülkemiz için bu hammadde çeşitlerinin tamamı için toplam rezerv verilmiştir. Kaynakların bolluğu nedeniyle dünya feldspat rezervlerinde rakamsal değer bulmak mümkün olmamaktadır.

Ülkemizde Aydın-Çine bölgesinde albit ve potasyumca zengin kayaçlar bulunmaktadır. Kütahya ilinin Simav ilçesinde de potasyumca zengin pegmatitik kayaçlar bulunmaktadır. Bilecik ilinin Söğüt ve Bozüyük bölgelerinde de potasyum ve sodyumca zengin pegmatitik kayaçlar mevcuttur.

2.4. Karbonatlar

Karbon elementi oksijenle birleşince 4 valans elektronunu 2 oksijene bağlayıp, sağlam bir birim olan CO₂ yapma eğilimindedir. Doğada karbon üç oksijen atomu ile birleşerek CO₃⁻² iyonunu oluşturur.

Her oksijen bağlı olduğu karbona, başka herhangi bir iyonla bağlanacağı kuvvete nazaran daha sıkı tutunur. Karbon – Oksijen üçgenleri yapının ana birimi olarak kabul edilir.

Önemli susuz karbonatlar üç eş yapı grubu oluştururlar. Bunlar; kalsit, dolomit ve aragonit gruplarıdır [38].

Kalsit Grubu; Kalsit/Kalker (CaCO₃), Manyezit (MgCO₃), Siderit (FeCO₃), Rodokrozit (MnCO₃) ve Simitsonit (ZnCO₃).

Dolomit Grubu; Dolomit (Ca,Mg (CO₃)₂) ve Ankerit (Ca,Fe (CO₃)₂).

Aragonit Grubu; Aragonit (CaCO₃), Viterit (BaCO₃), Stronsionit (SrCO₃) ve Serüzit (PbCO₃).

2.4.1. Mermer

Kireçtaşı, dolomit ya da dolomitik kireçtaşı gibi karbonatlı kayaların gömülme metamorfizmasına uğraması sonucu mermer oluşmaktadır. Ana mineralojik bileşen kalsittir.

Mermerin sertliği 3,5 mohs'tur. Özgül ağırlığı 2,7-3,0 gr/lt arasında değişmektedir. İçerisindeki safsızlıklara bağlı olarak değişik renklerde bulunmaktadırlar. Bileşimi CaCO₃ 'tır ve 900 °C'de bozunarak CaO ve CO₂ olarak ayrışmaktadır. CaCO₃ geniş bir sıcaklık aralığında dekompoze olmaktadır. Hızlı rejimlerde 1000 °C üzerinde bu işlem gerçekleşmektedir. CaCO₃ 'ın

ayrışması, üretimde sırn ergimesi ve gazların çıkışı sırasında problem yaratabilmektedir.

Düşük ergime sıcaklığında dolayı seramik ürünlerde ergime sıcaklığını aşağıya çekmektedir. Özellikle duvar karosu bünyelerinde ve sır-frit reçetelerinde kullanılmaktadır.

Seramik bünyenin pişmesinde ötektik nokta oluşturup, alkalili hammaddeler gibi vitrifikasyon sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Seramik sektöründe özellikle duvar karosu bünyelerinde kullanılmaktadır. Bilindiği üzere duvar karosu bünyelerinde su emme değeri yüksektir. Mermer’de pişme esnasında karbonat çıkışı sağlarken poroz bir bünye oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca düşük ergime sıcaklığından dolayı pişme sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Duvar karosundaki serbest kuvarsla birleşerek kalsiyum silikat oluşturmaktadır.

Bünye içinde kullanılan mermerin iyi bir şekilde öğütülmesi şarttır. İri taneli ve bünye içerisinde homojen olarak dağılmamış mermer, nihai ürünün duvara döşenmesi sırasında kullanılan harcın içindeki suyu bünyesine alarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşturur ve hacmi yaklaşık % 20 genişir. Böyle bir durumda duvara döşenen karo yüzeyinde sır çatlağı, sır patlaması ve ufalanması gibi hatalar görülür. İnce öğütülmüş kalsit, SiO_2 ile reaksiyona girerek kalsiyum silikat oluşturduğunda artık su ile başka bir reaksiyon oluşturmaz [38].

Bu sebeple pişirme esnasında gaz çıkışına sebep olan bileşenlerin elenmesi veya oranlarının azaltılması kompozisyonlar için ek bir gerekliliktir. Wollastonit (CaSiO_4) alternatif bir CaCO_3 kaynağıdır. Wollastonit bünyede kullanıldığında bünyedeki CaO yapısı su ile reaksiyona giremeyeceğinden dolayı nihai üründe problem yaşanmaz. Bu mineral Avrupa’da az bulunur ki bundan dolayı fiyatı çok yüksektir. 1970 yılında sentetik Wollastonit Almanya’da üretilmeye başlanmıştır ve endüstriyel ölçülerde günümüzde üretilmektedir [39].

Jeolojik yapısı itibariyle Türkiye’de çeşitli özelliklere sahip mermer yatakları mevcuttur. Batı Anadolu, Kazdağ, Istanca, Kırşehir, Ilgaz ve Bitlis bölgelerinde yaygın bulunmaktadır. Dünyanın en önemli mermer üreticileri ise İtalya, ABD, İspanya, Yunanistan ve Brezilya olarak gösterilebilir [30].

2.4.2. Dolomit

$\text{Ca,Mg (CO}_3)_2$ formülü ile gösterilen dolomit 1,7’den daha düşük CaO:MgO oranına sahiptir. CaO içeriğinin artması durumunda karbonatlı dolomit ve dolomitli kireç isimlerini alır.

Dolomit başlangıçta kireçtaşı olarak çökelmiş bir kayaca daha sonra Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesi yoluyla meydana gelir. Dolomitleşme olarak bilinen bu değişimin, deniz suyu etkisiyle CaCO_3 çökeliminden hemen sonra gerçekleştiği varsayılırsa da bazen katılaşmadan çok sonra yer altı suları içindeki magnezyumlu iyonların dolomitleşme olayını gerçekleştirdiği bilinmektedir. Dolomit ısıtıldığında önce 800 °C civarında MgCO_3 daha sonra 900 °C civarında CaCO_3 bozularak CO_2 bünyeden uzaklaşır ve geriye MgO ve CaO kalır.

Mohs sertliği 3,5-4, özgül ağırlığı 2,85 gr/lt’dir. Camsı bir görünüme sahiptir. Renk genellikle pembemsi, renksiz, beyaz, gri, yeşil ve siyah olabilir.

Türkiye’nin en önemli dolomit yatakları Gümüşhane, Kocaeli, Çankırı ve Aydın olarak gösterilebilir. Toplam rezervin yaklaşık 15,8 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Dünyanın en önemli dolomit yatakları İsviçre, Kuzey İngiltere, Meksika ve ABD’de bulunmaktadır [30].

3. SERAMİK BÜNYE REÇETELERİ VE PİŞME REAKSİYONLARI

3.1. Seramik Reçete

Seramik karo reçetelerde pişme rengi esas olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Bunlar; bünyelerinde yüksek miktarda demir oksit bileşikleri ve diğer safsızlıklardan dolayı pişme rengi koyu (tuğla-kiremit rengi) ile nispeten daha az safsızlık içeren pişme rengi açık (krem-beyaz) hammaddelerin kullanımıyla oluşan seramik reçeteleridir. Dolayısıyla karo üretiminde kullanılacak hammaddelerin pişme rengi, o hammaddelerin hangi reçetede ve hangi oranlarda kullanılacağını baştan belirler. Pişme rengi koyulaştıkça, hammaddenin beyaz bünyedeki kullanım oranı, diğer özellikleri ne kadar üstün olursa olsun düşmektedir. Tabiattaki bulunuş miktarlarından dolayı, kırmızı pişen hammaddeler kolay ve bol tedarik edildiklerinden, bu tür seramik bünyelerin maliyetleri daha düşüktür. Hammaddelerin pişme rengini, bünyelerinde bulunan, başta demir bileşikleri, titan, mangan gibi bileşikler ile bazı safsızlıkların oranı belirler. Bu bileşiklerin oranı % 1'in üzerine çıktığında hammaddenin pişme rengini koyulaştırırlar.

3.2. Pişme Esnasında Seramik Bünyelerdeki Reaksiyonlar

Kil, kuvars ve feldspat içeren bir seramik bünyede fırında pişme esnasında sıcaklık arttıkça aşağıdaki reaksiyonlar oluşur.

100-200 °C arasında seramik bünyede % 5-6 civarındaki fiziksel serbest su buharlaşır. Seramik bünyelerde önemli boyutsal değişiklikler olmaz. 450-600 °C arasında kil ve kaolenlerdeki kimyasal bağlı su ayrışarak, kaolen meta kaolene dönüşür. Seramik bünyeden ayrılan kimyasal su sebebiyle, önemli derecede ağırlık kaybı oluşur. Seramik bünyelerde porozite artar ve küçülme başlar. Bu reaksiyon ısı alan bir reaksiyondur. 573 °C'de seramik bünyedeki kuvars oda sıcaklığında kararlı yapıda, özgül ağırlığı 2,53 gr/cm³ olan α -kuvars, özgül ağırlığı 2,65 gr/cm³ olan β -kuvarsa dönüşür. Bu esnada seramik bünyede bir hacim

genleşmesi olur. 300-700 °C arasında seramik killerde bulunan organik maddeler (bitki artıkları, kömür v.s.) oksitlenerek yanar. Bu bölgede fırın oksitleyici olmalıdır. Bu bölgede organik maddelerin yanmasıyla ısı veren reaksiyonlar oluşur. Burada ısıtma işlemi, dikkatli ve yavaş yapılmalıdır. Eğer seramik bünyedeki organik maddeler yeterince yanamaz ve bünyeden uzaklaşamazsa, seramik karoların iç bünyesinde siyah-sarımsı renkte göbeklenme (black core) hatası oluşur [40]. 980 °C’lerde metakaolenden bir molekül SiO_2 ayrışarak geriye $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ’den oluşan spinel kalır. 1050-1100 °C arasında meta kaolenden dönüşen spinel formu, yeni bir kristal olan mullite dönüşür ve bu esnada feldspat ergimeye başlar. Feldspatın ergimesiyle camsı faz oluşumu gerçekleşir. Seramik bünyelerde cam fazın oluşmasıyla porozitede azalma ve boyutsal küçülme artar. 1200 °C’de feldspatın tamamen ergimesiyle cam faz oluşur ve kuvars tanelerini bağlar. Camsı fazın artışıyla, porozite hızlı bir şekilde minimum seviyeye düşer [40, 41].

4. GEREÇ VE YÖNTEMLER

Bu araştırmada kullanılan hammaddeler Söğüt bölgesindeki pegmatit ocakları, İstanbul – Şile bölgesi kili, Eskişehir bölgesi mermer ve magnezyumlu kil oluşumları ile Ukrayna kilinden oluşmaktadır. Hammaddelerin hepsi işletme şartlarında kullanılan hammaddelerdir.

İşletme şartlarında duvar karosu, yer karosu ve sırlı granit üretiminde kullanılan çamur reçetelerinin hammadde özellikleri araştırılmıştır. Kimyasal ve rasyonel analizleri çıkartılmıştır (Çizelge 4.1, 4.2).

Hammadde stoklarından dörtleme ve harmanlama metodu ile alınan 10'ar kilogram hammadde laboratuvar tipi kırıcıdan geçirilmiştir. Kırılan hammaddeler karıştırılarak her birinin homojenleştirilmesi sağlanmıştır. Her bir hammadde laboratuvar tipi değirmenlerde sulu öğütme yapılarak öğütülmüştür. Elde edilen çamur Nüve marka FN 500 model laboratuvar etüvünde kurutulmuştur. Kurutulan çamurlara % 5-6 oranında su ilave edilerek rutubetlendirilmiştir. Rutubetlendirilen her bir malzeme Gabrielle marka laboratuvar tipi preste duvar karosu için 160 kg/cm², yer karosu ve sırlı granit için 180 kg/cm² basınçta 5 x 10 cm ebatlarında şekillendirilmiştir.

Elde edilen test numuneleri Siti marka duvar ve yer karosu işletme fırınlarında, duvar karoları 1155 °C-36 dakika, yer karoları ve sırlı granit karolar ise 1200 °C-32 dakika pişme rejimlerinde pişirilmişlerdir. Test numunelerini pişme sonrası % çekme, % su emme, % kızdırma kaybı ve renk değerleri ölçülerek sonuçlar irdelenmiştir (Çizelge 4.3).

Standart duvar karosu, yer karosu ve sırlı granit bünye reçeteleri ile mukayeseli olarak, proses ham atığı (kek) % 1, % 3, % 5 ve % 10 oranlarında kullanılarak 12 adet bünye reçetesi geliştirilmiştir (Çizelge 4.4). Hazırlanan reçetelerde duvar karosu çamurlarının elek bakiyesi (63 µ üzeri %) 3,6-3,8, yer karosu çamurlarının elek bakiyesi (63 µ üzeri %) 5,0-5,2 ve sırlı granit

çamurlarının elek bakiyesi (45 μ üzeri %) 4,0-4,2 olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurlardan yukarıda bahsedilen koşullarda test numuneleri şekillendirilmiştir. Test numuneleri işletme şartlarında Siti marka yer ve sırlı granit fırınlarında 1200 °C-32 dakikada ve Siti marka duvar karosu bisküvi fırınında 1155 °C-36 dakikada pişirilmişlerdir.

Elde edilen test numunelerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar; % çekme, % su emme, kuru mukavemet (N/mm²), pişmiş mukavemet (N/mm²) ve renk L, a, b değerleri standart duvar karosu, yer karosu ve sırlı granit bünye reçeteleri ile mukayese edilmişlerdir. Bulk yoğunluk değerleri Arşimet prensibine göre yapılan testler sonucunda elde edilmişlerdir.

Hazırlanan tüm bünye reçetelerinin standart duvar, yer ve sırlı granit bünyelerle mukayeseli teorik kimyasal ve rasyonel analiz hesaplamaları yapılmış, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.

Kullanılan ham proses atığı (kek) ‘nın tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer cihazı ile yapılmıştır. Ham atıkta yer alan ana kristal fazlar XRD (Rigaku, Rint 2000, Japan) cihazı ile belirlenmiştir. Belirlenen ana fazlar DTA-TG-DTG (Netzsch STA 409 PC/PG) analizleri ile desteklenmiştir.

Ham kekin % 1, % 3, % 5 ve % 10 oranlarında standart duvar karosu, yer karosu ve sırlı granit bünyelere ilavesi ile pişirilmiş test numunelerinin faz analizleri XRD yöntemiyle belirlenmiştir.

Standart bünye ve proses ham atığı ile geliştirilen bünyelerin parlatılmış ve dağlanmış yüzeyleri altın – paladyum alaşımı ile kaplanarak geri saçılımlı ve ikincil elektron görüntüleme modelleriyle taramalı elektron mikroskobu (SEM Zeiss Supratm 50 VP) kullanılarak incelenmiştir. Dağlama işlemi test numunelerini % 5’lik hidroflorik asit (HF) içerisine oda sıcaklığında 30 saniye daldırarak yapılmıştır.

Bünyelerin sinterleme eğrileri ise optik non-contact dilatometre (MISURA, Expert System Solutions, Italy) ile yapılmıştır. Pişmiş numunelerin renk ölçümleri (L, a, b) Minolta marka 3600d model renk ölçüm cihazıyla yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri.*

	OKSİT KOMPOZİSYONU (%)											
HAMMADE ADI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	K.K
MERMER	2,85	0,87	0,15	0,04	54,39	0,38	0,02	0,13	*	*	*	41,18
PEGMATİT A	73,45	15,57	0,81	0,29	0,68	0,33	1,77	2,53	0,03	*	*	4,53
KUMLU KİL	71,19	13,12	3,41	0,68	1,95	0,90	0,02	1,88	0,01	*	*	6,85
SİLİS KUMU	91,64	5,19	0,31	0,21	0,19	*	0,03	0,20	*	*	*	2,26
PLASTİK KİL A	56,85	26,04	2,95	1,47	0,29	0,62	0,08	2,00	0,03	*	0,03	9,72
PLASTİK KİL B	56,28	27,40	2,27	1,41	0,32	0,54	0,03	1,94	*	*	*	9,83
PEGMATİT B	72,18	16,00	1,05	0,46	0,61	0,30	3,98	2,40	0,03	0,01	*	2,99
ALTERE MANYEZİT	20,18	4,73	1,32	0,25	1,92	33,87	0,07	0,55	0,03	0,01	0,09	37,05
PLASTİK KİL C	60,85	23,85	2,46	1,16	0,13	0,44	0,02	2,26	*	*	*	8,84
PLASTİK KİL D	60,32	24,08	2,58	1,11	0,28	0,51	0,04	2,30	*	*	*	8,81
FELDSPAT	71,92	15,98	1,23	0,16	0,95	0,38	5,08	1,23	*	0,01	*	3,05
ALBİT	69,52	18,68	0,13	0,34	0,71	0,13	9,85	0,39	*	*	*	0,25
PEGMATİT C	72,41	15,94	1,09	0,59	0,45	0,31	2,18	2,97	0,04	*	*	4,02
UKRAYNA KİLİ	61,86	24,76	0,98	1,31	0,63	0,43	0,04	2,37	*	*	*	7,66

*Kimyasal analizler MATEL A.Ş.'de XRF cihazı ile yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Hammaddelerin Rasyonel Analizleri.*

HAMMADDE ADI	RASYONEL ANALİZ (%)			
	KİL MINERALİ	SERBEST KUVARS	NA.FELDSPAT	K.FELDSPAT
MERMER	*	*	*	*
PEGMATİT A	25,09	41,86	14,87	14,96
KUMLU KİL	27,75	50,70	0,17	11,53
SİLİS KUMU	12,63	85,04	0,17	0,95
PLASTİK KİL A	60,04	20,80	0,68	11,83
PLASTİK KİL B	63,88	19,00	0,25	11,42
PEGMATİT B	17,31	31,79	33,72	14,14
ALTERE MANYEZİT	14,78	9,32	0,59	2,07
PLASTİK KİL C	54,07	26,97	0,17	13,31
PLASTİK KİL D	54,46	25,99	0,34	13,55
FELDSPAT	15,82	30,24	42,93	7,45
ALBİT	5,19	8,42	83,25	2,31
PEGMATİT C	23,12	37,65	18,42	17,51
UKRAYNA KİLİ	55,96	26,55	0,34	13,96

*Rasyonel analizler Termal Seramik A.Ş.'de varolan bilgisayar programında hesaplatılmıştır.

Çizelge 4.3. Hammaddelerin Fiziksel ve Pişmiş Özellikleri.*

HAMMADDE ADI	FİZİKSEL ÖZELLİKLER				PIŞME ÖZELLİKLERİ					
	LT.AĞ.(gr/lt)	Vis.(sn)	ELEK BAK. (% 63µ üzeri)	KURU MUK.(kg/cm2)	ÇEKME(%)	SU EMME (%)	KIZD.KAYBI(%)	L	a	b
MERMER	1508	11	2	2,56	1,76	*	37	90,81	0,33	5,35
PEGMATİT A	1521	12	4,2	1,33	1	11,8	4,5	85,00	2,50	7,12
KUMLU KİL	1130	10	*	7,74	3,81	5,58	7,79	60,64	5,58	15,55
SİLİS KUMU	1112	10	3,9	1,76	0,71 (+)	15,4	2,51	85,50	2,00	9,50
PLASTİK KİL A	1516	11	0,5	3,77	6,36	4,5	7,96	70,91	4,20	18,00
PLASTİK KİL B	1519	12	0,5	4,11	7,73	1,97	8,8	74,00	2,00	18,43
PEGMATİT B	1517	11	4,1	2,8	3,5	6,01	3,06	67,47	6,25	10,01
ALTERE MANYEZİT	1457	*	0,5	4,95	22	12	40	84,61	2,02	18,02
PLASTİK KİL C	1520	12	0,5	3,77	5,72	6	7	74,01	3,50	23,00
PLASTİK KİL D	1520	11	0,5	4,21	6,5	3,3	8,04	73,62	2,30	23,58
FELDSPAT	1513	11	4,25	*	3,45	5,03	2,98	61,90	7,54	12,06
ALBİT	1512	10	4,05	*	2	11,2	1,36	83,83	1,05	11,00
PEGMATİT C	1502	12	4,25	3,52	3	6,77	3,55	76,58	5,48	10,30
UKRAYNA KİLİ	1520	12	0,5	4,27	6,58	0,52	6,88	78,00	1,50	12,00
KEK	1510	15	4,1	3,1	2,72	0,42	4,07	70,02	3,56	9,46

*Hammaddelerin fiziksel ve pişme özellikleri Termal Seramik A.Ş laboratuvarlarında belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. Standart ve Ham Atık İlaveli Bünye Reçeteleri

HAMMADDE ADI	STD DK	DK+% 1 KEK	DK+% 3 KEK	DK+% 5 KEK	DK+% 10 KEK
MERMER	8	8	8	8	8
PEGMATİT A	20	20	20	20	20
KUMLU KİL	33	33	33	33	33
SİLİS KUMU	11	11	11	11	11
PLASTİK KİL A	17	17	17	17	17
PLASTİK KİL B	11	11	11	11	11
KEK	*	1	3	5	10

HAMMADDE ADI	STD YK	YK+% 1 KEK	YK+% 3 KEK	YK+% 5 KEK	YK+% 10 KEK
KUMLU KİL	7	7	7	7	7
PLASTİK KİL B	10	10	10	10	10
PEGMATİT B	29	29	29	29	29
ALTERE MANYEZİT	2	2	2	2	2
PLASTİK KİL C	11	11	11	11	11
PLASTİK KİL D	11	11	11	11	11
FELDSPAT	30	30	30	30	30
KEK	*	1	3	5	10

HAMMADDE ADI	STD GR	GR+% 1 KEK	GR+% 3 KEK	GR+% 5 KEK	GR+% 10 KEK
PLASTİK KİL B	6	6	6	6	6
ALTERE MANYEZİT	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
PLASTİK KİL C	8	8	8	8	8
PLASTİK KİL D	10	10	10	10	10
ALBİT	29	29	29	29	29
PEGMATİT C	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5
UKRAYNA KİLİ	10	10	10	10	10
KEK	*	1	3	5	10

Çizelge 4.5. Bünyelerin Kimyasal Analiz Karşılaştırmaları

REÇETE ADI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K	TOPLAM
DUVAR KAROSU STD.	65,91	15,04	2,01	0,7	5,2	0,47	0,59	1,75	8,32	100
DUVAR KAROSU + % 10 PROSES HAM ATIĞI	65,78	15,18	1,92	0,7	5,06	0,55	0,75	1,8	8,02	100
YER KAROSU STD.	66,45	18,47	1,32	1,52	0,71	1,22	2,88	1,95	5,47	100
YER KAROSU + % 10 PROSES HAM ATIĞI	66,04	18,3	1,3	1,44	1,13	1,22	2,81	1,98	5,34	100
SIRLI GRANİT STD.	66,79	19,64	1,06	0,83	0,48	0,91	3,83	1,76	4,69	100
SIRLI GRANİT + % 10 PROSES HAM ATIĞI	66,4	19,34	1,06	0,83	0,91	0,93	3,66	1,81	4,82	100

Çizelge 4.6. Bünyelerin Rasyonel Analiz Karşılaştırmaları

REÇETE ADI	Kil MİN.	S. KUVARS	NA-FELD.	K-FELD.
DUVAR KAROSU STD.	30,78	41,47	4,95	10,38
DUVAR KAROSU + % 10 PROSES HAM ATIĞI	30,33	40,42	6,33	10,67
YER KAROSU STD.	29,37	28,57	24,38	11,53
YER KAROSU + % 10 PROSES HAM ATIĞI	29,16	28,57	23,88	11,69
SIRLI GRANİT STD.	28,89	24,34	32,41	10,42
SIRLI GRANİT + % 10 PROSES HAM ATIĞI	28,69	24,84	31,97	10,72

5. SONUÇLAR

5.1. Proses Ham Atığının Fiziksel, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri

Duvar, yer ve sırlı granit karo bünyelerde kullanılması düşünülen proses ham atığının kimyasal analizi Çizelge 5.1’de görülmektedir.

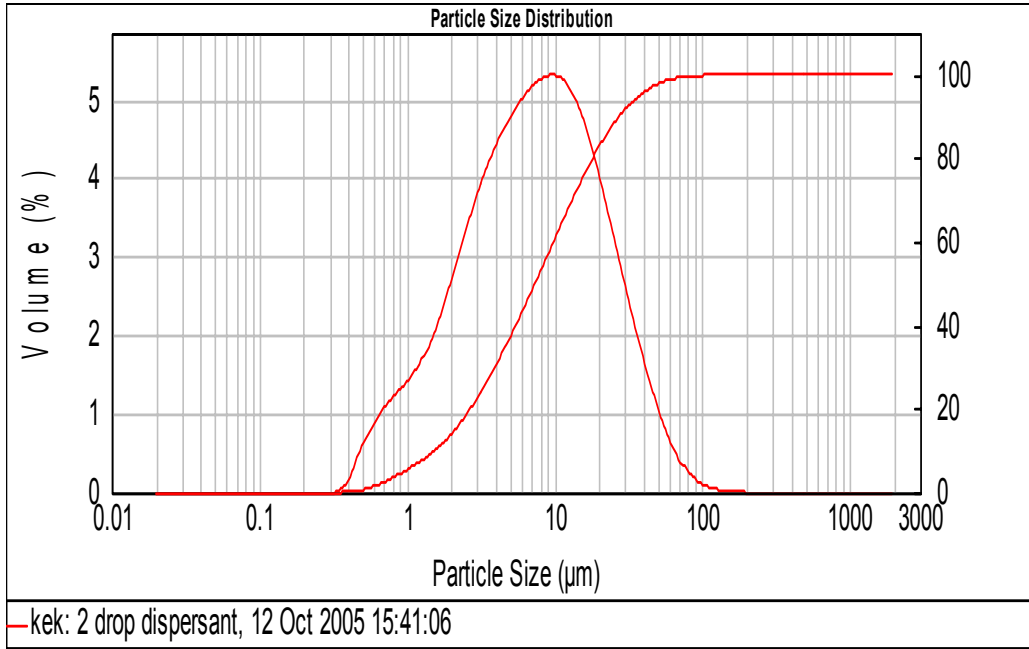
Çizelge 5.1. Proses Ham Atığının Kimyasal Analizi.*

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	ZnO	BaO	TiO ₂	K.K	TOPLAM
HAM ATIK	61,04	16,1	2,13	1,24	2,16	4,74	0,08	1,01	2,26	2,14	0,41	0,71	5,98	100

*Kimyasal analizler MATEL A.Ş’de XRF cihazı ile yapılmıştır.

Kekin kimyasal analizi incelendiğinde; alkali ve toprak alkali toplamının % 10 civarında, demir ve titan toplamının ise % 2 civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca proses ham atığının içinde bulunan zirkon ve çinko oksit içerikleri de atık içerisinde bulunan sırdan gelmektedir.

Proses ham atığın tane boyut dağılımı Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Buna göre; 45 µm altı hacimce % 97, 63 µ altı hacimce % 98,5 bulunmuştur.



Şekil 5.1. Proses Ham Atığının Tane Boyut Dağılımı

Malzemenin tane boyut dağılımına bakıldığında; $d_{10} = 1,57$, $d_{50} = 7,12$, $d_{90} = 28,4$ olduğu görülmektedir.

Proses Ham Atığının Termal Seramik San.Tic. A.Ş Ar-Ge laboratuvarlarında yaptırılan fiziksel ve pişme test sonuçları Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.

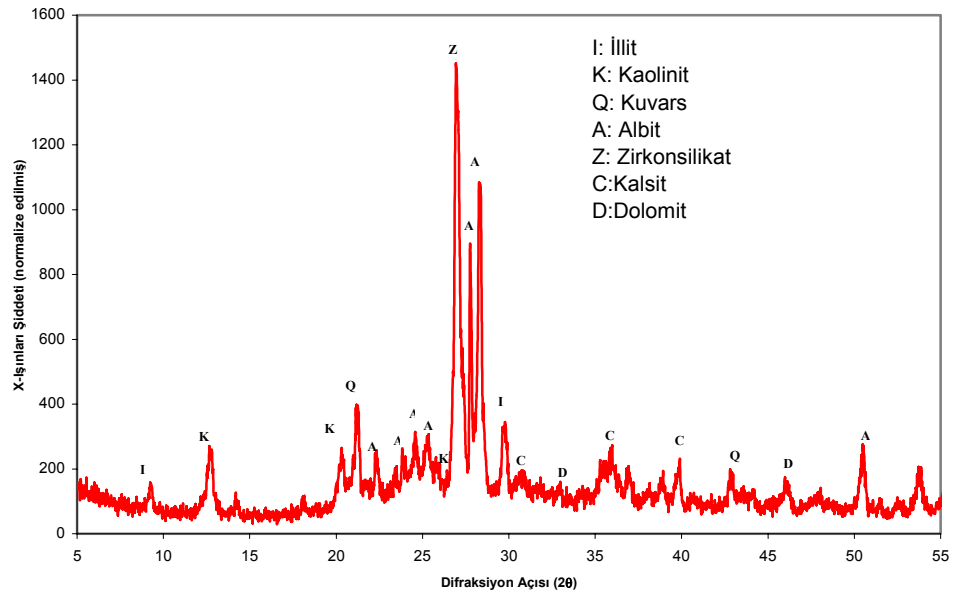
Çizelge 5.2. Proses Ham Atığının Fiziksel ve Pişme Test Sonuçları

KEK	Nem(%)	Kuru Muk. (N/mm ²)	Pişme Rejimi (YK-DK)	Çekme(%)	Su Emme (%)	Renk(L)	Renk(a)	Renk(b)
	17,9	2,52	1200 °C / 32 dk	2,72	0,15	63,1	2,03	9,16
	18,1	2,42	1155 °C / 36 dk	1,4	3,5	67,5	1,9	8,4

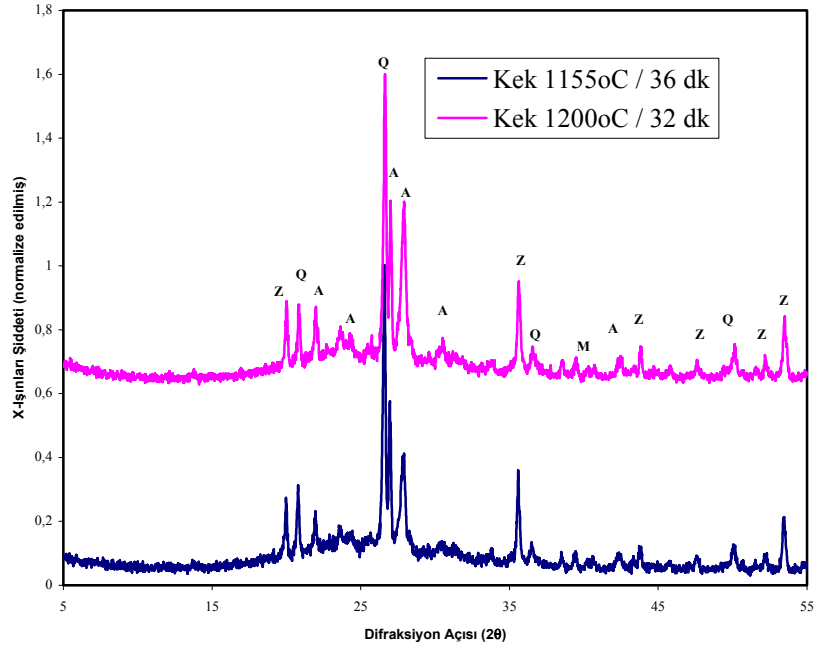
Sonuçlara bakıldığında; proses ham atığının yer karosu pişme rejiminde, pişme küçülmesinin yaklaşık % 3, su emmesinin ise % 0,2'nin altında olduğu, duvar karosu pişme rejiminde ise pişme küçülmesinin % 1,4, su emme değerinin % 3,5 olduğu görülmektedir. Proses ham atık malzemesi yer karosu pişme rejiminde tek başına pişirildiğinde , aşırı sinterleşmeden dolayı malzemede bir miktar deformasyon meydana gelmiştir.

Kullanılan atığın x-ışınları difraktometresi sonucu Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de, DTA-TG analizi ise Şekil 5.4'de görülmektedir.

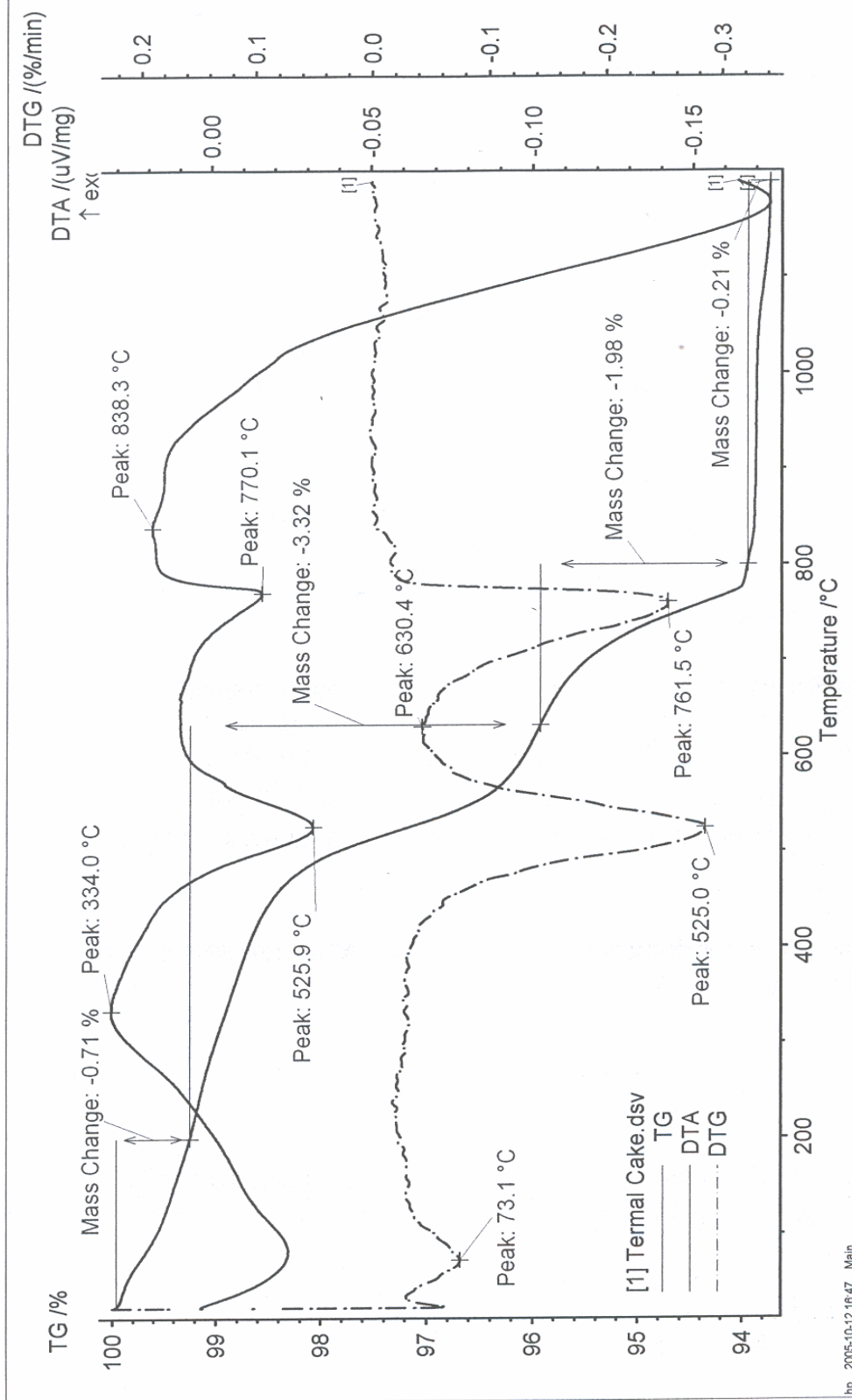
Kullanılan proses ham atığının XRD analiz sonuçlarına göre; yapıda illit, kaolinit, kuvars, albit ve zirkon bulunmaktadır. Ham atık (1155 ° C/36 dk – 1200 ° C/32 dk) pişirilip, XRD analiz sonuçlarına bakıldığında yapıda; anortit, kuvars ve zirkon fazlarına rastlanılmıştır. Kullanılan proses ham atığın içeriğinde var olan kalsit ve dolomit fazlarının varlığı ısı ile reaksiyon sonucu, anortit fazını oluşturmuş olup, kuvars fazı sistemde kalıntı faz olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.2. Kullanılan proses atığının ham XRD analizi



Şekil 5.3. Kullanılan ham atığının pişmiş (1155°C/36 dk -1200 °C/32 dk) XRD Analizleri (Z: Zirkonsilikat, Q: Kuvars, A: Anortit, M: Mullit)

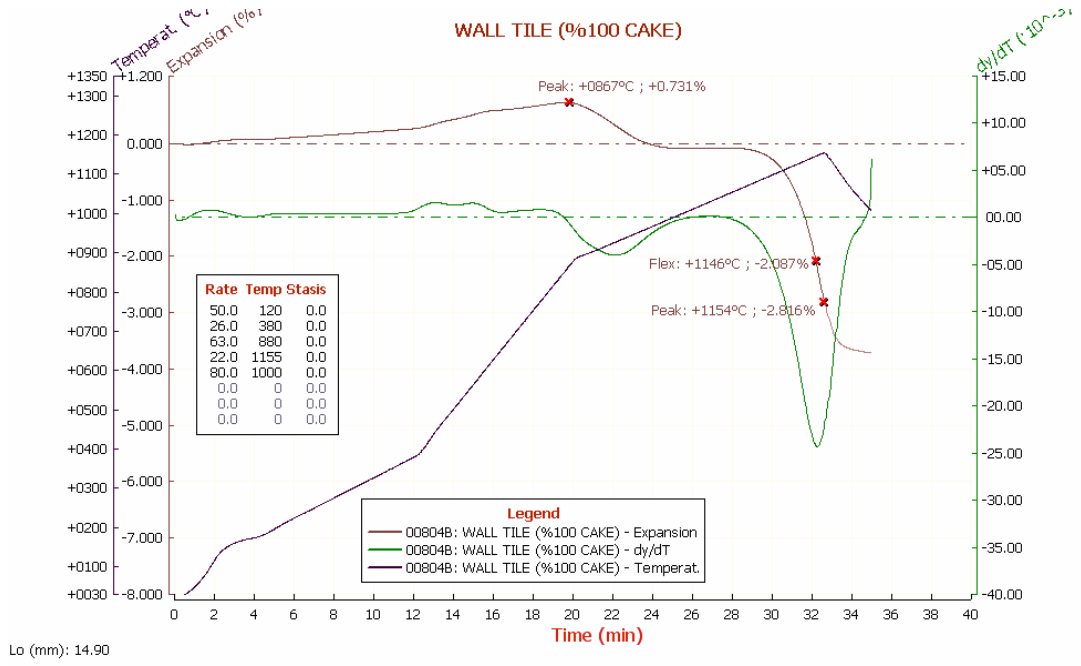


Şekil 5.4. Kullanılan ham atığın DTA-TG analizi*

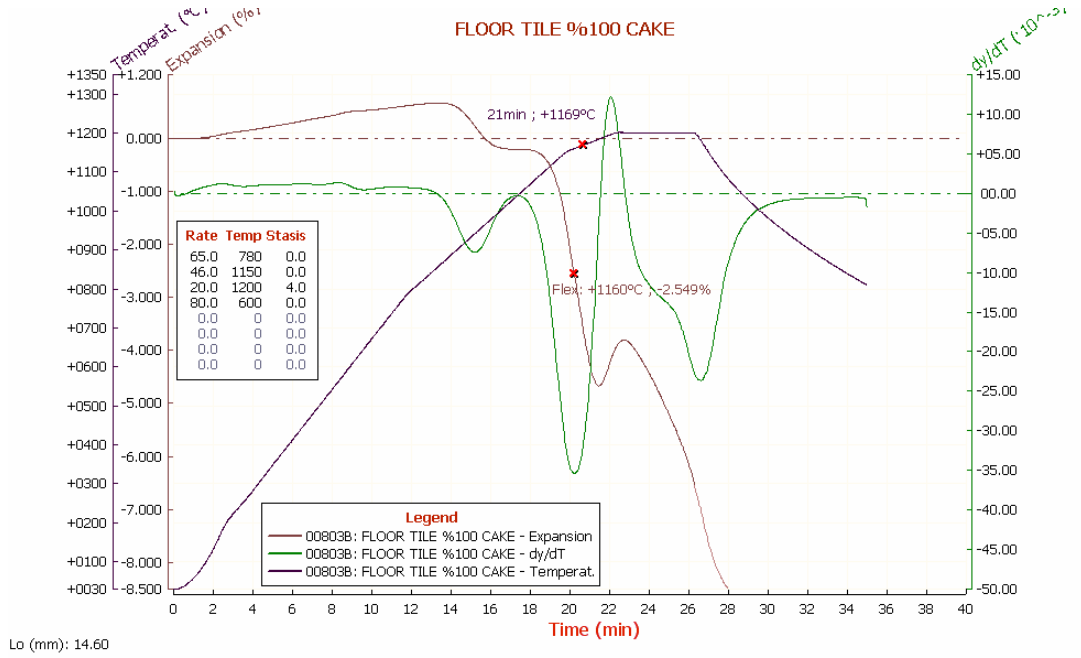
*Analiz şartları: 10 °C / dk ısıtma hızıyla, 1200 °C .Numune ağırlığı 13,6 gr.

Proses ham atığının DTA-TG analizine bakıldığında; yaklaşık 73 °C’de malzemenin fiziksel suyunu kaybettiği görülmektedir. Mevcut nem miktarına da bağlı olarak kaybedilen % su miktarı 25-150 °C sıcaklık aralığında % 0,71 olarak bulunmuştur. DTG eğrisinde 525 °C’de görülen pik ve TG eğrisinde aynı sıcaklıkta gözlenen ağırlık kayıpları numunedeki kaolen-metakaolen dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Kristal su kaybı 400 °C’de başlayıp, 600 °C’ye kadar devam etmekte olup, bu sıcaklık aralığında kaybedilen su miktarı % 3,32 olarak kaydedilmiştir. DTA eğrisinde 770,1 °C’de gözlenen endotermik pikin, mermer reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu noktadaki ağırlık kaybı ise TG eğrisine göre % 1,98 olarak gözükmemektedir.

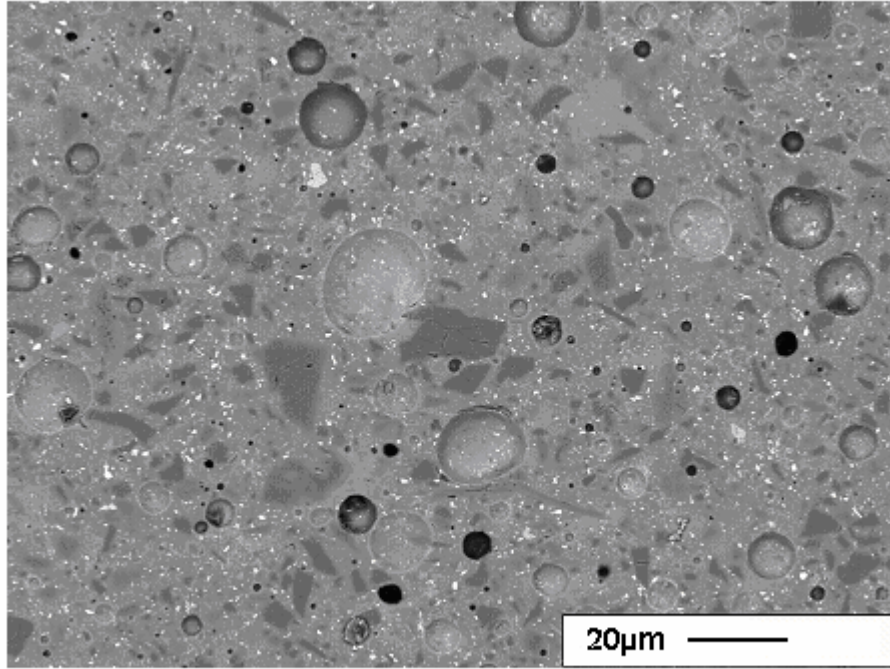
Kullanılan proses ham atığına ait sinterleme eğrileri Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 da verilmiştir. Şekil 5.5’de atığın kendi halinin duvar karosu pişme rejiminde, Şekil 5.6’da ise yer karosu pişme rejimindeki sinterleme eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere göre duvar karosu pişme rejiminde atık malzemenin yaklaşık 1150 °C’de maksimum sinterleme noktasında olduğu ve bu noktada yaklaşık % 3 çekme değeri verdiğini görüyoruz. Yer karosu pişme rejiminde ise atık malzemede aşırı sinterlemeden kaynaklı olarak, deformasyon meydana geldiği görülmektedir.



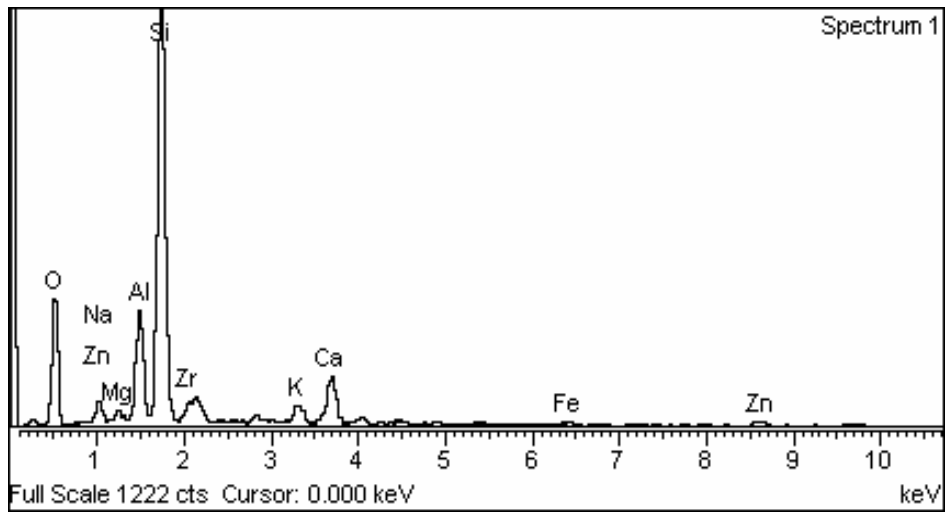
Şekil 5.5. Proses ham atığının duvar karosu pişme rejimindeki (1155°C/36 dk) sinterleme eğrisi



Şekil 5.6. Proses ham atığının yer karosu pişme rejimindeki (1200°C/36 dk) sinterleme eğrisi



Şekil 5.7. 1155 °C de pişmiş ham proses atığına ait geri saçınımlı elektron görüntüsü



Şekil 5.8. 1155 °C de pişmiş ham proses atığına ait temsili EDX analizi

Şekil 5.7’de verilen 1155 °C de pişmiş ham proses atığına ait geri saçınımlı elektron görüntüsünde, kuvars tanecikleri, porlar, camsı faz, yüksek atom numarasına sahip elementler (Fe, Ti, Zn, Zr gibi) görülmektedir. Görüntüde; koyu gri bölgeler ergimemiş kuvars tanelerini, siyah bölgeler yapıdaki porları, beyaz bölgeler yüksek atom numaralı elementleri, gri bölgeler ise camsı fazı göstermektedir. Ayrıca 1155 °C de pişmiş ham proses atığına ait temsili EDX analizi Şekil 5.8’de verilmiştir.

5.2. Reçete Hazırlama

Bu çalışmada öncelikle işletme şartlarında kullanılan hammaddelerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizleri yaptırılmıştır. Bu hammadde özelliklerinden yola çıkılarak standart duvar, yer ve sırlı granit bünyelerde % 1, % 3, % 5 ve % 10 oranlarında kek kullanılarak reçete çalışmaları yapılmış ve bu reçeteler standart bünye reçetelerinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Pişirme işlemleri işletme koşullarına uygun olması amacıyla işletme fırınlarında yapılmıştır.

Piştirilen test numunelerinin % çekme, su emme ve pişmiş mukavemet değerleri incelenmiştir. Özellikle kek ilavesinin artışı mukavemet değerlerinde ve pişme küçülmesi değerlerinde artış, su emme ve renk L değerlerinde ise düşüş olarak kendisini göstermektedir.

Elde edilen reçeteler her bir bünyeye özel elek bakiye aralıklarında hazırlanmış daha sonra şekillendirilmiştir. Tüm tabletler duvar, yer ve sırlı granit bünyelerin piştiği hızlı pişirim rulolu fırınlarda pişirilmiştir. Kullanılan çamurların özellikleri Çizelge 5.3.’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Kullanılan çamurların özellikleri

ÇAMUR ÖZELLİKLERİ			
BÜNYE	Litre Ağırlığı (gr/lt)	Viskozite (sn)	Elek Bakiye 63 u üzeri (%)
STANDART DUVAR KAROSU	1673	20	3,4
%1, % 3, % 5 ve % 10 proses ham atığı ilaveli duvar karosu bünnyeler	1670-1680	18-21	3,4-3,6
STANDART YER KAROSU	1660	20	5,0
%1, % 3, % 5 ve % 10 proses ham atığı ilaveli yer karosu bünnyeler	1660-1670	18-21	4,9-5,1
STANDART SIRLI GRANİT	1673	20	1,2
%1, % 3, % 5 ve % 10 proses ham atığı ilaveli sırlı granit bünnyeler	1660-1670	18-21	1,2-1,4

5.3. Fiziksel Özellikler

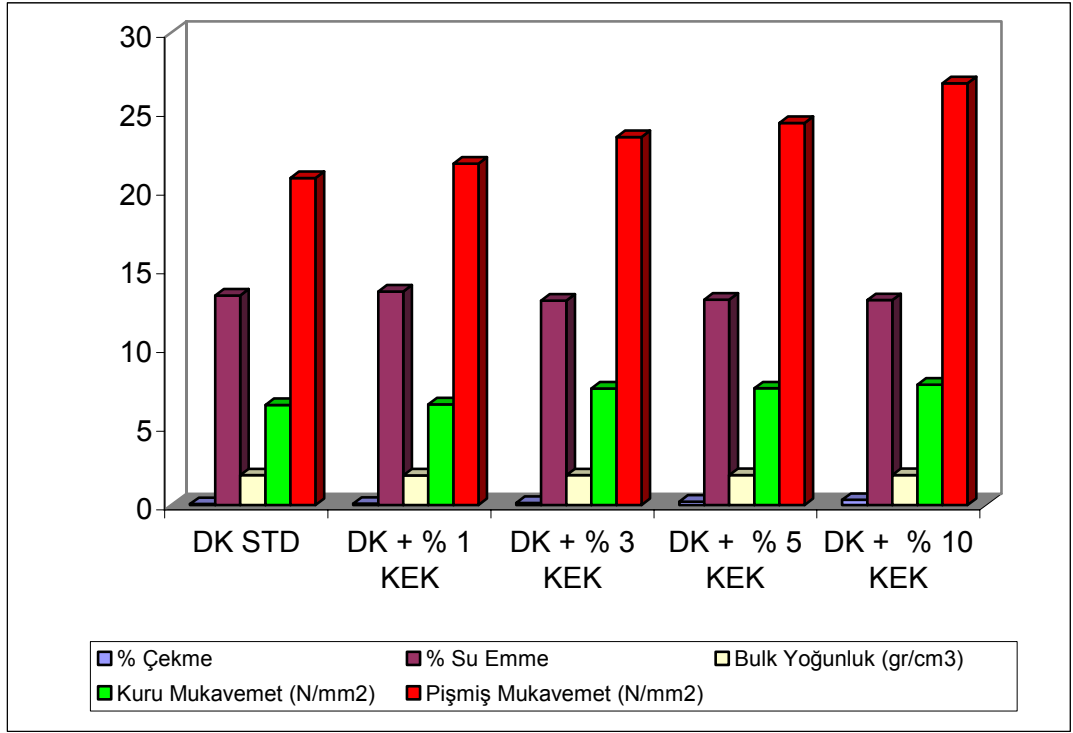
Standart duvar, yer ve sırlı granit bünnyeleri %1, %3, % 5 ve % 10 kek ilaveli bünnyeler ile karşılaştırmak amacıyla hazırlanan test numunelerine fiziksel özellikleri belirlemek için çeşitli testler uygulanmıştır.

Standart ve proses ham atığı ilaveli duvar karosu bünnyelerini karşılaştırmak amacı ile hazırlanan numunelere fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla çeşitli testler uygulanmıştır. Duvar karosu standardın çekme değeri % 0,06, su emme değeri % 13,31 iken, standart bünnyeye % 1, % 3, % 5 ve % 10 oranlarında kademeli olarak yapılan proses ham atığı ilavesinden sonra su emme değeri değişmez iken, çekme değerinin ortalama olarak % 0,33'e çıktığı görülmüştür. Çekmedeki artışın nedeni olarak, atık malzemenin içeriğinde bulunan kil minerallerinin varlığı gösterilebilir. Standart bünnyeye göre kuru mukavemetin 6,36 N/mm²'den 7,65 N/mm²'ye, pişmiş mukavemetin ise 20,77 N/mm²'den 26,79 N/mm²'ye yükseldiği belirlenmiştir. Buradaki mukavemet artışları, atık malzeme içerisindeki feldspatik malzemelerin varlığından kaynaklanmaktadır. Çünkü, atık malzeme bünnyeleri daha iyi sinterleştirdiğinden

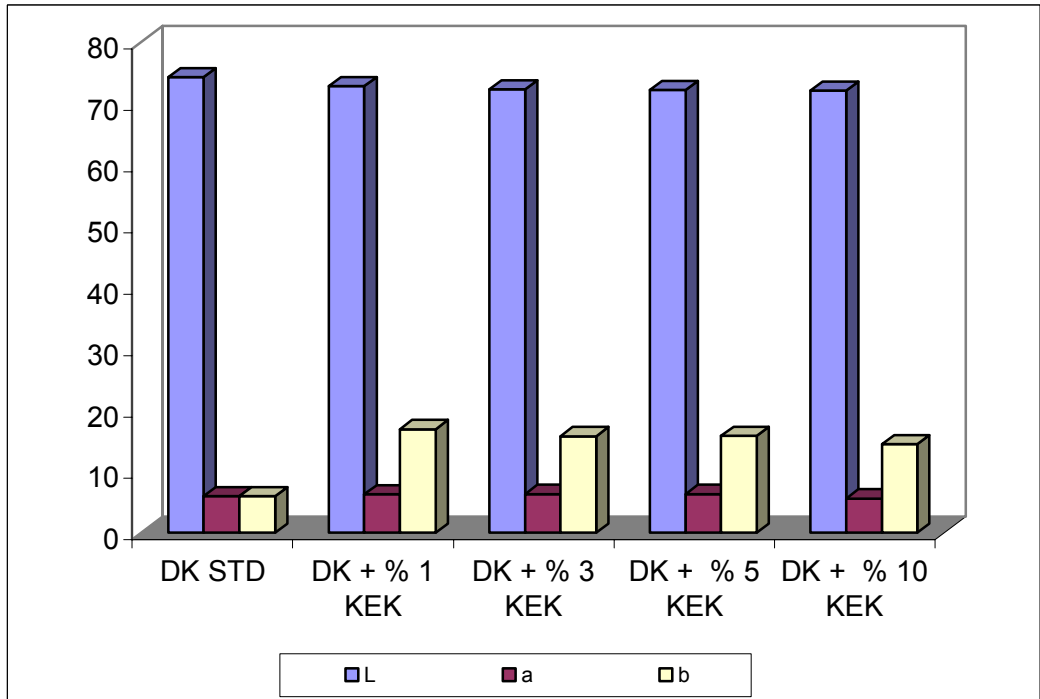
dolayı, daha yüksek pişmiş mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. Aynı zamanda atık ilavesine bağlı olarak renk L değeri düşerken, b değerinin arttığı görülmüştür. Atık ilaveli bünyelerin L renk değerinin düşüşü ve b renk değerinin artışı, atık malzeme içerisindeki demir ve titan minerallerine bağlıdır. Bu testlerde fırın sıcaklığı 1155 °C, süre 36 dk'dır. Bünyedeki mukavemet artışı kurutma sonrası baskı uygulamalarında ve pişme sonrasında paketlenme aşamalarında işletmeye önemli avantajlar sağlayacağı için olumlu bir özelliktir (Çizelge 5.4; Şekil 5.9; Şekil 5.10).

Çizelge 5.4. Duvar karosu standart bünye ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçlarının mukayesesi.

	Duvar Karosu Standart				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	0,09	0	0,09	0,06	0,05
% Su Emme	13,34	13,25	13,35	13,31	0,06
L	72,40	75,18	75,23	74,27	1,62
a	6,41	5,63	5,72	5,92	0,43
b	6,41	5,63	5,72	5,92	0,43
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	1,89	1,89	1,89	1,89	0
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	6,23	6,38	6,46	6,36	0,12
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	21,64	20,18	20,48	20,77	0,77
	DK + % 1 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	0,18	0	0,05	0,08	0,09
% Su Emme	13,46	13,56	13,65	13,56	0,10
L	71,72	73,37	73,27	72,79	0,93
a	6,43	6,17	6,20	6,27	0,14
b	17,83	16,45	16,27	16,85	0,85
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	1,88	1,88	1,89	1,88	0,01
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	6,35	6,21	6,65	6,4	0,22
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	21,54	21,65	21,85	21,68	0,16
	DK + % 3 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	0,18	0,09	0,12	0,13	0,05
% Su Emme	12,96	13,03	12,95	12,98	0,04
L	72,47	72,30	72,00	72,26	0,24
a	6,19	6,34	6,45	6,33	0,13
b	15,50	15,79	15,81	15,70	0,17
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	1,88	1,89	1,89	1,89	0
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	7,30	7,46	7,43	7,40	0,09
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	23,34	23,56	23,20	23,37	0,19
	DK + % 5 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	0,26	0,18	0,18	0,21	0,05
% Su Emme	13,00	13,12	13,02	13,05	0,07
L	72,28	72,21	72,08	72,19	0,1
a	6,01	6,45	6,45	6,30	0,25
b	14,96	16,17	16,21	15,78	0,71
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	1,90	1,90	1,90	1,90	0
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	7,31	7,49	7,43	7,41	0,09
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	24,02	24,72	24,03	24,26	0,40
	DK + % 10 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	0,36	0,28	0,36	0,33	0,05
% Su Emme	13,01	13,01	13,00	13,01	0,01
L	72,05	72,07	72,14	72,09	0,05
a	5,67	5,38	5,71	5,59	0,18
b	14,73	14,08	14,49	14,43	0,33
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	1,9	1,91	1,9	1,9	0,01
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	7,41	7,63	7,9	7,65	0,25
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	26,92	26,62	26,82	26,79	0,15



Şekil 5.9. Duvar karosu standart ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçları

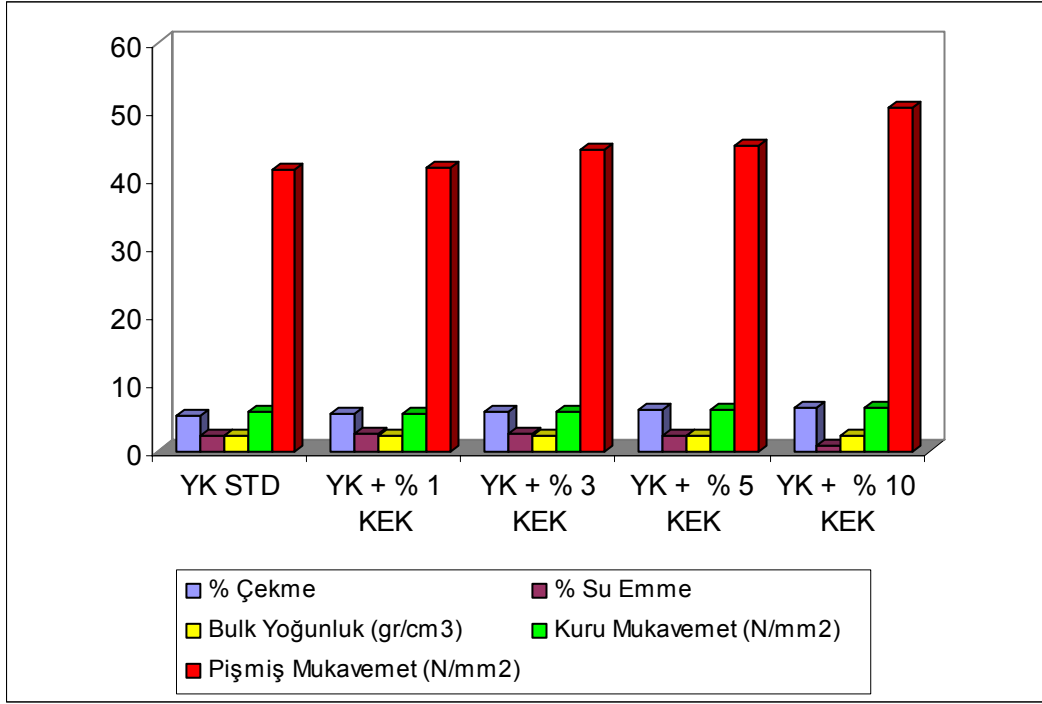


Şekil 5.10. Duvar karosu standart ile ham atık ilaveli bünyelerin L a b değerleri

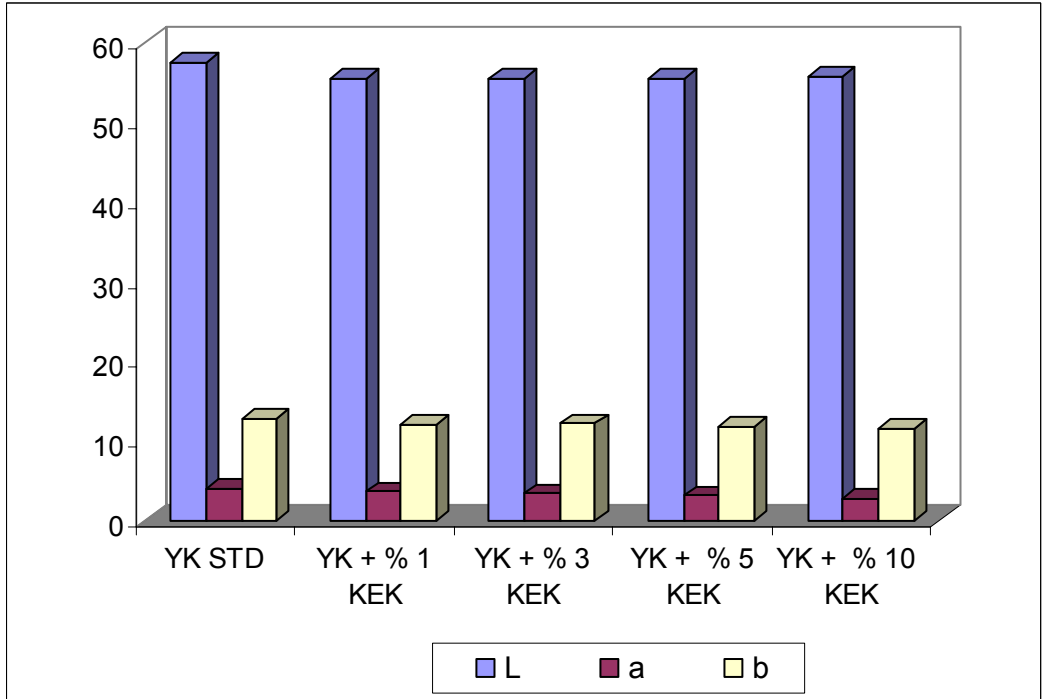
Yer karosu için % 5.0 elek bakiyede 3'er adet numune hazırlanmış, kek ilaveli bünyeler ile % çekme, % su emme, pişmiş bulk yoğunluk, kuru mukavemet (N/mm^2), pişmiş mukavemet (N/mm^2) ve renk L a b değerleri mukayese edilmiştir. Bu testlerde fırın sıcaklığı 1200 °C ve süre 32 dakikadır. Sonuçlara bakıldığında; kek oranı arttıkça % çekmenin 5,23'ten 6,36'ya çıktığı, % su emmenin % 2,30'lardan % 0,9'lara düştüğü görülmüştür. Atık ilaveli bünyelerin su emme değerlerindeki bu düşüş ve çekme değerlerindeki artış, atık malzemenin içerisindeki kil ve feldspat minerallerinin varlığı ile açıklanabilir. Özellikle su emmedeki aşırı düşme, proses ham atığının etkili bir ergitici olduğunun da bir göstergesidir. Çekme değerinin artışı ve su emme değerinin düşüşü, özellikle hızlı pişirim roller fırın koşullarında pişme sıcaklığını azaltma ve/veya pişme rejimini kısaltma avantajını da sağlamaktadır. Ayrıca bulk yoğunluk, kuru ve pişmiş mukavemetlerin arttığı renk L değerinin ise 57,60'dan 55,77'ye düştüğü saptanmıştır (Çizelge 5.5; Şekil 5.11; Şekil 5.12). Yer karosu bünyelerde kuru mukavemet değeri; 5,75 N/mm^2 'den 6,46 N/mm^2 'ye, pişmiş mukavemet değeri ise 41,44 N/mm^2 'den, 5,39 N/mm^2 'ye yükselmiştir. Buradaki mukavemet artışları, atık malzeme içerisindeki feldspatik malzemelerin varlığından kaynaklanmaktadır. Atık malzeme içerisindeki oksitlerin, bünyeyi daha iyi sinterleştirmesinden dolayı, daha yüksek pişmiş mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. Renk L değerindeki düşüş, bünyeye ilave edilen proses atığındaki demir ve titan minerallerinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.5. Yer karosu standart bünye ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçlarının mukayesesi.

	Yer Karosu Standart				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	5,09	5,25	5,36	5,23	0,14
% Su Emme	2,65	2,27	2,22	2,38	0,24
L	58,87	57,04	56,90	57,60	1,10
a	4,10	3,97	3,99	4,02	0,07
b	13,10	12,77	12,65	12,84	0,23
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,29	2,30	2,29	2,29	0,01
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	5,62	5,78	5,86	5,75	0,12
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	41,27	41,76	41,28	41,44	0,28
	YK + % 1 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	5,45	5,55	5,38	5,46	0,09
% Su Emme	2,58	2,55	2,56	2,56	0,02
L	56,00	55,18	55,21	55,46	0,47
a	4,38	3,14	3,10	3,54	0,73
b	12,10	11,81	12,00	11,97	0,15
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,31	2,31	2,31	2,31	0,00
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	5,88	5,77	5,80	5,82	0,06
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	41,77	41,84	41,13	41,58	0,39
	YK + % 3 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	5,64	5,69	5,67	5,67	0,03
% Su Emme	2,54	2,53	2,52	2,53	0,01
L	56,51	55,02	55,17	55,57	0,82
a	3,89	3,10	3,06	3,35	0,47
b	12,23	12,02	12,13	12,13	0,11
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,33	2,32	2,33	2,33	0,01
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	6,70	5,49	5,54	5,91	0,68
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	43,53	44,930	44,357	44,27	0,70
	YK + % 5 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	5,91	5,99	5,94	5,95	0,04
% Su Emme	2,33	2,35	2,41	2,36	0,04
L	56,51	55,09	55,11	55,57	0,81
a	3,42	2,91	2,93	3,09	0,29
b	11,85	11,77	11,80	11,81	0,04
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,34	2,34	2,34	2,34	0,00
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	6,80	5,64	5,63	6,02	0,67
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	43,66	45,45	45,46	44,86	1,04
	YK + % 10 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	6,09	6,45	6,55	6,36	0,24
% Su Emme	1,24	0,66	0,80	0,90	0,30
L	57,12	55,00	55,20	55,77	1,17
a	2,74	2,74	2,66	2,71	0,05
b	11,98	11,31	11,40	11,56	0,36
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,36	2,36	2,35	2,36	0,01
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	6,60	6,82	5,95	6,46	0,45
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	50,25	50,49	50,43	50,39	0,13



Şekil 5.11. Yer karosu standart ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçları

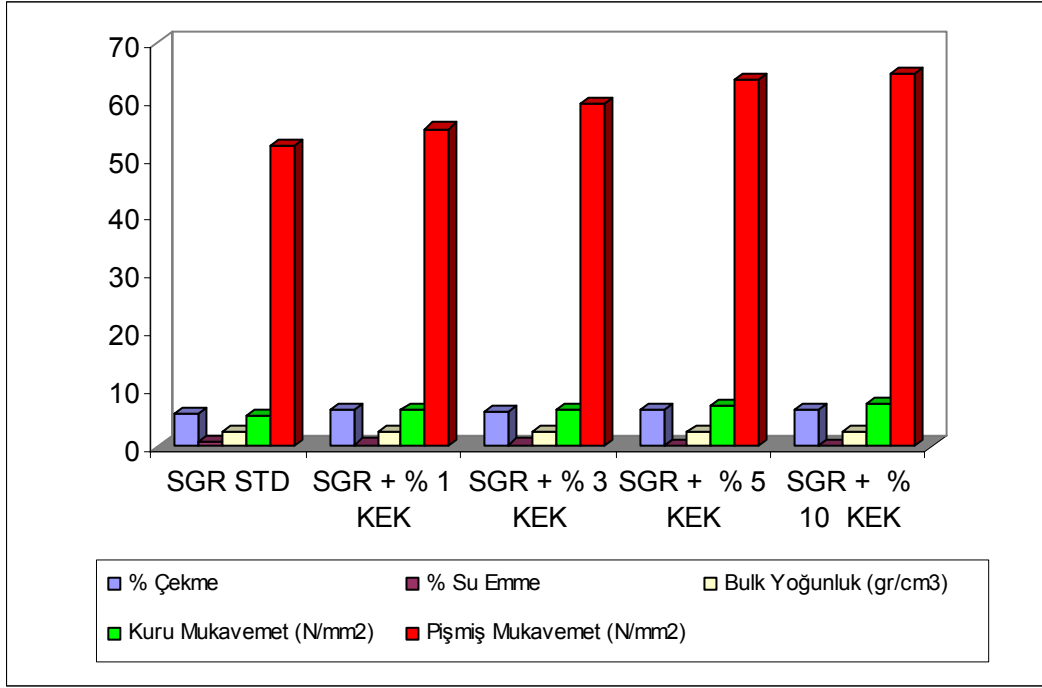


Şekil 5.12. Yer karosu standart ile ham atık ilaveli bünyelerin L a b değerleri

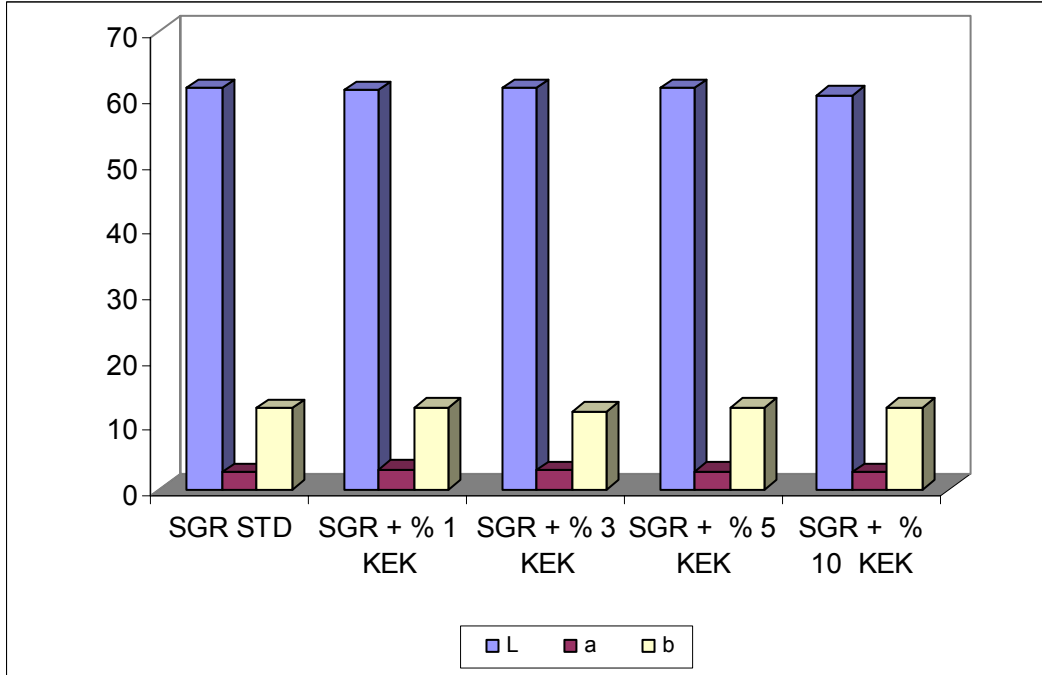
Sırlı granit için % 1,2 elek bakiyede 3'er adet numune hazırlanmış, proses ham atığı ilaveli bünyeler ile % çekme, % su emme, pişmiş bulk yoğunluk, kuru mukavemet (N/mm^2), pişmiş mukavemet (N/mm^2) ve renk L a b değerleri mukayese edilmiştir. Bu testlerde fırın sıcaklığı 1200 °C ve süre 32 dakikadır. Test sonuçları irdelendiğinde % çekmenin % 5,7'lerden % 6,25'lere ulaştığı % su emmenin ise % 0,5'lerden % 0,2'lere indiği saptanmıştır. Ayrıca kuru mukavemet değeri; 5,38 N/mm^2 'den 7,38 N/mm^2 'e yükselmiş, pişmiş mukavemet değeri ise, 52,23 N/mm^2 'den 64,77 N/mm^2 'ye yükselmiştir. L değerinin ise 3 puan kadar azaldığı saptanmıştır (Çizelge 5.6; Şekil 5.13; Şekil 5.14). Tüm test sonuçları irdelendiğinde, kullanılan atık malzemenin ilave edildiği bünyelerin sinterleşme mekanizmalarını hızlandığı söylenebilir. Bunun kaynağı olarak da atık malzemenin içerdiği kil ve feldspat mineralleri gösterilebilir. Bu değerlendirmeler ışığında ham atığın artışına bağlı olarak özellikle sırlı granitteki pişmiş mukavemet artışı ve porozitenin azalması son ürünün dayanıklılık, lekelenme gibi bazı teknolojik özelliklerinde iyileşme sağlaması açısından önemlidir.

Çizelge 5.6. Sırlı granit standart bünye ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçlarının mukayesesi.

	Sırlı Granit Standart				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	5,68	5,68	5,82	5,73	0,08
% Su Emme	0,81	0,95	0,29	0,68	0,35
L	62,04	61,03	61,1	61,39	0,56
a	2,67	2,66	2,28	2,54	0,22
b	12,47	12,19	12,22	12,29	0,15
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,406	2,402	2,408	2,41	0,00
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	5,56	5,67	4,91	5,38	0,41
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	54,90	52,90	48,90	52,23	3,06
	SGR + % 1 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	6,32	6,36	6,27	6,32	0,05
% Su Emme	0,21	0,23	0,26	0,23	0,03
L	61,00	61,03	61,08	61,04	0,04
a	2,79	3,06	2,95	2,93	0,14
b	12,55	12,55	12,58	12,56	0,02
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,405	2,409	2,404	2,41	0,00
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	5,73	5,90	7,00	6,21	0,69
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	47,20	66,20	52,10	55,17	9,86
	SGR + % 3 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	5,91	5,91	5,91	5,91	0
% Su Emme	0,17	0,27	0,24	0,23	0,05
L	61,18	61,67	61,00	61,28	0,35
a	2,67	2,87	2,82	2,79	0,10
b	12,32	11,68	11,73	11,91	0,36
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,409	2,41	2,406	2,41	0,00
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	6,41	6,34	6,51	6,42	0,09
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	59,80	59,70	59,00	59,50	0,44
	SGR + % 5 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	6,27	6,32	6,27	6,29	0,03
% Su Emme	0,18	0,11	0,19	0,16	0,04
L	61,40	61,58	61,10	61,36	0,24
a	2,68	2,71	2,64	2,68	0,04
b	12,6	12,42	12,43	12,48	0,10
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,414	2,415	2,414	2,41	0,00
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	6,8	7,18	6,94	6,97	0,19
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	64,95	62,10	64,10	63,72	1,46
	SGR + % 10 KEK				
	1	2	3	Ort.	Std.Sapma
% Çekme	6,18	6,09	6,36	6,21	0,14
% Su Emme	0,06	0,17	0,38	0,20	0,16
L	60,11	60,27	60,31	60,23	0,11
a	2,59	2,59	2,45	2,54	0,08
b	12,29	12,72	12,72	12,58	0,25
Bulk Yoğunluk (grcm ³)	2,416	2,42	2,415	2,42	0,00
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	6,84	7,45	7,85	7,38	0,51
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²)	65,41	66,34	62,55	64,77	1,98



Şekil 5.13. Sırlı granit standart ile ham atık ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçları

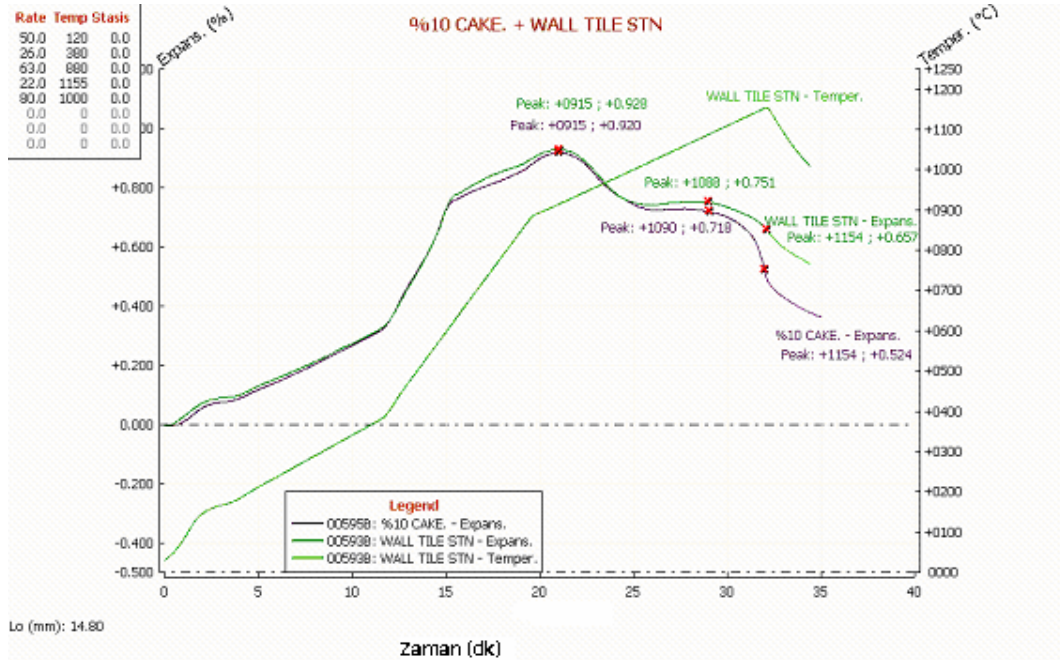


Şekil 5.14. Sırlı granit standart ile ham atık ilaveli bünyelerin L a b değerleri

5.4. Bünyelerin Sinterleme Eğrileri

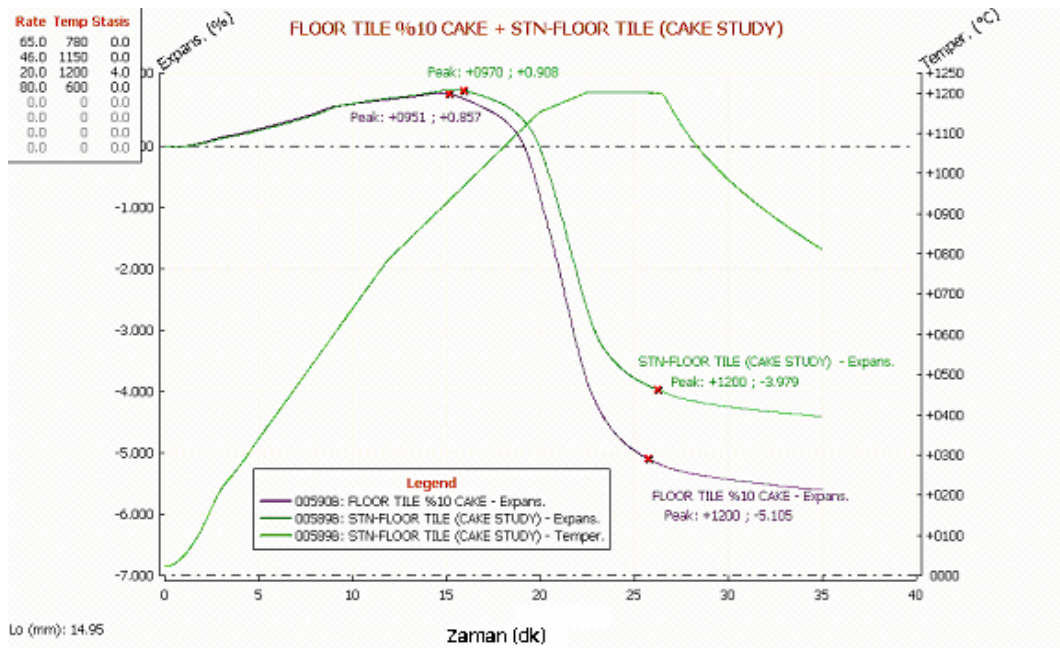
Standart duvar, yer ve sırlı granit bünyelerin % 10 proses ham atığı ilaveli bünyeler ile karşılaştırmalı non contact dilatometre ölçümleri yapılmış tüm sonuçlar birbiri ile mukayese edilmiştir.

Buna göre; duvar karosu için standart ve % 10 atık ilaveli bünyelerin sinterleme eğrilerine bakıldığında, atık ilaveli bünyenin sinterleşme mekanizmasının daha hızlı, buna bağlı olarak da reaksiyon kinetiğinin daha fazla olduğu görülmektedir. % 10 atık ilaveli bünyenin toplam ekspansiyon değerine bağlı olarak % çekme değerinin daha fazla olduğu, sinterleme eğrisinden anlaşılmaktadır. Sinterleme eğrisinin bitiş noktasına standart ve atık ilaveli duvar karosu bünyeler için bakıldığında, atık ilaveli bünyenin numunelerin başlangıç noktasına daha yakın olduğu görülmektedir. Duvar karosu bünyelerde lineer küçülme olmadığından, bünyelerin genleşme olayının ardından, eski boyutlarına ulaşamadıkları görülmüştür.



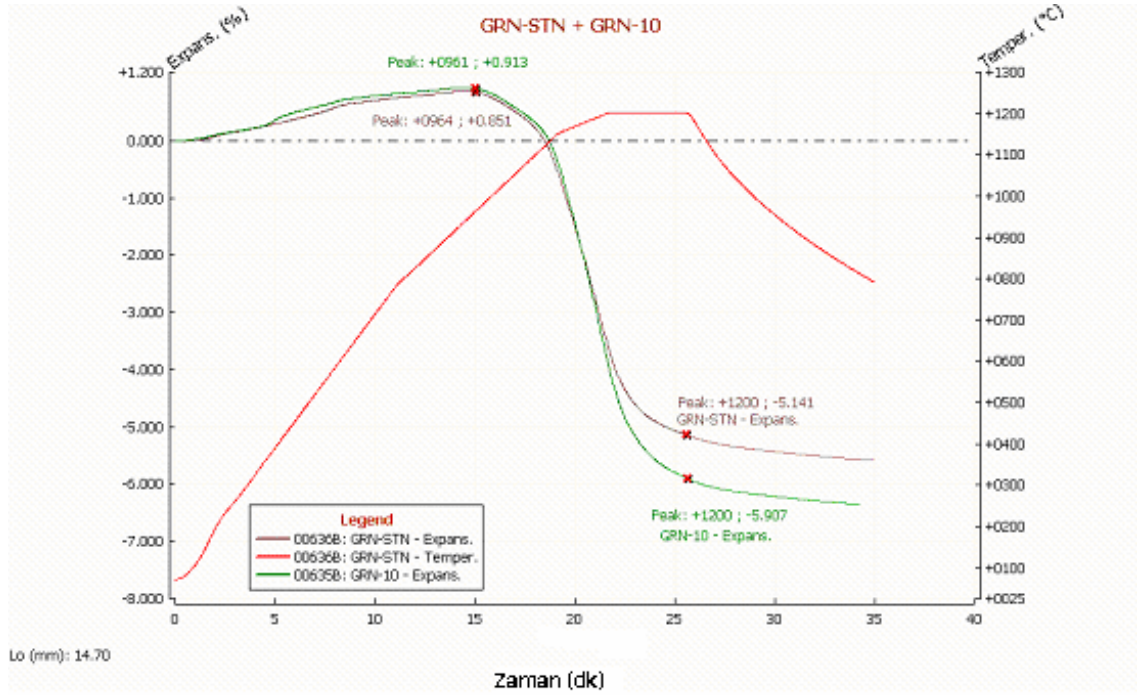
Şekil 5.15. Standart duvar karosu ile % 10 ham atık ilaveli bünyenin sinterleşme eğrileri.

Yer karosu için; standart ve % 10 atık ilaveli bünyelerin sinterleme eğrilerine bakıldığında, proses ham atığı ilaveli bünyenin sinterleme kinetiğinin daha hızlı olduğu görülmektedir. Sinterleme eğrilerine bakıldığında, atık ilaveli yer karosu bünyesinin, standart bünyeye göre maximum ekspansiyon noktasında daha önce pik verdiği görülmektedir. Numunelerin toplam ekspansiyon değerlerine göre standart yer karosu için % 3,98, proses ham atığı ilaveli bünyenin ise % 5,1 değerlerini verdiği görülmektedir.



Şekil 5.16. Standart yer karosu ile % 10 ham atık ilaveli bünyenin sinterleşme eğrileri.

Sırlı granit bünye için; standart ve proses ham atığı ilaveli sırlı granit bünyelerin sinterleşme eğrilerinde de yer karosu bünyelere benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sırlı granit bünyeler için de atık ilaveli bünyenin sinterleşme mekanizmasının daha hızlı ilerlediği görülmektedir. Bünyelerin toplam ekspansiyon değerlerine bakarsak; standart sırlı granit bünye için % 5,14, atık ilaveli sırlı granit bünye için ise % 5,9 değerlerde olduğunu görmekteyiz.

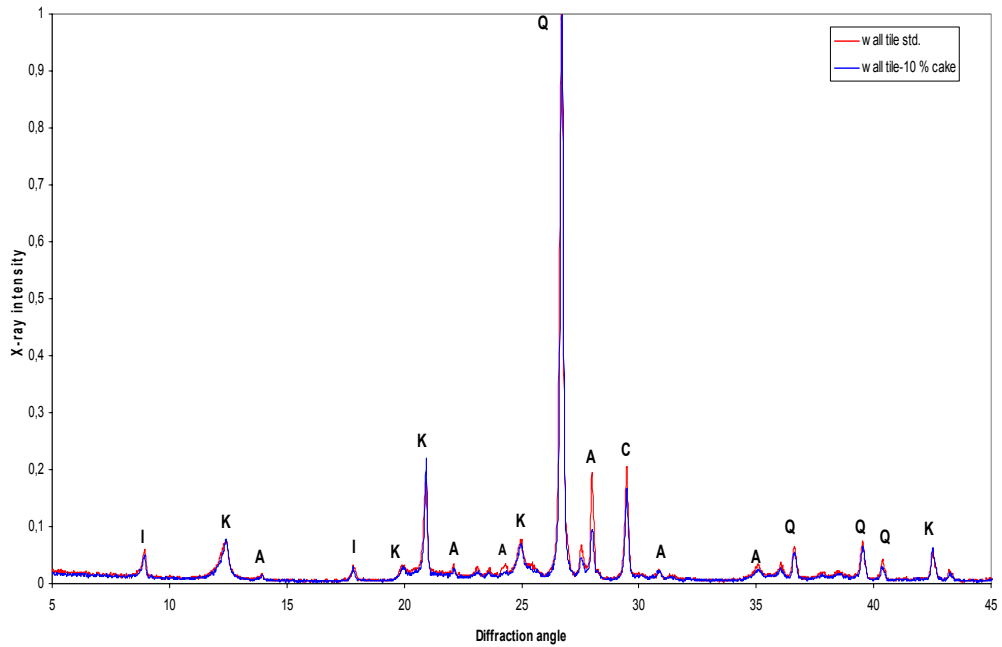


Şekil 5.17. Standart sırlı granit ile % 10 ham atık ilaveli bünyenin sinterleşme eğrileri.

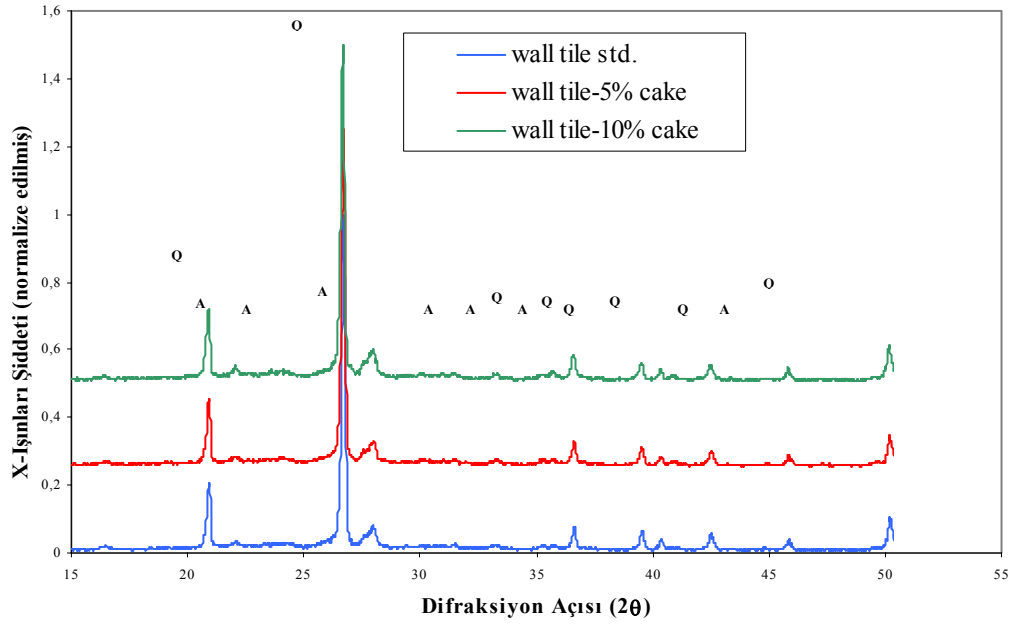
5.5 Faz Gelişimi

Tüm bünyelerin XRD analizleri (Rigaku, Rint 2000, Japan) marka XRD cihazında yapılmıştır. Duvar, yer ve sırlı granit koşullarında pişirilmiş test numunelerinin XRD analizleri yapıldığında aşağıdaki fazlar saptanmıştır (Şekil 5.18; 5.19; 5.20; 5.21; 5.22; 5.23).

Duvar karosu ham bünyelerin XRD analizlerine bakıldığında yapıda; illit, kaolinit, albit, kuvars ve kalsit fazları görülmektedir. Duvar karosu bünyelerin pişmiş faz gelişimi incelendiğinde; bünyelerde, kuvars, albit ve anortit fazlarına rastlanmıştır. Buradan yola çıkarak, uygulanan hızlı pişirim rejiminden dolayı kuvarsın bir kısmı, ergimemiş halde kalıntı faz olarak yapıda kalmıştır. Yapıdaki kalsit bozunarak anortit fazını oluşturmuştur. Ham atık ilavesine bağlı olarak, standart duvar karosu faz gelişimi ile kıyaslandığında, atık ilaveli bünyedeki kuvars fazının pikinin altında kalan alanın azaldığı görülmektedir.

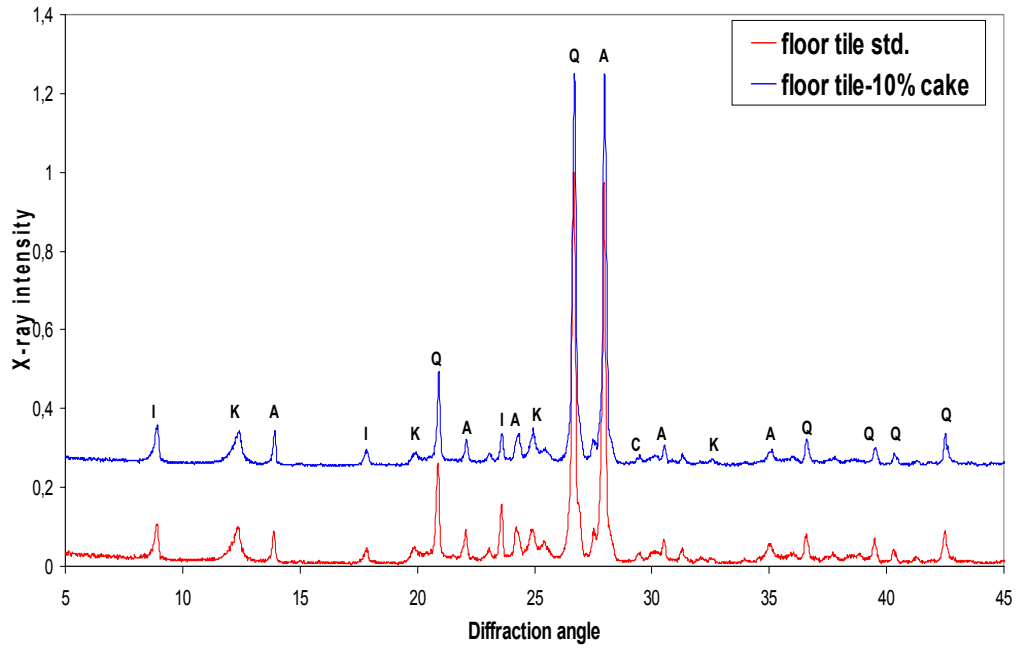


Şekil 5.18. Duvar karosu standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait ham XRD analizi grafiği (I:İllit, K:Kaolinit, A:Albit, Q:Kuvars, C:Kalsit)

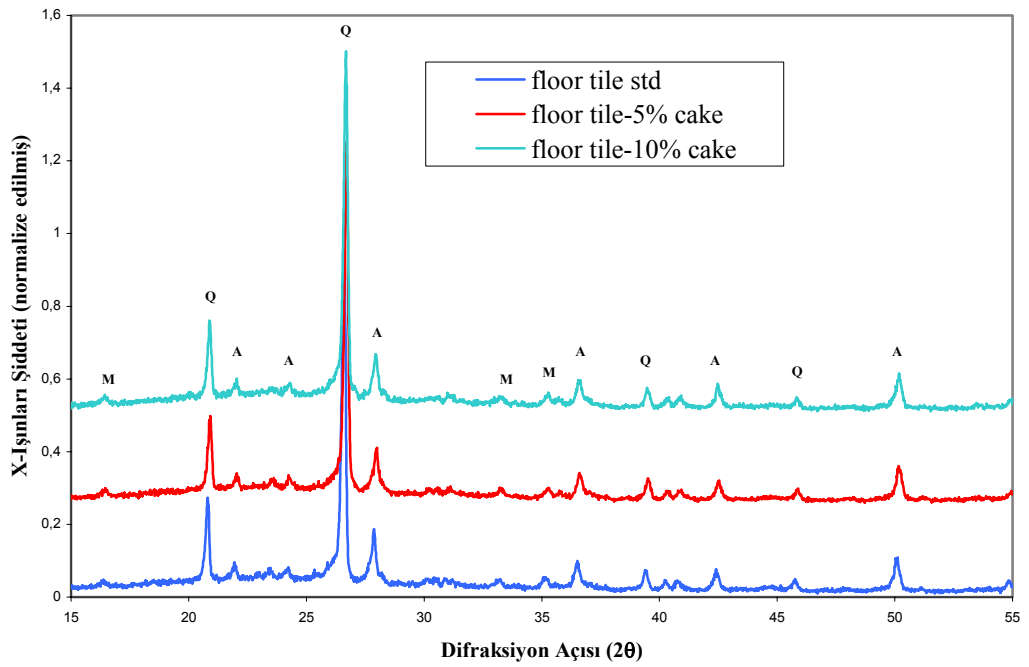


Şekil 5.19. Duvar karosu standart, % 5 ve % 10 ham atık ilaveli bünyelerde ait pişmiş XRD analizi grafiği (Q: Kuvars, A: Plajiolklas (Albit, Anortit))

Yer karosu bünyelerin ham XRD analizleri incelendiğinde yapıda; illit, kaolinit, kuvars, albit ve kalsit fazları görülmektedir. Yer karosu bünyelerin pişmiş faz gelişimine bakıldığında; bünyelerde, kuvars, pajioklas ve mullit fazlarına rastlanmıştır. Uygulanan hızlı pişirim rejiminden dolayı, kuvars ve albit minerallerinin bir kısmı ergimeden yapıda kalmıştır. Yapının faz gelişimine bakıldığında, az miktarda mullit fazının geliştiği, oluşan mullit piklerinin altında kalan alanlara bakılarak söylenebilir.

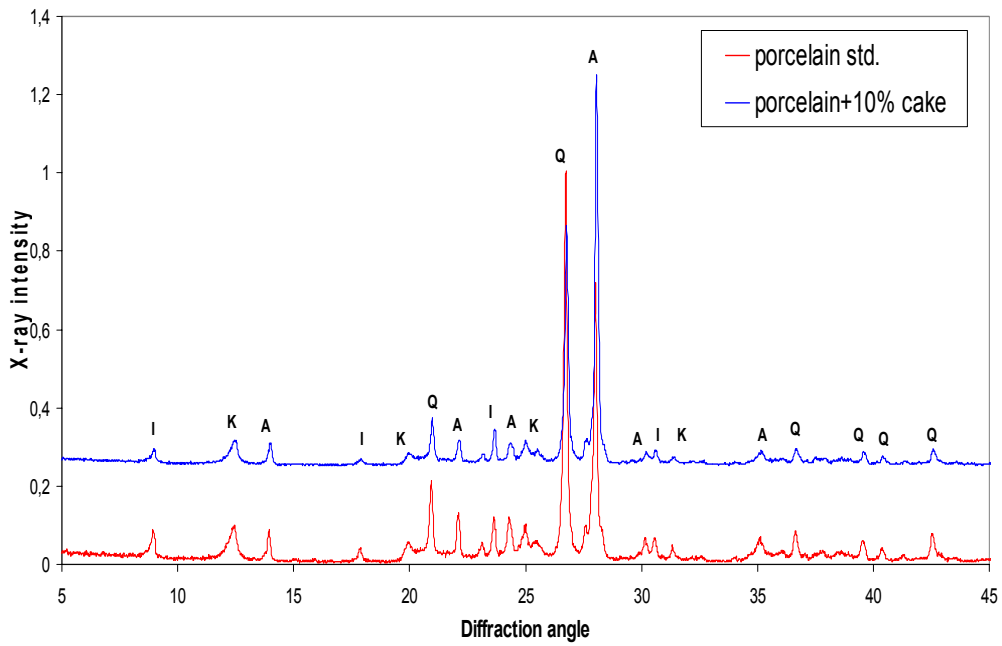


Şekil 5.20. Yer karosu standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyselere ait ham XRD analizi grafiği (I:İllit, K:Kaolinit, Q:Kuars, A:Albit, C:Kalsit)

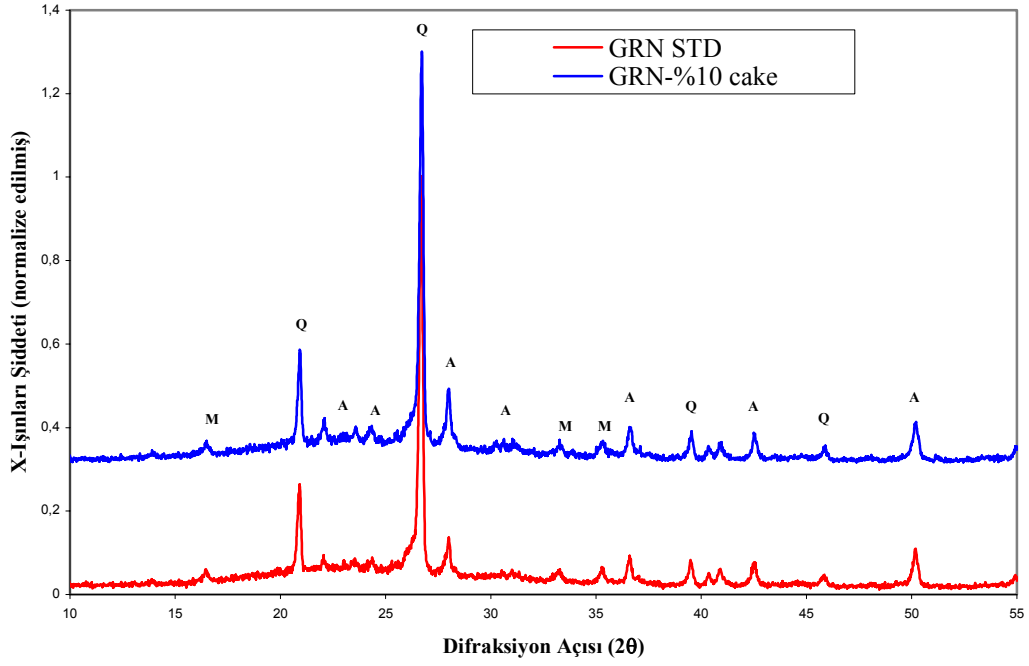


Şekil 5.21. Yer karosu standart, % 5 ve % 10 ham atık ilaveli bünyselere ait pişmiş XRD analizi grafiği (Q: Kuars, A:Plajiolklas (Albit, Anortit), M: Mullit)

Sırlı granit bünyelerin ham faz gelişimleri incelendiğinde yapıda; illit, kaolinit, albit ve kuvars fazları görülmektedir. Sırlı granit bünyelerin pişmiş faz gelişimi incelendiğinde; bünyelerde kuvars, plajiolklas ve mullit fazlarına rastlanmıştır. Standart ve proses ham atığı ilaveli sırlı granit bünyelerin faz analizleri incelendiğinde atık ilavesi ile kuvars pikinin altında kalan alanın azaldığı gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak da, sistemde ergime ile birlikte miktarı artan, camsı faz gösterilebilir. Uygulanan hızlı pişirim rejiminden dolayı, albit minerallerinin bir kısmı ergimeden yapıda kalmıştır.



Şekil 5.22. Sırlı granit standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait ham XRD analizi grafiği (I:İllit, K:Kaolinit, A:Albit, Q:Kuars)



Şekil 5.23. Sırlı granit standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait pişmiş XRD analizi grafiği (Q: Kuvars, A:Plajiolklas (Albit, Anortit), M: Mullit)

5.6. Bünyelerin DTA-TG Analizleri

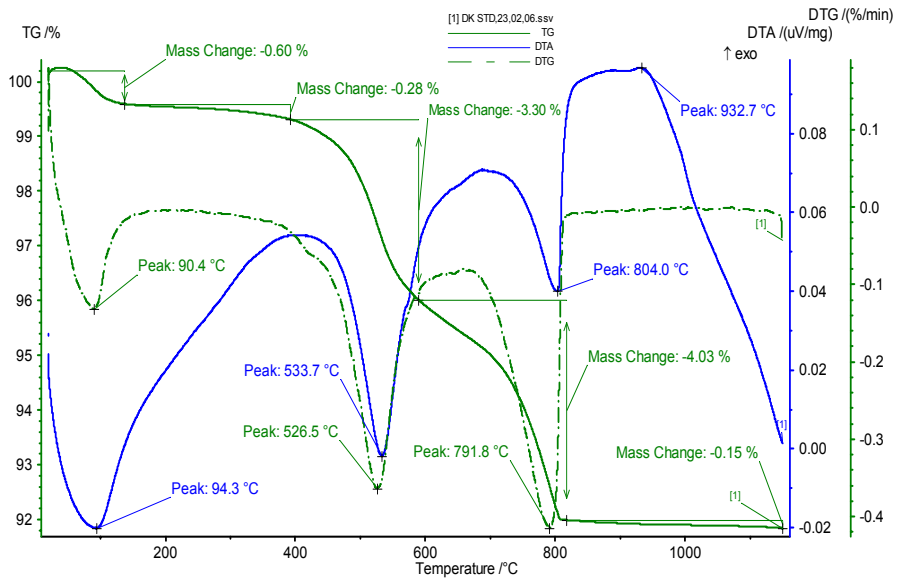
Çalışmada kullanılan tüm standart bünyeler ve % 10 proses ham atığı ilave edilmiş bünyelere DTA-TG analizi yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki gibi irdelenmiştir.

Duvar karosu standart bünyeye ait DTA-TG aniline bakıldığında ilk olarak 90 °C’lerde serbest suyun uzaklaşmasından kaynaklı olarak % 0,60’lık bir ağırlık kaybı olduğu gözlenmektedir. 533 °C’de endotermik bir reaksiyon olan kaolen-metakaolen dönüşümü gerçekleşmektedir ve bu esnada yaklaşık % 3,30’luk bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. 804 °C’de karbonatların yapıdan ayrılmasına bağlı olarak, % 4,03’lük bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son olarak yapıda, 932 °C’de ekzotermik bir reaksiyon ile tahmini olarak spinel fazının oluşumu görülmektedir. Duvar karosu % 10 ham atık ilaveli bünyenin DTA-TG eğrisini incelediğimizde standart bünyeye oldukça yakın değerler görmekteyiz, bu bünyede de 88,5 °C’de

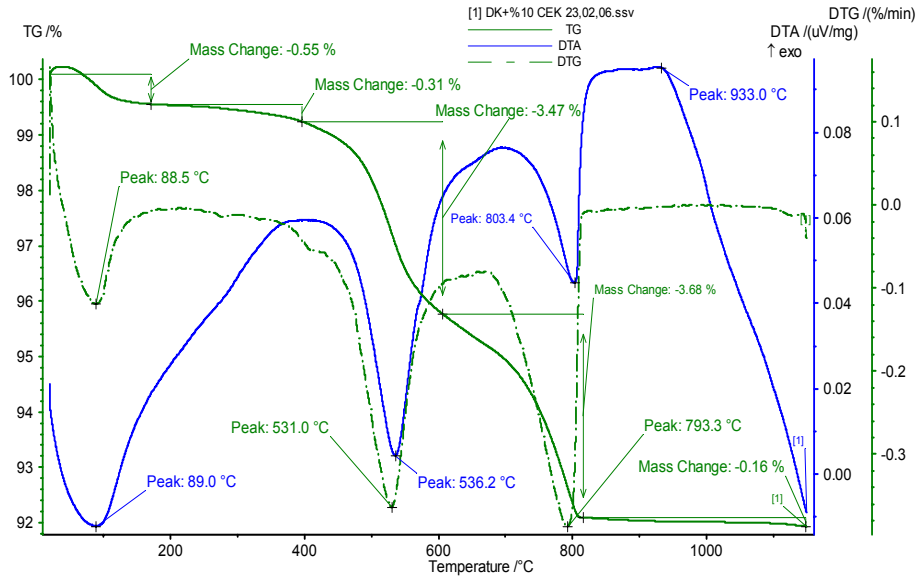
serbest su uzaklaşması, 536 °C’de kaolen-metakaolen dönüşümü, 803 °C’de karbonatların yapıdan ayrılması ve 933 °C’de spinel oluşumu gözlemlenmektedir.

Yer karosu standart bünyenin DTA_TG analizine bakıldığında 102 °C’de serbest suyun yapıdan uzaklaşmasına bağlı olarak % 0,62’lik bir ağırlık kaybı, 535 °C’de kaolen-metakaolen dönüşümü ve % 3,22’lik bir ağırlık kaybı, 706 °C’de karbonatların yapıdan ayrılmasına bağlı olarak, % 0,29’luk bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Son olarak yapıda, 948 °C’de spinel oluşumuna bağlı olarak ekzotermik bir oluşum piki görülmektedir. % 10 ham atık ilaveli yer karosu bünyede aynı reaksiyonlar sırası ile 99 °C’de % 0,69’luk ağırlık kaybı ile, 544 °C’de % 3,61’lik ağırlık kaybı ile, 735 °C’de % 0,68’lik ağırlık kaybı ile gerçekleşmiş ve 937 °C’de spinel oluşumu görülmüştür.

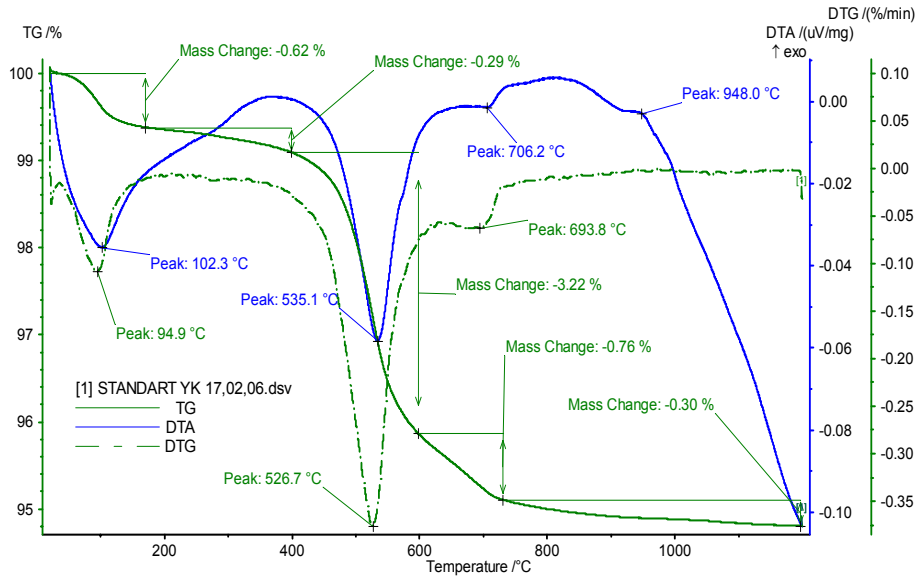
Sırlı granit standart bünyede ise, 82 °C’de serbest suyun yapıdan uzaklaşmasına bağlı olarak % 0,64’lük bir ağırlık kaybı, 512 °C’de kaolen-metakaolen dönüşümü ve % 3,24’lük bir ağırlık kaybı görülmektedir. Sırlı granit bünyenin DTA-TG analizinde ayrıca 573 °C’deki α -kuvars, β -kuvars dönüşümü de görülmektedir. % 10 ham atık ilaveli sırlı granit bünyenin DTA-TG analizinde ise 93 °C’de % 1,07’lik ağırlık kaybı ile serbest suyun yapıdan ayrılması görülmektedir. Bu bünyede 520 °C’de % 3,10’luk ağırlık kaybı ile kaolen-metakaolen dönüşümü görülmektedir ve 575°C’de sırlı granit standart bünyede olduğu gibi kuvars dönüşümünün piki görülmektedir. 682 °C’de karbonatların yapıdan ayrılmasına bağlı olarak, % 0,73’lük bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir.



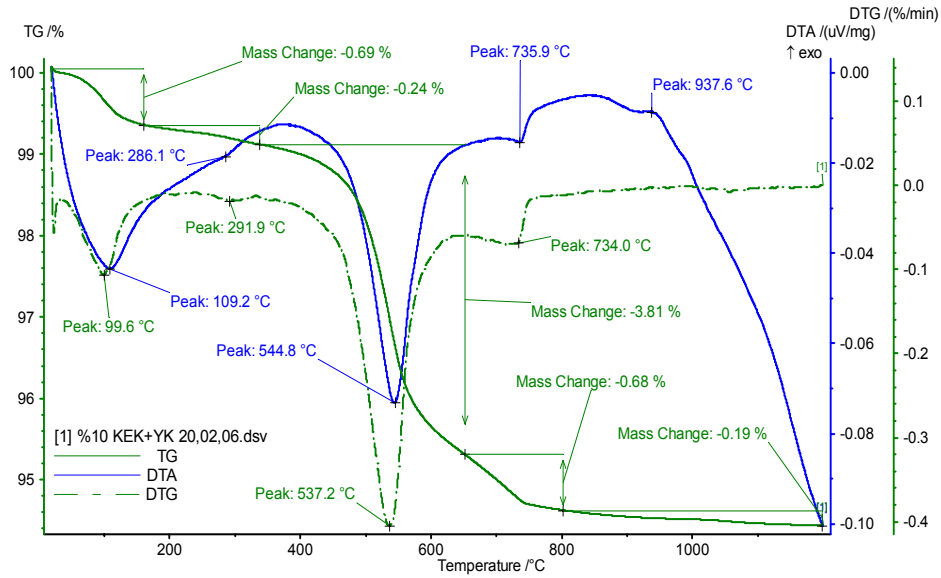
Şekil 5.24. Duvar Karosu Standart Bünnyeye Ait DTA-TG Analizi Grafiği



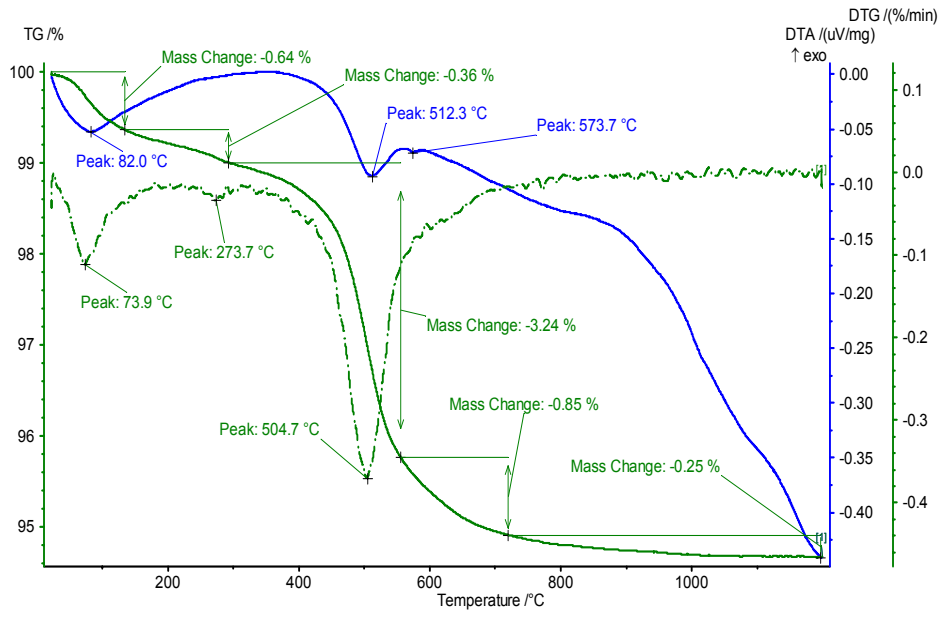
Şekil 5.25. Duvar Karosu % 10 Ham Atık İlaveli Bünnyeye Ait DTA-TG Analizi Grafiği



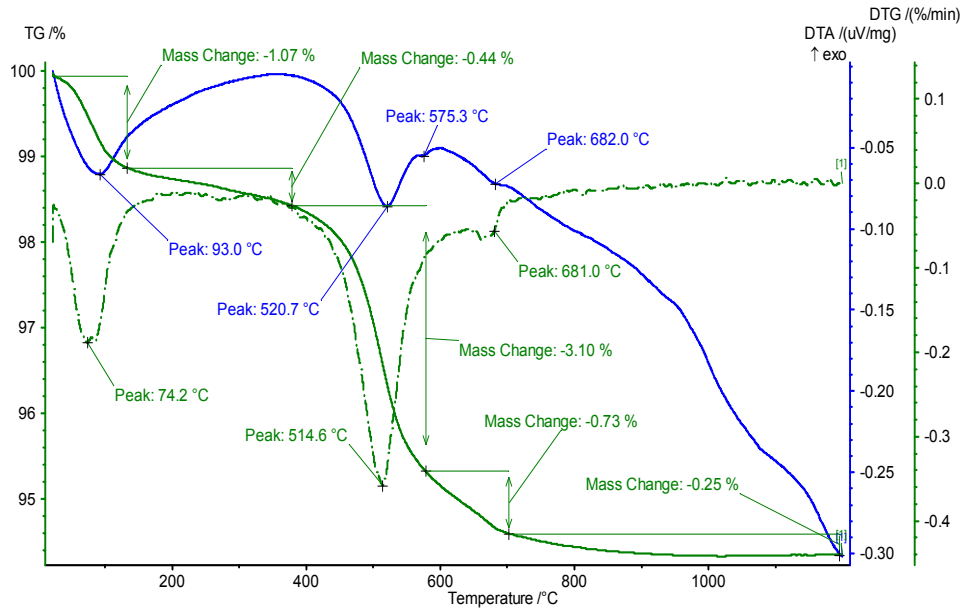
Şekil 5.26. Yer Karosu Standart Bünyeye Ait DTA-TG Analizi Grafiği



Şekil 5.27. Yer Karosu % 10 Ham Atık İlaveli Bünyeye Ait DTA-TG Analizi Grafiği



Şekil 5.28. Sırlı Granit Standart Bünyeye Ait DTA-TG Analizi Grafiği



Şekil 5.29. Sırlı Granit % 10 Ham Atık İlaveli Bünyeye Ait DTA-TG Analizi Grafiği

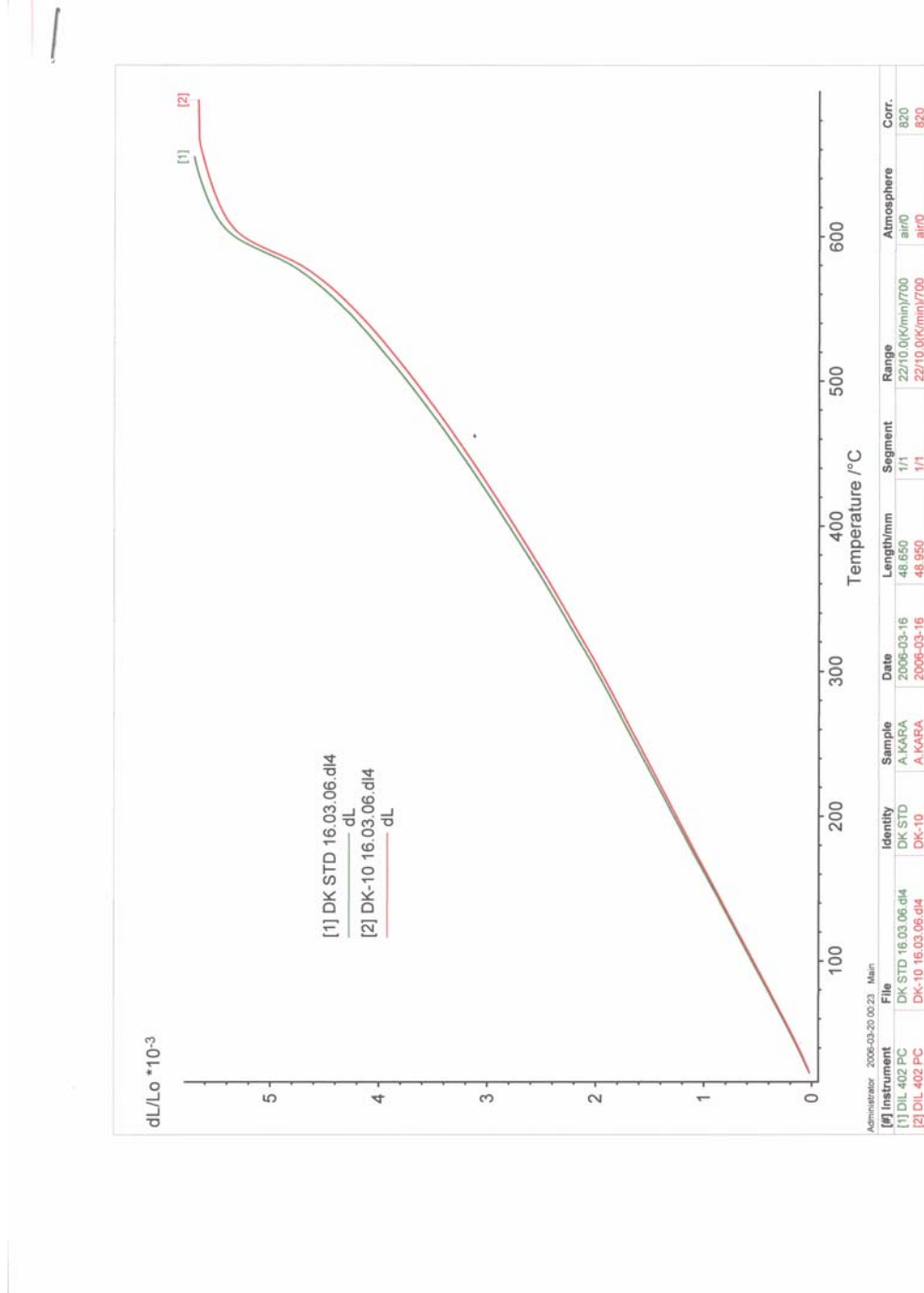
5.7. Bünyelerin Termal Genleşmeleri

Çizelge 5.7. Bünyelerin Termal Genleşme Değerleri

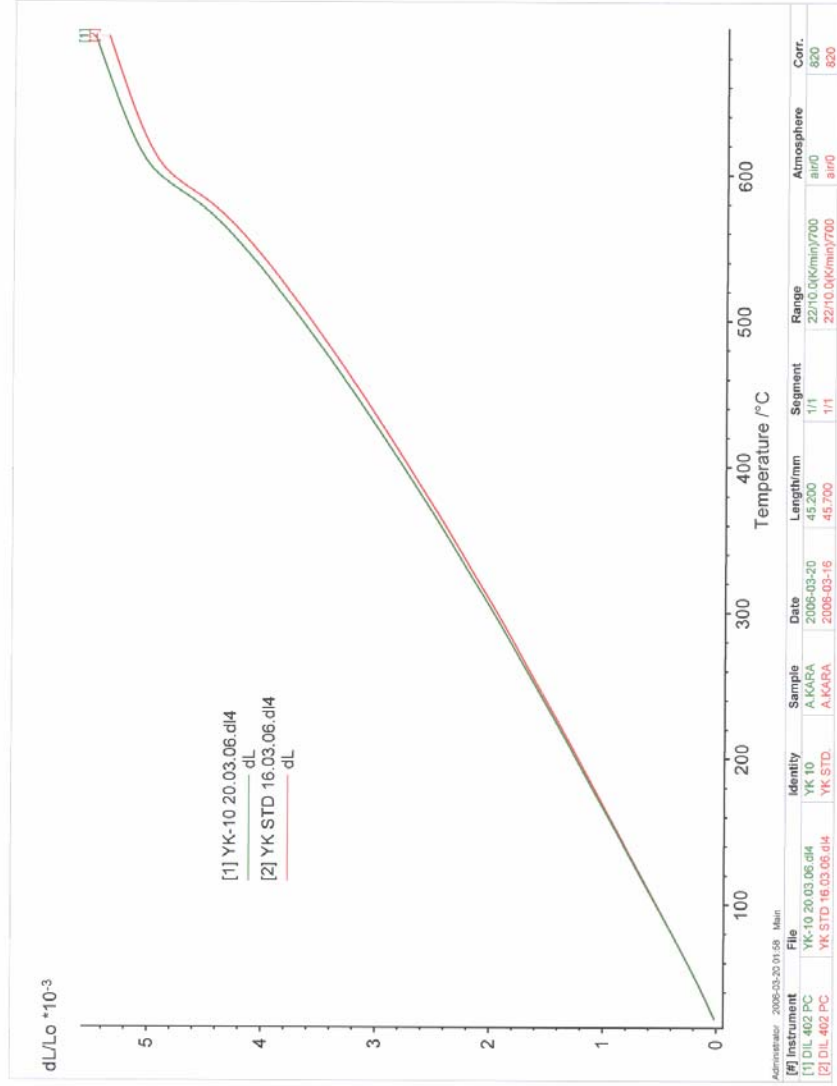
Bünye Cinsi	Termal Genleşme Katsayısı ($\alpha \times 10^{-7}$) (400 ° C)
Duvar Karosu Standart	74,00
Duvar Karosu % 10 ham atık ilaveli	72,78
Yer Karosu Standart	71,93
Yer Karosu % 10 ham atık ilaveli	73,30
Sırlı Granit Standart	73,46
Sırlı Granit % 10 ham atık ilaveli	73,88

Duvar karosu için 1155 °C, yer karosu ve sırlı granit için 1200 °C’de pişen test numuneleri % 10 ham proses atığı ilaveli bünyelerle mukayese amacıyla dilatometre cihazıyla ısı genleşme testlerine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 5.7’de gösterilmiştir.

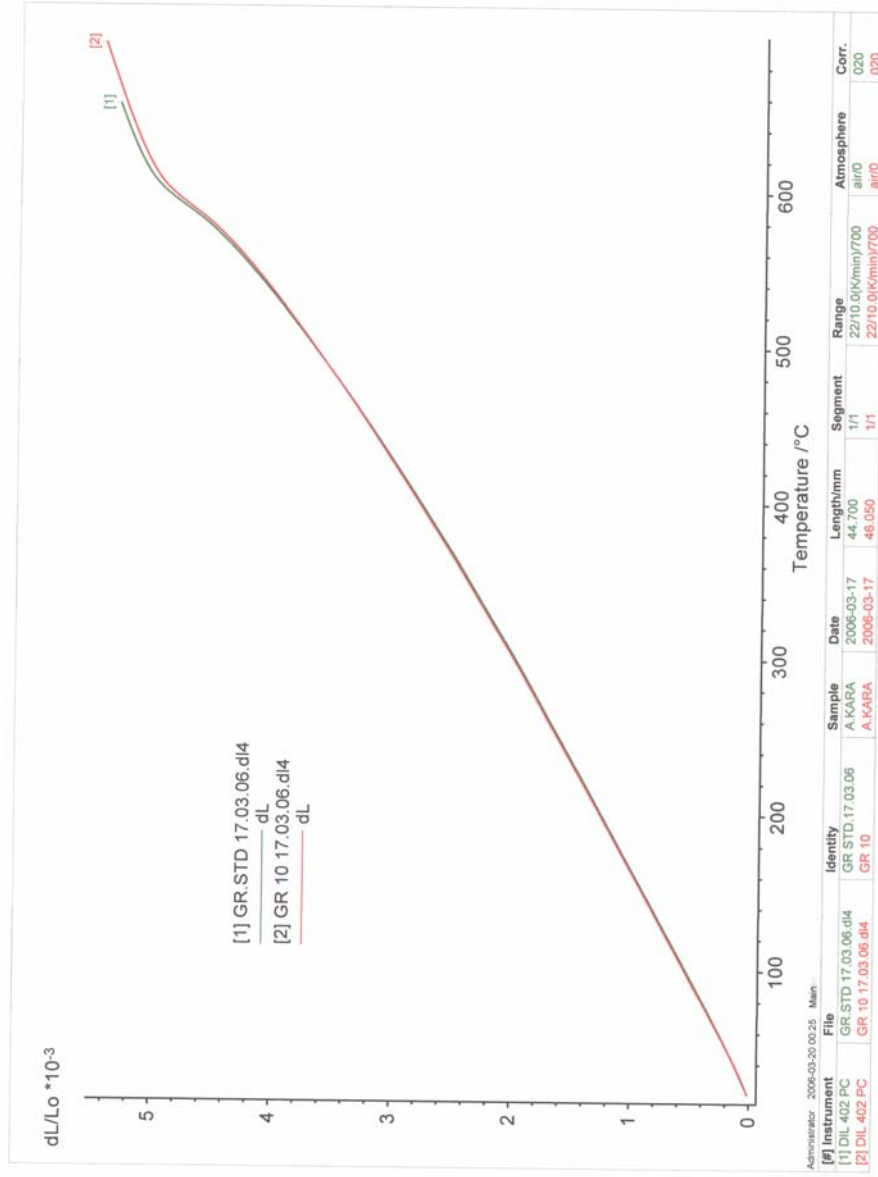
Dilatometre sonuçları bize; bünyelerin serbest kuvars miktarları hakkında bilgi vermektedir. Standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelerin ısı genleşme katsayıları incelendiğinde aralarında bariz farklılıkların olmadığı görülmüştür (Şekil 5.30, 5.31, 5.32). Bu nedenle tüm bünyelerin, işletme koşullarında, engop, sır ve dekorasyon uygulamalarına tabi tutulduğunda, herhangi bir probleme sebebiyet vermeyeceği görüşüne varılmıştır.



Şekil 5.30. Duvar karosu standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait dilatometre eğrileri



Şekil 5.31. Yer karosu standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait dilatometre eğrileri

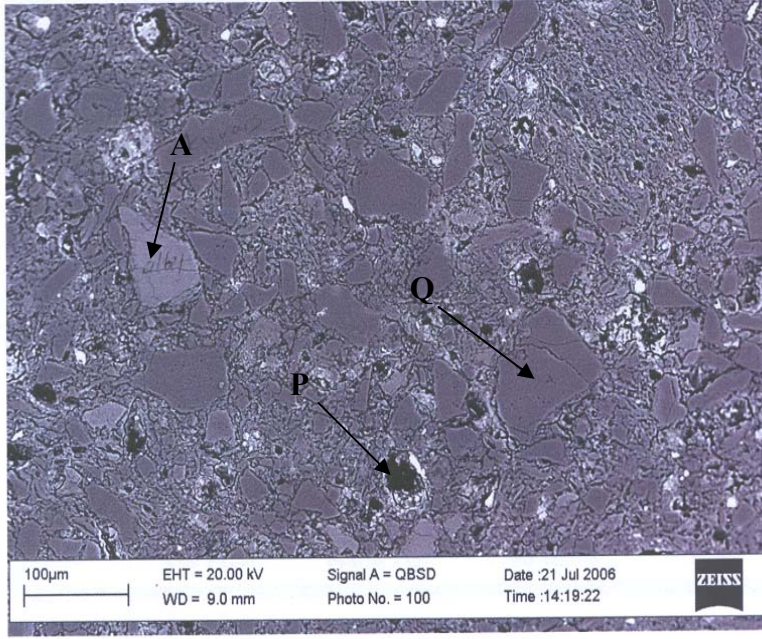


Şekil 5.32. Sırlı granit standart ve % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait dilatometre eğrileri

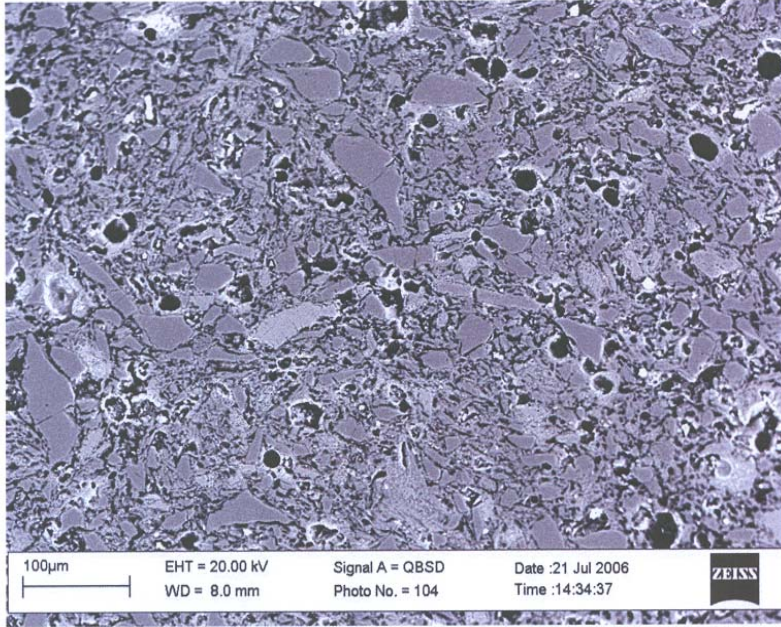
5.8. Mikroyapısal Analiz

İşletme tipi hızlı pişirim roller fırında 1155 °C/36 dk'da pişirilen standart ve % 10 proses ham atığı ilaveli duvar karosu bünyeler ile, 1200 °C/32 dk'da pişirilen standart ve % 10 proses ham atığı ilaveli yer karosu ve sırlı granit bünyelerin taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapısal analizleri yapılmıştır. Tüm mikroyapısal analizler, SEM Zeiss Supra 50 VP model cihaz ile yapılmıştır (Şekil 5.33, 5.34, 5.35, 5.36, 5.37, 5.38, 5.39, 5.40, 5.41, 5.42, 5.43, 5.44).

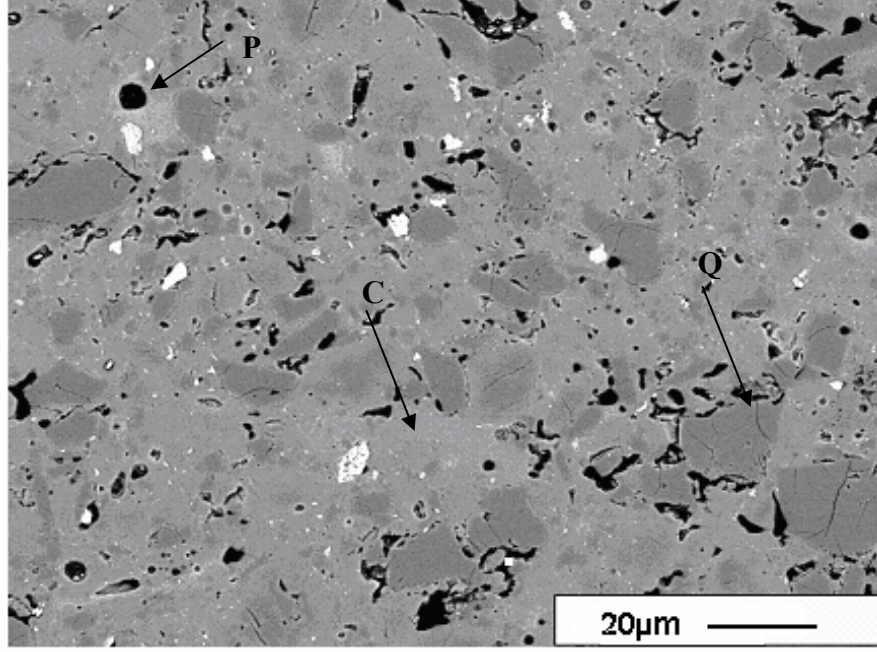
Şekil 5.33 ve Şekil 5.34'de duvar karosu standart ve duvar karosu % 10 ham atık ilaveli bünyelere ait geri saçınımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.33'de duvar karosu standart bünyeye ait elektron görüntüsüne baktığımızda; erгийemedен kalmış albit ve kuvars fazları görmekteyiz. Bunların yanı sıra yapıda belli bir miktar camsı faz ve iri porlar göze çarpmaktadır. Şekil 5.34'de % 10 ham atık ilaveli duvar karosu bünyesine ait elektron görüntüsüne baktığımızda; yapıda yine albit ve kuvars fazlarını görmekteyiz fakat mevcut fazlarda küçölme, kenarlarda yuvarlaklaşma eğilimi göze çarpmaktadır. Ayrıca camsı fazdaki artış ve porların küçölerek küreselleşmiş olması da en belirgin farklılıklardandır. Ham atık ilaveli görüntüdeki değişimin nedeni, kullanılan atığın ergitici özellikte olması ve sinterleme davranışını hızlandırmasıdır.



Şekil 5.33. Duvar karosu standart bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü
(A: Albit, Q: Kuvars, P: Por)

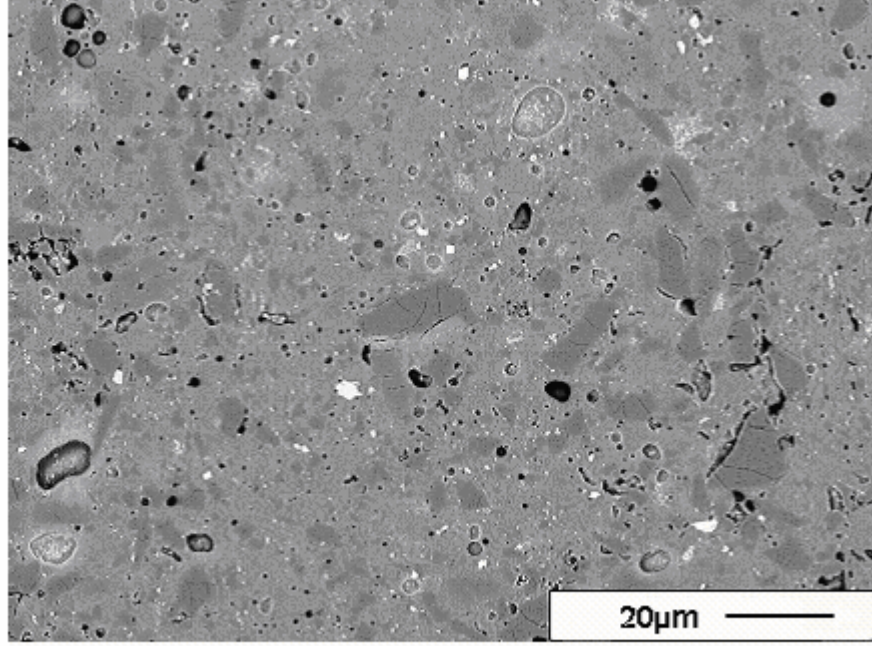


Şekil 5.34. Duvar karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü



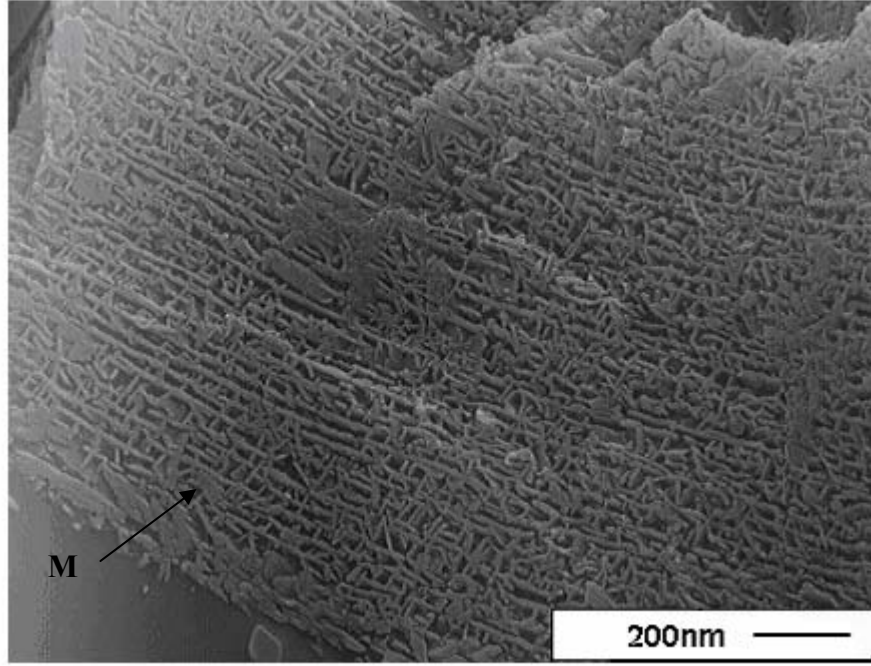
Şekil 5.35. Yer karosu standart bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü
(P: Por, Q: Kuvars, C: Camsı faz)

Şekil 5.35’de görülen yer karosu standart bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsünde iri yapılı ve keskin kenarlı kalıntı kuvars taneleri, porlar, camsı faz ve bir miktar yüksek atom ağırlığına ve kırınım indexine sahip element ya da elementi oluşturan fazlar görülmektedir.



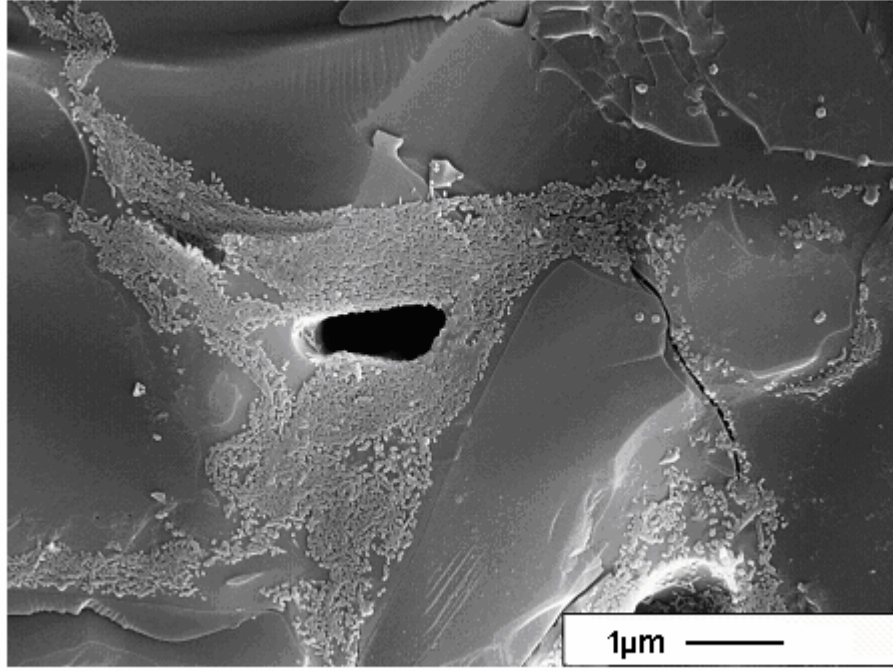
Şekil 5.36. Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü

Şekil 5.36’da görülen % 10 ham atık ilaveli yer karosu bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsünde ise, camsı faz miktarındaki belirgin artış ve porlardaki azalma dikkat çekmektedir. Artan camsı faz miktarı ile birlikte kuvars tanelerinin kenarlarının yuvarlaklaşmaya başladığı yani ergime miktarlarının arttığı görülmektedir. İlave edilen proses ham atığının içeriğindeki ergitici oksitlerin sinterleme davranışına olan olumlu etkileri görüntüden açıkça görülmektedir.

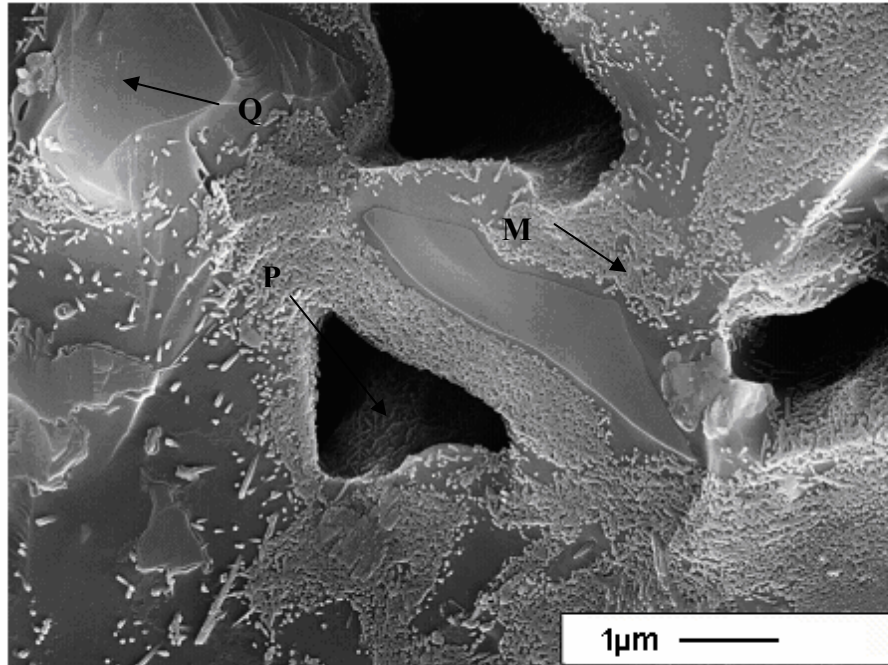


Şekil 5.37. Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (M: Mullit)

Şekil 5.37’de görülen ikincil elektron görüntüsünde %10 ham atık ilaveli yer karosu bünyesindeki mullit kristallerinin varlığı gözlemlenmektedir. Kristaller üzerine yapılan EDX analizlerinden de yapının mullit oluşumu olduğu görülmüştür.

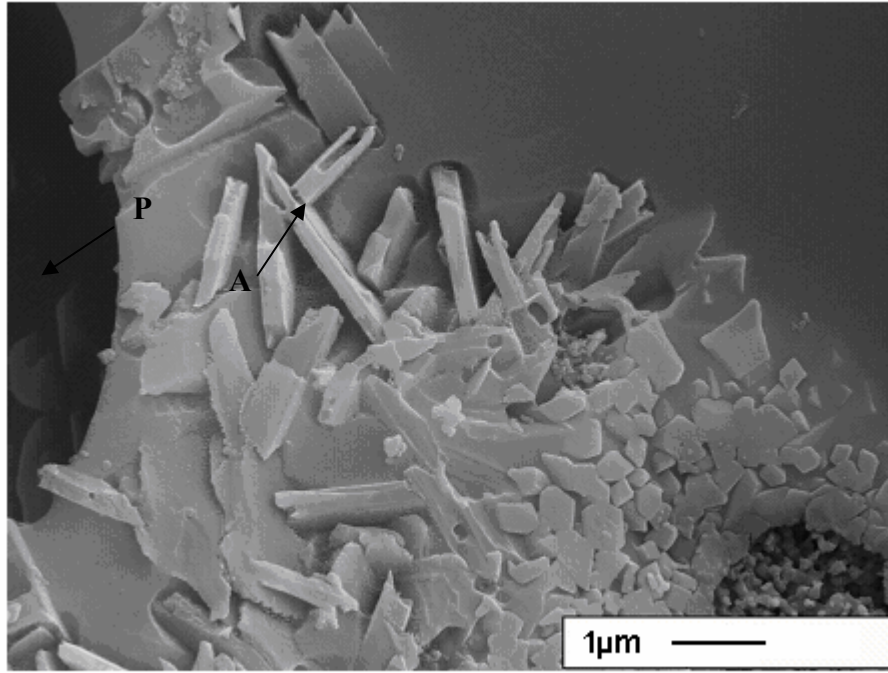


Şekil 5.38. Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü



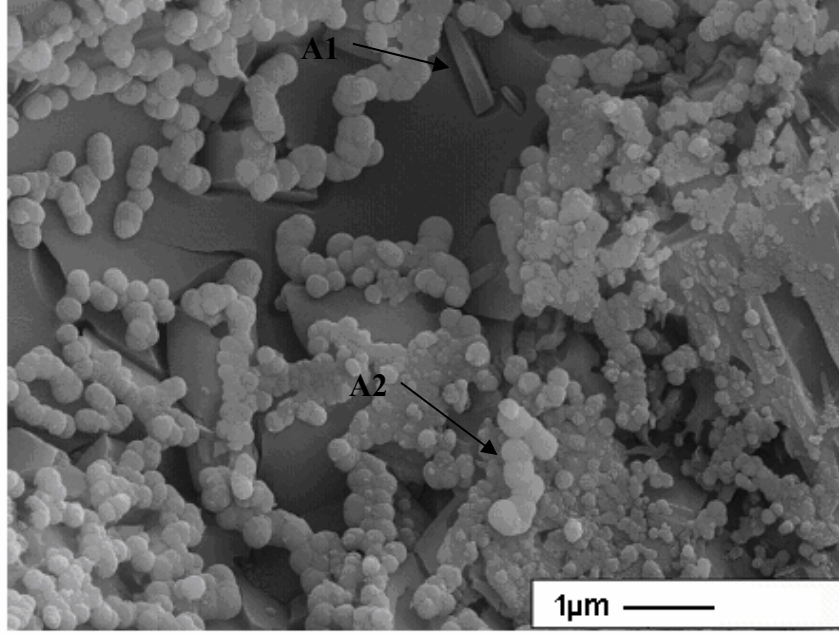
Şekil 5.39. Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (P: Por, M: Mullit, Q: Kuvars)

Şekil 5.38 ve Şekil 5.39’da verilen % 10 ham atık ilaveli yer karosu bünyeye ait ikincil elektron görüntülerine bakıldığında, yapıda, mullit kristalleri, kuvars taneleri ve porlar görülmektedir. Sistemde ergimeden kalmış kuvars taneleri belirgin olarak görülmektedir. Fakat kuvars tanelerinin mullit kristalleri ile arasında kalan camsı faza bakan kısımlarında kuvars tanelerinin kenarlarında yuvarlaklaşma olduğu yani kısmen de olsa camsı fazın etkisiyle ergime davranışı gösterdiği görülmektedir.



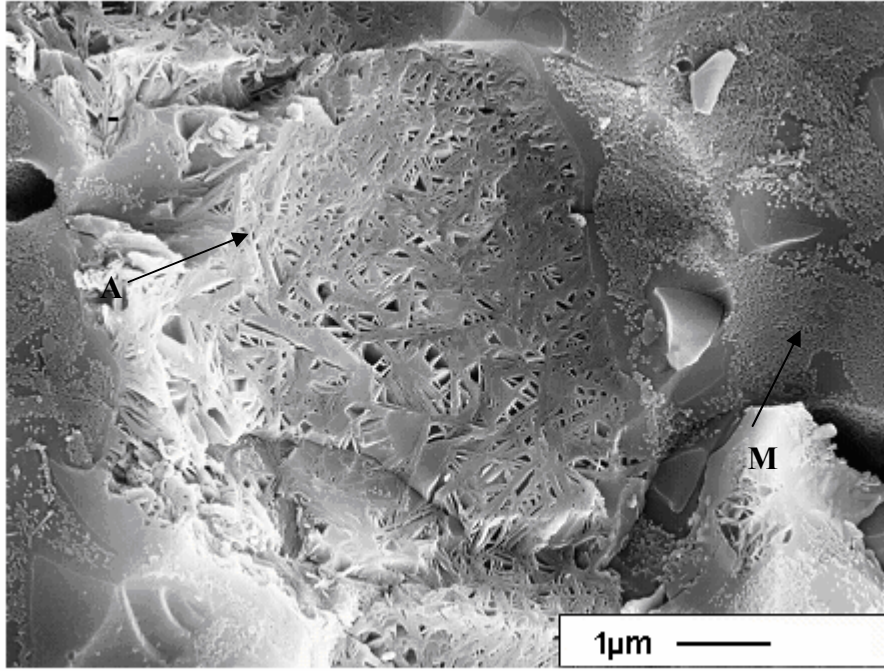
Şekil 5.40. Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (P: Por, A: Anortit)

Şekil 5.40’da görülen % 10 ham atık ilaveli yer karosu bünyeye ait ikincil elektron görüntüsünde, çubuksu anortit kristallerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu oluşum, proses ham atığının içeriğinde bulunan kalsiyumdan kaynaklanmaktadır. Ayrıca SEM görüntüsünde görülen anortit kristalinin varlığı, XRD ve EDX analizleri ile de desteklenmiştir.



Şekil 5.41. Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (A1: Çubuksu anortit, A2: Küresel anortit)

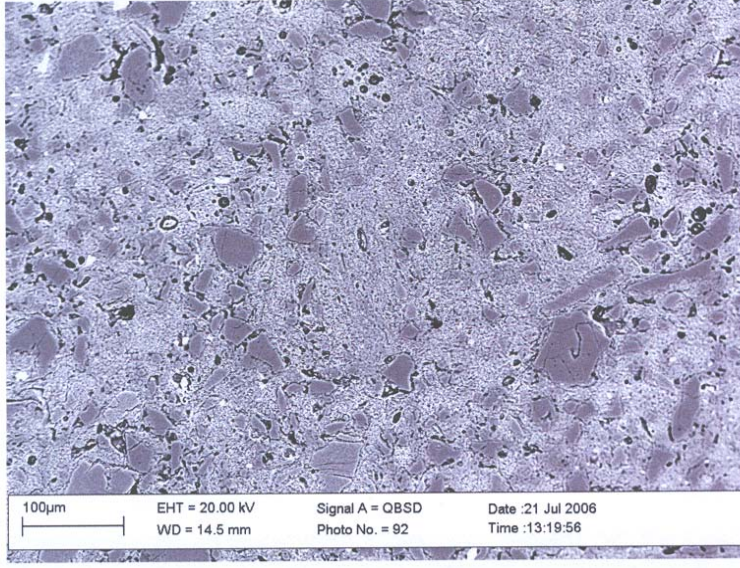
Şekil 5.41’de görülen % 10 ham atık ilaveli yer karosu bünyesine ait bir diğer ikincil elektron görüntüsünde ise hem küresel, hem de çubuksu anortit kristallerine rastlanmıştır. Uzun, belirgin fazlar çubuksu anortit kristallerini, dairesel yapılar ise geliştirmekte olan küresel anortit kristallerini belirtmektedir.



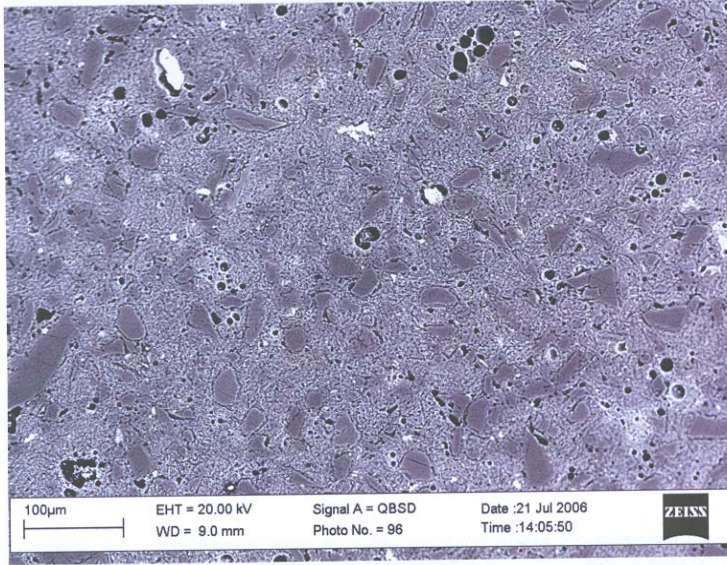
Şekil 5.42. Yer karosu % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (A: Anortit, M: Mullit)

Şekil 5.42’de görülen ikincil elektron görüntüsünde; anortit ve mullit kristalleri bir arada görülmektedir. Görüntüde, çubuksu yapılar anortiti, küresel ince yapılar mullit kristallerini, koyu gri renkli yapılar kuvars tanelerini, siyah bölgeler porları, açık gri bölgeler ise camı fazı göstermektedir.

Şekil 5.43 ve 5.44’de standart ve % 10 ham atık ilaveli sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.43’de standart bünyeye ait elektron görüntüsünde mevcut fazlar; kuvars, albit, camı faz ve porlardır. Bu görüntüyü Şekil 5.44’de ham atık ilaveli elektron görüntüsü ile karşılaştırdığımızda; albit fazının neredeyse tamamen eridiği, miktarca kuvars fazının azalıp, ergime eğilimine girdiği, camı fazın arttığı ve porların küreselleştiği görülmektedir.



Şekil 5.43. Sırlı granit standart bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü



Şekil 5.44. Sırlı granit % 10 ham atık ilaveli bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Seramik karoların sınıflandırma tablosundan da anlaşılabacağı üzere (Çizelge 1.1) araştırma konusu olan seramik karoların en belirgin özelliği toz halinde kuru preslenerek şekillendirilmesi, sırlı granit karolar için su emme değerinin % 0,5'in, yer karoları için % 3'ün altında, duvar karoları için % 10'un üzerinde olmasıdır. Dolayısıyla bu çalışmanın ana kriterlerini su emme ve pişme küçülmesi değerleri oluşturmaktadır.

Bünye reçetesi geliştirmede kullanılmış olan proses ham atığının alkali ve toprak alkali toplamı % 12 civarındadır. Bu değerler proses ham atığının ergitici bir malzeme olduğunu göstermektedir. Ergiticilik özelliği olan bu malzeme özellikle yer karosu ve sırlı granit bünyelerde kullanılan feldispat alternatif rol oynadığından, bu bağlamda rasyonel analiz hesaplaması yapılarak, kullanılan feldispat miktarı azaltılarak, farklı alternatif reçeteler geliştirilebilir.

Fiziksel test sonuçlarına bakıldığında ham atık ilaveli bünyelerin kuru-pişmiş mukavemetlerinin ve % pişme küçülme değerlerinin arttığı, % su emme ve renk L değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Proses ham atığı kullanılarak yapılan test sonuçlarına bu bağlamda bakıldığında, özellikle % 10 ham atık kullanılan reçetelerde su emme değerlerindeki belirgin düşüş ve çekme değerlerindeki artış, işletme şartlarında fırın sıcaklığını 5-10 °C düşürebilme yada fırın süresini 2-4 dk kısaltabilme olanağı vermektedir. Bu anlamda kapsamlı bir işletme denemesinin yapılarak, çalışma; kapasite artışı ve enerji tasarrufu yönünden değerlendirilebilir.

Bünyelerin sinterleme eğrileri incelendiğinde % 10 proses ham atığı ilaveli bünyelerin sinterleşme mekanizmalarının daha hızlı olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak, reaksiyon kinetiğinin daha hızlı olması, prosesin pişirme aşamasında, üretim kapasitesini artırmaya yardımcı olacağı gibi, malzemenin reaksiyon kinetiği göz önüne alınarak, daha uygun bir pişme rejimi denemesi yapılabilir.

Proses ham atığı ilave edilmiş bünyelerdeki kuru mukavemetlerdeki artış, seramik bünyeye presleme sonrası ve sırlama bantları aplikasyonları esnasında, darbelere dayanım, kenar-köşe kırığında azalma gibi birçok parametrede avantajlar sağlayacaktır. Özellikle aplikasyonu fazla olan ürünlerde, seramik bünye daha fazla darbeye maruz kaldığından, proses ham atık ilaveli bünyenin kullanımı bünyeye ilave bir dayanım kazandıracaktır.

Proses ham atığının bünyelerde % 10 oranında kullanımı, bünye reçetesi maliyetlerinde ortalama olarak % 10 civarında bir avantaj sağlamaktadır. Çalışmanın devamı niteliğinde, proses ham atığının kullanımı reçetede daha yüksek oranlarda denenerek maksimum kullanım miktarının sağlanması yönünde denemeler yapılabilir.

Proses ham atığının bünye reçeteleri dışında, engop, sır ve frit reçetelerinde de alternatif ergitici malzeme olarak kullanımı da araştırılabilir. Özellikle koyu renkli sırlarda proses ham atığı kullanımı renk L değerinde düşüşe sebebiyet verdiği için, boya kullanımını azaltıcı yönde etkisi değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Sacmi, Applied Ceramic Technology, Volume 1, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy, **318**,11-24,93 (2002).
- [2] Ibanez, A. ve Sandoval, F., Addition of quartz to fast fired wollastonite – based wall tile, American Ceramic Society Bultein, **81(6)**, 53-55, 2002.
- [3] Çelik, M.S., Remediation and Recyling of Mineral Processing Tailings dersinin notları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2000.
- [4] Almeida, M., Implementation of EMAS in ceramic industry, 1-80, February 2005, Caimbra.
- [5] Kavaklı, M., Seramik Sanayi Atıksularının Özellikleri, Arıtılması ve Kontrolü, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: Turan, S., Kara, F. ve Pütün, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları No: 20, Eskişehir, 111-118, 1998.
- [6] Ay, N., Kuşhan, Ş.R., Güven, Z., Aydemir, H.G. ve Koşan, H., Sağlık Gereçleri Atıklarının Değerlendirilmesi, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No:P /99-05, Eskişehir, 1999.
- [7] Monfort, E., Garcia, T.J., Monro, M. ve Bou,E., Feasibility of recycling fired tile waste, Qualicer, pos, 99-101, 2002.
- [8] Matteucci, F.,Dondi, M. ve Guarini, G., Effect of Soda-Lime Glass On sintering An Technological Properties Of Porcelain Stoneware Tiles, Ceramics International, **28**, 873-880, 2002.
- [9] Menezes, R.R., Ferreira, H.C., Use Of Granite Sawing Wastes In The Production Of Ceramic Bricks and Tiles, Journal Of European Ceramic Society., **25**, 1149-1158, 2005.
- [10] Torres, P., Fernandes, H.R., Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U ve Ferreira, J.M.F., Incorporation Of Granite Cutting Sludge In Industrial Porcelain Tile Formulations, Journal of European Ceramic Society., **24**, 3177-3185, 2004.

- [11] Vieira, C.M.F., Soares, T.M., Janchez, R. Ve Manteiro, S.N., Incorporation Of Granite Waste In Red Ceramics, Materials Science & Engineering, **373**, 115-121, 2004.
- [12] Kurama, S., Kara, A. ve Kurama, H., The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracotto body during firing, J.Eur.Ceram.Soc., 2005., Article in press.
- [13] Yalçın, N. Ve Sevinç, N., Utilization Of Bouxite Waste In Ceramic Glazes , Ceramics International , **26**, 485-493, 2000.
- [14] Ediz, N., Yurdakul, H. ve İssi, A., Etibor Kırka Boraks İşletmesi DSM Eleküstü Atığının Duvar Karosu Bünyesinde Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 1. Uluslar arası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed:Eraslan, K.), Kütahya, 246-249, 2002.
- [15] Olgun, A., Erdoğan, Y., Ayhan, Y.ve Zeybek, B., Development Of Ceramic Tiles From Coal Fly Ash and Tincal Are Waste, Ceramics International , **31**, 153-158, 2005.
- [16] Kaya, G., Yüksek Fırın Curufu ve Bor Atıklarının Firit Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.
- [17] Youssef, N.F., Abadir, M.F.ve Shater, M.A.O., Utilization of Soda Glass (Cullet) in the Manufacture of Wall and Floor Tiles, Journal of European Ceramic Society., **18** , 1721-1727, 1998.
- [18] Segades, A.M., Carvalho, M.A., ve Acchar, W., Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay product, Applied Clay Science, **30**, 42-52, 2005.
- [19] Djambazov, S. ve Yoleva, A., Investigation of sanitary porcelain scrap behaviour in ceramic bodies for single fired wall tiles, Qualicer, Pos, 3-5, (2002).
- [20] Lee, S.M., Kim, S.K., Yoo, J.M. ve Kim, H.T., Crystallization behavior and mechanical properties of porcelain bodies containing zinc oxide additions, Journal of European Ceramic Society., **25** , 1829-1834, 2005.
- [21] Reed, J.S., Introduction To The Principles Of Ceramic Prosessing, Newyork State Collage Of Ceramics, Alfred Univercity, Newyork, 1998.

- [22] Arcasoy, A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, No:2, İstanbul, 1983.
- [23] Chatelier, H., La Silicaet Les Silicates, Paris, Herman, 1914.
- [24] Ross, C.S. ve Kerr, P.F., The Kaolinite Minerals, Prof.pub.U.S. Geol.Surv., **165**, 151-180,1931.
- [25] Rinne, F., Rontgenographische Untersuchungen Cinigen Feinzerteillen Mineralier Kinsproducten und Dishten Gesteinen Zeitschr, Krist. **60**, 55-59,1924.
- [26] Diamond, R.A. ve Sparks, D.L., Microstructure and Porestructure Of Impact Composed Clays, Clay Minerals, **19**, 239-249, 1968.
- [27] Ogwada, R.A., ve Sparks, D.L., Crytical Evolution on the Use of Kinetic for Determining Thermodynamics on Exchange in soils, Soil Sci.Am., **50**, 300-305, 1986.
- [28] Malayoğlu, U. ve Akar, A., Killerin Sınıflandırılmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, 1.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Kitabı (Ed: Köse, H. ve Kızıl, M.S.), İzmir, 125-135 (1995).
- [29] Sanchez, E., Garcia, J. ve Sanz, V., Raw Material Selection Criteria For The Production of Floor and Wall Tiles, Tile and Brick International **64**, 15-21,1990.
- [30] Kırıkoğlu, M.S., Endüstriyel Hammaddeler, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1990.
- [31] Güner, Y., Seramik Teknolojisi, İstanbul, 1987.
- [32] Cornelius, S. Ve Hurlbut, J.R., Mineroloji (Çeviri:İnan, K., Tanoğlu, E.), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1982.
- [33] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlman, D.r., Introduction To Ceramics, Second Edition, Newyork, 1975.
- [34] Temur, S., Endüstriyel Hammaddeler Kitabı, Konya, 1994.
- [35] YMGV, Türkiye Feldspat Envanteri, İstanbul Maden İhracatçılar Birliği, 1999.
- [36] Hızal, M., Potasyum Feldspatlarının Dünyü, Bugünü ve Yarını, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim 1997, İzmir.

- [37] Smith, J.V. ve Brown, W.L., Feldspar Minerals, Chapman & Hal.Ltd., London, 1960.
- [38] Önem, Y., Sanayi Madenleri, Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, Türkiye, 1997.
- [39] Sletson, L.C. ve Reed, J.S., Microstructure Development In A Vittrified Anorthite Porcelain, The American Ceramic Society Bulletin, **67(8)**, 1403-1408, 1988.
- [40] Akkurt, İ., Çanakkale Civarındaki Alkalili Hammaddelerin Seramik Yer Karosu Üretiminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2001.
- [41] Lee, W.E. ve Iqbal, Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, Journal of European Ceramic Society., **21** , 2583-2586, 2001.