



ATIK SİLİSİN SERAMİK SEKTÖRÜNDE
KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Fuat ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2016

ATIK SİLİSİN SERAMİK SEKTÖRÜNDE
KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Fuat ÇELİK

Dumlupınar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine Uyarınca

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. İskender Işık

Temmuz-2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Fuat ÇELİK'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Atık Silisin Seramik Sektöründe Kullanım Alanlarının Araştırılması başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

26/07/2016

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK (danışman)

Üye : Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Üye : Prof. Dr. Ender SUVACI

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %6 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

İskender IŞIK

İmzası

Fuat ÇELİK

İmzası

**ATIK SİLİSİN SERAMİK SEKTÖRÜNDE
KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

Fuat ÇELİK

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2016

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İskender IŞIK

ÖZET

Bu çalışmada %93,8 oranında SiO₂ içeren Çimstone atık malzemesinin yer karosu üretiminde kullanımı araştırılmıştır. Atık malzemenin karakterizasyonu (mineralojik ve kimyasal analizleri) yapılmıştır. Hazırlanan yer karosu reçetelerinde, kuvars yerine %5, %10, %15, %20 ve %25 oranlarında atık malzeme ilave edilmiştir. Elde edilen reçetelerin termal analizleri yapılmıştır. Tüm numunelerde, su emme, mukavemet ve pişme küçülmesi değerleri ölçülmüştür. Pişirilen numunelerin faz analizleri X-ışınları difraktometresi ile mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü ile incelenmiştir. Yapılan çalışmada örneklerden elde edilen veriler sonucu yüksek silis içerikli atık çamurun seramik yer karosu bünyelerinde hammadde olarak kullanılabilmesi saptanmıştır.

UTILIZATION OF WASTE SILICA IN THE CERAMIC INDUSTRY

Fuat ÇELİK

Materials Science and Engineering, M.S. Thesis, 2016

Thesis Supervisor: Prof. Dr. İskender IŞIK

SUMMARY

In this study, the use of waste Cimstone's material, containing 93,8% of SiO₂, in the floor tile production has been examined. Mineralogical and chemical analyses of the waste material were done. In the prepared recipes, the waste material was added to the standart floor tile recipe (instead of quartz part) with the ratio of 5%, 10%, 15%, 20% and 25%. Thermal analyses of the specimen were examined. In addition, water absorption, mechanical strength and firing shrinkage measurements were performed. Phase analyses of the fired samples were carried out by means of X-ray diffraction whereas the microstructure image analyses were carried out via scanning electron microscope (SEM). It is concluded that high silica content mud (waste material) can be used as a raw material for ceramic floor tile production.

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini esirgemeden beni yönlendiren danışman hocam Prof Dr. İskender Işık'a ilgi ve anlayışından dolayı teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. ENDÜSTRİYEL ATIKLAR VE ÇEVREYE ETKİLERİ.....	3
2.1. Avrupa Birliğindeki Durum	4
2.2. Türkiye'deki Durum	6
2.3. Türkiye'deki Atık Mevzuatının AB Çevre ve Atık Mevzuatına Uyumu.....	7
2.4. Literatürde Endüstriyel Atıkların Seramik Karolarda Kullanımına Yönelik Yapılan Çalışmalar.....	8
3. SERAMİK KARO.....	14
3.1. Seramik Hammaddeleri ve Genel Özellikleri.....	16
3.1.1. Özlü hammaddeler	16
3.1.2. Özsüz hammaddeler.....	19
3.1.2.1. Kuvars.....	20
3.1.2.2. Feldspat.....	21
3.1.2.3. Pegmatit.....	22
3.1.2.4. Dolomit-Mermer-Kireçtaşı	22
4. SERAMİK KARO ÜRETİM TEKNOLOJİSİ.....	24
4.1. Hammadde Hazırlama.....	25
4.2. Öğütme.....	25
4.3. Püskürtmeli Kurutma.....	26

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4. Şekillendirme.....	27
4.5. Kurutma.....	28
4.6. Sırlama.....	29
4.7. Pişirim.....	29
4.8. Nihai Ürün.....	31
5. ÇİMSTONE.....	32
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
6.1. Kullanılan hammaddeler.....	34
6.2. Kullanılan cihazlar.....	37
6.3. Seramik Yer Karosu Reçetelerinin Hazırlanması.....	37
6.3.1. Hammaddelerin hazırlanması.....	37
6.3.2. Öğütme.....	39
6.3.3. Kurutma.....	39
6.3.4. Granülleştirme.....	39
6.3.5. Presleme.....	39
6.3.6. Pişirme.....	40
6.4. Seramik Çamuruna Uygulanan Analizler ve Testler.....	40
6.4.1. Yoğunluk (Litre Ağırlığı).....	40
6.4.2. Viskozite.....	40
6.4.3. Elek Bakiyesi.....	40
6.5. Pişmiş Numunelere Uygulanan Analizler ve Testler.....	40
6.5.1. Pişme küçülmesi.....	40
6.5.2. Mukavemet testi.....	41
6.5.3. Su emme.....	41
6.5.4. Yığınsal yoğunluk.....	42
6.5.5. Mineralojik analiz.....	42
6.5.6. Sinterleme davranışı.....	42
6.5.7. Mikroyapı analizi.....	42
7. DENEY SONUÇLARI.....	43

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

7.1. Seramik Çamuruna Uygulanan Analiz ve Test Sonuçları.....	43
7.2. Pişmiş Ürünlere Uygulanan Test Sonuçları.....	43
7.2.1. Pişme küçülmesi.....	43
7.2.2. Ham mukavemet sonuçları.....	44
7.2.3. Pişme mukavemet sonuçları.....	45
7.2.4. Su emme.....	45
7.2.5. Yığınsal yoğunluk değerleri.....	46
7.2.6. Numunelere ait faz analiz sonuçları.....	47
7.2.7. Numunelere ait sinterleme davranış sonuçları.....	50
7.2.8. Numunelere ait elektron mikroskopi sonuçları.....	53
7.2.6. Numunelere ait termal analiz sonuçları.....	61
8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı.....	14
3.2. Kaolinitin kristal yapısı.....	18
3.3. Montmorillonitin kristal yapısı.....	19
3.4. Kuvarsın kristal yapısı.....	21
3.5. Dolomitin kristal yapısı.....	23
4.1. Yer ve duvar karosu üretiminin akım şeması.....	24
5.1. İzmir Çimstone fabrikası.....	33
6.1. Potasyum feldspata ait XRD paterni.....	35
6.2. Plastik kaolene ait XRD paterni.....	35
6.3. Yüksek alüminalı kaolene ait XRD paterni.....	36
6.4. Kuvarsa ait XRD paterni.....	36
6.5. Atık silise ait XRD paterni.....	37
7.1. Numunelere ait pişme küçülme değerlerini grafiksel gösteriyor.....	44
7.2. Numunelere ait ham eğilme dayanımı değerlerini grafiksel gösteriyor.....	44
7.3. Numunelere ait pişme mukavemet değerlerini grafiksel gösteriyor.....	45
7.4. Pişirilmiş numunelere ait su emme değerleri.....	46
7.5. Pişirilmiş numunelere ait yığinsal analiz sonuçları.....	46
7.6. Standart reçeteye ait XRD paterni.....	47
7.7. %5 atık içeren reçeteye ait XRD paterni.....	48
7.8. %10 atık içeren reçeteye ait XRD paterni.....	48
7.9. %15 atık içeren reçeteye ait XRD paterni.....	49
7.10. %20 atık içeren reçeteye ait XRD paterni.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.11. %25 atık içeren reçeteye ait XRD paterni.....	50
7.12. Standart reçeteye ait sinterleme davranış sonuçları.....	51
7.13. %5 atık içeren reçeteye ait sinterleme davranış sonuçları.....	51
7.14. %10 atık içeren reçeteye ait sinterleme davranış sonuçları.....	52
7.15. %15 atık içeren reçeteye ait sinterleme davranış sonuçları.....	52
7.16. %20 atık içeren reçeteye ait sinterleme davranış sonuçları.....	53
7.17. %25 atık içeren reçeteye ait sinterleme davranış sonuçları.....	53
7.18. Standart reçeteye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.....	54
7.19. Standart reçeteye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.....	54
7.20. Standart reçeteye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.....	55
7.21. R1' ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.....	56
7.22. R1' ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.....	56
7.23. R2' ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.....	57
7.24. R2' ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.....	57
7.25. R3' e ait elektron mikroskop görüntüsü.....	58
7.26. R4' e ait elektron mikroskop görüntüsü.....	59
7.27. R4' e ait elektron mikroskop görüntüsü.....	59
7.28. R5' e ait elektron mikroskop görüntüsü.....	60
7.29. R5' e ait elektron mikroskop görüntüsü.....	61
7.30. R5' e ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.....	61
7.31. Standart reçeteye ait termal analiz sonucu.....	62
7.32. %5 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.33. %10 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.....	63
7.34. %15 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.....	64
7.35. %20 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.....	65
7.36. %25 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Duvar karosuna ait teknik özellikler.....	15
3.2. Yer karosuna ait teknik özellikler.....	15
6.1. Hammadelere ait kimyasal analiz sonuçları.....	34
6.2. Reçetelerde kullanılan hammaddelerin ağırlıkça % oranları	38
6.3. Reçetelere ait seger anailizleri.....	38
6.4. Reçetelerin hesaplanmış kimyasal bileşimi.....	39
7.1. Seramik çamuruna uygulanan test sonuçları.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler****Açıklama**

XRF	X-ışını floresans
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz/ Gravimetrik Analiz
R _{STD}	Standart Reçete
R ₁	%5 atık içeren reçete
R ₂	%10 atık içeren reçete
R ₃	% 15 atık içeren reçete
R ₄	%20 atık içeren reçete
R ₅	%25 atık içeren reçete
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

Kısaltmalar**Açıklama**

M.Ö.	Milattan Önce
T.C.	Türkiye Cumhuriyeti
TL	Türk Lirası
AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik devletleri
ÇEP	Çevre Eylem Planı
EU	European Union

1. GİRİŞ

Seramik kelimesi Yunanca yanmış malzeme anlamına gelen "Keramos" kelimesinden türetilmiştir (Bayraktar, vd., 1999). Seramiğin geleneksel anlatım dili ile tanımı şu şekildedir: İnorganik malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekillendirildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesinin bilim ve teknolojisidir. Günümüzde seramik tanımlaması şöyle de yapılabilmektedir: Metal ve alaşımları dışında kalan, inorganik sayılan tüm mühendislik malzemeleri ve bunların ürünlerinden olan herşey seramiktir. Seramiğin ateş ile olan ilişkisi çok önemli olduğundan, ancak ateşin bulunup kullanılmasından sonraki tarihlerde seramik yapılabilmektedir. Yapılan incelemeler sonucu ilk seramiğin, M.Ö. onuncu ve dokuzuncu binlerde üretildiği saptanmıştır (Arcasoy, 1983). 8000 yıl öncesine dayanan Anadolu topraklarındaki seramik sanatı, 1950'li yılların başlarından itibaren Türkiye'de seramik sanayi haline dönüşmeye başlamıştır (T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2012-2016).

Türkiye'nin en eski ve en hızlı ilerleyen sektörlerinden biri olan seramik sektörünün, Türk ekonomisine katkısı oldukça önemlidir. İhracatta yerli kaynakları en çok kullanan ve ithal ürünlere bağımlılığı en az olan Türk Seramik Sektörü, yaklaşık 2 milyar ABD dolarlık işlem hacmi ve 2013 yılında 2012 yılına göre % 4,9 oranında artışla yaklaşık 1 milyar ABD dolarlık ihracatı ile Türkiye'nin önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Ülkemizde, özellikle 1990 yılından sonra yapılan yatırımlar sayesinde Türk seramik kaplama malzemeleri sektörü, dünya seramik karo üretiminde söz sahibi olmayı başarmıştır. Ülkemiz seramik kaplama malzemeleri üretiminde Avrupa'da üçüncü Dünya'da ise dokuzuncu ülkedir. İhracatta ise ülkemiz Dünya'da dördüncü sırada yer almaktadır. Dünya ihracat pazarında dördüncü ülke konumunda olan Türkiye karo üretiminin %35'ini 120 ülkeye ihraç etmektedir (T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2014).

Seramik kaplama malzemeleri üç temel gruba ayrılır. Bunlar; duvar karosu, yer karosu ve porselen karodur. Duvar karosu 1120-1150 °C sıcaklık aralığında pişirilen yüksek porozite ve % 10 - %20 arasında su emme oranına sahip seramik karolardır. Yer karosu % 3 'ün altında su emme oranına sahip, 1180 - 1190 °C sıcaklık aralığında 30 - 45 dakikada pişirilen seramik karolardır. Porselen karolar ise % 0,5 'in altında su emme oranına ve yüksek mekanik dayanıma sahip üstün malzemelerdir. Porselen karolar, (1180 - 1220 °C sıcaklık aralığında 40 - 60 dakikada) yer karosu ve duvar karosuna göre daha yüksek sıcaklıklarda pişirilir (Tunalı ve Selli, 2013; Silva, 2012).

Dünya nüfusundaki hızlı artış, teknolojik gelişmeler ve inşaat sektöründeki seramik kaplama malzemelerinin giderek yaygınlaşması sonucu kullanılan kil, kaolen, feldspat, kireçtaşı, mermer ve bentonit gibi hammaddelere olan ihtiyaç da artmaktadır (Alp, 2005). Ülkemizde hızla gelişen seramik kaplama endüstrisi ile ilerleyen yıllarda doğal hammadde rezervlerinde sıkıntılar yaşanmaması için atık malzemelerin geri dönüşümü sağlanarak kaynaklarımızın kontrollü bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir. Ayrıca atık malzemelerin geri dönüşümü ile çevre kirliliğinin önlenmesi ve ülke ekonomisine katkısı da göz ardı edilmemelidir. Yapılan literatür taramasında çeşitli atıkların seramik karo bünyelerinde kullanılmasına ilişkin birçok çalışma bulunmaktadır.

Son yıllarda atık malzeme miktarındaki artışlar sebebiyle gerek ülkemizde gerek diğer ülkelerde çeşitli geri dönüşüm politikaları izlenmektedir. Gelişmiş ülkelere bakıldığında atıkların %35-45 civarındaki kısmı hariç, kalan kısmının geri dönüşümü sağlanarak ekonomiye kazandırıldığı görülmektedir. Avrupa Birliğindeki atık yönetimi ve geri dönüşüm sektöründeki endüstrilerin 2009 yılında cirosunun 95 milyar Euro olduğu belirlenmiştir. Geri dönüşüm sektörü 24 milyar Euro ciroya ve yarım milyon kişilik istihdam hacmine sahiptir. Türkiye'de yıllık yaklaşık olarak 1,2 milyon ton endüstriyel atık ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde de geri dönüşüme yönelik önemli adımlar atılmaktadır. 2014-2018 yıllarını kapsayan onuncu kalkınma planında geri kazanıma yönelik olarak sanayide geri dönüşüm uygulamalarına önem verilmesi gibi maddeler bulunmaktadır. Geri dönüşüme yönelik ulusal verilere göre 2003 yılında 46 geri dönüşüm tesisinde yaklaşık 4 bin kişi istihdam edilmiş ve bu faaliyetler sonucu 62 milyon TL katma değer sağlanmıştır. 2011 yılında ise 898 geri dönüşüm tesisinde 60 bin kişi istihdam edilmiş ve yıllık 1 milyar TL'yi aşan katma değer sağlanmıştır (Ulusal Geri Dönüşüm Stratejisi ve Eylem Planı, 2014-2017; Yetim, 2014).

Bu çalışmada, İzmir Çimstone fabrikasına ait silis atığı seramik karo bünyelerde kullanılmıştır. Fabrikanın yıllık toplam atık miktarı 12,000 tondur. Yapılan çalışmada atık içermeyen standart karo reçeteleri hazırlanıp gerekli testler yapıldıktan sonra uygun reçete tespit edilmiştir. Tespit edilen bu reçetede kuvars miktarı azaltılarak %5, %10, %15, %20 ve % 25 oranlarında yüksek miktarda silis içeren atıklar ilave edilmiştir. Gerekli analizler yapılarak standart bünye ile karşılaştırılmıştır. Sonuçta fabrika atıklarının çevreye olan zararlarını önlemek ve ekonomiye geri kazandırmak amacıyla seramik karo bünyelerde alternatif hammadde olarak kullanımı araştırılmıştır.

2. ENDÜSTRİYEL ATIKLAR VE ÇEVREYE ETKİLERİ

Son yıllarda giderek artış gösteren çevre sorunları, ülkeleri atık geri dönüşümü konusunda çeşitli önlemler almaya zorlamıştır. İlerleyen sanayileşme ile giderek azalan doğal kaynaklar ve bu kaynakların kullanımını sonucu oluşan çevre kirliliği, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin gelecekteki çevresel endişelerini arttırmaktadır (Baykal, 2008).

Sanayi atıklarının çevreye verdikleri zararları en aza indirmek için arıtma işlemleri sonrasında, depolama, yakma ve geri dönüşüm gibi bir takım metotlar uygulanmaktadır. Farklı sanayi tesislerinden alınan atıkların değişik özelliklere sahip olması sebebiyle endüstriyel atıklara uygulanan arıtma işlemleri aynı değildir. Bertaraf yöntemleri aynı olsa bile işletim şartları farklılık göstermektedir. Sanayinin geliştiği ülkelerde endüstriyel atıklar gerekli ayrıştırma işlemine tabi tutulduktan sonra ekonomik değeri olan bileşenler tekrar değerlendirilmekte, diğer kısmı ise dolgu malzemesi olarak veya depolanarak bertaraf edilmektedir. Ancak dolgu malzemesi olarak kullanılan veya depolanan atıkların yer altı su kaynaklarını kirletmesi gibi risklerde bulunmaktadır. Sanayi kuruluşlarındaki üretim sonucu açığa çıkan atıkların farklı alanlarda hammadde olarak değerlendirilmesi bu gibi risklerin önlenmesi açısından oldukça önemlidir (Güler ve Çobanoğlu, 2001; Çelik ve Demirarslan, 2014).

Sanayi faaliyetleri sonucu oluşan atıklar katı, sıvı, gaz ve çamur olabilmektedir. Sanayi atıkları oluşum şartlarına göre üç gruba ayrılır.

1. Sanayi işlemleri sonucu oluşan katı atıklar
2. Atıksu arıtma çamurları
3. Hava kirliliği kontrol ekipmanlarından kaynaklanan katı atıklar

Bu atıklardan arıtma çamurları şu şekilde tanımlanabilir. Atık suların içerisinde bulunan katı maddelerin, bir takım arıtma işlemleri sonucu çökebilir, askıda kalabilir katı tanecikler veya çözünmüş katı madde formuna getirilmesi ile oluşan atık malzemeye denir. Arıtma işlemlerinden sonra elde edilen arıtma çamuru zirai kullanım, yakma ve depolama gibi yollarla bertaraf edilir. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıklar çevre ve insan sağlığı açısından ciddi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle oluşan atıkların yok edilmesi, tekrar kullanılması veya geri dönüşümünün sağlanmasıyla hem kaynakların korunarak bu zararlı etkiler engellenmiş olacak hem de ülke ekonomisine katkı sağlanmış olacaktır (Yıldız, vd., 2009; Pehlivan, vd., 2014).

2.1. Avrupa Birliğindeki Durum

1970 ve 1980'li yıllarda Avrupa'da atıkların büyük çevresel sorunlara yol açması sebebiyle AB'nin çevre politikasında yer alan atık yönetimi ile ilgili düzenlemelere gidilmiştir. Yapılan bu düzenlemelerle 1975 yılında ilk Atık Çerçeve Yönergesi kabul edilmiştir. 1978 yılında ise Toksik ve Tehlikeli Atık hakkında Konsey Yönergesi Yürürlüğe girmiştir. AB'nin çevre politikaları ile ilgili diğer eksiklikler 21. yüzyılın başında ortaya çıkmıştır. Bu eksikliklerin giderilmesi amacıyla düzenli depolama, yakma ve geri dönüşüm gibi yöntemler için emisyon parametrelerinin belirlenmesi zorunluluğu getirilmiştir. AB, depolama sahalarının ve tesislerin çevreye olan zararlı etkilerini önlemek için 2000 yılında Atık Yakma Yönergesini, 2001 yılında ise Düzenli Depolama Yönergesini kabul etmiştir. Bu düzenlemelerle birlikte AB yönergesi ile Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü (IPPC) ile ilgili Endüstriyel kuruluşlar için tek bir izin sistemi oluşturulmuştur. Aynı zamanda atıklardan kaynaklanan, hava, su ve toprağa salınan emisyonlar için standartlar getirilmiştir (Atık Yönetimi Hakkında AB Müktesebat Rehberi, 2012). Altıncı AB çevre eylem programında (6. ÇEP) tedbir alınması gereken dört maddeden biri doğal kaynakların korunması ve atık yönetimidir. Bu kapsamda atıkların önlenmesinin yanı sıra, geri dönüşüm, atık geri kazanımı, yakma ve son olarak da depolama metotlarıyla değerlendirilebileceğine değinilmiştir (6th EU Environment Action Programme, 2010).

2012 yılı itibari ile altıncı çevre eylem planının süresi dolduğundan 31 Aralık 2020 tarihine kadar geçerli olan 7. çevre eylem planında belirlenen öncelikli hedeflerin bazıları aşağıdaki gibidir (<http://www.ab.gov.tr/index.php>).

- Doğal sermayenin korunup güçlendirilmesi,
- Çevre mevzuatına ilişkin uygulamaların geliştirilmesi, bilgi ve deneyimin artırılması,
- Çevre politikalarının uygulanabilmesi için gerekli olan yatırımların sağlanması,
- Topluluğun uluslararası çevre ve iklim problemleri kapsamında yapacağı etkinliklerin güçlendirilmesi (<http://www.ab.gov.tr/index.php>).

Avrupa Birliğinin 27 ülkesinde 2004 yılındaki ticari ve endüstriyel atıkların 2,91 milyar ton, 2006 yılında ise 2,95 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir (Lewis, 2010). 2012 yılında Avrupa Birliğinin 28 ülkesinde işlem görmüş atıkların yaklaşık % 48,3'ü atık yakma metodu dışında bertaraf işlemleri ile geri dönüşümü sağlanmıştır. Ayrıca 2012 yılında Avrupa Birliğindeki 28 ülkede atıkların % 36,4'ü enerji geri kazanımı ve dolgu malzemesi olarak kullanılması dışında geri dönüşüm metotları ile değerlendirilmiştir (http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics).

Avrupa İktisadi İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı tarafından yapılan araştırmalarda Avrupa'da üretilen atık miktarının 2020 yılında, 1995 yılına göre % 45 artacağı sonucuna ulaşılmıştır. Gelecekteki çevresel sorunların engellenmesi ve oluşabilecek atıkların önlenmesi için Avrupa Birliğinin atık yönetimi ile ilgili beş temel hedefi bulunmaktadır (Atık Yönetimi Hakkında AB Müktesebat Rehberi, 2012):

- Kolaylıkla geri dönüştürülebilecek çevre dostu ürünlerin üretilmesi ve oluşan atık miktarını düşürecek teknolojilerin kullanılması;
- Atıkların geri dönüşümü ile hammadde olarak kullanılması;
- Avrupa genelinde atık bertaraf işlemlerinin iyileştirilmesi;
- Tehlikeli maddelerin taşınımına yönelik kanunların sıkılaştırılması;
- Kirliliğe maruz bırakılmış arazilerin ıslahı.

Avrupa Birliğindeki atık çerçeve yönergesi, atık sevkiyatı, atıkların düzenli depolanması ve entegre kirlilik önleme ve kontrolüne ilişkin yönetmelikler yeniden düzenlenmiştir. Bu kapsamda Avrupa Birliğinde beş adımdan oluşan 2006/12/EC sayılı Atık Çerçeve Yönergesi hazırlanmıştır. Ancak bu yönerge gözden geçirilerek eksiklikler tamamlanmış ve 2008 yılında, 2008/98/EC sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Yönergesi kapsamında tekrar düzenlenmiştir. Bu yönerge, atık üretiminden kaynaklanan, çevre ve insan sağlığı açısından zararlı etkilerin önlenmesi amacıyla ve kaynakların daha verimli kullanılması için daha geniş politikalar içermektedir.

Avrupa Parlamentosu tarafından düzenlenen diğer bir yönetmelik, atıkların sevkiyatı ile ilgilidir. Atık sevkiyatı ile ilgili 14 haziran 2006 tarihinde kabul edilen 1013/2006 sayılı Avrupa Birliği ve konsey yönetmeliği, 259/93/EEC sayılı yönetmeliğin yerini almıştır. Bu yönetmelik, atık türüne ve sevkiyat esnasında izlenecek süreçlere göre uygulanan prosedürlerin güçlendirilmesini hedeflemektedir. Bu yönetmeliğin diğer bir amacı da, kontrol altında olmayan atık sevkiyatından kaynaklanabilecek çevresel zararları azaltmaktır.

Komisyonun kabul ettiği yönetmeliklerden biri de atıkların gömülmesine yöneliktir. Atıkların çevreye olan zararlı etkilerini en aza indirmek için atıkların düzenli depolanmasına ilişkin 1999/31/EC sayılı konsey yönergesi 26 Nisan 1999 tarihinde komisyon tarafından kabul edildi. Bu yönergenin amacı atıkların düzenli depolanmasının, insan sağlığına, kaynak sularına ve havaya olan zararlarının azaltılmasına yöneliktir. Bu kapsamda, tehlikeli atıklar, tehlikesiz atıklar ve katı atıklar şeklinde sınıflandırılan atıklar belirlenerek uygun depolama faaliyetlerine göre gömülmektedir.

Endüstriyel emisyonlara ilişkin 24 Kasım 2010 tarihinde yayınlanan 2010/75/AB sayılı Avrupa Birliği ve Konsey yönergesinde, hava, su ve toprağa salınan emisyonlarının azaltılması ve endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıkların önlenmesi amaçlanmaktadır (Atık Yönetimi Hakkında AB Müktesebat Rehberi, 2012).

2.2. Türkiye'deki Durum

Ülkemizde atık yönetimi ile ilgili yapılan çalışmalar 1930'lardan itibaren birçok yasal düzenlemede ele alınmış olup çevre ile ilgili kurumların sayısı gün geçtikçe artmıştır. Ancak mevcut kurumlar ile sonradan kurulan kurumlar arasında etkili bir koordinasyonun bulunmaması sistemin düzenli bir şekilde ilerlemesini olumsuz etkilemiştir. Gerekli maddi destekler, bilgi ve donanım eksikliği sebebiyle düzenli işleyen bir atık yönetim politikası oluşturulamamıştır. 1963 yılından itibaren yürürlüğe giren beş yıllık kalkınma planlarının ilk beşinde çevresel konular ele alınmış olsa bile atıklarla ilgili ayrı bir başlığa yer verilmemiştir (T.C. Sayıştay, 2007).

Türkiye'de atık yönetimine dair düzenlemeler, atıkların çeşitliliğine ve Avrupa Birliğinin atık politikaları doğrultusunda geliştirilerek ülke koşullarına göre yayınlanmıştır. Türkiye'de uygulanan en önemli atık yönetimi ilkelerinden biri atığın kaynağından önlenmesidir, bunun mümkün olmadığı durumlarda ise atığın azaltılması ve atığın geri kazanılması şeklindedir. Çevre mevzuatında yapılan düzenlemelerle atıkların tekrar kullanılıp malzeme ve enerji üretiminde geri dönüşümünün sağlanması öncelikli hedef olarak ele alınmıştır. Geri dönüşüme yönelik olarak 2014-2018 yıllarını kapsayan onuncu kalkınma planında aşağıda belirtilen iki maddeye yer verilmektedir.

- Endüstride geri dönüşüm ve geri kazanıma önem verilmesi
- Katı atık yönetiminde geri dönüşümün yararlarının bilinmemesi, geri kazanılmış ürünün standartların yetersizliği ve teşviklerin eksikliği gibi hususların, yapılan geri dönüşüm çalışmalarını olumsuz yönde etkilemesi.

Onuncu kalkınma planında, “Öncelikli Dönüşüm Programları” kapsamında “İthalata Olan Bağımlılığın Azaltılması” programı, “Atıkların Ekonomiye Kazandırılması” şeklinde geri dönüşüm ele alınmaktadır (T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2014-2017).

1983 yılında çıkarılan 2872 sayılı çevre kanunu çevre yönetimi açısından bir çerçeve yasa niteliğindedir. Bu yasada çevrenin korunumu ve ilgili kurumları belirtilerek "kirleten öder prensibi" benimsenmiştir (Kırloğlu ve Fidan, 2010).

1991 tarihinde yayınlanan Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde, atıkların azaltılması, geri dönüştürülebilir atıkların kaynağından ayrıştırılması, geri kazanımı mümkün olmayan atıkların ise uygun yöntemlerle bertaraf edilmesi yönünde atık yönetiminin genel çerçevesi oluşturulmuştur (Kırılıoğlu ve Fidan, 2010).

1980'li yılların sonlarında çevre kirliliğinin önlenmesi amacıyla atık üreticilerine uygulanan yaptırımlar sonucu atıkların depolanması için yüksek maliyetlerin oluşması, atık üreticilerini düşük maliyetli alternatiflere yönlendirmiştir. Atık üreticileri tarafından maliyetin düşürülmesi için gelişmekte olan ülkelere yasa dışı atık transferi yapılmaya başlanmıştır (Taşer ve Erdoğan, 2010). Bu kapsamda Türkiye'ninde dahil olduğu Basel sözleşmesi, tehlikeli atıkların sınırötesi taşınımının ve bertarafının kontrol altına alınması amacıyla imzalanmıştır. Tehlikeli atıkların kontrolü yönetmeliği, Basel sözleşmesi esas alınarak 1995 yılında yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelik, 2005 yılında Avrupa Birliği müktesebatı çerçevesinde yeniden düzenlenmiştir (Kırılıoğlu ve Fidan, 2010). 2005 yılında yayınlanan tehlikeli atıkların kontrolü yönetmeliğinde atıkların üretiminden bertarafına kadar olan süreçte çevresel zararları engelleyecek yöntemler amaçlanmıştır. Yönetmelikte, gerekli önlemlerin alınarak tehlikeli atıkların geçici depolanması, geri dönüşümü ve nihai bertarafı ile uyulması gerekli hukuki sorumluluklar yer almaktadır (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).

2008 yılında yayınlanan atık yönetimi genel esaslarına ilişkin yönetmelikte, çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek yöntemlerin geliştirilerek atık oluşumunun azaltılmasına ve atıkların bertarafına yönelik esaslar belirlenmiştir. Ayrıca yönetmelikte Avrupa Birliği ile uyumlu tehlikeli ve tehlikesiz atık listesine de yer verilmektedir (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).

2.3. Türkiye'deki Atık Mevzuatının AB Çevre ve Atık Mevzuatına Uyumu

Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 2006 yılında, 2007 ile 2013 yıllarını kapsayan Avrupa Birliği Bütünleştirilmiş Çevresel Uyumlaştırma Stratejisi oluşturulmuştur. Bu strateji, gerekli altyapı ile ilgili bilgiler ve gerçekleştirilmesi planlanan çevresel yükümlülükleri içermektedir. Bununla birlikte ilgili strateji Avrupa Birliği müktesebatına tam uyum için zorunlu düzenlemelerin yapılmasını ve tam olarak uygulanmasını içermektedir. Ayrıca, Avrupa Birliği müktesebatıyla uyumlu, kısa ve orta vadeli hedefler, 31 Aralık 2008 tarihinde 27097 sayılı T.C. resmi gazetesinde, Türkiye'nin Avrupa Birliği Müktesebatının Üstlenilmesine İlişkin Üçüncü Ulusal Programı yayınlanmıştır. Atık Yönetimiyle ilgili çerçeve yönetmelik, 5 Temmuz 2008 tarihli 26927 sayılı Resmi Gazetede yayınlanmıştır.

Avrupa Birliğinin 2006/12/EC sayılı eski çerçeve atık yönergesi ve atık listelerini belirten 2000/532/EC sayılı karar bu mevzuat ile uyum içindedir. Türkiye'deki, atık yönetimiyle ilgili hükümlerin 2006/12/EC sayılı yönerge doğrultusunda AB müktesebatıyla uyum içinde olacak şekilde 2014 sonuna kadar uygulamaya konulması ve 2008/98/EC sayılı yönergenin 2015 sonuna kadar iç hukuka aktarılması amaçlanmıştır (Atık Yönetimi Hakkında AB Müktesebat Rehberi, 2012).

Türkiye'de yürürlükte olan atık yönetimi genel esaslarına ilişkin yönetmelik ve atık yönetimi ile ilgili diğer mevzuatlar AB atık çerçeve yönergesine uyumlu olacak şekilde düzenlenmektedir (Atık Yönetimi Hakkında AB Müktesebat Rehberi, 2012).

2.4. Literatürde Endüstriyel Atıkların Seramik Karolarda Kullanımına Yönelik Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda sanayinin gelişmesi ile endüstriyel tesislerin sayısı da hızla artmaktadır. Buna bağlı olarak doğal kaynaklar tükenmekte ve atık sorunu meydana gelmektedir (Can,1995; Lüy ve ark., 2007).

Sanayinin çeşitli dalları için en önemli konulardan biri doğal kaynakların bilinçli kullanımıdır. Bundan dolayı bilimsel ve teknolojik gelişme çevreye minimum zararla elde edilmelidir. Çevreye verilen bu zararların en aza indirilmesinin yollarından biri endüstriyel atıkların tekrar kullanımı ile mümkündür. Dünya çapında üretilen bu atıkların büyük miktarı teknolojik, cam ve seramik malzemelerin üretiminde daha geniş kullanım için bir fırsat teşkil etmektedir. Bu atıkların tekrar kullanılması ile çevreye verilen zararlar azaltılabilir ve daha düşük maliyetlerle ürünler geliştirilebilir (Gorokhovsky ve ark., 2002). Doğal kaynakların tükenmesi, çevre kirliliğinin artması gibi sorunlar atıkların azaltılması ve tekrar kullanılması konusunda toplumları yeni yöntemler geliştirmeye yöneltmiştir (Lüy ve ark., 2007). Bu sebeple atıkların geri dönüşümüne yönelik çalışmalar artarak devam etmektedir.

Torres ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada kuvarsit ve granit çamurları kullanılarak seramik yer karosu bileşenlerinin geliştirilmesini araştırmışlardır. Bu çalışmada doğal granit ve kuvarsit taşlarından elde edilen endüstriyel çamurun kimyasal bileşimi XRF, mineralojik analizi XRD ve ısıl özellikleri DTA/TG yöntemiyle yapılmıştır. Farklı reçeteler hazırlanarak 1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1200 °C sıcaklıklarda pişirilmiştir. Pişirilmiş numunelerin hacimsel yoğunluğu/bulk yoğunluğu civa daldırma ile arşimet yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Numunelere üç nokta eğme testi uygulanması sonucu yüksek mukavemete sahip oldukları görülmüştür.

İki saat kaynar suda ve üç saat soğuk suda bekletilen numunelerin düşük su emme kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Granit çamur bütün eritici oksitlerin yüksek bir içeriğine sahip olmasından dolayı düşük sinterleme sıcaklıklarında seramik gövdenin olgunlaşmasını desteklediği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kuvarsit atıklarının seramik yer karosu bünyelerde kullanılması ile ISO 13006 standartlarına göre % 3,5 ile % 4,7 aralığında su emme değerine sahip yarı poroz seramik yapıların elde edildiği gözlenmiştir.

Souza ve ark. (2009), gnays kaya atıklarını vitrifiye yer karosu üretiminde kullanmışlardır. Brezilyada bulunan bir kaya kesme tesisinden alınan atıkların kimyasal kompozisyonları enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDX) ile, mineralojik analizi XRD, toz parçacıkların morfolojisi taramalı elektron mikroskopuyla ve tane boyu dağılımı eleme ve çökertme yöntemiyle NBR 7181'e göre belirlenmiştir. XRD analizi sonucu atık bünyede kuvars, potasyum feldispat, sodyum feldispat, kalsit, mika ve hematit olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça % 0, 10, 20, 30, 40, 47.5 atık içeren reçeteler hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler 50 MPa yük altında preslenerek 110 °C sıcaklıkta kurutulup 1210 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca pişirilmiş ve mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Pişirilen karo örneklerine uygulanan su emme, yoğunluk, ve mukavemet testleri sonucu elde edilen veriler gnays kaya atıkların vitrifiye yer karosu bünyelerde kullanılabileceğini göstermiştir.

Mirabbos ve ark. (2010), çalışmalarında muskovit granit atıklarının seramik karoların fizikomekaniksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Zemin ve yüzey kaplama seramik karoların harman bileşimi içine (bünyelerine) %20, 25, 30 muskovit granit atığı eklenerek hazırlanmış olup, numunelerin yoğunlaşma dereceleri, sinterleme davranışları, fizikomekaniksel özellikleri incelenmiştir. Numunelerin kristal fazları XRD, mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal kompozisyonları XRF (X-ışını floresans spektrometresi) kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada şamot, kaolin, bentonit ve muskovit granit atığının karışımından oluşan üç farklı seramik yer karosu ve benzer şekilde kaolin, şamot, lős, muskovit granit atığı ve eritici hammaddeler kullanılarak üç farklı yüzey kaplama seramik karo reçetesi hazırlanmıştır. Hammaddeler 12 saat boyunca bilyeli değirmende öğütüldükten sonra elde edilen çamur, yaklaşık 15 saat boyunca 110 °C kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra öğütülen harman toz haline getirilmiştir. Elde edilen tozlar %7 oranında nemlendirilmiş ve 63 mm elek boyutunda elenerek küçük granüller oluşturulmuştur. Harman tek eksenli standart bir hidrolik pres ile 30 MPa yük altında preslenmiştir. Preslenen numuneler yaklaşık 15 saat boyunca 110°C de kurutulup 800-1150 °C sıcaklık aralığında pişirilmiştir. Hacim ağırlığı, su emme, lineer çekme ve basma dayanımı ASTM (American Society for Testing and Materials) standart metotlara göre ölçülmüştür. Numunelerin lineer termal genişleme katsayıları dilatometre ile ölçülmüştür.

DTA/TG eğrileri 10°C/dak.'lık ısıtma hızında ve 20-1000°C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Ağırlıkça % 30 muskovit granit atığı içeren seramik yer karo numunesi yüksek yığınsal yoğunluğu, çekme ve basma dayanımı ve düşük su emme gösterdiği tespit edilmiştir. Muskovit granit atık kullanılarak hazırlanan yer döşeme karolarının standartları sağladığı görülmüştür.

Kurama ve ark. (2006), karo üretiminde boraks atık davranışlarının incelenmesi adlı çalışmalarında, duvar karosu reçetelerinde sodyum feldispat yerine %0 ile %2 arasında değişen miktarlarda boraks katı atık ilave ederek standart duvar karo bünyesi ile birlikte 5 farklı reçete hazırlamışlardır. Bilyalı değirmende öğütülen deneysel çamurların katı içeriği ve yoğunluğu sırasıyla %65 ve 1670-1690 g/lt dir. Elde edilen karışım kurutulduktan sonra 1 mm'lik eleklerden geçirilerek %4 ile %5 oranında nemlendirilmiştir. Daha sonra boyutları 110 mm×55 mm×6 mm olan numuneler 110 kg/cm² (yaklaşık 11 Mpa) basınçta preslenerek 120°C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur. Son olarak numuneler 30 dakika boyunca 1170°C sıcaklıkta rulo fırında pişirilmiştir. Karo numunelerin sinterleme davranışları temassız optik dilatometre kullanılarak ve termal genişleme ise 650°C'ye kadar 10°C/dak. ısıtma hızında termal dilatometre ile incelenmiştir. Pişirilmiş numunelerdeki mevcut kristalin fazların kalitatif tayini, toz numuneleri üzerinde X-ışını kırınımı ile elde edilmiştir. Mikroyapı gözlemleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yapılan analiz sonuçları kontrollü atık ilavesinin, sinterlemeyi geliştirebileceğini ve böylece karmaşık fırın rejimlerinde daha iyi teknolojik özelliklere ulaşmaya imkan verebileceğini göstermiştir. Nihai ürünün geliştirilmiş teknolojik özellikleri ile olası uygulamalarda boraks atığı kullanılmasının avantajlarından söz edilebilir.

Youssef ve ark. (1998), duvar ve yer karosu üretiminde soda camı kırıntıları adlı çalışmalarında, öğütülmüş soda camı kırıntıları, ortoklas, feldispat, kuvars, şamot ve Mısırdaki üç farklı bölgeden alınan üç çeşit kaolinden oluşan iyileştirilmiş karışımda katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Sodyum camı, pişirilmiş numunelerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla kademeli olarak ilave edilmiştir. Numuneler 20,7 MPa altında şekillendirilmiş ve 950 ile 1100°C arasında değişen sıcaklıklarda pişirilmiştir. Mevcut fazları ve camlaşma derecesini tanımlamak için XRD ve SEM (taramalı elektron mikroskop) kullanılmıştır. Sonuçlar sıvı cam fazın mevcudiyetine yorumlanmıştır. Üç saat boyunca 1100°C'de hızlı pişirilen ve % 23 sodyum camı içeren kompozisyon iyi mekanik mukavemet sergilemiştir. %33,3 sodyum camı ihtiva eden sırsız yer karoları için 1 saat boyunca 1100°C'de pişirim önerilmiştir. Karo formundaki bu kompozisyonda elde edilen test sonuçlarının standart değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Uygun oranlarda karıştırılan hammaddelere, değişik miktarlarda sodyum camı kırıntılarının ilavesiyle oluşturulan bünyeler 1, 2, 3 saat boyunca 950°C, 1050°C ve 1100°C' de pişirilmiştir. Artan sodyum camı ilavesi ile su emme

değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün 1050°C ve 1100 °C'de daha belirgin olduğu saptanmıştır. En iyi sonuç 3 saat boyunca 1100 °C'de pişirilen % 50 sodyum camı katkılı numuneler için elde edilmiştir. 720 °C soda camının yumuşama noktası olduğundan 1100 °C 'de camsı fazın oluşumu kesindir. 950 °C'de gözeneklilikteki düşüş küçük yüzde değerleri için makul seviyededir. Fakat sodyum camının yaklaşık % 30 üzerindeki ilavesinde bu düşüşün durduğu gözlenmiştir 1050°C ve 1100°C'deki sıcaklıklarda artan yüzde değerlerinde düşük porozite görülmektedir. Bu sonuç 1100°C'deki pişirimde camsı faz oluşumundan beklenmektedir. Yapılan çalışma %33,3 sodyum camı ilavesinin sırsız yer karoları için tavsiye edilebileceğini göstermektedir.

Zimmer ve Bergmann (2006), yaptıkları çalışmada taş kömüründen oluşan uçucu külün seramik karo hammddesi olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Uçucu külün fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendi. Bu sonuçlara göre seramik karolar için temel hammaddeler ve uçucu kül içeren harmanlar hazırlanmıştır. Harmanlarda %20 ile %80 arasında değişen miktarlarda uçucu kül kullanılmıştır. Hazırlanan reçeteler tek eksenli preste 20 MPa basınç altında preslendikten sonra 1100°C ile 1200°C arasında pişirilmiştir. Ağırlıkça % 60'a kadar kül içeren bütün harmanlar ISO13006 standardına göre sınıflandırıldı. Pişirilen numunelerin küçülme değerleri, su emme oranları, kızdırma kaybı değerleri ve mukavemet değerleri belirlendi. Hammaddelerin kimyasal ve mineralojik bileşimi sırasıyla XRF ve XRD ile belirlendi. Sonuçlar uçucu külün seramik karoların üretimi için hammadde olarak kullanılmak üzere gerekli şartlara sahip olduğunu göstermektedir.

Zahide ve Elif (2015), yüksek fırın cürufunu seramik duvar karosunda kullanmışlardır. Yapılan çalışmada demir-çelik üretiminin yan ürünü olan yüksek fırın cürufu seramik duvar karosu bileşimine kademeli olarak eklenmiştir. Yüksek fırın cürufunun numuneler üzerindeki etkileri, karoların renk değeri, termal genleşme katsayıları, su emme değerleri, kurutulmuş numunelerin dayanımı ve küçülme değerleri şeklinde incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda sanayide kullanılan ile aynı bileşime sahip hammaddelerle temel bir karışım hazırlanmıştır. Elde edilen karışımda kireçtaşı ve kaolin yerine cüruf atığı kısmen veya tamamen eklenerek reçeteler hazırlanmıştır. Sinterlenmiş karoların mikroyapısı ve faz bileşenleri SEM (taramalı elektron mikroskopu) ve XRD (X-ışını kırınımı kullanılarak) incelenmiştir. SEM sonuçları cürufun artması ile kalsiyum oksit içeriğinin daha yüksek miktarda anortit ihtiva eden cam faza sahip olduğunu göstermiştir. Mekanik özellikler ISO-EN 10545-4'e göre ölçülmüştür. Yapılan deneyler, %33 cürufun eklenmesi ile seramik duvar karolarında mukavemetin %25 oranında arttığını göstermiştir. Sinterlenmiş karoların ana kristalin fazları kuvars ve anortit olarak

gözlenirken cüruf çoğunlukla amorf haldedir. Mevcut çalışmanın sonucunda cüruf atıklarının anortit bazlı kaliteli duvar karosu üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir.

Menezes ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada seramik karo ve tuğla üretimi için alternatif hammadde olarak, endüstriyel süreçler sonucu meydana gelen iki farklı kesme granit atık numunesinin kullanım olanakları ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu atıkların karakterizasyonu, DTA, TGA, XRD, SEM, yoğunluk, tane boyu dağılımı, yüzey alanı ve kimyasal bileşiminin belirlenmesi ile yapılmıştır. Laboratuvar deneylerinde 1,0 cm×6,0 cm×12 cm boyutlarında 20 MPa basınç altında preslenerek 1150°C, 1175°C ve 1200°C'de sıcaklıklarda pişirilmiştir. Termal işlemlerden sonra numunelerin su emme değerleri belirlenerek üç nokta eğme testi yapılmıştır. Zemin ve duvar karo numuneleri laboratuvar ve endüstriyel ölçekli deneylere tabi tutulmuştur. Atıkların yoğunluğu incelenmiş olup elde edilen sonuçların plastik olmayan geleneksel hammaddeler için literatürde gözlenen değer aralığı (2,60-2,75 g/cm³) ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Atıkların kimyasal bileşimi incelendiğinde silis miktarının %59'dan yüksek olduğu ve alümina oranının %6,40 ile %13,80 arasında olduğu görülmüştür. TG analiz sonuçları atıkların kütle kaybının %6 ile %7 arasında olduğunu göstermiştir. Atıkların X-ışını kırınım analiz sonuçları incelendiğinde kuvars, mika, potasyum feldspat, sodyum feldspat ve kalsit bulunduğu gözlenmiştir. Atıkların fiziksel ve mineralojik karakterizasyonuna dayanarak plastik olmayan geleneksel seramik hammaddeler ile benzer özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda 1175°C ve 1200°C pişirimde tüm formülasyonlar yer karosu olarak kullanılabileceği görülmüştür. 1200°C'de %59,61 silis içeren numunelerin %3'den daha düşük su emme ile seramik üretiminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Das ve ark. (2000), demir cevheri atığını seramik yer karosu ve seramik duvar karosunda kullanmışlardır. Beş ayrı bölgeden toplanan atık numuneleri karıştırıldıktan sonra kimyasal analizi yapılarak mevcut fazlar tanımlanmıştır. Atıkların tane boyu dağılımı kuru elek yöntemi ile belirlenmiştir. Kimyasal analiz ve XRD sonuçlarına göre kullanılan atıklar, kil ve eritici mineraller gibi malzemeler ile karıştırılarak çok sayıda karo reçetesi oluşturulmuştur. İstenilen inceliği elde etmek için hammaddeler 10 saat boyunca agat bilyalar kullanılarak porselen kavanozda sulu öğütülmüştür. Elde edilen çamur 110°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra %6- %7 oranında nemlendirilip 24-29 MPa basınçta preslenmiştir. Şekillendirilen numuneler 1060-1200°C sıcaklıklarda pişirilmiştir. Bütün numunelerde ana fazlar hematit, kuvars ve kaolinitir. İkincil fazlar illit, götit, montmorilonittir. Hazırlanan reçetelerden % 40 atık içeren numunenin su emme değerinin %0,5' den düşük olduğu görülmüştür. Çizilme sertliği ve mukavemet değerinin ticari karolar için yüksek olduğu bulunmuştur. Termal analiz sonuçları yüksek ısıl genleşme derecesine sahip olduğunu göstermiştir. Bunun nedeninin ise silis ve demir oksitinin

yüksek miktarda bulunmasına bağlı olabilir. Yapılan çalışmada %40 atık içeren reçetenin duvar ve yer karoları için kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

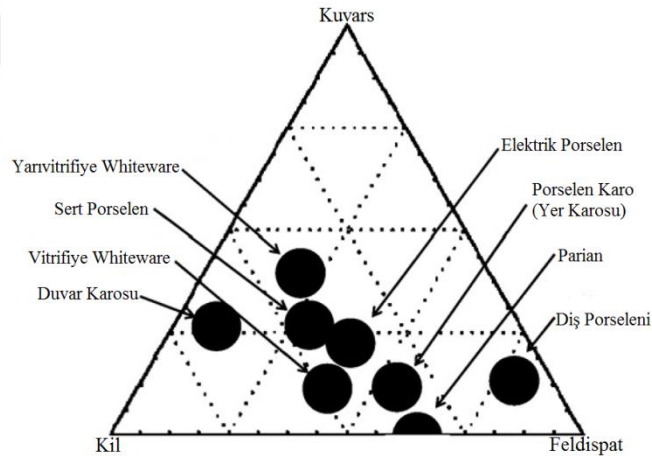
Pao-Ter Teo (2014), yaptıkları çalışmada seramik karo reçetelerine çelik endüstrisinden elde edilen elektrik ark ocağı cüruf atıkları ilave edilmiştir. Kullanılan başlıca hammaddeler elektrik ark ocağı cürufu, bağlama kili, silika ve feldspattır. Hammaddelerin mevcut mineral fazları, kimyasal bileşimleri, tane boyu dağılımı belirlenmiştir. Kullanılan hammaddeler 60 dakika boyunca sulu ortamda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra elde edilen çamur 24 saat boyunca 110°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutulmuş karışım havan kullanılarak toz haline getirilmiştir. Daha sonra su püskürtücü ile %5- %6 oranında nemlendirilip 40 MPa basınç altında hidrolik preste preslenmiştir. Preslenen numuneler 24 saat boyunca 110°C sıcaklıkta kurutulup 1150°C sıcaklıkta 1 saat boyunca pişirilmiştir. Son olarak numunelerin yoğunluk, su emme, gözeneklilik, mukavemet, mevcut fazları ve mikroyapısı incelenmiştir. Yapılan testler sonucu ticari seramik karolar ile karşılaştırılan cüruf ilaveli seramik karoların yüksek eğilme dayanımına sahip olduğu görülmüştür.

Nuran ve ark.(2000), yaptıkları çalışmada yer karosu bünyelerine sağlık gereçleri atık çamurları katmışlardır. Çalışmada kullanılan atık çamur kalıptan çıkan defolu ürünlerden oluşmaktadır. Yapılan çalışmada atık çamurlar, yer karosu reçetelerine farklı oranlarda katılarak standartlara uygunluğu incelenmiştir. Çalışma sonunda yer karo bünyesinde atık çamurun % 4 oranında kullanılabilmesi tespit edilmiştir (Karasu ve Bahşi, 2001).

3. SERAMİK KARO

TS EN 14411 standardına göre seramik karoları; "killer ve/veya başka anorganik hammaddeler içeren, genellikle yer ve duvar kaplamalarında kullanılan kalıptan çekme, presleme veya diğer yöntemlerle şekillendirilen ve kurutulup yeterli sıcaklıklarda pişirilerek istenen özellikler kazandırılan, ışıktan etkilenmeyen, yanmayan, sırlı veya sırsız ince plaka şeklindeki malzemelerdir" (Deretarla, 2012).

Seramik karolar kuvars, kil, feldspat gibi hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile üretilir. Seramik karolar genel olarak duvar ve yer karosu olmak üzere iki çeşittir. Yer karo reçeteleri yaklaşık %50 kil, %40 feldspat ve %10 oranında kuvarsdan oluşur ve 1180°C sıcaklıkta pişirilir. Duvar karosunda ise feldspat yerine kalsit kullanılır ve 1080°C sıcaklıkta pişirilir (Elçi, 2015). Şekil 3.1.'de bünyesinde kil veya kaolen, kuvars ve feldspat içeren yer karosunun da dahil olduğu seramik ürünlerin üçlü kompozisyon diyagramı verilmiştir (Agenor De Noni Jr. ve ark., 2010).



Şekil 3.1. Seramik ürünlere ait üçlü kompozisyon diyagramı (Agenor De Noni Jr. ve ark., 2010).

Duvar ve yer seramik karoların teknik özellikleri TS EN 14411 standartlarına göre sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2' de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Duvar karosuna ait teknik özellikler

(https://www.yurtbay.com.tr/upload/ssss/Duvar_Karosu_Teknik_Ozellikler_Tablosu.xlsx,2012).

Teknik Özellikler	TS EN 14411 Değerler	Test Yönetimi
Uzunluk ve Genişlik	7cm≤N<15cm ±0.75mm N≥15cm ±%0,5 ±2,0mm	TS EN ISO 10545-2
Kalınlık	7cm≤N<15cm ±0.5mm N≥15cm ±%10 ±0,5mm	TS EN ISO 10545-2
Kenar Düzgünlüğü	7cm≤N<15cm ±0.5mm N≥15cm ±%0,3 ±1,5mm	TS EN ISO 10545-2
Gönyeden Sapma	7cm≤N<15cm ±0.75mm N≥15cm ±%0,5 ±2,0mm	TS EN ISO 10545-2
Su Emme	Ort.%10, Eğer %20'yi geçerse üretici tarafından belirlenecektir. Tek karoda en az 9 %	TS EN ISO 10545-3
Kırılma Dayanımı (N)	Kalınlık ≥ 7,5 mm en az 600 Kalınlık < 7,5 mm en az 200	TS EN ISO 10545-4
Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	Kalınlık ≥ 7,5 mm en az 12 Kalınlık < 7,5 mm en az 15	TS EN ISO 10545-4

Çizelge 3.2. Yer karosuna ait teknik özellikler

(https://www.yurtbay.com.tr/upload/ssss/Yer_Karosu_Teknik_Ozellikler_Tablosu.xlsx, 2012).

Teknik Özellikler	TS EN 14411 Değerler	Test Yönetimi
Uzunluk ve Genişlik	7cm≤N<15cm ±0.9mm N≥15cm ±%0,6 ±2,0mm	TS EN ISO 10545-2
Kalınlık	7cm≤N<15cm ±0.5mm N≥15cm ±%5 ±0,5mm	TS EN ISO 10545-2
Kenar Düzgünlüğü	7cm≤N<15cm ±0.75mm N≥15cm ±%0,5 ±1,5mm	TS EN ISO 10545-2
Gönyeden Sapma	7cm≤N<15cm ±0.75mm N≥15cm ±%0,5 ±2,0mm	TS EN ISO 10545-2
Su Emme	% 0,5 < E ≤ % 3,0 Tek karoda en fazla %3,3	TS EN ISO 10545-3
Kırılma Dayanımı (N)	Kalınlık ≥7,5 en az 1100 Kalınlık <7,5 en az 700	TS EN ISO 10545-4
Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	En az. 30 Tek karoda en az 27	TS EN ISO 10545-4

3.1. Seramik Hammaddeleri ve Genel Özellikleri

Seramik endüstrisinin hammadde tabanı geniş olup; mineral ürünleri ve cevherlerinden çok saf kimyasal maddelere kadar sıralanırlar. Bu malzemelerin kullanımları; yapı malzemeleri, vitrifiye ve refrakterler gibi gelenekssel endüstri ve elektronikler gibi daha yeni yüksek teknoloji endüstrisindeki uygulamaları kapsar. Kullanılan hammaddelerde, her ne kadar amaç kriterine uyumluluk aranırsada, başlıca fiyat ve sağlanabilirlik, kullanım alanlarındaki seçimlerinde esastır. Bu kriterler; minimum maliyetle yüksek randımanlı üretim metoduyla, son ürün özellikleri piyasaca kabul edilebilirliğini başarmakla bağlantılıdır (Işık, 2008).

Doğada bulunan mineral çeşitleri, elementlerin ve onların jeokimyasal özelliklerinin zenginliği ile kontrol edilir. Oksijen, silisyum ve alüminyum birlikte yer kabuğundaki elementlerin %90'ını oluşturur. Silikatlar ve alüminyum silikatlar oksijenin diğer mineral bileşikleriyle meydana gelen seramik hammaddelerin büyük bölümünü oluşturur (Kingery, vd., 1975). Silikat minerallerinin yapıları isolated yapısından, framework silikatlara kadar beş yapı çeşidini kapsarlar (Işık, 2013). Seramik endüstrisinde kullanılan hammaddeler özlü (plastik) ve özsüz (plastik olmayan) olmak üzere iki gruba ayrılır. Kil mineralleri gibi özlü hammaddeler seramik ürünlere plastiklik kazandırırken, kuvars gibi özsüz hammaddeler plastikliği azaltır. Bazı özsüz hammaddeler (pegmatit, feldspat, kalsit, kemik külü vb.) katkı oranı ve pişme sıcaklığının etkisi ile çamur içerisinde eritici etki göstererek sinterleşme hızını artırır. Özlü ve özsüz hammaddeler için aşağıdaki gibi bir sınıflama yapılır (Kibici, 2002).

3.1.1. Özlü hammaddeler

Kil, Şiferton, Kaolinit özlü hammaddelere örnek olarak verilmektedir.

Birçok seramik hammaddeleri vardır. Bu hammaddelerden kil ve kaolen özlü (plastik) hammaddelerdir. Tabiat şartlarında fiziksel ve kimyasal olaylar sonucu feldispatik kayaçların bozunması ile kil ve kaolenler meydana gelmişlerdir. Oluşum yönünden birbirine benzeyen bu hammaddelerden kaolenler ilk yataklarda yer alırken, killer ikinci yataklarda yer almaktadır (Tanışan ve Mete, 1986).

Kil, ince taneli minerallerden oluşmuş, su katıldığında plastikleşen ve pişirildiğinde sertleşebilen doğal olarak meydana gelmiş hammaddelerdir. Plastik hammadde olan kil basınç altında kırılmadan deforme olan ve basınç kaldırıldığı zaman yeni şeklini koruyan bir malzemedir (Işık, 1996; Uz, vd., 2006). Plastik hammadde olan kil ve kaolen mineralleri oktahedral yapıdan oluşan bir tabaka ile tetrahedral yapıdan oluşan tabakaların bir araya gelmesi ile meydana gelir. Oktahedral (sekizyüzlü) yapının köşelerinde altı hidroksil ile merkezde iki

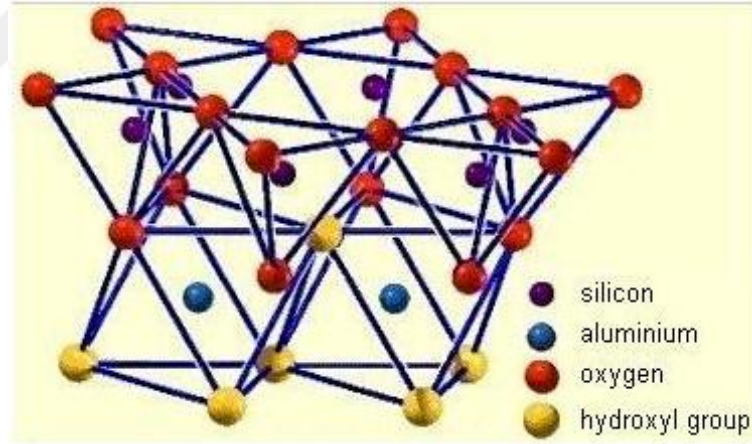
değerlikli magnezyum iyonları veya üç değerlikli alüminyum iyonları bulunur. Tetrahedral (dört yüzlü) yapıda ise köşelerde dört oksijen atomu ve merkezde silisyum atomu bulunur (Sacmi, 2010).

Kil bünyeler pişirilmeden önce iyice kurutulmasına rağmen pişirim işlemi esnasında malzemede kalabilecek gözenek sularının bünyeden uzaklaşması için pişirme hızının yavaş olması gerekmektedir. Eğer pişirme işlemi hızlı bir şekilde yapılırsa bünyede çatlama ve kırılmalar olabilir. Pişirme işleminde ilk 200°C sıcaklığa kadar pişirme hızlı yapılırsa fırında patlamalar oluşur. Pişirme işleminin başlamasıyla yaklaşık 450°C sıcaklığa kadar bünyeden su ayrılır. Sıcaklık 900°C'ye ulaştığında erimiş faz oluşmamasına rağmen bünyede temel değişiklikler oluşur. Kimyasal suyun bünyeden uzaklaşması 450-500°C'de başlar ve 650 °C'de kimyasal suyun çoğu ayrılır. 900°C ve üzerine kadar su buharı oluşumu devam eder. Bünyedeki gözeneklilik pişirme işleminin başlamasıyla beraber düzenli olarak artar. eriticilerin erimesiyle bünyede küçülme başlar ve gözeneklilik azalır (Seramik hataları ve çözüm yöntemleri Harry Fraser, 2010).

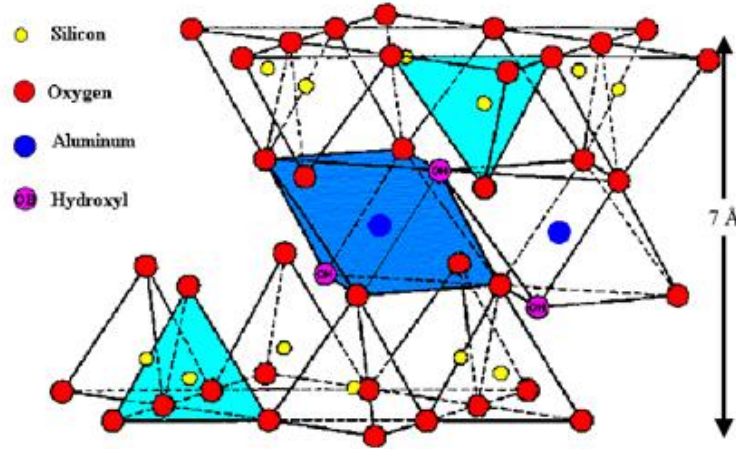
Kil minerallerinin tane büyüklükleri çoğunlukla iki mikrondan küçük olup suya karıştırıldığında kolaylıkla şekillendirilebilirler (Doğan, 1985). Killer plastik olduklarından kuru mukavemeti arttırırlar (Sümer, 1988). Kaolenlerin yapısında yabancı madde az olduğundan dolayı pişme renkleri beyazdır. Kaolenlerin saflığı ve kristal büyüklüğü ateşe dayanım kabiliyetini arttırır, pişme küçülmeleri kaolenlere göre daha azdır. Kaolenlerin kristalleri tam şekillidir, kil kristallerinin ise köşelerinde kırılmalar olmuştur (Tanışan ve Mete, 1986). Kaolinitin kimyasal yapısı Şekil 3.2' de verilmiştir. Kil ve kaolen karo üretiminde karışımın ana hammaddesini oluşturur. 300°C ile 450°C arasında kristal suyunu kaybeden kaolen, 1410°C'de sinterleşir ve ergime noktası 1730°C-1800°C civarındadır. Killer amorf ve kristal yapılar olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Kristalin killerde atom dizilişleri SiO₂ ve Al₂O₃ tabakaları şeklindedir. Kil mineralleri kaolinit, montmorilonit, illit, klorit ve sepiolit olmak üzere beş grupta incelenir (Kibici, 2002). Kaolinit grubuna giren killer ana hammadde olarak kaolinit içerir ve genellikle magmatik kayalardan çıkarılır. Kaolenin içerisinde bulunan kaolinit mineralinin oranı %50 nin altında olup bu hammaddeye hamur gibi yoğrulma özelliği kazandırır. Bu mineralin kimyasal formülü Al₂O₃.2H₂O.2SiO₂ şeklindedir.

Kaolinit mineralleri yaklaşık %40 oranında Al₂O₃, %14 oranında su ve %46 oranında SiO₂ içerir. Pişirim esnasında su molekülleri buharlaşır ve alümina ile silis birleşerek küçük kristaller oluşur (Kibici, 2002). Kristal sistemleri hegzagonal olup kuruma büzülmeleri ve plastiklikleri azdır. Saf kaolinit minerali 1750 °C'de erir (Kibici, 2002). Nakrit, halloysit, dikit ve kaolinit

mineralleri de bu grup içerisinde yer alır (Worrall, 1986). Montmorilonit grubunun atom dizilişi üç tabakalıdır ve bu mineralin bileşimi $(OH)_4(Al_4Fe_4Mg)Si_8O_{20}.nH_2O$ şeklindedir. Montmorillonitin kristal yapısı Şekil 3.3' de verilmiştir. Montmorillonit grubundaki minerallerde tabakalar arasında çok alkali ve toprak alkali tuzlarının girmesi sonucu tabakaların hacimleri artar. Bu gruptaki mineraller su emdiğinde hacimleri 10-15 kat arttığından dolayı su emme bu mineraller için çok karakteristiktir. Bu minerallerin renkleri beyaz, sarı, açık yeşil, mavimsi ve siyahımsıdır (Kibici, 2002). Bu gruptaki mineraller montmorillonit, bedielit, saponit, nontronit ve saukonittir (Tanışan ve Mete, 1986). İllit grubu minerallerinin atom yapısı montmorillonit mineralinin atom yapısı gibi 3 tabakalıdır. Bu grup kaolinit grubu ile montmorillonit grubu arasındadır. İllit ve glokonit bu grupta yer alır (Kibici, 2002). Klorit grubu mineralleri ince taneli olup renkleri yeşildir (Tanışan ve Mete, 1986). Bu gruptaki minerallerin atom dizilişi üç tabakalıdır (Kibici, 2002). Sepiolit grubundaki minerallerin kristal iç yapısı zincirli halka şeklindedir. Bu grup mineralleri magnezyum bakımından zengindir (Kibici, 2002).



Şekil 3.2. Kaolinitin kristal yapısı (<http://lmmuhendislik.com/izolasyon-hammaddeleri/killer-ve-genlesen-killer/>).



Şekil 3.3. Montmorillonitin kristal yapısı (http://tr.123rf.com/photo_40234237_kaolinit-kil-minerali,-kristal-yap%C4%B1s%C4%B1.-kar%C4%B1%C5%9F%C4%B1k-k%C3%BCre-y%C3%BCz%C3%BC-model-olarak-g%C3%B6sterilir..html)

3.1.2. Özsüz hammaddeler

A. Anorganik özsüz hammaddeler

- Silis grubu mineralleri
 - Kuvars
 - Opal
 - Kalsedon
 - Kuvars kumu
- Feldspat
 - Potasyum feldspat
 - Sodyum feldspat
- Pegmatit ve feldspatlı kum
- Korund
- Dolomit
- Mermer-kireçtaşı-dolomit
- Boksit
- Andaluzit-sillimanit- disten (kyanit)
- Bor mineralleri (boraks tinkal, kolemanit, pandemit gibi)
- Fluorit
- Talk

- Vollaştonit
- Magnezit
- Pirofillit
- Yapay olan özsüz hammaddeler
 - Şamot
 - Kalsiyum karbür
 - Zirkon oksit- zirkon silikat

B. Organik katkı maddeleri

- Kömür, odun kömürü, grafit, torf, talaş gibi.

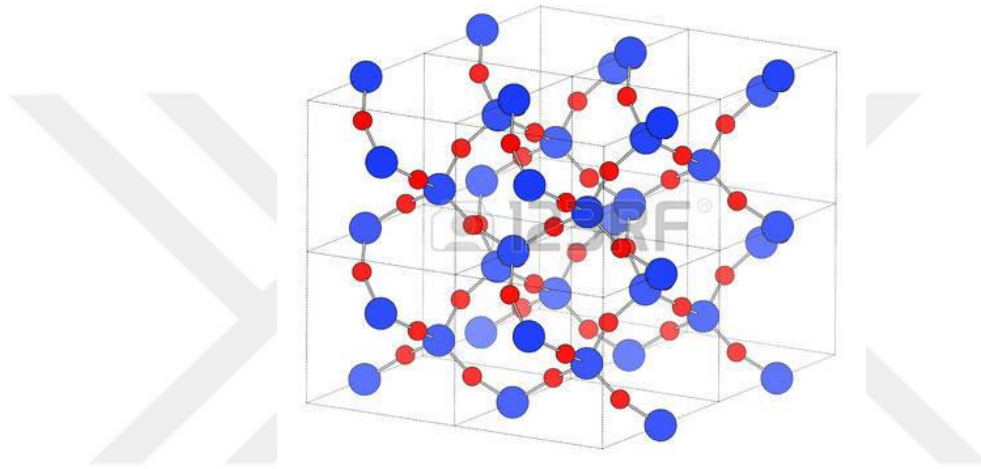
Çok ince öğütölseler bile kolayca şekil verilemeyen, şekil verilse bile dış etkenlerden dolayı şeklini koruyamayıp dağılan malzemelere özsüz (plastik olmayan) seramik hammaddeler denir. Özsüz seramik hammaddeler çamurun daha kısa sürede kurumasını sağlar ve kurutma hataları daha azdır (Arcasoy, 1983). İçerdikleri minerallerin çamurun pişme sıcaklık aralığı ve pişme özelliklerine sağladığı avantajların yanısıra yapıda iskelet görevi gören, deformasyonu önleyici ve plastikliği düzenleyici görevleri de vardır (Doğan, 1985).

3.1.2.1. Kuvars

Kuvars, yeryüzünde en fazla bulunan mineraldir. Yüksek sıcaklıklarda seramik bünyede ürünün çökmesini önler ve yapıda iskelet görevi görür. Kuvars pişirim esnasında ürünün deformasyona uğramadan bünye gazının çıkarmasını sağlar, kuru küçölmeyi azaltır, plastikliği düzenlemeye yardımcı olur ve asitlere karşı dayanımı artırır (Kibici, 2002). Kuvars görünüş ve renklerine göre; Dağ kristali (renksiz), dumanlı kuvars (açık veya koyu gri), sitrin (sarı), ametist (mor), pembe kuvars, adi kuvars (bulanık, az saydam) gibi çeşitlere ayrılmıştır (Kibici, 2002; <http://ruby.colorado.edu/~smyth/G3010/Paper.pdf>).

Yeryüzünde bulunan kuvars içerikli mineraller küçük ya da büyük kristal yapılar halindedir. Küçük boyutlu kristal mineraller, büyük kristalli minerallere göre daha sert ve dayanıklıdır (Doğan, 1985). Kuvarsın yoğunluğu 2,67 g/cm³, sertliği 7' dir. Kuvarsta % 0,2' den daha az bir kısmı safsızlıklar olmakla birlikte hemen hemen tamamı saf silistir (SiO₂). Kuvars normal şartlar altında kararlı SiO₂ formundadır. 573°C sıcaklıkta alfa kuvars beta kuvarsa dönüşür (<http://ruby.colorado.edu/~smyth/G3010/Paper.pdf>). Kuvarsın kristal sistemi hegzagonaldir. Silis minerali tetrahedraların düzenli dizilmesi ile oluşur. Kuvarsın kristal yapısı Şekil 3.4' de verilmiştir. Silis mineralinin kuvars, tridimit ve kristobalit olmak üzere üç kristal yapısı vardır. Bu üç kristal yapıdan doğada bulunan yalnızca kuvarstır. Sıcaklığın etkisi ile

kuvars, tridimit ve kristobalite dönüşür (Doğan, 1985). Kuvars, tridimit, kristobalit, koesit ve stishovit mineralleri SiO_2 bileşiminde olup farklı kristal yapılarıdır. Düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıklarda kuvars, tridimit ve kristobalitin polimorfları vardır. 870°C ile 1470°C sıcaklık aralıklarında ve 1 atm (atmosfer) basınç altındaki kararlı polimorf yüksek tridimittir. 870°C ' de yapının tamamen değişmesi ile yüksek kuvars tridimite dönüşür. 1723°C altında yüksek kuvarsın erimesi sonucu ortaya çıkan sıvı kristobalit halinde kristalleşir. 1470°C ile 1723°C sıcaklıklarında ve 1 atm basınç altında kristobalit kararlıdır (Uz, 1994).



Şekil 3.4. Kuvarsın kristal yapısı (http://tr.123rf.com/photo_40234237_kaolinit-kil-minerali,-kristal-yap%C4%B1s%C4%B1.-kar%C4%B1%C5%9F%C4%B1k-k%C3%BCrey%C3%BCz1%C3%BC-model-olarak-g%C3%B6sterilir..html)

3.1.2.2. Feldspat

Bir eritici olan feldspat, pişirim boyunca seramik gövdenin camlaştırma sıcaklığını düşürür ve yapıda camsı faz oluşturur. Cam ve seramik endüstrisinde sıklıkla kullanılır. Feldspat cam üretiminde sertliği, mukavemeti geliştirir ve kimyasal korozyona karşı direncini artırır (B. A. Ajayi ve Owoeye, 2012; Ariffin, 2003). Başlıca feldspat grubu mineralleri, potas feldspat (ortoklas), soda feldspat (albit), kalsiyum feldspat (anortit), baryum feldspat (celsian) olarak verilmektedir (Tanişan ve Mete, 1986). Feldspat grubu, kimyasal olarak kalsiyum, potasyum, sodyum, demir, baryum ihtiva eden veya bu elementlerin bileşimini içeren minerallerdir. Sertliği 6 olup genellikle beyaz veya açık renklidirler. İki yönde dilinime (klivaj) sahiptirler. Dilinimler (klivaj), plajiyoklas feldspat için 86° , ortoklas için 90° ve mikroklin için $89,5^\circ$ dir. Çoğu feldspatın mineralojik bileşimi ortoklas, albit ve anortit olarak ifade edilebilir. Bunlar genellikle monoklinik veya triklinik sistemde kristalleşirler (Ariffin, 2003). Feldspat

1165 °C-1250°C sıcaklıklarda erimekte olup 1200°C sıcaklığa kadar malzemenin plastikliğini düşürür. 1200°C üzerindeki sıcaklıklarda eriyerek mukavemeti artırır ve gözenekliliği azaltır. Kalsiyumlu ve sodyumlu feldspatların (plajyoklazların) yumuşama sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları birbirine çok yakındır. Potasyum feldspatlarda (ortoz, mikroklin vb.) ise yumuşama sıcaklıkları ile erime sıcaklıkları birbirinden uzaktır. Bu sebeple seramik malzemelerde potasyumlu feldspatlar daha çok kullanılmaktadır (Kibici, 2002). Potasyum feldspat 1170°C' de, sodyum feldspat ise 1120°C' de erir. Eridikten sonra bünyelerinde %10 serbest silis, %90 camısı faz içerirler (Doğan, 1985).

3.1.2.3. Pegmatit

Pegmatit, önemli miktarda feldspat ve kuvarstan oluşur. Pegmatitin yapısında bu mineraller ile birlikte biyotit, muskovit ve demir oksitte bulunur. Seramik endüstrisinde pegmatitin kullanımı, yapısındaki demir ve mikanın varlığından dolayı bazı problemlere sebep olur. Bu malzemeler düşük kaliteli seramik ürünlere sebep olduğundan, nihai ürünün yoğunluk, sertlik ve mukavemetini düşürür (Al-Marzouki, 2012). Pegmatit içerisindeki demir ve titan miktarı % 1 olursa seramik hamuru sararır. Bunun duvar karosu üretiminde büyük bir önemi yoktur. Ancak yer karolarının üretimi için önemlidir (Sümer, 1988).

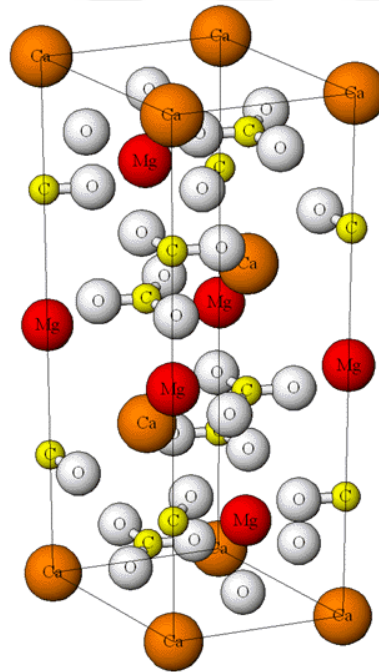
3.1.2.4. Dolomit-Mermer-Kireçtaşı

Dolomitin bileşimi kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonat olup kimyasal formülü $CaMg(CO_3)_2$ şeklinde ifade edilir. Dolomitin kristal yapısı Şekil 3.5' de verilmiştir. Magnezyumlu kireçtaşı olarak bilinen dolomit seramik bünyede kireç gibi davranır. Karışımlara %0,5-1 dolomit ilave edilirse ürün zararlı etkilerden korunur. Eğer karışıma katılan dolomit miktarı fazla olursa çatlamlar meydana gelir (Tanışan ve Mete, 1986). Saf dolomit %40 civarında MgO içerir. Dolomitin MgO içeriği yaygın olarak kalsinasyon işleminden sonra açığa çıkar (British Geological Survey, 2006).

Mermer, kalsiyum karbonatın ısı ve basınç ile değişmesi sonucu oluşmuştur. Mermer 950°C' de ısıtıldığında CaO ve CO₂ olarak ayrışır (Doğan, 1985). Seramik sanayinde kullanılacak mermer içerisinde demir ve renk veren diğer yabancı maddeler bulunmamalıdır. Masselere %0,5 ile %1 oranında mermer ilave edildiği takdirde ürün bir takım zararlı etkilerden korunur. Mermer, kuvars ile birlikte ısıtıldığında, kolayca eriyip camlaşan kalsiyum silikatı (CaSiO₃) oluşturur. Saf feldspat ile ısıtılacak olursa 1280°C olan feldspatın erime noktasını düşürerek daha kolay eriyen bir cam meydana getirir. Bu özelliğinden dolayı sır üretiminde kullanılır (Tanışan ve Mete, 1986). Mermer içeren karışımlar su ile birleşirlerse alkali

özelliğinden dolayı hacimleri artacağından zamanla fayans üzerindeki sırn çatlamasına sebep olur. Mermer içerikli bünyeler ısıtıldığında hızlı şekilde yumuşadığından kendi ağırlıklarıyla kolayca deforme olur (Kibici, 2002).

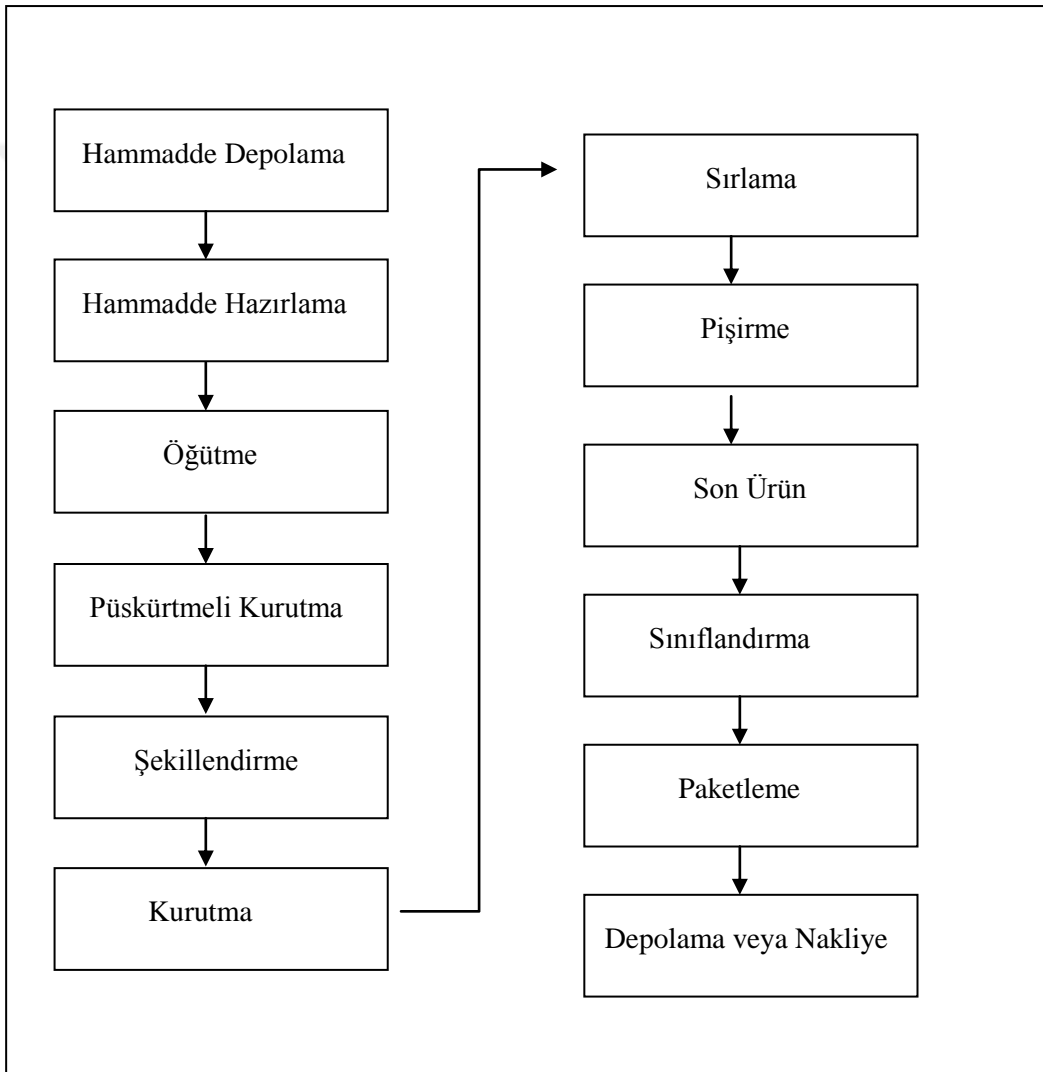
Kireçtaşları, deniz canlılarının kabuk ve iskeletlerinin tortul mineral tabakalar oluşturması ile meydana gelmiştir. Kireçtaşları, kalsiyum karbonattan oluşan ve nadiren magnezyum içeren tortul bir kayadır. Piyasadaki kireçtaşlarının yoğunluk, sertlik ve gözeneklilikleri farklı olabilir. Yüksek kalsiyum içeriğinden dolayı genellikle açık renkli olsalar bile birçok çeşitleri vardır (Natural Stone Council, 2008). Kireçtaşında yaygın olarak bulunan mineral safsızlıklar, kuvars, dolomit, kil ve diğer demir ve mangan mineralleridir (Harrison, 1993).



Şekil 3.5. Dolomitin kristal yapısı (saü. müh. fak. metalurji ve malz. müh. böl., “seramik malzemeler ders notları” , 2015).

4. SERAMİK KARO ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Yer ve duvar kerosu üretim işlemi birbirini takip eden hammadde hazırlama, öğütme, püskürtmeli kurutucu, presleme, kurutma, pişirme ve nihai ürün olacak şekilde bir dizi aşamadan oluşmaktadır. Yer ve duvar kerosu üretiminin akım şeması şekil.4.1.'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.1. Yer ve duvar kerosu üretiminin akım şeması (International Finance Corporation, 2007).

4.1. Hammadde Hazırlama

Türkiye'de seramik malzemelerin üretiminde kullanılan seramik kil yataklarının rezervleri ve kalitesi yeterli düzeydedir. Ancak belli özelliklere sahip bir takım killer yurtdışından ithal edilmektedir (Sazcı, 2001). Sektörel ihtiyaçlar farklıdır ve hammadde ayrıntıları farklı sektörlerle ilişkin bölümlerde listelenir. Kil bazlı seramik bünyeleri, toz haline getirilmiş kuvars ve feldspat gibi plastik olmayan mineraller ile tek çeşit kil veya daha fazla kilden oluşmaktadır. Yaygın kil mineralleri (özlü veya plastik killer) hidratlı alüminyum silikatlardır. Bunlar genel olarak kayaçların ayrışmasından meydana gelmiştir. Yer ve duvar karoları, ev seramikleri ve sağlık gereçleri endüstrisi tarafından üretilen ürünler genellikle plastik hammadde işlevi gören alüminyum silikatlar ve kil minerallerinden oluşur. Kuvars, feldspat, bazı durumlarda kireçtaşı, dolomit, volastonit (doğal kalsiyum silikat) ve steatit dolgu maddesi ve eritici malzeme olarak kullanılır. Bu hammaddeler seramik üretiminde, eritici malzeme olarak pişirme işleminde gereklidir. Organik ilaveler ve bağlayıcı maddeler şekillendirme işleminde yardımcı malzeme olarak kullanılır (Ceramic manufacturing Industry, 2007). Seramik karo üretiminde kullanılacak hammaddeler belirli işlemlerden geçirilerek hazır hale getirilip fabrikalara gönderilir. Daha sonra bu hammaddeler kalite ve maliyet oranına göre seçilerek, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre gruplandırılır. İçerdikleri safsızlıklara göre işlemden geçirildikten sonra homojenleştirilir ve daha sonra masse üretimi için belli basamaklarda işleme tabi tutulur (Sazcı, 2001).

4.2. Öğütme

Seramik endüstrisindeki birçok üretim yöntemi için kullanılan hammaddelerin küçük boyutlu olması gerekir. Bu sebeple üretimde kullanılan metotlardan öğütme, eleme, ayırma ve merkezkaçla ayırıştırma yöntemleri bulunur. Öğütme iri taneli malzemelerin kırılarak ufalanması işlemidir (Bengisu, 2006). Öğütme süresinin artmasıyla tane boyutunun giderek küçülmesi sonucu kuru mukavemet, pişme mukavemeti ve pişme küçülmesi artar, su emme oranında ise azalma olur (Kartal ve Kurt, 2015). Parçacık boyutu azaldıkça tanecikler arası su filmlerinin sayısı da artar. Bu sebeple kurutma işlemi esnasında su filmlerinin bünyeden uzaklaştırılması sonucu büzülmeler meydana gelir. İyi bir harmanlama arzu edilen bir parçacık boyut dağılımı ile birlikte pişirim işlemi boyunca bileşenlerin reaksiyonu ve gövde içerisindeki özelliklerin homojenliği için gereklidir (Kingery, 1975). Bilyeli öğütme, sıvı enerjili öğütme, silindriki öğütme, aşındırılmalı öğütme, titreşimli öğütme ve 1 mm altında kullanılan yaygın yöntemlerdir (Bengisu, 2006). Öğütme işleminde hammaddelerin parçacık boyutu küçültülür. Bu işlem sadece kütlenin davranışını ve özelliklerini etkilemez.

Aynı zamanda öğütme işleminin seramik kütlenin sinterleşmesi ile yakın ilişkisinden dolayı pişirimden sonra nihai ürünün kalitesini etkiler (W. Acchar ve E. J. V. Dultra, 2015). Bilyeli öğütme işleminde silindir veya küre şeklindeki bilyeler kullanılarak hammaddeler karıştırılır. Öğütme işlemi sıvı veya katı ortamda yapılabilir. Bilyeli öğütme işlemi tane boyutunun küçültülmesinin yanısıra farklı tozların karıştırılması için de kullanılır. Eğer kullanılan hammaddelerin yoğunluğu farklıysa katının oranı sıvıya göre daha yüksek tutulabilir (Bengisu, 2006 sayfa 105,106,109). Çamur veya ince taneli plastik kütle hazırlamak için bilyalı değirmenler veya çamur karma makinesine yerleştirilmiş hammaddelerle birlikte ıslak karıştırma kullanımı klasik bir yöntemdir (Kingery, 1975). Sıvı enerjili öğütme işleminde tozlar yüksek hızlı bir akım altında çarpıştırılır. Enerji aktarım ortamı olarak hava, azot, CO₂, su veya farklı gaz ve sıvılar kullanılır. Ses hızındaki parçacıkların birbiriyle çarpıştığı bu işlemde aşındırma hava veya sıvılarla yapıldığından tozlar sürtünmeden dolayı ısınmaz ve kirlenme en düşük seviyede olur.

Bu yöntemde yüksek hacimli taşıyıcı ortamlardan dolayı tozların toplanması zordur. Silindirli öğütmede tozlar dönen bir tabla ve silindirler ile öğütülür. Tane boyutunun denetlenebilmesi için aynı anda farklı hızlarda silindirler kullanılabilir. Aşındırma öğütmede, hammaddelere göre daha sert bilyeler kullanılarak mikronaltı tane boyutuna sahip tozlar elde edilir. Bu yöntem mikronaltı öğütmede bilinen en etkili yöntemdir. Titreşimli öğütme işleminde, titreşimin etkisiyle bilyelerin bulunduğu ortamda oluşan çarpışma ve sürtünmeler tane boyutunu düşürür. Bu yöntemle üretilen tozlar bilyeli öğütmeye göre daha ince olur (Bengisu, 2006). Hammadde parçacık boyut dağılımını bir değirmendeki bilyeler belirler. Sulu öğütme aşamasında çamur olarak adlandırılan seramik kütle basınçlı hava enjekte edilerek değirmenden boşaltılabilmesi için yarı sıvı olmalıdır. Öğütme işleminden sonraki basamak çamur homojenizasyonu ve depolama tanklarına alınmasıdır (Acchar W. ve Dultra E. J. V., 2015).

4.3. Püskürtmeli Kurutma

Islak öğütülmüş karışımın susuzlaştırılması için filter press kullanılabilir veya daha yaygın püskürtmeli kurutucu ile çamurun kurutma boyunca homojen bileşimini sağlamak için sıcak havanın ters bir akımı ile kurutulur (Kingery, 1975). Püskürtmeli kurutmada, bir çözelti, çamur, jel veya macun, çok iyi sprey damlacıkları elde etmek için genellikle kurutma bölgesinin üst kısmında bulunan dönen bir çark veya basınçlı ağızlık kullanılarak bir püskürtecine içine pompalanır. Püskürtmeli kurutucuda kullanılan hava, filtreler ve bazen de içinden hava geçen bir fan ile atmosferden çekilir. Hava yağ yakıtlı bir fırın, buharlı ısıtıcı ya da elektrikli ısıtıcı

kullanılarak istenilen bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Çok iyi dağılmış sprey damlacıklar kurutma bölümünde sıcak hava ile etkileşir.

Daha sonra damlacıklar sıcak hava ile karşılaşınca nem havaya transfer edilir ve ürünün büyük çoğunluğu toplandığı yerde kurutma bölmesinin alt kısmına düşer. Bu nedenle hava akımında kurutulmuş parçacıkları yakalamak için bir siklon içinden geçirilmektedir. Püskürtmeli kurutmada püskürtme, kurutma bölümü ve toz toplama ve ayırma olmak üzere üç temel aşama vardır (Sadıkoğlu, 2010).

- **Püskürtme:** Püskürtme cihazında, püskürtme oluşturmak için küçük damlacıklar içinde sıvı hacmi ayırmak püskürtmeli kurutucudaki en önemli ekipmandır. Püskürtücünün temel işlevi buharlaşmayı kolaylaştırmak için kütle oranına göre yüksek bir yüzey oluşturmak ve istenen şekil, boyut ve yoğunluklu parçacıklar üretmektir. Bir püskürtmeli kurutucuda üretilen ürünün kalitesi ve bir püskürtme oluşturmak için sıvının atomizasyonunu sağlamak için gerekli olan enerji püskürtücünün seçimine büyük ölçüde bağlıdır (Sadıkoğlu, 2010).
- **Kurutma bölmesi:** Püskürtmeli kurutucu odaları oluşturmak için genellikle paslanmaz çelik saclar kullanılır. Gerektiğinde bölmenin dış yüzeyi yalıtılabilir. Bazı temel tasarım parametreleri belirlemek için genellikle deneme ölçekli püskürtmeli kurutucular ve araştırma laboratuvarlarından elde edilen veriler endüstriyel ölçekli püskürtmeli kurutucu odaları tasarlamak için kullanılır. Kurutma bölmesinin içindeki hava ve dağılmış damlacıkların karışımı eş yönlü akım, ters akım veya karışık akımla olabilir. Tasarımda döner ve nozul tipi püskürtücüler kullanıldığı zaman püskürtülmüş damlacıklar eş yönlü akımla temas ederek akan hava ile aşağı düşer (Sadıkoğlu, 2010).
- **Toz toplama ve ayırma:** Kurutulan ürün toz şeklinde kurutma bölmesinin alt kısmında toplanır. Kurutma bölmesinin alt kısmı genellikle kurutulmuş ürünün toplanmasını kolaylaştırmak için koni biçiminde olup aynı zamanda bir toz ayırıcı olarak görev yapar. Kurutulmuş ürünün bir kısmı kurutma odasının tabanından alınır. Püskürtmeli kurutucu diğer bazı kurutucular ile karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. Gerekli boyut ve şekle sahip kurutulmuş ince toz ürünler çözelti, çamur, macun, jel ve süspansiyon gibi herhangi bir pompalanabilir sıvıdan üretilir (Sadıkoğlu, 2010).

4.4. Şekillendirme

Şekillendirme ve pişirim süreçlerini etkileyen en kritik faktör hammadde ve bunların hazırlanmasıdır.

Şekillendirme aşamasında, kuru tozlar, plastik gövdeler, macunlar ya da çamurlar istenilen şekil ve boyutta kaynaşmış bir gövdenin üretimi için birleştirilir ve şekillendirilir. Kuru şekillendirme sert ya da esnek bir kalıpta kuru seramik tozların eş zamanlı sıkıştırma ve şekillenmesinden oluşur. Kuru şekillendirme, kuru presleme, izostatik presleme ve titreşimli sıkıştırma ile gerçekleştirilebilir (Ceramic products manufacturing, 1996).

Tipik killer birbirinden ayrı parçacıklar için 0,1 ila 50 mikron arasında değişen parçacık boyut dağılımına sahiptir. Şekillendirme işlemi için gerekli olan ince tanecikli bileşenler özel seramikler için 1 mikrondan daha küçük olabilmektedir. Çünkü sıvı faz bağlayıcı bir madde ile plastik karışımlar ve kuru presleme, sabit bir süspansiyon içinde kalan veya birbiri üzerinden akan çok küçük parçacıklara bağlıdır. Süspansiyonlar için çökme eğilimi, yoğunluk ve parçacık boyutu ile doğru orantılıdır. Plastik şekillendirme için kütlenin tutarlılığı ve onun akma noktasını (akma dayanımını) parçacıklar arasındaki sıvının kılcallığı belirler. Bu kuvvet parçacık boyutu ile ters orantılıdır. Bu nedenle eğer tüm malzeme homojen ince bir tanecik boyutuna sahipse, katılar yüksek bir konsantrasyon oluşturmak için uygun olmaz. İnce tane boyutlu parçacıklarla birlikte büyük tane boyutlu parçacıkların kullanılması maksimum paketleme sağlar. İki parçacık boyutu kullanıldığı zaman maksimum parçacık paketleme yoğunluğu yaklaşık %70 oranında iri ve %30 oranında ince malzemeye erişilir. İnce parçacığa sahip malzeme iri parçacıklar arasındaki boşlukları doldurur (Kingery, 1975).

4.5. Kurutma

Şekillendirmeden sonra seramikler kurutulmalıdır. Kurutma işlemi, büzülme, çarpılma ve bükülmeleri önlemek için dikkatlice kontrol edilmelidir. Seramik kurutmada kullanılan en yaygın yöntem seramik etrafında sıcak hava akımının sağlanması şeklindeki ısı yayılımıdır (Ceramic products manufacturing, 1996).

Killerin yoğrulabilmesi için tüm şekil verme işlemlerinde suyun ilave edilmesi gerekmektedir. Bünyedeki su, pişirim işleminden önce numuneden uzaklaştırılmalıdır. Eskiden seramik nesnelere kontrollü bir şekilde doğal süreçlerle kurutulmuştur. 19. yy. ortalarında mekanik şekil verme işlemi uygulanmasıyla ve üretimin artmasıyla seramik malzemeler için farklı kurutma işlemleri denenmiştir. Günümüzde seramik karo üretiminde, seramik gövdeden suyun uzaklaştırılmasına yönelik kurutma işlemleri hayata geçirilmiştir. Seramik yapılarda kırılmaları önlemek için homojen kurutma gereklidir. Seramik karo kesiti ve yüzeyi boyunca suyun homojen olarak tamamen uzaklaştırılması için karoların sıcak hava akımı ve fiziksel ayrışması uygun yöntemlerle gerçekleştirilir. Uygun bir sıcaklıkta kurutucudan çıkarılan karoların yüzey suyunun hızlıca buharlaşmasından dolayı ham parça üzerine sonradan astar, sır

ve dekorasyon uygulamaları için avantaj elde edilir. Düzenlilik ve homojenlik kurutma işleminde çok önemlidir. Pişirmeden hemen önce ham parçada homojen olmayan bir kurutma ve fazla sudan kaynaklanan çeşitli kusurlar önlenmiş olur (Institut de Promocio Ceramica,). Kurutma esnasında ince bir su filmi ile kaplanmış olan kil tanecikleri arasındaki mesafe, suyun buharlaşmasıyla azalır. Seramik malzemenin yüzeyinin kurummasıyla iç bölgelerdeki su moleküllerinin yüzeye doğru yayılımı ile malzemenin iç bölgeleri de kurumuş olur. Bünyedeki suyun buharlaşması, yayınımdan daha hızlı olursa malzemede bir takım kusurlar meydana gelir. Şekillendirilmiş seramik malzemede su içeriğinin artmasıyla malzemenin boyut küçülmesi artacağı için su içeriği mümkün oldukça düşük tutulmalıdır (Callister ve Rethwisch, 2013)

Şekil verme ve ham şekillendirmeden sonraki kurutma süreci pişirim sürecine entegre edilemez. Çünkü kalan nem çok hızlı buharlaşmamalıdır ve malzeme organik bir çözücü içeriyorsa patlamaya dayanıklı olmalıdır. Eğer seramik bünyelerin bağlayıcı içeriği, şerit döküm ham gövdeleri veya enjeksiyonla kalıplamada olduğu gibi yüksek ve pişirim atmosferinde oksijen ve hava yoksa bu işlem gereklidir. Genellikle pişirim atmosferinde hava bulunur. Çünkü organik reçineler herhangi bir kalıntı bırakmadan uzaklaştırılmak zorundadır. Eğer oksit olmayan seramikler üretilirse pişirim sıcaklık seçimi önemli olur. Sıcaklık çok düşük olduğunda işlem uzun sürer ve ekonomik olmaz, eğer sıcaklık çok yüksek olursa ince toz parçacıklar oksitlenme eğiliminde olur (Kriegesmann, 1991).

4.6. Sırlama

Seramik sırları olarak adlandırılan maddeler, seramik malzemeleri ince bir tabaka olarak kaplayan ve bu malzeme üzerinde eriyerek oluşan camsı bir yapıdır. Seramik sırlarda aranan en önemli özellik üzerine çekildiği seramik çamuru ile fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Kusursuz bir sır tabakası seramik malzeme üzerinde genelde çatlamadan kalmalıdır. Pişme sırasında sıranın erimesi tek bir noktada olmaz. Sırı oluşturan silikat karışımının sinterleşmesine bağlı olarak yavaş yavaş olur. Sıcaklığın artışıyla sır cama dönüşür ve akışkan bir hal alır. Sırlanan seramik malzemelerde sıranın, malzemeyi sıvılar ve gazlardan koruma, parlak ve kaygan bir tabaka oluşturmak gibi görevleri vardır (Arcasoy, 1983).

4.7. Pişirim

Pişirimin amacı şekillendirilmiş yaş seramiğin (green body) sağlamlaştırılmasıdır. Seramik malzemelerin pişirilerek pekiştirilmesi sinterleme olarak adlandırılan fiziksel bir süreçtir. Fırın içindeki sıcaklık kontrolü seramik yapının oluşumunu ve küçülmeyi büyük ölçüde etkiler. Programlanmış sıcaklıklardaki farklılıklar eğilmelere (çarpımlara) neden olabilir

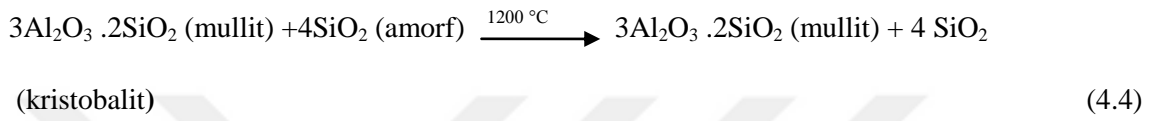
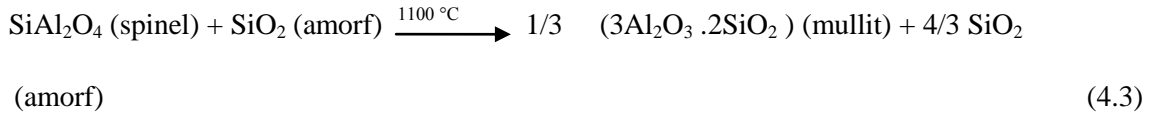
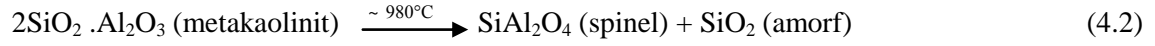
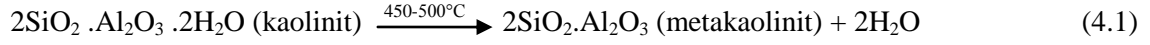
(Mayer ve ark., 2014). Sinterlemeye neden olan serbest enerji değişimi, katı-buhar ara yüzünün azaltılması ile yüzey alan da azalır. Yüzey serbest enerjisinin azalması genellikle daha düşük enerji seviyelerine sahip yeni katı-katı ara yüzlerin oluşması ile gerçekleşir. Böylece komşu parçacıklar çok iyi bağlanarak sinterleme işlemi boyunca birlikte büyür. Yüzey alan değişiklikleri sadece malzeme transferi oluşursa mümkündür. Yüzey alanda oluşan bu değişikliklere, difüzyon, viskoz akış veya buhar fazlı reaksiyonlar gibi çeşitli mekanizmalar neden olur. Malzeme transferi ve yüzey alan değişiklikleri sinterleme sırasında seramik bünyelerin gözenek şekillerini değiştirebilir. Eğer bünye içerisinde her parçacığın ağırlık merkezi konumu sabit kalıyorsa ne yoğunlaşma ne de büzülme meydana gelir. Eğer ağırlık merkezleri birbirine yaklaşırsa seramik bünyeleri sinterleme esnasında yavaş yavaş küçülür ve gözenekler daralır (Kriegesmann, 1991).

Pişirme işleminden önceki kurutma sürecinde suyun bir kısmı uzaklaştırılır. Tane yüzeylerinde ve küçük çaplı gözeneklerde bulunan higroskopik su ise 200°C sıcaklıkta bünyeden uzaklaştırılır. Kimyasal bağlı su ise 450-500 °C arasındaki yüksek sıcaklıklarda kil minerallerinin bozunmaya başlamasıyla bünyeden uzaklaştırılır (Doğan, 1985). Higroskopik suyun bünyeyi terk etmesi sonucu oluşan gözenekler sayesinde kimyasal suyun malzemeyi terk etmesi kolay olur. Kimyasal suyun bünyeyi terk etmesi kimyasal bağların kırılmasını gerektirdiği için yaklaşık 800°C'ye kadar bu reaksiyonlar devam eder. Kimyasal bağların kırılması sonucu kil tabakaları birbirine yaklaşır ve küçülme meydana gelir. Aynı sıcaklık bölgesinde alfa kuvarsın beta kuvarsa dönüşmesi sonucu oluşan genleşme ile bu küçülme giderilmiş olur (Tanışan ve Mete, 1986).

Seramik karoların üretilmesinde kullanılan hammaddelerde artan sıcaklıklarla oluşan etkileşmeler sonucu malzeme içerisinde değişik yapılar oluşur (Doğan, 1985). Seramik malzemeler genellikle 900 ile 1400°C arasında pişirilir. Yüksek sıcaklıklara çıktığında kil içerikli malzemelerde karmaşık reaksiyonlar oluşur. Seramik bünyede oluşan camlaşma da bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıvı fazdır. Yapıda oluşan camlaşma derecesi sıcaklığın yanı sıra zamana ve malzemenin kimyasal bileşimine de bağlıdır. Feldspat gibi ergitici malzemelerin ilavesiyle sıvı faz oluşum sıcaklığı düşürülür. Ergimiş bu faz bünye içerisinde bulunan parçacıklar arasından akarak boşlukları doldurur (Callister ve Rethwisch, 2013).

Kaolinit, 450 °C ile 600 °C arasında yapısında bulunan hidroksil grubunun uzaklaşmasıyla metakaolene dönüşür (Eşitlik 4.1). Isıtma devam ettikçe, 980 °C civarındaki sıcaklıkta metakaolen amorf silikaya ve spinel tipi yapıya dönüşür (Eşitlik 4.2). 1100 °C-1200 °C civarında spinel kaybolur ve mullit kristali oluşmaya başlar (Eşitlik 4.3). Amorf SiO₂, 1200 °C

üzerindeki sıcaklıklarda kristobalite dönüşür (Eşitlik 4.4) (H. Mesbah ve ark.; C.Y. Chen, vd, 2000).



4.8. Nihai Ürün

Pişirme işleminden sonra fırından çıkarılan ürünler kalite ayırımından sonra ambalajlanarak stoklanır. Stoklanan ürünler daha sonra piyasaya sevk edilir.

5. ÇİMSTONE

Kuvars esaslı kompoze taş üretiminde Türkiye'de ilk firma olan Çimstone, 1996 yılından bu yana İzmir'deki üretim tesisi ve idari merkezi; İstanbul ile Ankara'daki bölge ofisleri ve çözüm ortaklarıyla yurt genelinde hizmet sağlamaktadır. Dünyanın önde gelen kuvars esaslı kompoze taş üreticileri arasında yer alan Çimstone; banko, zemin, cephe gibi farklı kullanım alanlarına uygun, üstün özelliklere sahip, dayanıklı yüzey kaplama malzemesi üretir. Kuvars, reçine, pigment, atık cam-ayna, deniz kabuğu gibi malzemeler tüketen işletmenin, kullandığı hammadde miktarı yıllık 25,441 tondur.

Fabrikada üretimi yapılan kompoze taş kuvars granülleri ve bağlayıcı olarak doymamış polyester reçine kullanılarak hazırlanmaktadır. Farklı boyutlardaki kuvars granülleri renklendirme amaçlı kullanılan pigmentler ve efekt malzemeleri ile karıştırıldıktan sonra bağlayıcı olarak kullanılan doymamış polyester reçine ilave edilerek tüm malzemenin polyester reçine ile ıslanması sağlanır. Hazırlanan kuvars ve reçine karışımı üretim kalıplarına serildikten sonra preslenir. Kalıp içerisinde preslenen malzeme fırınlanarak polyester reçinenin reaksiyonunu tamamlaması sağlanır. Kürlenmiş olan kompoze taş parlatma hattına alınır. Burada ilk önce kalibre edilen levha farklı numaralarda parlatma kafaları kullanılarak istenilen parlaklığa ulaşılan levha kalite kontrolden sonra stok alanına gönderilir. Parlatma hattında, parlatma işlemi sırasında su kullanılmaktadır. Levha yüzeyinden parlatma kafaları ile aşındırılan kuvars su ile sistemden uzaklaştırılmaktadır. Çöktürme tanklarında kuvars çöktürülerek çamur olarak ayrılmakta, temizlenen su tekrar parlatma hattına geri beslenmektedir. Parlatma hattında yaklaşık olarak yıllık 12,000 ton kuvars çamuru atık olarak ortaya çıkmaktadır. İşletmenin döküm hattında kullanılan solüsyon miktarı azaltılarak, kimyasal madde kullanımının azaltılması için bir adet solüsyon geri kazanım cihazı mevcuttur.

Yıllık çalışma süresi 300 gün olan işletmenin ihracat oranı %33 'tür. Dünyanın birçok ülkesine satış yapan şirket Amerika ve İngiltere'de bulunan dağıtım şirketleriyle büyümesini sürdürmektedir (<http://www.cimstone.com.tr/TR/16/Firma.htm>).



Şekil 5.1. İzmir Çimstone fabrikası.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kuvars esaslı kompoze taş üretimi esnasında oluşan atık çamurlar, seramik yer karosu reçetelerinde kuvars yerine, farklı oranlarda kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda elde edilen malzemelere uygulanan testler sonucu bu atıkların seramik yer karosu özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.

6.1. Kullanılan Hammaddeler

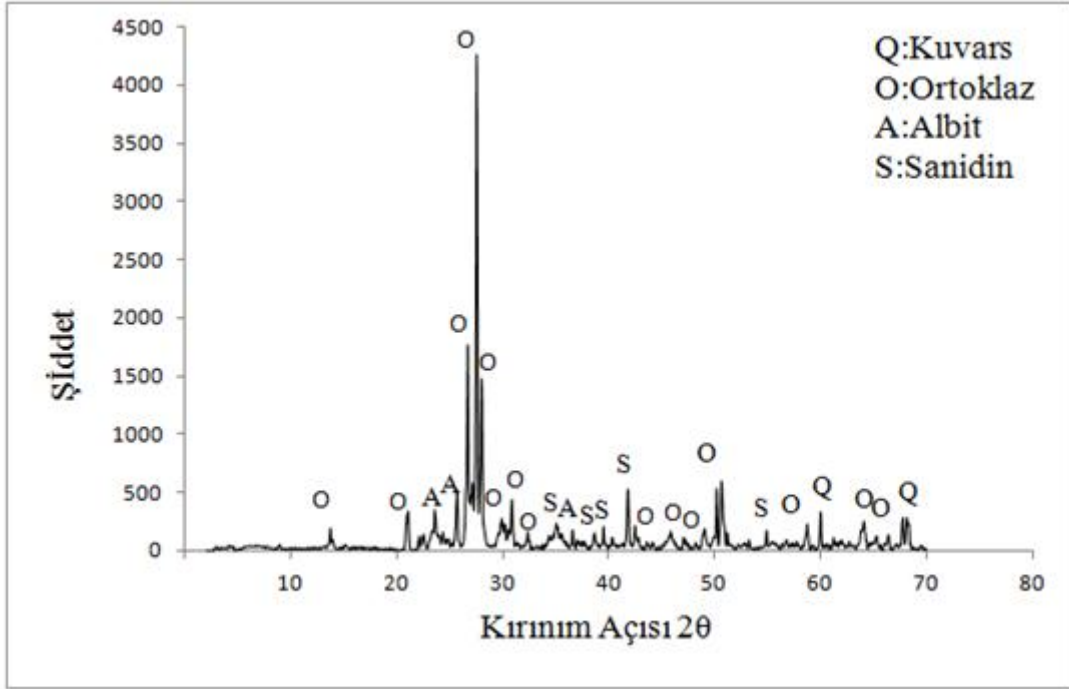
Yapılan deneysel çalışmada hammadde olarak potasyum feldspat, yüksek alüminalı kaolen, plastik kaolen, kuvars ve atık silis kullanılmıştır. Atık silis ve hammaddelere ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.1.de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kullanılan hammaddelere ait kimyasal analiz sonuçları (ağırlıkça %).

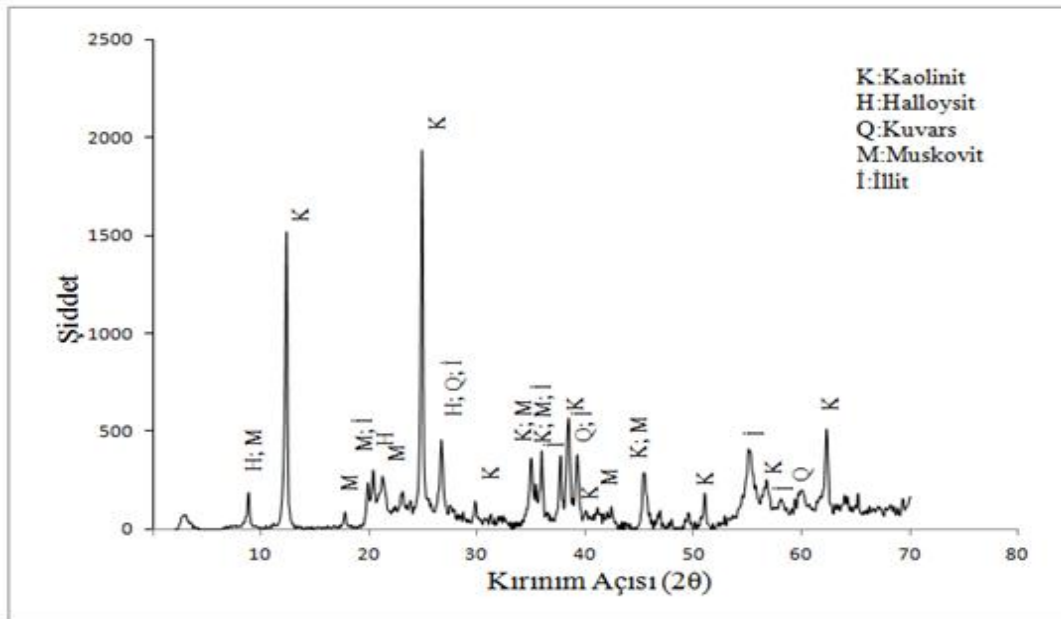
Hammaddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	A.Z.	Toplam
Kuvars	97,97	1,54	0,29	0,04	0,02	0,05	0,05	-	-	0,36	99,91
Potasyum Feldspat	67,57	17,51	1,99	0,43	0,08	12,02	0,16	-	-	0,53	97,76
Yüksek Alüminalı Kaolen	60,68	34,97	0,07	0,72	0,67	0,15	0,54	0,61	0,44	10,17	98,85
Plastik Kaolen	54,39	40,33	0,06	0,06	0,39	3,26	1,16	0,07	-	11,99	99,72
Atık Silis	93,80	0,61	1,77	1,80	0,62	0,10	0,09	1,07	0,05	9	99,91

Çalışmada kullanılan atık malzemeye ve hammaddelere ait faz analizleri Şekil 6.1-6.5'de verilmiştir. Hammaddelerin faz analizleri Rigaku marka cihazla yapılmıştır. Şekil 6.1'de potasyum feldspata ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Potasyum feldspatın faz analiz sonuçlarının incelendiğinde yapısında kuvars, ortaklaz, albit ve sanidin fazları olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.2'de plastik kaolene ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde yapısında kaolinit, halloysit ve muskovit olduğu tespit edilmiştir. Yüksek alüminalı kaolene ait XRD analiz sonuçları Şekil 6.3'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde yapısında kuvars ve kaolinitin olduğu tespit edilmiştir. Kuvarsa ait XRD analiz sonuçları Şekil 6.4' de verilmiş olup yapısında sadece kuvars bulunmaktadır. Deneysel çalışmada bünyelere belli oranlarda katılacak atık

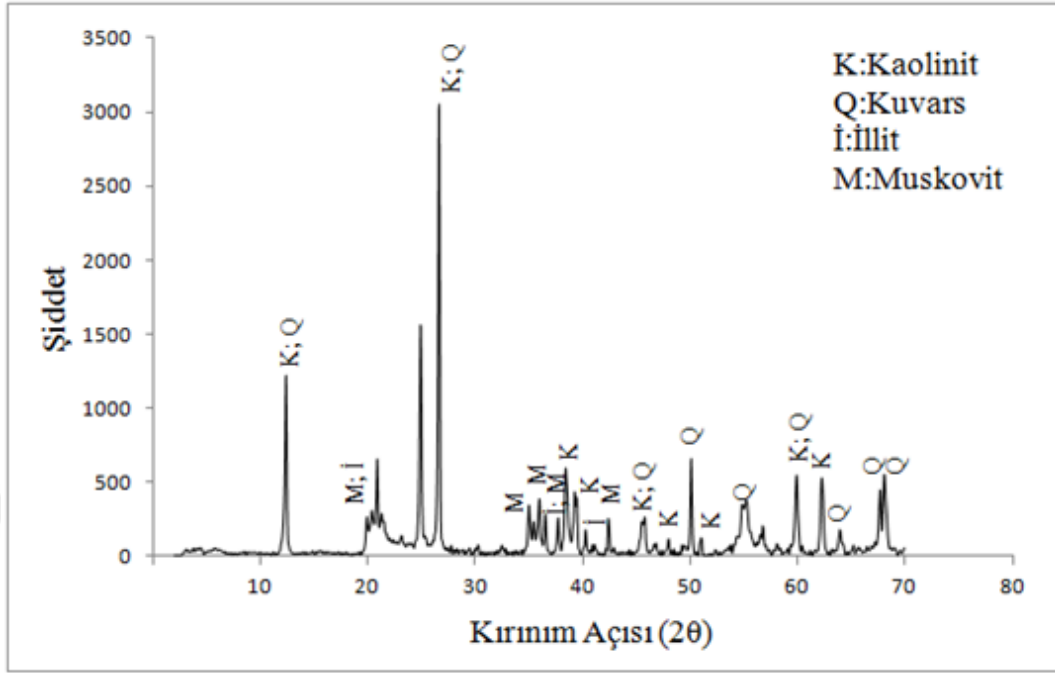
malzemeye ait XRD analiz sonuçları Şekil 6.5'de verilmiştir. Atık malzemeye ait XRD sonuçları incelendiğinde yapısında sadece kuvars olduğu tespit edilmiştir.



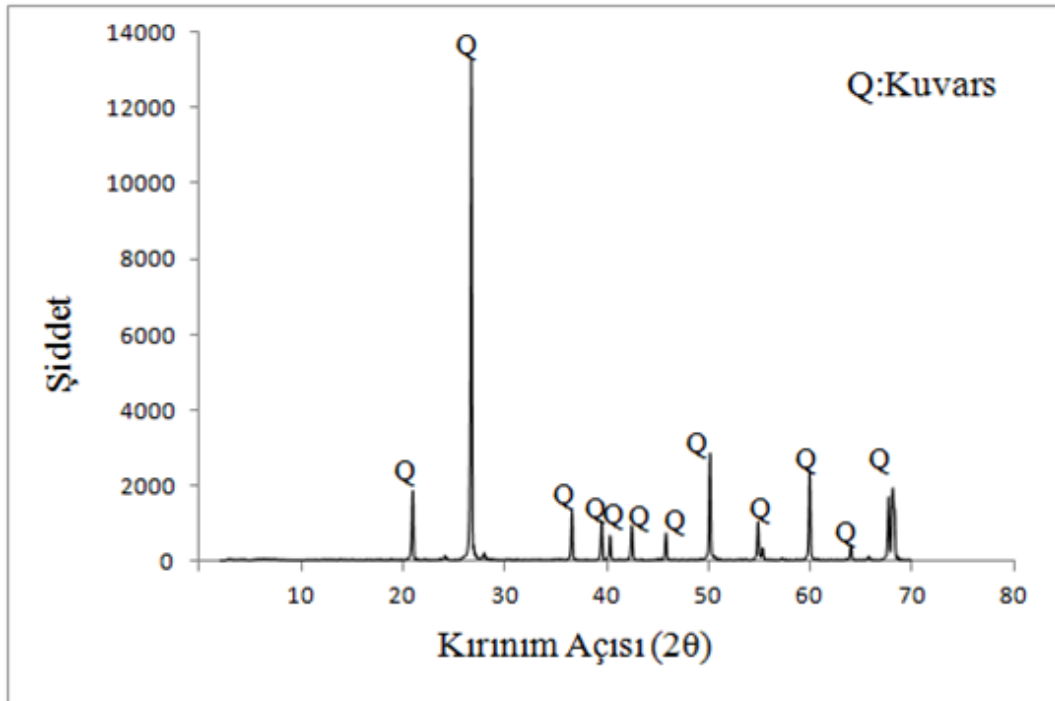
Şekil 6.1. Potasyum feldspata ait XRD paterni.



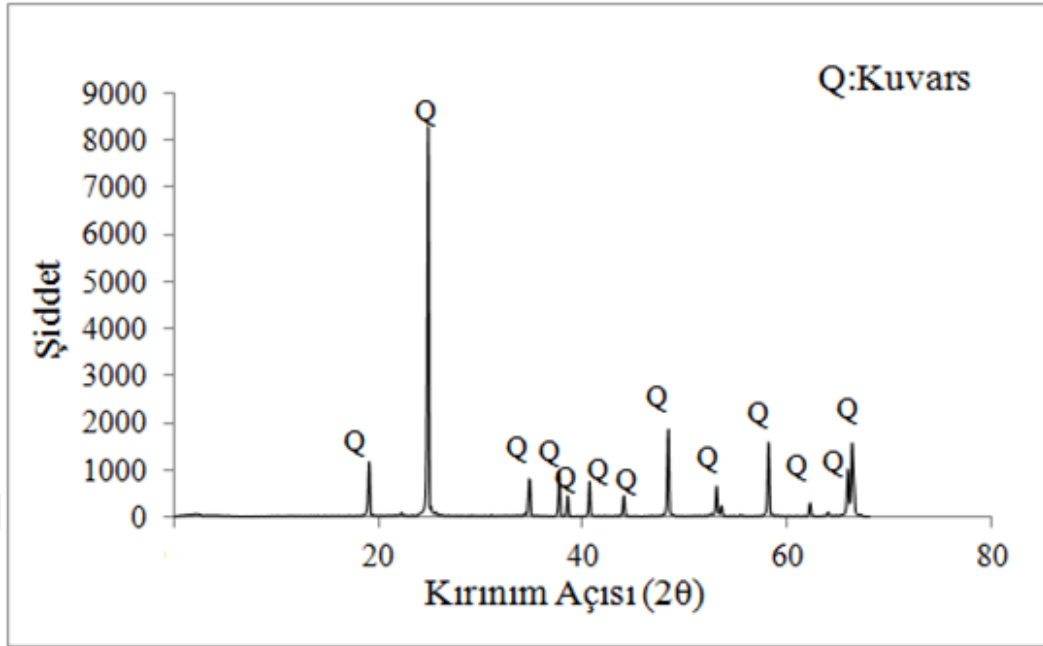
Şekil 6.2. Plastik kaolene ait XRD paterni.



Şekil 6.3. Yüksek alüminalı kaolene ait XRD paterni.



Şekil 6.4. Kuvarsa ait XRD paterni.



Şekil 6.5. Atık silise ait XRD paterni.

6.2. Kullanılan Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan atığın ve hammaddelerin kimyasal analizi Panalytical marka XRF cihazı ile ve faz analizleri Rigaku marka XRD cihazı ile yapılmıştır. Malzemelerin tartımları 0,1 mg hassasiyetli Kern marka terazi ile yapılmıştır. Hammaddelerin karıştırma ve öğütme işlemlerinde alümina bilyalı porselen değirmen kullanılmıştır. Hazırlanan reçetelerin kurutma işlemi Nüve marka etüvde yapılmıştır. Şekillendirme ve presleme MSE_PE_10 marka tek yönlü presle gerçekleştirilmiş olup pişirme işlemi Nabertem marka fırında yapılmıştır. Pişirilen numunelerin üç nokta eğme testi Shimadzu Autograph AGS-X marka cihaz ile mikroyapı analizleri Nova NanoSEM 650 marka taramalı elektron mikroskopuyla ve termal analizler, Setaram marka Setsys Evolution model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Sinterleme davranışları için Setaram marka Labsys Evo model cihaz cihaz kullanılmıştır. Deneyisel çalışmalarda yapılan analizler ve testlerde Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezi ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarında ki cihazlar kullanılmıştır.

6.3. Seramik Yer Karosu Reçetelerinin Hazırlanması

6.3.1. Hammaddelerin hazırlanması

Çalışmada kullanılan arıtma çamuru atık silisi kurutulup öğütülmüştür. Öğütülen atık silis ve hammaddelerin kimyasal analizi yapılmıştır. Deneylerde kullanılan atık malzemede %93,80

oranında SiO_2 tespit edilmiştir. Yüksek oranda SiO_2 içeriğine sahip olan atıklar seramik karo bünyelerde %5, %10, %15, %20, %25 oranlarında kullanılmıştır. Bünyelere ilave edilen atık miktarı kadar kuvars reçetelerden çıkarılmıştır. Hazırlanan reçetelerdeki hammadde oranları Çizelge 6.2'de verilmiştir. Bu reçetelere ait seger analizleri Çizelge 6.3' de ve reçetelerin hesaplanmış kimyasal bileşimleri Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Reçetelerde kullanılan hammaddeler ve ağırlıkça % oranları.

Reçeteler	R _{STD}	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Hammaddeler	%					
Atık Silis	-	5	10	15	20	25
Kuvars	25	20	15	10	5	-
Potasyum Feldspat	45	45	45	45	45	45
Plastik Kaolen	20	20	20	20	20	20
Yüksek Alüminalı Kaolen	10	10	10	10	10	10

Çizelge 6.3. Seramik yer karosu reçetelerine ait seger analizleri.

RO ve R ₂ O Grubu	R _{STD}	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
CaO	0,043	0,071	0,084	0,097	0,108	0,119
MgO	0,053	0,071	0,064	0,069	0,073	0,078
SrO	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
BaO	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Na ₂ O	0,177	0,180	0,186	0,191	0,196	0,201
K ₂ O	0,717	0,681	0,657	0,634	0,613	0,593
Rb ₂ O	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Toplam	1	1,013	1	1	1	1
R₂O₃ Grubu						
Fe ₂ O ₃	0,026	0,024	0,024	0,023	0,022	0,022
Al ₂ O ₃	2,158	2,043	1,965	1,892	1,825	1,761
RO₂ Grubu						
SiO ₂	13,266	12,554	12,068	11,616	11,194	10,799
TiO ₂	0,010	0,017	0,023	0,029	0,034	0,039
ZrO ₂	0,0008	0,0008	0,0008	0,0007	0,0007	0,0007

Çizelge 6.4. Reçetelerin hesaplanmış kimyasal bileşimi.

Oksitler	R _{STD}	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
SiO ₂	71,849	71,640	71,432	71,224	71,016	70,808
CaO	0,221	0,381	0,469	0,557	0,644	0,732
Na ₂ O	0,991	1,065	1,139	1,213	1,288	1,362
Al ₂ O ₃	19,833	19,787	19,740	19,694	19,647	19,600
K ₂ O	6,089	6,092	6,095	6,098	6,100	6,103
MgO	0,194	0,224	0,254	0,284	0,314	0,344
Fe ₂ O ₃	0,374	0,376	0,379	0,381	0,383	0,386
TiO ₂	0,076	0,130	0,184	0,237	0,291	0,345
SO ₃	0,044	0,002	0,049	0,052	0,054	0,057
P ₂ O ₅	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,062
BaO	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057

6.3.2. Öğütme

Malzemelerin karıştırılması ve öğütülmesi işleminde porselen kavamoza 200 gr hammadde, % 40 oranında su ve 200 gr alümina bilyeler katılarak 30 dakika boyunca öğütülmüştür. Öğütülen çamurların litre ağırlığı, akma zamanı tespit edilmiştir. Çamurların elek üstü bakiyelerine 63 µm eleklerden geçirilerek bakılmıştır. Bütün reçetelerde elek üstü bakiye sıfır olarak ölçülmüştür.

6.3.3. Kurutma

Öğütme işleminden sonra numuneler beherlere koyularak 80 °C' de 24 saat boyunca bünyedeki nem uzaklaştırılıncaya kadar bekletilmiştir. Süre sonunda etüvden çıkartılan numuneler agat havanda öğütülüp homojen bir şekilde karıştırılmıştır.

6.3.4. Granülleştirme

Kurutulan numuneler granülleştirilmek amacıyla % 6,5 oranında nemlendirildikten sonra 1 mm çapındaki elekten geçirilmiştir. Nemlendirilen numuneler, daha sonra kilitli numune poşetlerine koyulmuştur.

6.3.5. Presleme

Nemlendirilip granül hale getirilen numuneler 208 kg/cm² basınçta preslendikten sonra bünyedeki nemin uzaklaştırılması için 100 °C' de etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkartılan numuneler hassas terazide tartıldıktan sonra boyutları ölçülmüştür.

6.3.6. Pişirme

Çubuk şeklinde preslenen numuneler nabertem marka laboratuvar tipi fırında 4 saat boyunca 5 derece/dk ile 1200 °C' de pişirilmiştir.

6.4. Seramik Çamuruna Uygulanan Analizler ve Testler

6.4.1. Yoğunluk (Litre Ağırlığı)

Bilyeli değirmende öğütülerek hazırlanan çamurlar, yıkanıp kurutulduktan sonra darası alınan ve hacmi bilinen piknometreye doldurularak kapağı kapatılmıştır. Kapaktaki delikten taşan çamur temizlenerek içinde çamur olan piknometre tekrar tartılmıştır. Tartım işleminden sonra piknometrenin darası çıkartılarak çamurun ağırlığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuç çamurun yoğunluğunu vermiştir.

6.4.2. Viskozite

Hazırlanan seramik çamurlarının akma zamanı, viskozimetre kullanılarak ölçülür. Viskozimetrenin 4 mm çapındaki deliği kapatılarak içerisine seramik çamuru doldurulmuştur. Viskozimetrenin deliği açıldığı anda kronometre çalıştırılmaya başlanmıştır. Çamurun tamamı aktığı gibi kronometre durdurulmuştur. İşlem sonunda, çamurun viskozitesi saniye cinsinden ölçülmüştür.

6.4.3. Elek bakiyesi

Bilyeli değirmende öğütülen seramik çamuru etüvde kurutularak çamur içerisindeki kuru malzeme miktarı belirlenmiştir. Hazırlanan seramik çamuru 63µm'lik elekten geçirilmiştir. Elek üzerindeki çamurun giderilmesi için su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan taneler pipet yardımıyla alınarak etüvde kurutulmuştur. Kurutulan taneler tartılarak ağırlıkları ölçülmüştür. Daha sonra elde edilen değerler Denklem 6.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Elek Bakiye (63 } \mu\text{m'lik)} = (B/M) \times 100 \quad (6.1)$$

B= 100 gr çamurun 63µm elek bakiyesi

M= 100gr çamurun kuru ağırlığı

6.5. Pişmiş Numunelere Uygulanan Analizler ve Testler

6.5.1. Pişme küçülmesi

Preslenen numuneler etüvde kurutulduktan sonra dijital kumpas yardımıyla boyutları ölçülmüştür.

Kuru numuneler 1200 °C' de pişirildikten sonra benzer şekilde boyutları ölçülmüştür. Kuru ve pişmiş numune boyutları Denklem 6.2' de yerlerine yazılarak malzemenin pişme küçülmesi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = [(L_0 - L_1) / L_1] \times 100 \quad (6.2)$$

L_0 = Deneysel numunesinin kuru uzunluğu (mm)

L_1 = Deneysel numunesinin pişmiş uzunluğu (mm)

6.5.2. Mukavemet testi

Ham ve pişmiş numunelerin boyutları ölçüldükten sonra üç nokta eğme cihazı ile mukavemet testi yapılmıştır. Numune boyutları ve numune uzunluğuna göre ayarlanan mesnetler arası mesafe programa kaydedilmiştir. Mesnetler üzerine yerleştirilen numunelere kırılıncaya kadar yük uygulanmıştır. Denklem 6.3 kullanılarak mukavemet değerleri tespit edilmiştir.

$$\sigma = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (6.3)$$

σ = Mukavemet (N/mm²)

P = Kırılma kuvveti (N)

L = Mesnetler arası mesafe (mm)

b = Numunenin eni (mm)

h = Numunenin yüksekliği (mm)

6.5.3. Su emme

Mukavemet testi sonucunda kırılan numune parçaları hassas terazide tartılarak kuru ağırlıkları tespit edilmiştir. Daha sonra kırık numune parçaları 4 saat saf suda kaynatılıp 24 saat boyunca su içerisinde bekletilmiştir.

Süre sonunda su içerisinde çıkarılan numunelerin yüzeyi hafifçe kurularak tekrar tartılmıştır. Tartım sonuçları Denklem 6.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100 \quad (6.4)$$

m_1 = Numunenin kuru ağırlığı (gr)

m_2 = Numunenin su emmiş ağırlığı (gr)

6.5.4. Yığmsal yoğunluk

Numunelerin yığmsal (bulk) yoğunluğu Denklem 6.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Yığmsal yoğunluk} = [m_1/(m_3-m_2)] \times D_{H_2O} \quad (6.5)$$

m_1 = Numunenin kuru ağırlığı (gr)

m_2 = Numunenin su içerisinde asılı haldeki ağırlığı (gr)

m_3 = Numunenin su emmiş ağırlığı (gr)

6.5.5. Mineralojik analiz

X-ışını kırınım yöntemi, her bir kristalin fazın kendine zēu atom grupları veya moleküllere bağlı olarak, X-ışınlarını kırması esasına dayanır (Işık, 2012).

Numunelerin faz analizleri Rigaku marka X-ışınları difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Pişirilen numuneler halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz numuneler oyuk dışına taşmayacak şekilde cam levha üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra cam levha cihaza yerleştirilerek kapağı kapatılmıştır. Numune analizleri 2θ , 2° - 70° arasında ve $2^\circ/\text{dak}$. tarana hızında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre numunelerin fazları tespit edilmiştir.

6.5.6. Sinterleme davranışı

Numunelerin sinterleme davranışları Setaram marka Labsys evo model STA cihazı ile yapılmıştır. Hava ortamında $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1200°C sıcaklığa kadar çıkılmıştır. Numuneler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan platin krozeze yerleştirilmiştir.

6.5.7. Mikroyapı analizi

Numunelerin mikroyapı analizleri Nova NanoSEM 650 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Numunelerin mikroyapı analizleri iki farklı şekilde yapılmıştır. İlk analizde, numuneler hiçbir işleme tabi tutulmadan elektron mikroskobu ile incelenerek yüzeylerinden ve kırık yüzeylerinden görüntüler alınarak EDX analizleri yapılmıştır. İkinci analizde ise numuneler 5 dakika hidroklorik asit içerisinde bekletildikten sonra yüzeyi 30 saniye süreyle altın tabakasıyla kaplanmıştır. Daha sonra numuneler elektron mikroskobu ile incelenerek EDX analizleri yapılmıştır.

7. DENEY SONUÇLARI

7.1. Seramik Çamuruna Uygulanan Analiz ve Test Sonuçları

Çizelge 7.1.'de standart ve atık ilavesi yapılmış seramik çamurlarına ait litre ağırlığı, viskozite ve elek bakiyesi sonuçları verilmiştir. Viskozite testi sonuçlarında standart reçeteye ait akma zamanının, atık ilaveli reçetelere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Çamurun litre ağırlığı arttıkça viskozitenin de arttığı gözlenmiştir. Bütün reçetelerin elek bakiyesi değeri sıfır olarak ölçülmüştür.

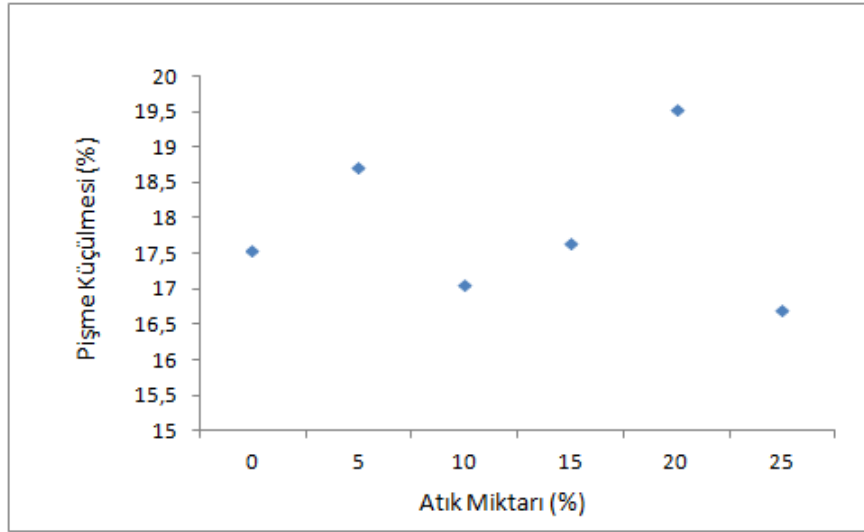
Çizelge 7.1. Seramik çamuruna uygulanan test sonuçları.

Reçeteler	Viskozite (s)	Litre Ağırlığı (gr/l)	Elek Bakiyesi
R _{STD}	5,94	1417	0
R ₂	7,10	1437	0
R ₃	6,03	1444	0
R ₄	6,16	1450	0
R ₅	6,80	1467	0
R ₆	6,35	1443	0

7.2. Pişmiş Ürünlere Uygulanan Test Sonuçları

7.2.1. Pişme küçülmesi

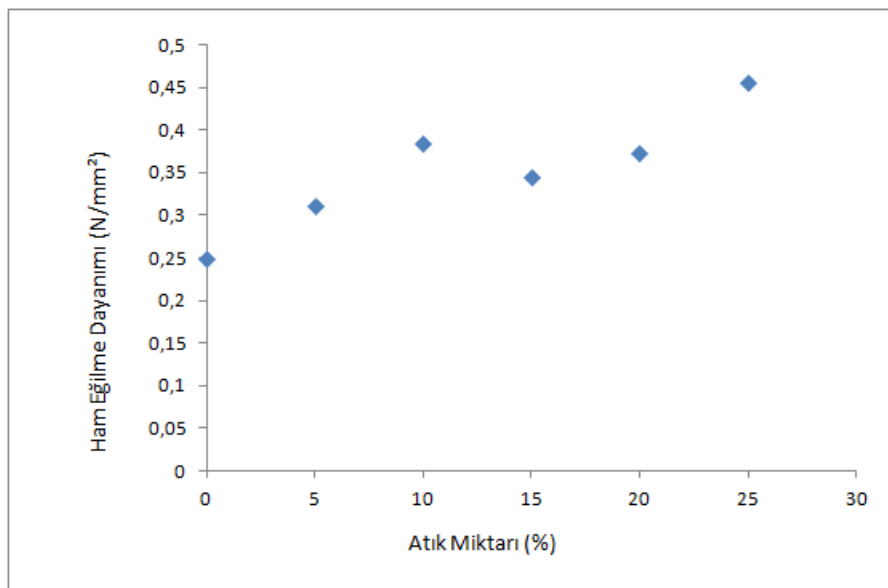
Şekil 7.1'de standart reçeteye ve atık ilavesi yapılmış reçetelere ait pişme küçülme değerleri verilmiştir. Standart reçeteye ait pişme küçülme değerinin %17,56 olduğu görülmektedir. Standart reçeteye %5 ve %20 atık ilave edildiğinde bu değer arttığı gözlenmiştir. Ancak %10 oranında atık ilavesi ile pişme küçülme değerinin düştüğü ve %25 oranındaki atık ilavesi ile pişme küçülmesinin %16,7'ye kadar düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 7.1. Numunelere ait pişme küçülme değerlerini grafiksel gösteriyor.

7.2.2. Ham mukavemet sonuçları

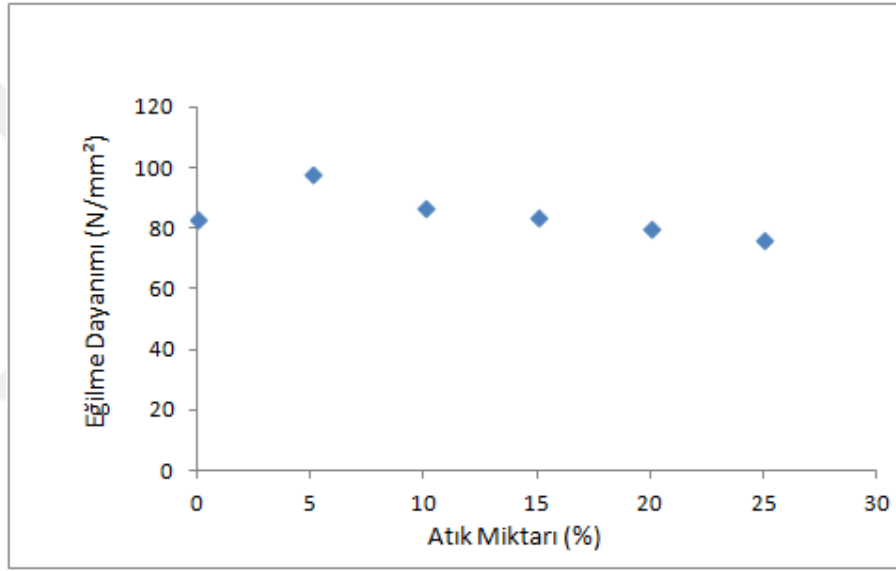
Şekil 7.2' de verilen ham eğilme dayanımı değerlerinde standart reçeteye ait ham eğilme dayanımının $0,24 \text{ N/mm}^2$ olduğu görülmektedir. Standart reçeteye atık ilave ile ham eğilme dayanımının giderek arttığı gözlenmiştir. %25 atık ilavesi ile bu değer $0,45 \text{ N/mm}^2$ olduğu gözlenmiştir. Ham mukavemet dayanımında meydana gelen artışın, atık malzeme bünyesinde bulunan ve bağlayıcı özelliği olan kalsiyum oksit (CaO) miktarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.2. Numunelere ait ham eğilme dayanımı değerlerini grafiksel gösteriyor.

7.2.3. Pişme mukavemet sonuçları

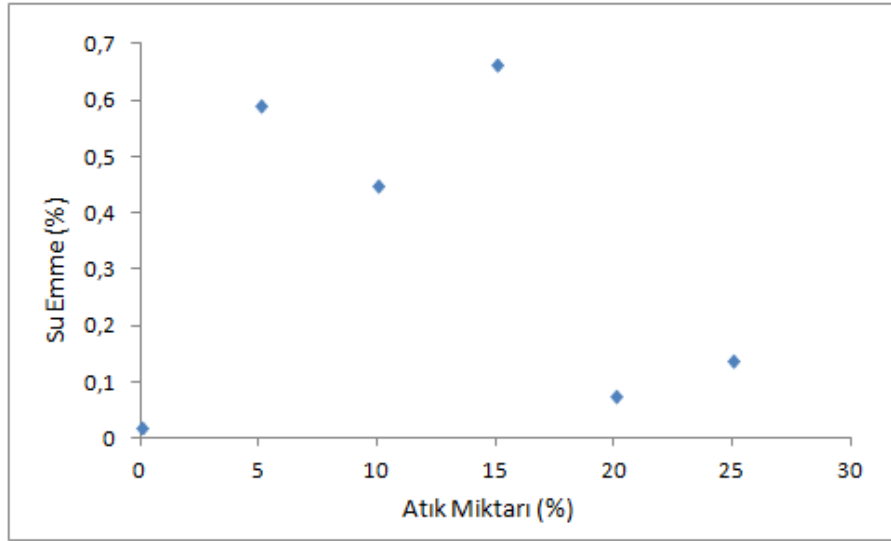
Şekil 7.3' de numunelere ait pişme mukavemet değerleri verilmiştir. Standart reçeteye göre hazırlanan numuneye ait eğilme dayanımının 83,24 N/mm² olduğu ve bu değer, standart reçeteye %5, %10 ve %15 oranında atık ilave edilmesiyle arttığı gözlenmiştir. Ancak standart reçeteye %25 oranında atık ilave edilmesi ile eğilme dayanımı değerinin 76,4 N/mm²' ye düştüğü görülmüştür. %25 oranında atık içeren numunenin, standart reçeteye göre hazırlanan numuneden daha düşük eğilme dayanımına sahip olması, porozite miktarının artmasından ve kuvars miktarının azalmasından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 7.3. Numunelere ait pişme mukavemet değerlerini grafiksel gösteriyor.

7.2.4. Su emme

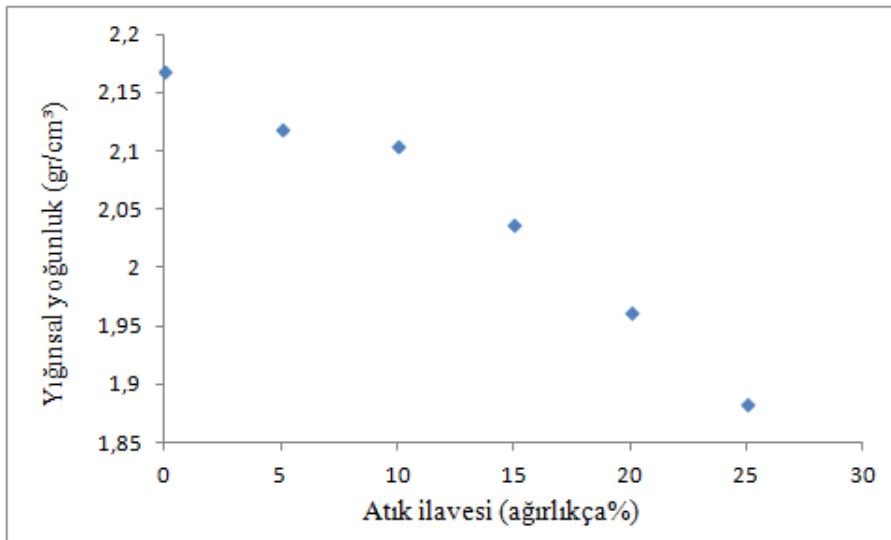
Şekil 7.4' de numunelere ait su emme değerleri verilmiştir. Standart reçeteye ait numunenin su emme oranının % 0,017 olduğu görülmüştür. Standart reçeteye %5, %10, %15, %20 ve %25 oranlarında atık ilave edilmesiyle su emme miktarında artış gözlenmiştir. Standart reçeteye göre su emme oranındaki artışın porozite miktarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.4. Pişirilmiş numunelere ait su emme değerlerini grafiksel gösteriyor.

7.2.5. Yığmsal yoğunluk değerleri

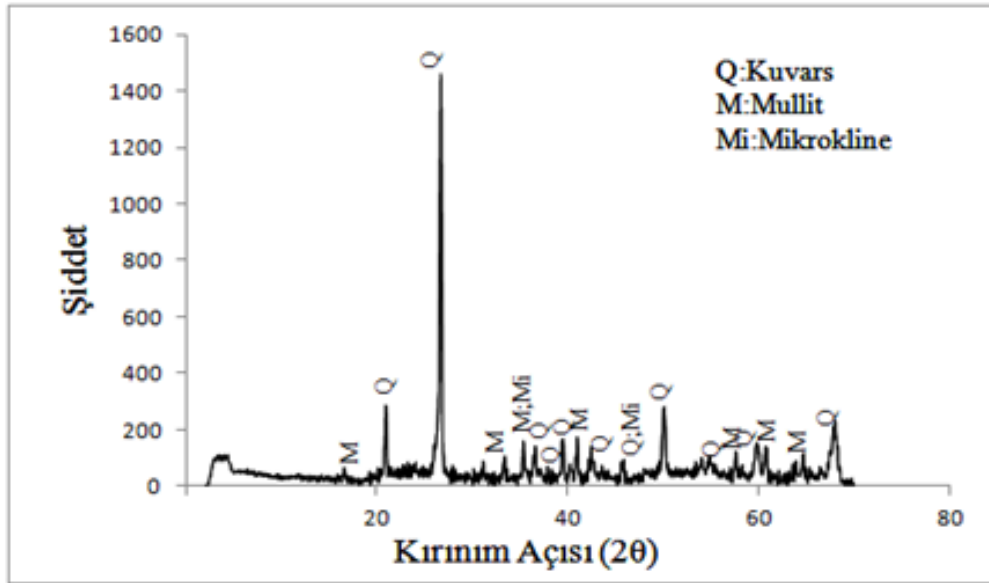
Şekil 7.5'de numunelere ait yığmsal yoğunluk değerleri verilmiştir. Çıkan sonuçlar incelendiğinde standart reçeteye atık ilave edilmesi ile ters orantılı olarak yığmsal yoğunluk değerinde düşüş gözlenmektedir. Numunelere ait su emme oranının artmasıyla yığmsal yoğunluğun düştüğü tespit edilmiştir.



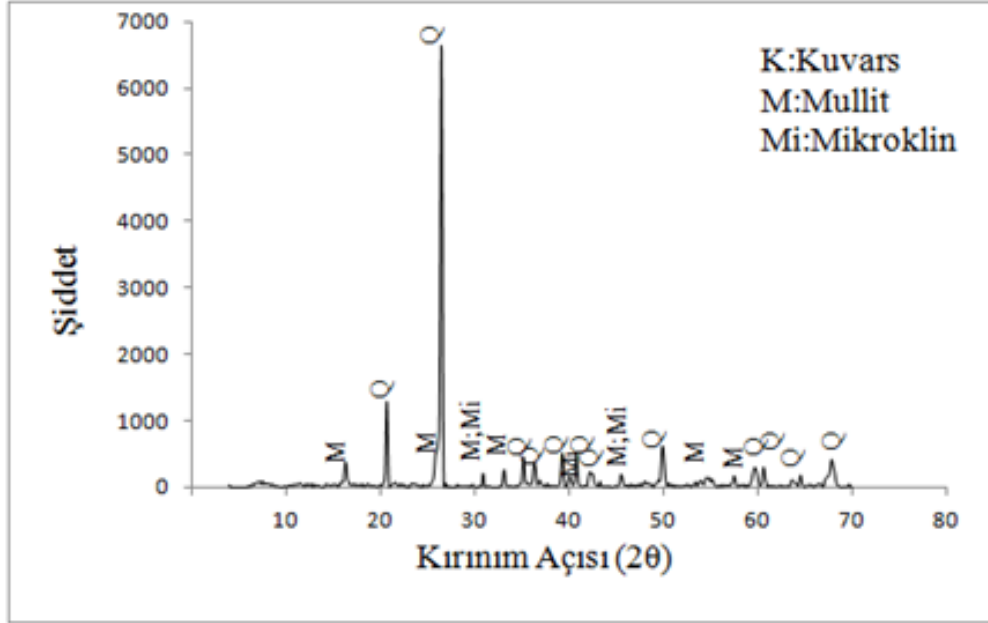
Şekil 7.5. Pişirilmiş numunelere ait yığmsal analiz sonuçlarını grafiksel gösteriyor.

7.2.6. Numunelere ait faz analiz sonuçları

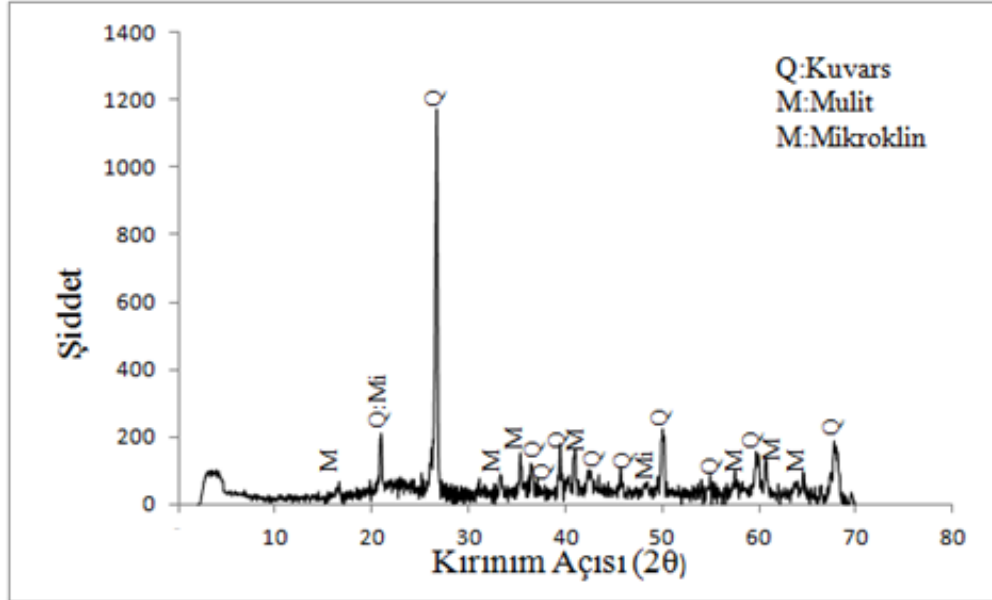
Piştirilmiş numunelere ait XRD sonuçları Şekil 7.6-7.11' de verilmiştir. Şekil 7.6' da standart reçeteye (R_{STD}) ait numunenin XRD analiz sonucu verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde standart numunenin yapısında kuvars ve mullit fazlarına rastlanmıştır. Şekil 7.7' de R_1 'e ait XRD sonuçları incelendiğinde, numunenin yapısında mullit ve kuvars olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.8' de R_2 ' ye ait XRD sonuçları, Şekil 7.9' da R_3 ' e ait XRD sonuçları, Şekil 7.10' da R_4 ' e ait XRD sonuçları ve Şekil 7.11' de R_5 ' e ait XRD sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde numunelerin içerisinde kuvars ve mullit fazları olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, bünyeden kuvarın çıkartılıp yerine atık malzemenin kullanılması ile oluşturulan reçetelere ait numunelerin XRD analiz sonuçlarında tespit edilen fazların, standart reçetede ki fazlar ile aynı olduğu görülmüş olup artan atık ilavesi ile mullit fazında artış olduğu tespit edilmiştir.



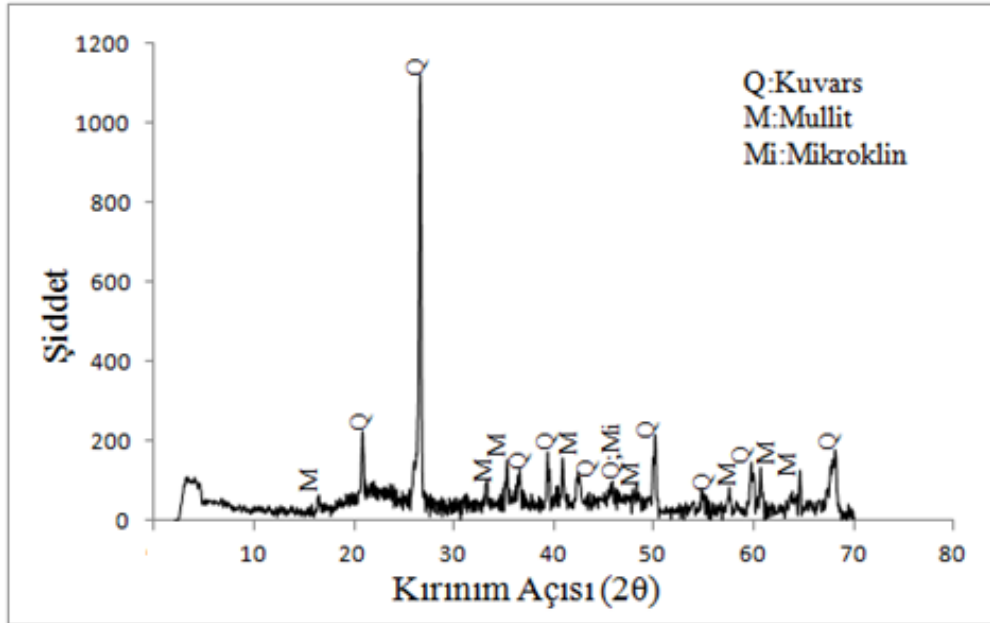
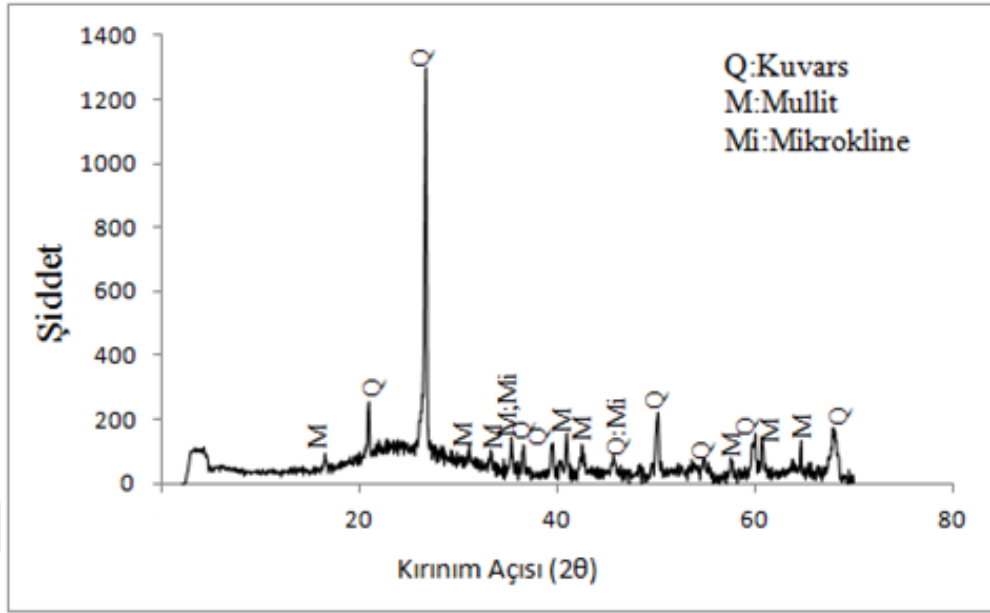
Şekil 7.6. Standart reçeteye (R_{STD}) ait XRD paterni.

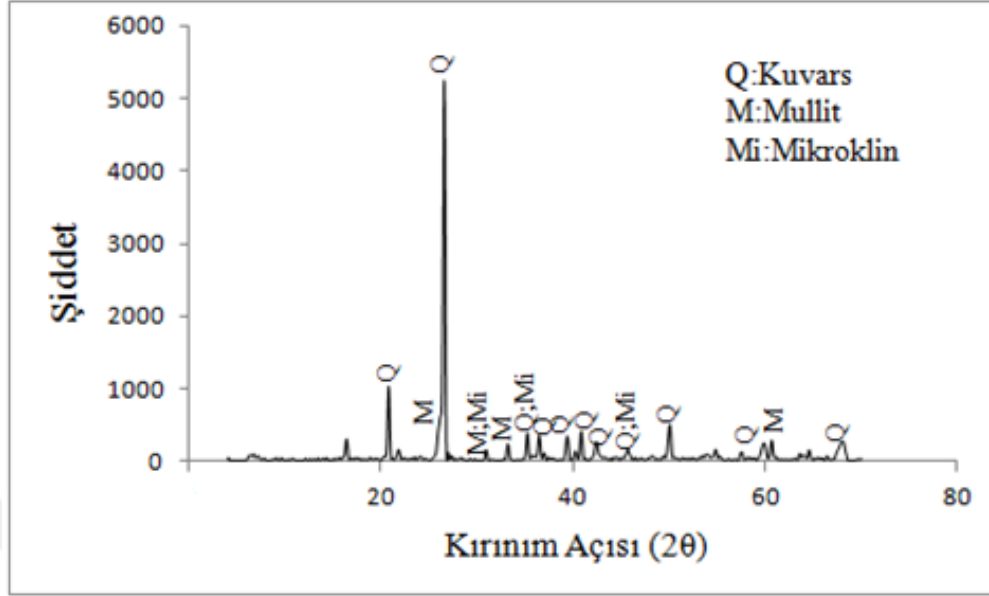


Şekil 7.7. %5 atık içeren reçeteye (R₁) ait XRD paterni.



Şekil 7.8. %10 atık içeren reçeteye (R₂) ait XRD paterni.

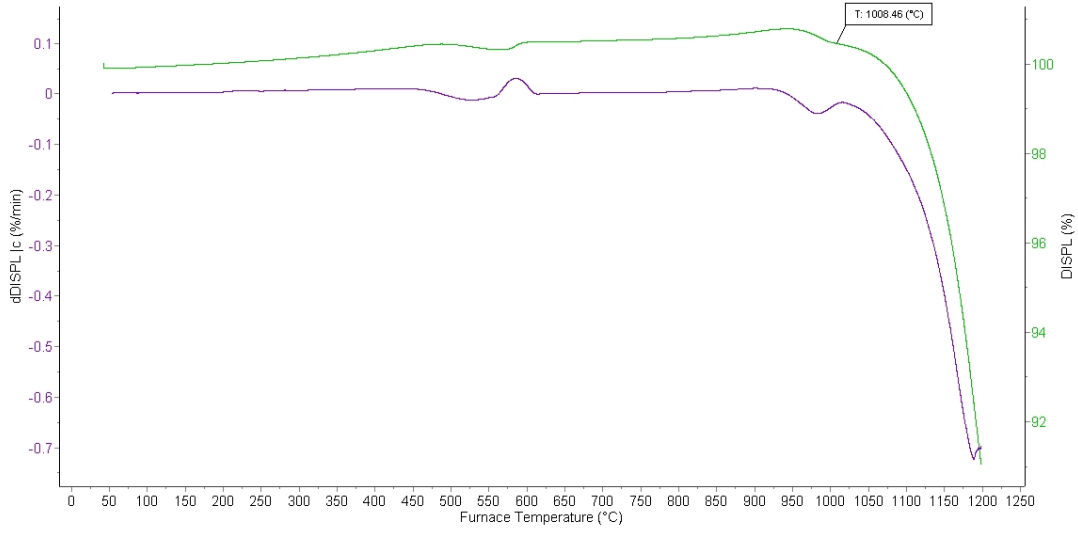




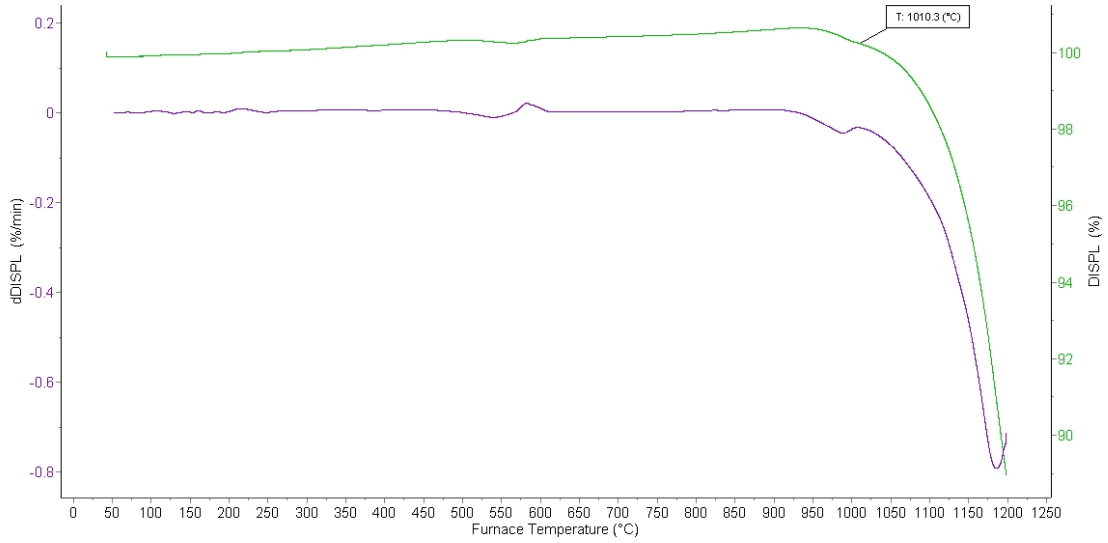
Şekil 7.11. %25 atık içeren reçeteye (R₅) ait XRD paterni.

7.2.7. Numunelere ait sinterleme davranış sonuçları

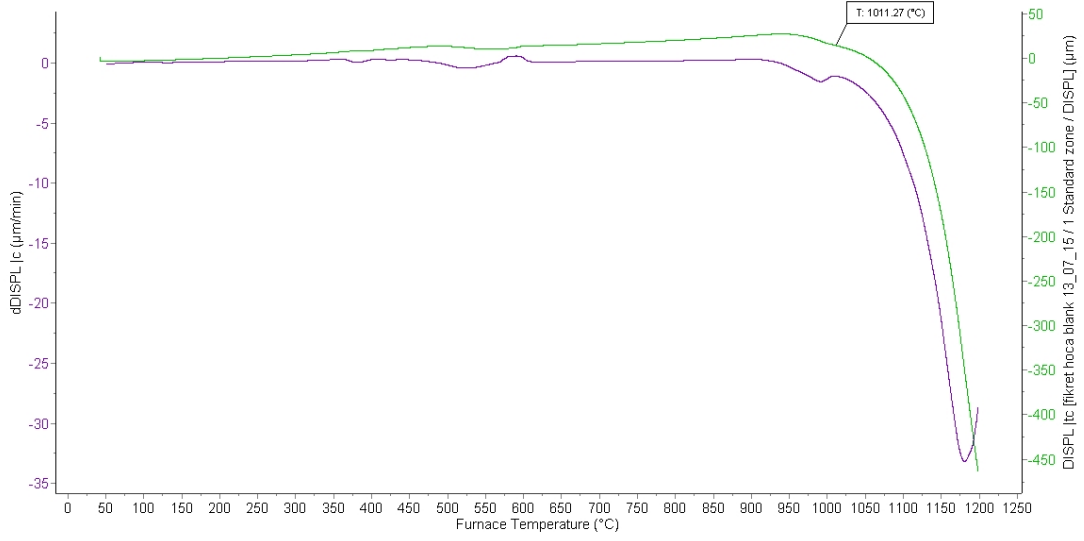
Standart, %5, %10, %15, %20 ve %25 oranında atık içeren reçetelerin sinterleme davranışları 5°C/dakika ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1200°C sıcaklığa kadar çıkılarak incelenmiştir. Bünyelere ait sinterleme davranışları Şekil 7.12-7.17'de verilmiştir. Standart reçetenin 1008,46 °C' de sinterlemeye başladığı görülmektedir. Standart reçeteye %5 oranında atık malzeme ilave edilmesi ile sinterlemenin 1010,3 °C sıcaklıkta başladığı görülmektedir. %10 atık içeren reçetenin sinterlenme sıcaklığının 1011,27 °C olduğu görülmektedir. %15 oranında atık içeren reçetenin sinterleme başlangıç sıcaklığının 1010,58 °C olduğu görülmektedir. Ancak reçeteye % 20 oranında atık ilave edildiğinde, %15 atık içeren reçeteye göre yaklaşık 2 °C düştüğü görülmüştür. %25 oranında atık içeren bünyenin sinterleme başlangıç sıcaklığının standart reçete ile yaklaşık aynı değerde olduğu tespit edilmiştir. Reçetelerde kuvars yerine atık silisin kullanılması sinterleme başlangıç sıcaklığında belirgin bir değişiklik yaratmamıştır.



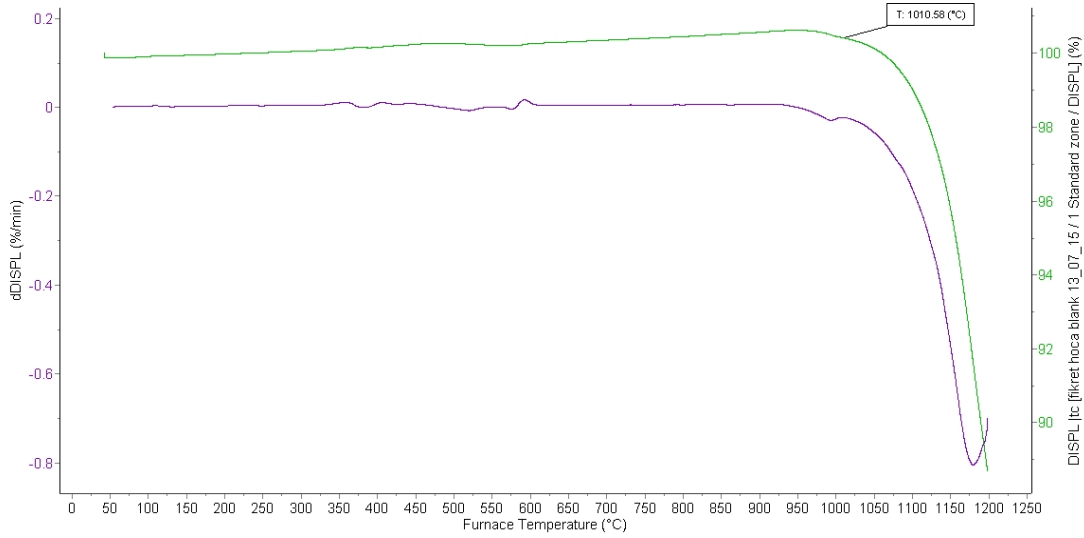
Şekil 7.12. Standart reçeteye (R_{STD}) ait sinterleme davranış sonuçları.



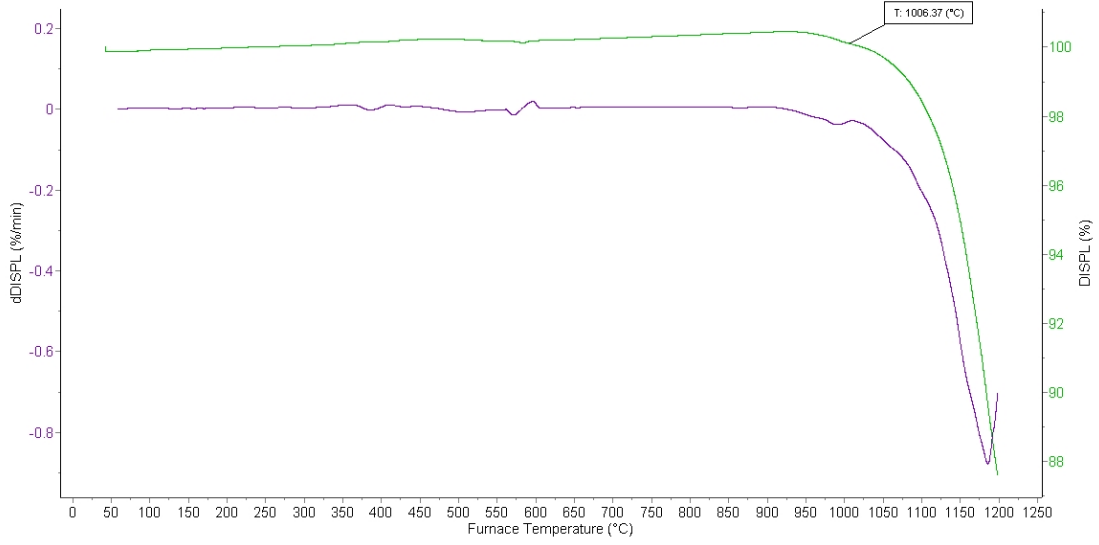
Şekil 7.13. %5 atık içeren reçeteye (R₁) ait sinterleme davranış sonuçları.



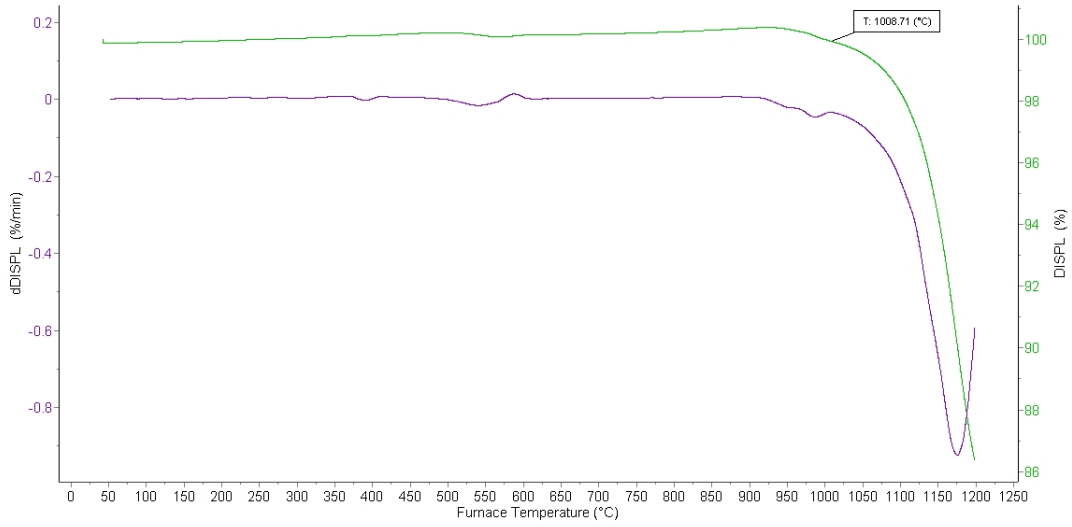
Şekil 7.14. %10 atık içeren reçeteye (R₂) ait sinterleme davranış sonuçları.



Şekil 7.15. %15 atık içeren reçeteye (R₃) ait sinterleme davranış sonuçları.



Şekil 7.16. %20 atık içeren reçeteye (R₄) ait sinterleme davranış sonuçları.

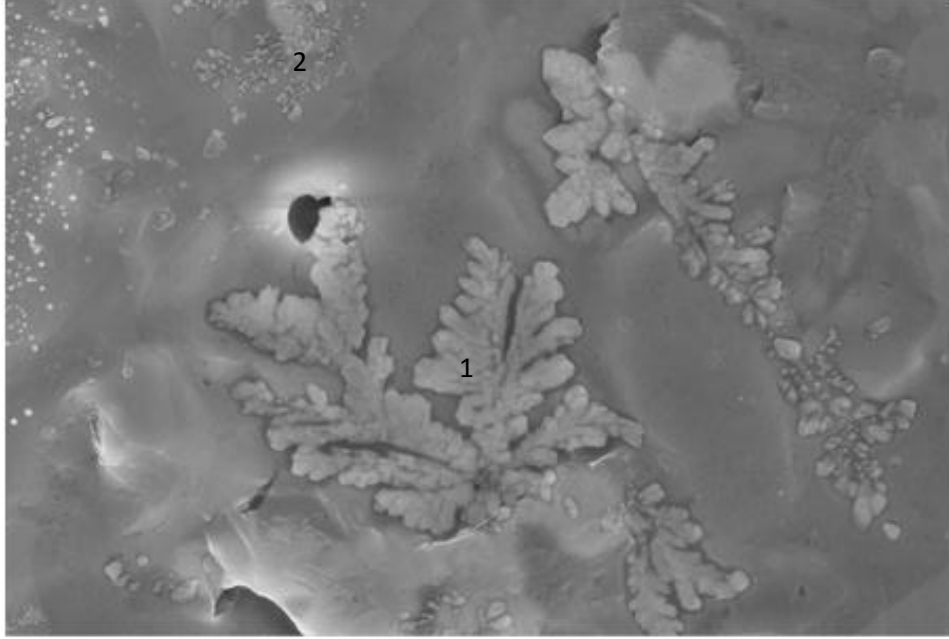


Şekil 7.17. %25 atık içeren reçeteye (R₅) ait sinterleme davranış sonuçları.

7.2.8. Numunelere ait elektron mikroskop sonuçları

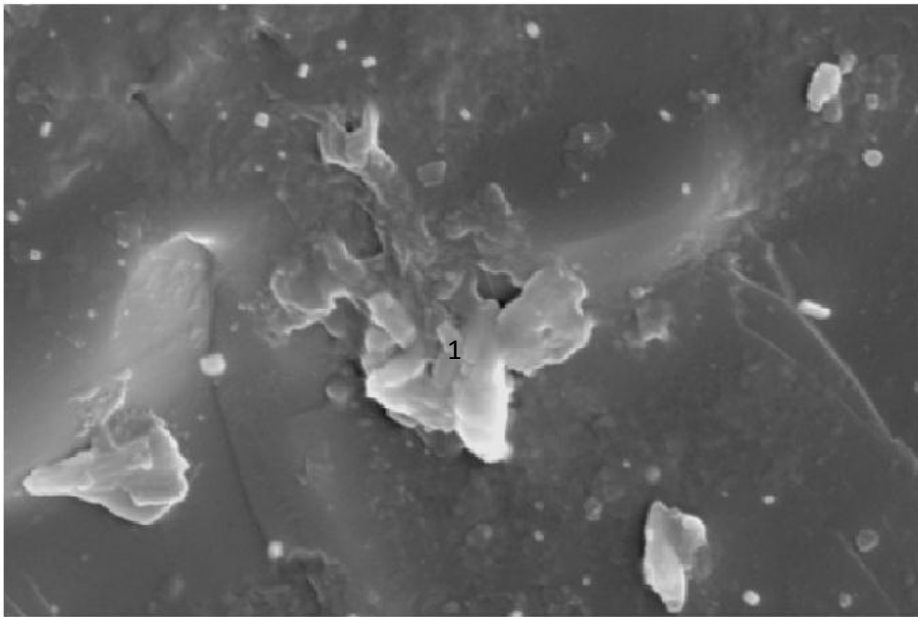
Şekil 7.18' de standart numuneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Analiz sonucunda camsı faz üzerinde oluşmuş kristal yapılar dikkat çekmektedir. Bu yapıların EDX analizi incelendiğinde 2 numaralı bölgede SiO₂ ve Al₂O₃ miktarlarının 1 numaralı bölgeye oranla arttığı görülmektedir. Görüntüdeki siyah bölgeler gözenekleri göstermektedir. Şekil 7.19' de standart reçeteye ait elektron mikroskop görüntüsü incelendiğinde 1 numaralı bölgede CaO miktarının yüksek olduğu dikkat çekmiştir. EDX analiz sonuçlarına göre bu yapının anortit olabileceği

düşünülmektedir. Şekil 7.20' deki standart reçeteye ait elektron mikroskop görüntüsünde, birincil mullit olduğu düşünülen camsı faz üzerindeki tanelerin EDX analiz sonuçlarında % 63,59 SiO₂ ve % 27,61 Al₂O₃ olduğu tespit edilmiştir.



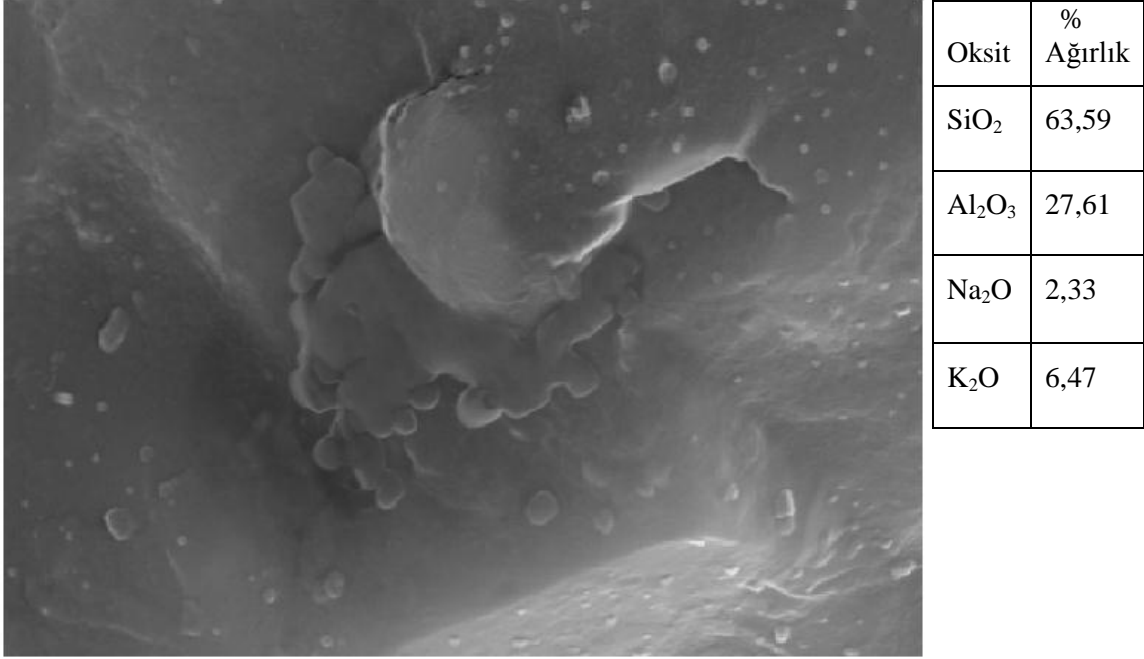
Oksit	% Ağırlık	
	1	2
SiO ₂	58,09	70,73
Al ₂ O ₃	14,07	17,31
Na ₂ O	8,47	3,38
K ₂ O	19,36	8,58

Şekil 7.18. R_{STD} 'ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.



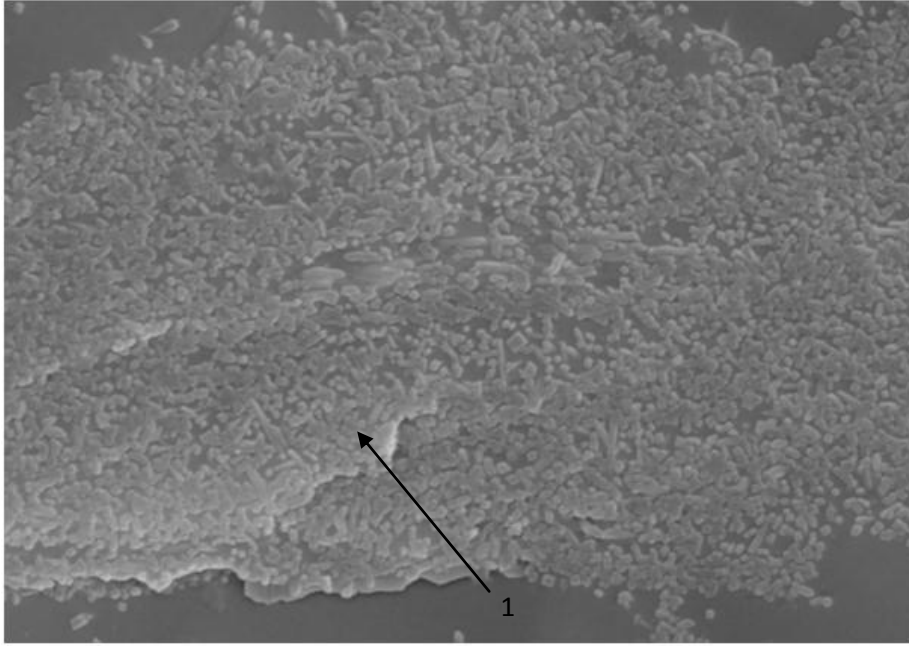
1	
Oksit	% Ağırlık
SiO ₂	52,35
Al ₂ O ₃	12,38
CaO	29,45
K ₂ O	5,81

Şekil 7.19. R_{STD} 'ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.



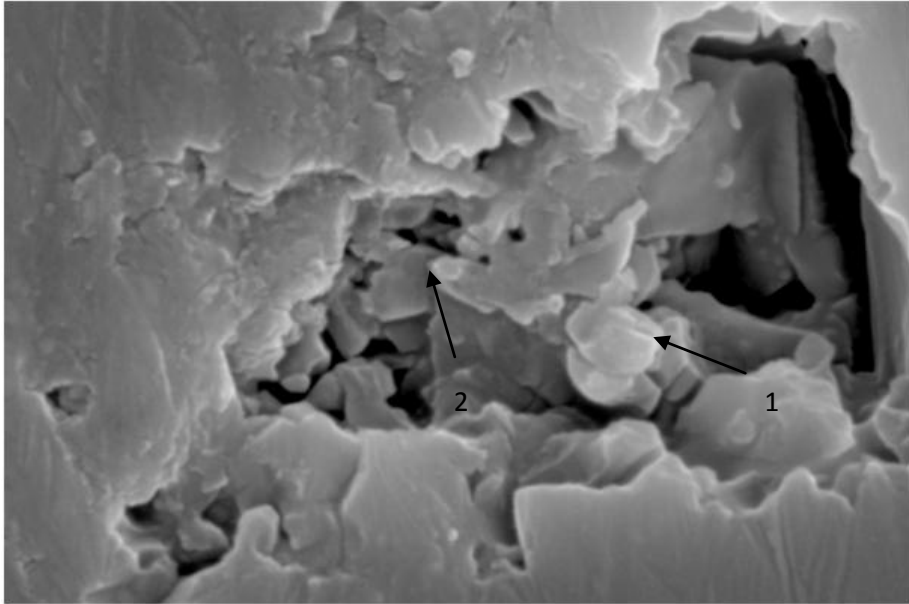
Şekil 7.20. R_{STD} 'ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.

Şekil 7.21' de R₁ kodlu numuneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsünde kristal yapıların camsı faz üzerinde oluştuğu görülmektedir. Bu yapıların mullit olduğu tahmin edilmektedir. 1 numaralı bölgeden alınan EDX sonuçları incelendiğinde %51,37 SiO₂ ve %48,63 Al₂O₃ olduğu tespit edilmiştir ve oluşan bu yapının mullit olma ihtimalini güçlendirmektedir (H Mesbah). Şekil 7.22'de R₁ kodlu numuneye ait SEM görüntüsünde 1 ve 2 numaralı bölgelerin kalıntı kuvars olduğu düşünülmektedir. 1 ve 2 numaralı bölgelerden alınan EDX sonuçları bu yapıların kalıntı kuvars olduğunu doğrulamaktadır.



1	
Oksit	% Ağırlık
SiO ₂	51,37
Al ₂ O ₃	48,63

Şekil 7.21. R₁ ' ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.



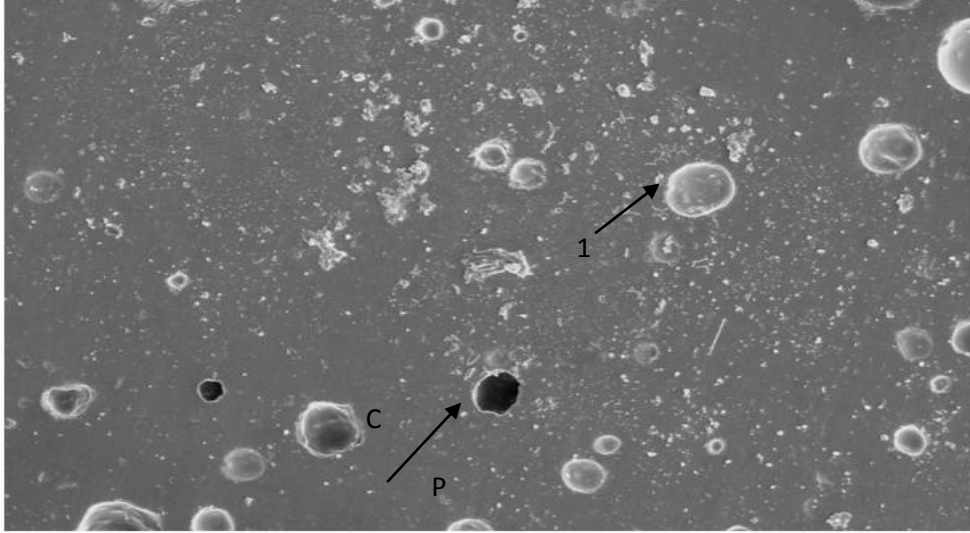
1	
Oksit	% Ağırlık
SiO ₂	98,60
Al ₂ O ₃	1,40

2	
Oksit	% Ağırlık
SiO ₂	99,15
Al ₂ O ₃	0,85

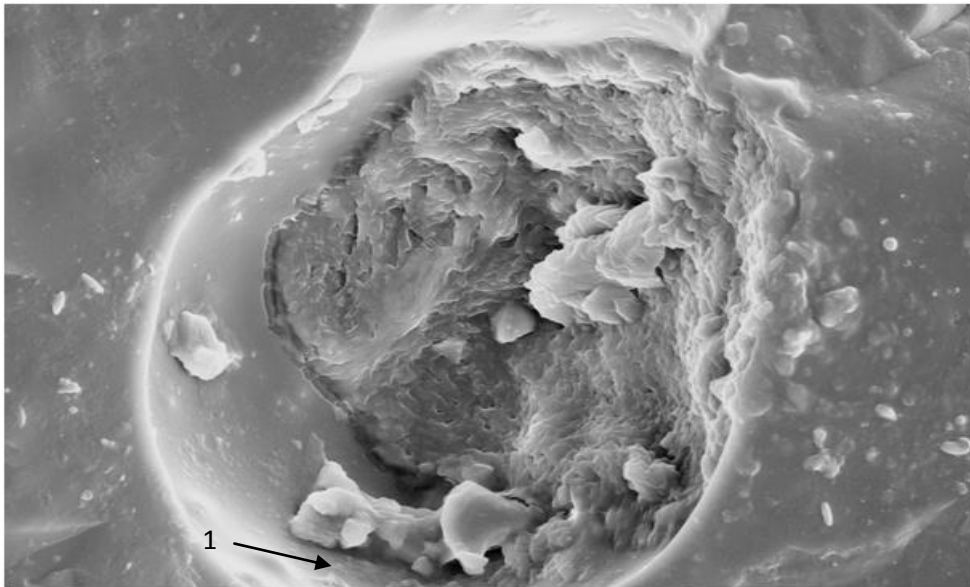
Şekil 7.22. R₁ ' ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.

Şekil 7.23'de R₂ kodlu numuneye ait elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Görüntüdeki siyah bölgeler gözenekleri göstermektedir. Koyu gri bölgeler camsı fazı ve 1 numaralı bölge camsı faz üzerinde oluşan kristal yapıları göstermektedir. 1 numaralı bölgeye ait

EDX analiz sonuçları incelendiğinde bu kristal yapının kuvars olduğu anlaşılmıştır. Şekil 7.24 de R₂ kodlu numuneye ait elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir. Görüntüdeki 1 numaralı bölgeye ait EDX sonuçlarından camsı faz olduğu anlaşılmaktadır. Camsı faz, malzemede gözenek oluşumunu engelleyerek mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlamaktadır.

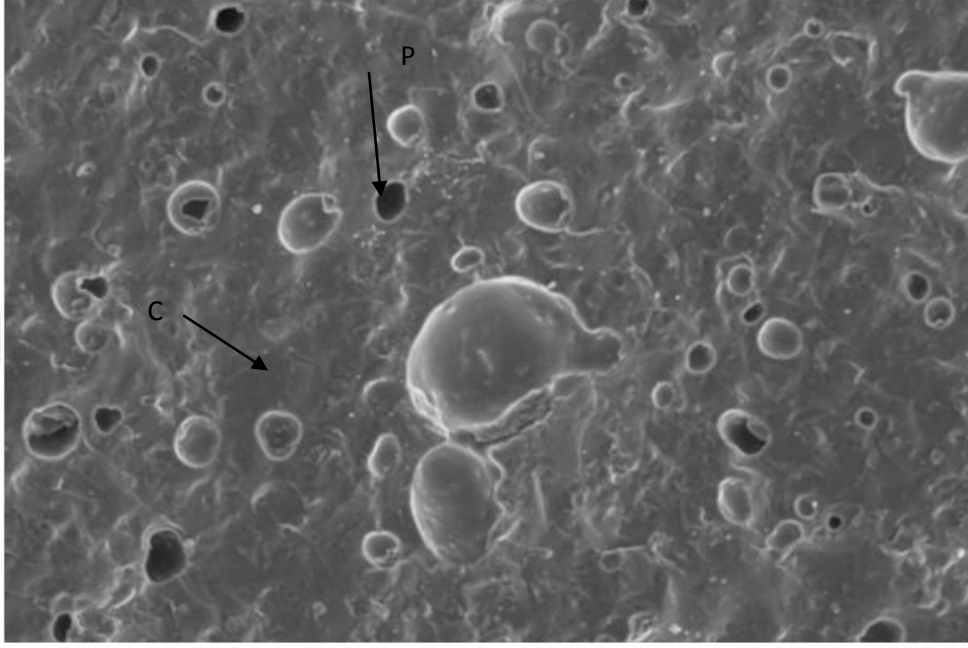


Şekil 7.23. R₂ 'ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu (C:Camsı faz, P: Por).



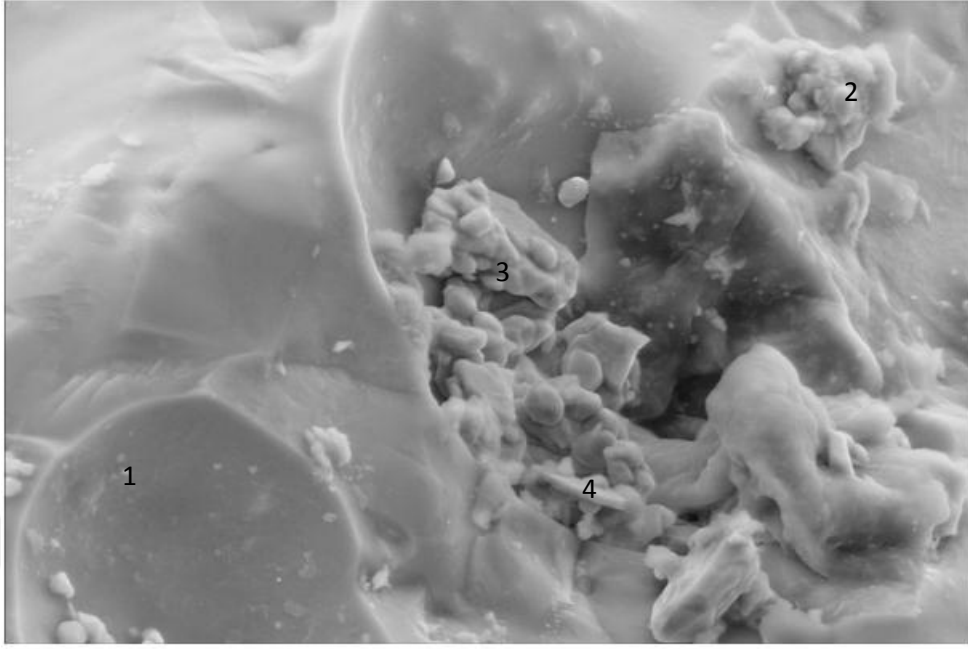
Şekil 7.24. R₂ 'ye ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.

Şekil 7.25'de R₃ kodlu numuneye ait elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Numunenin kırık yüzeyinden alınan elektron mikroskop görüntülerinde camsı fazın oluştuğu görülmektedir. Malzemedeki siyah bölgeler gözenekleri göstermektedir.

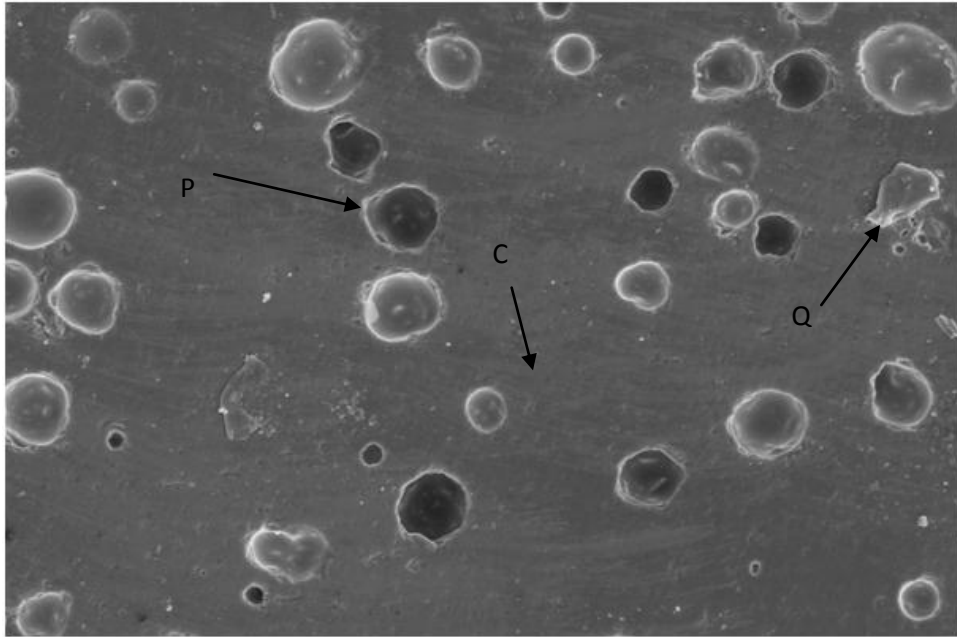


Şekil 7.25. R₃' e ait elektron mikroskop görüntüsü (C:Camsı faz, P: Por).

Şekil 7.26' da R₄ kodlu numuneye ait elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir. Numunedeki atık miktarının artmasıyla bünyede CaO miktarının da arttığı gözlenmiştir. EDX analiz sonuçlarında 2 numaralı bölgede CaO miktarının %10,37 olduğu tespit edilmiştir. Camsı yapıdan (1 numaralı bölgeden) alınan EDX sonuçlarında ise CaO' e rastlanmamıştır. 3 ve 4 numaralı bölgelerde CaO miktarı % 1 civarında ve SiO₂, Al₂O₃ oranlarının ise 2. bölgeye göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.27'de R₄ kodlu numuneye ait elektron mikroskop görüntüsünde gözenekler, camsı faz ve kalıntı kuvars verilmiş olup gözeneklerin içerisinde oluşmuş kristaller dikkat çekmektedir.



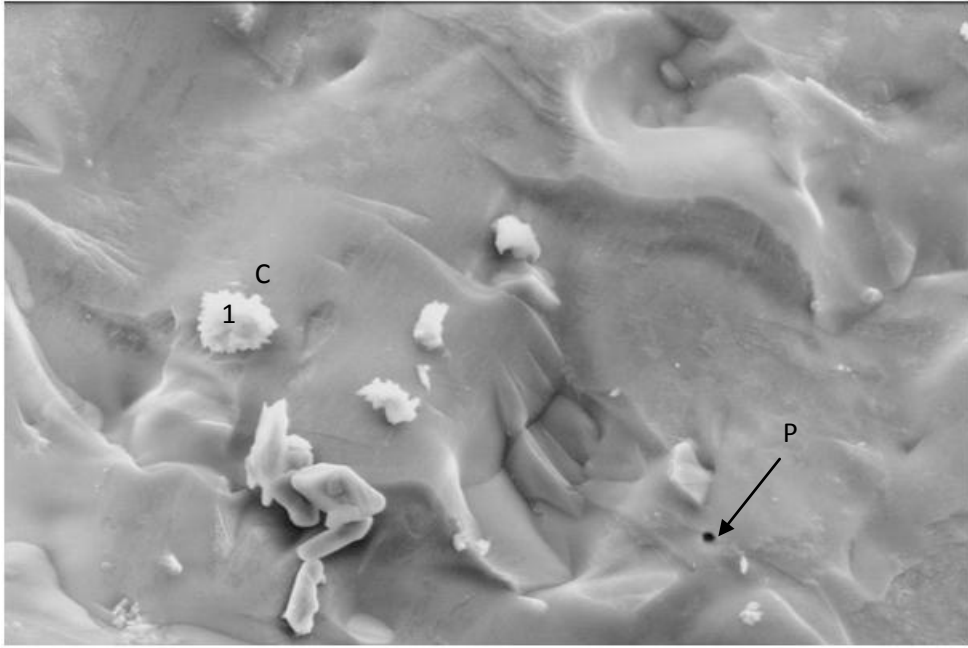
Şekil 7.26. R₄' e ait elektron mikroskop görüntüsü (C:Camsı faz, P: Por.).



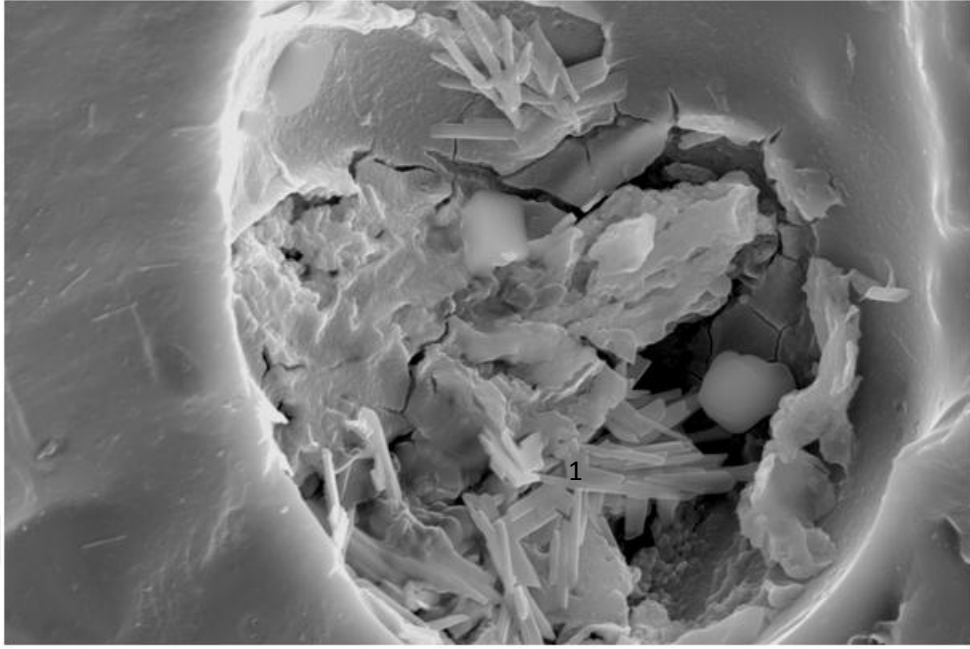
Şekil 7.27. R₄' e ait elektron mikroskop görüntüsü (C:Camsı faz, P: Por, Q: Kuvars).

Şekil 7.28de R₅ kodlu numuneye ait elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden camsı fazın bütün malzemeyi kapladığı görülmektedir. 1 numaralı bölgeden alınan EDX analiz sonuçlarında atık miktarının artmasıyla camsı faz üzerinde CaO içerikli parçacıkların oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 7.29'da R₅ kodlu numuneye ait görüntülerde çubuksu

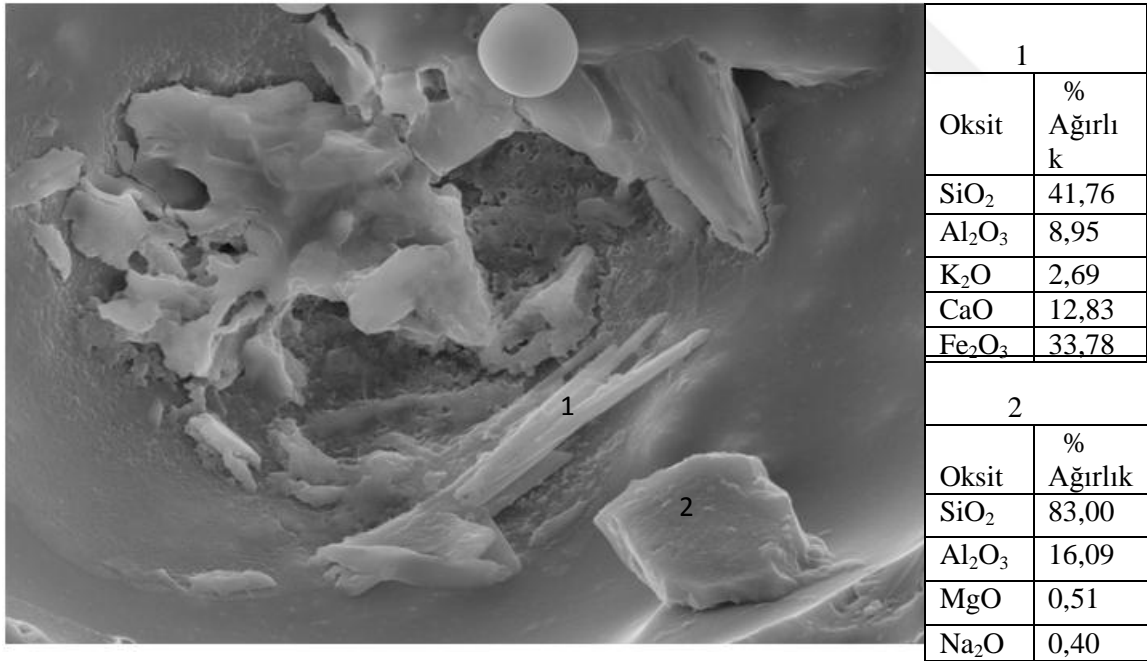
şekilde yapıların oluştuğu görülmüştür. Bu yapıların EDX analiz sonuçlarında, Fe_2O_3 içerdiği ve Fe_2O_3 'ün % 91,67 oranlarına kadar çıktığı görülmüştür. Bu bölgelerdeki SiO_2 oranlarının ise %1,97'e kadar düştüğü görülmüştür. Şekil 7.30'da 1 numaralı bölgeden alınan EDX sonuçlarında Fe_2O_3 oranında düşüş gözlenmiştir. Bununla beraber SiO_2 miktarında artış gözlenmiş olup Şekil 7.30' daki çubuksu yapılarda gözlenmeyen CaO 'in olduğu tespit edilmiştir. EDX analiz sonuçlarında 2 nolu bölgenin kalıntı kuvars olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 7.28. R_5 ' e ait elektron mikroskop görüntüsü (C:Camsı faz, P: Por.).



Şekil 7.29. R₅' e ait elektron mikroskop görüntüsü (Mullit oluşumu).

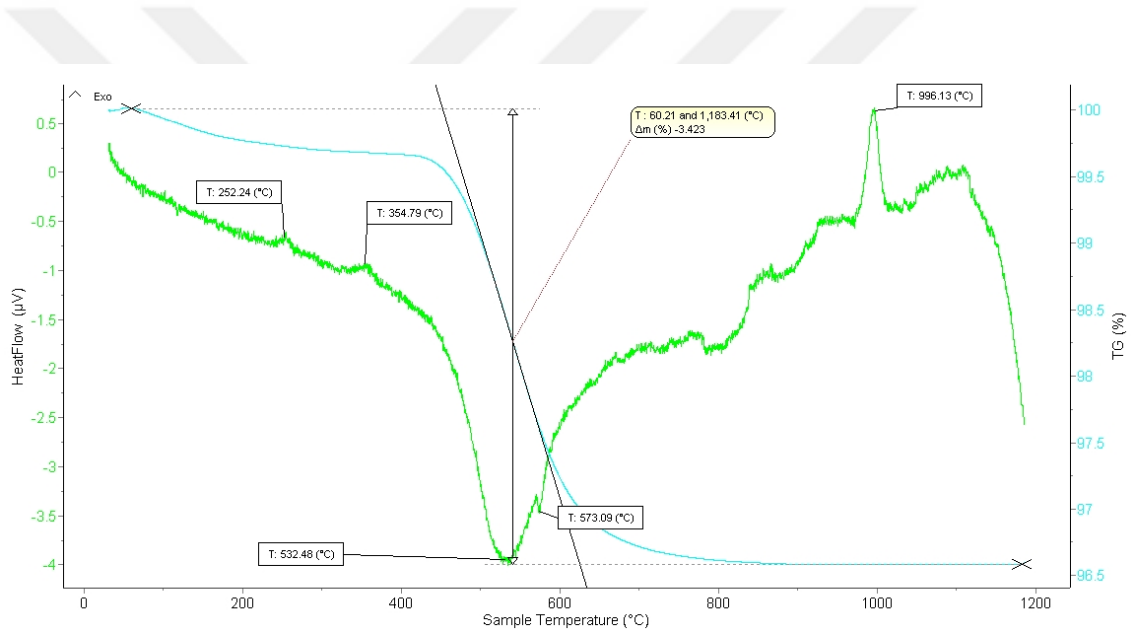


Şekil 7.30. R₅' e ait elektron mikroskop görüntüsü ve EDX analiz sonucu.

7.2.9. Numunelere ait termal analiz sonuçları

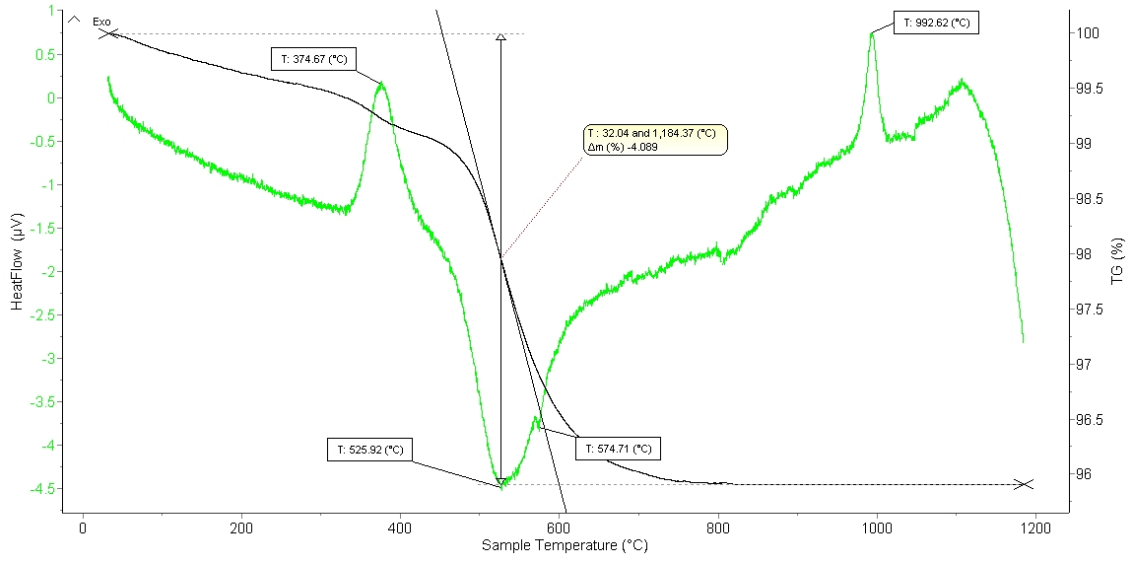
Standart, %5, %10, %15, %20 ve %25 oranında atık içeren reçetelerin termal davranışları 10°C/dakika ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1200°C sıcaklığa kadar çıkılarak incelenmiştir.

Standart reçeteye ait termal analiz sonucu Şekil 7.31'de verilmiştir. 252,24 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonun organik maddelerin bozunması sonucu olduğu tahmin edilmektedir. 354,79°C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik pik bünyede bulunan illitten kaynaklanmaktadır (Serra ve ark., 2013). 532,48°C sıcaklıkta kimyasal suyun uzaklaştığı ve kaolenin metakaolene dönüştüğü söylenebilir. 573,09°C sıcaklıkta gerçekleşen endotermik reaksiyonda α kuvarsın β kuvarsa dönüşümü sonucu olduğu düşünülmektedir. 996,13°C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonda birinci mullit oluşumu gerçekleşmiştir. Standart reçetede meydana gelen kütle kaybının %3,42 olduğu tespit edilmiştir.



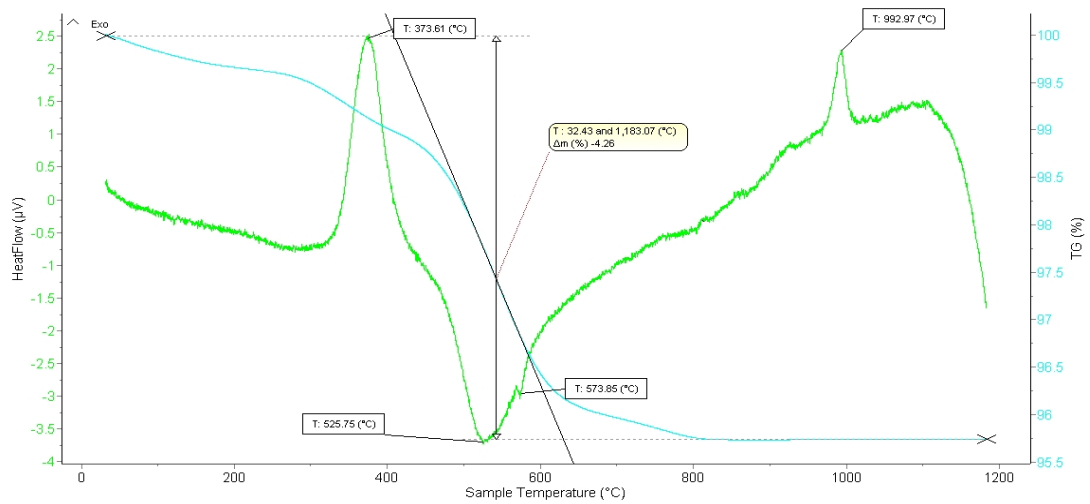
Şekil 7.31. Standart reçeteye ait termal analiz sonucu.

Şekil 7.32'de % 5 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu verilmiştir. 374,67 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonun organik maddelerin dekompozisyonu sonucu olduğu tahmin edilmektedir. 525,92 °C sıcaklıkta kimyasal suyun uzaklaştığı ve kaolenin metakaolene dönüştüğü söylenebilir. 574,71 °C sıcaklıkta gerçekleşen endotermik reaksiyonda α kuvarsın β kuvarsa dönüşümü sonucu olduğu düşünülmektedir. 992,62 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonda birinci mullit oluşumu gerçekleşmiştir. % 5 atık içeren reçetede meydana gelen kütle kaybının % 4,08 olduğu tespit edilmiştir.



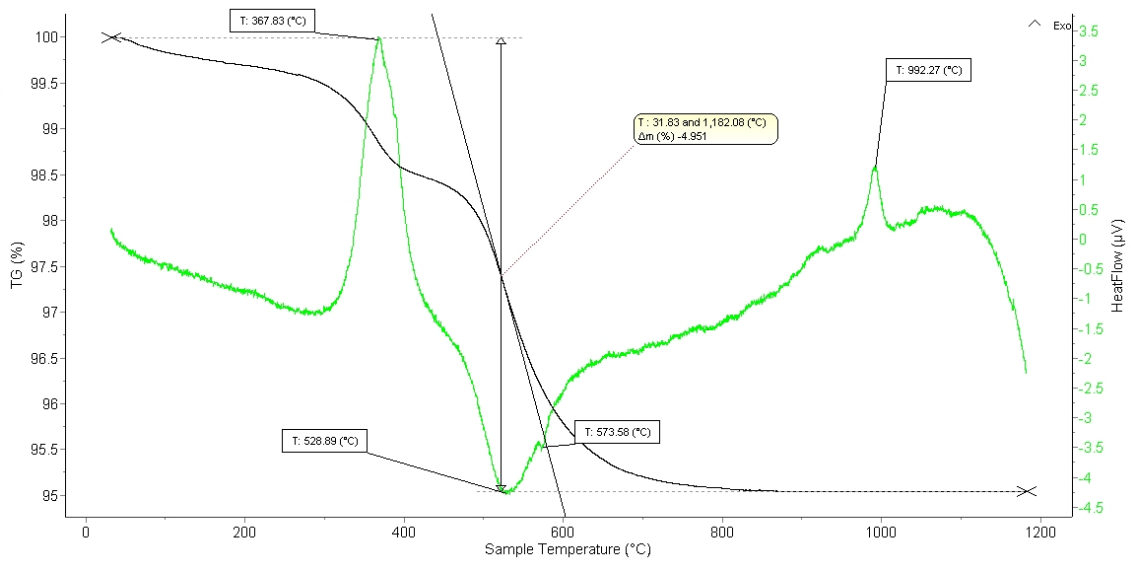
Şekil 7.32. % 5 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.

Şekil 7.33'de % 10 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu verilmiştir. 373,61 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonun organik maddelerin dekompozisyonu sonucu olduğu tahmin edilmektedir. 525,75 °C sıcaklıkta kimyasal suyun uzaklaştığı ve kaolenin metakaolene dönüştüğü söylenebilir. 573,85 °C sıcaklıkta gerçekleşen endotermik reaksiyonda α kuvarsın β kuvarsa dönüşümü sonucu olduğu düşünülmektedir. 992,97 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonda birinci mullit oluşumu gerçekleşmiştir. % 10 atık içeren reçetede oluşan kütle kaybının % 4,26 olduğu tespit edilmiştir.



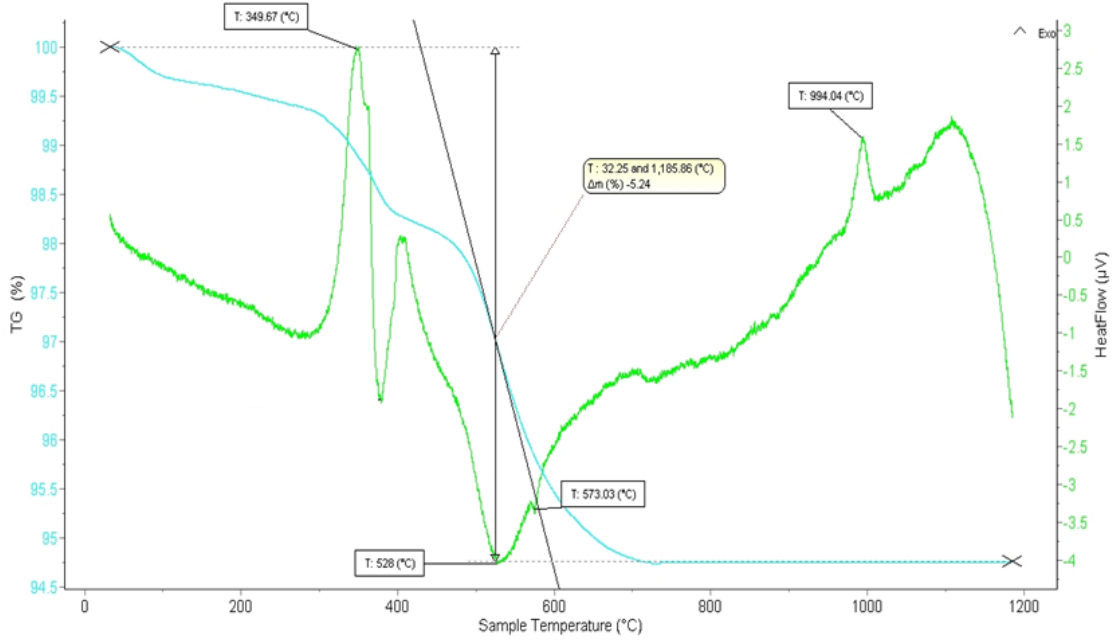
Şekil 7.33. % 10 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.

Şekil 7.34'de % 15 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu verilmiştir. 367,83 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonun organik maddelerin bozunması sonucu olduğu tahmin edilmektedir. 528,89 °C sıcaklıkta kimyasal suyun uzaklaştığı ve kaolenin metakaolene dönüştüğü söylenebilir. 573,58 °C sıcaklıkta gerçekleşen endotermik reaksiyonda α kuvarsın β kuvarsa dönüşümü sonucu olduğu düşünülmektedir. 992,27 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonda birinci mullit oluşumu gerçekleşmiştir. % 15 atık içeren reçetede oluşan kütle kaybının % 4,95 olduğu tespit edilmiştir.



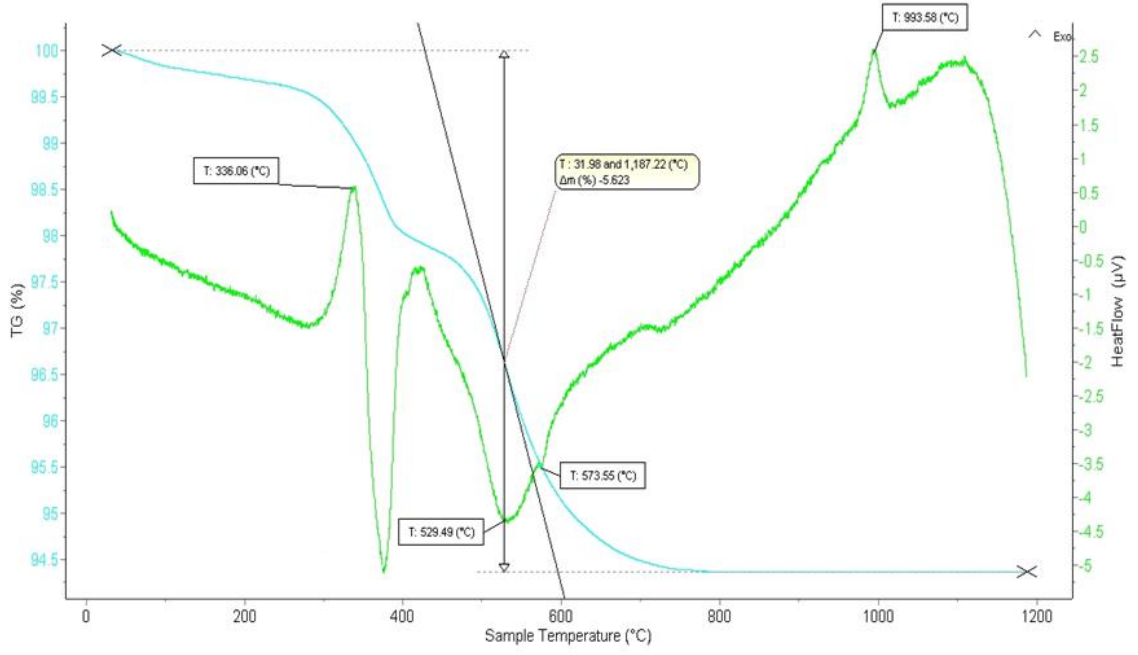
Şekil 7.34. % 15 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.

% 20 atık içeren malzemeye ait termal analiz sonucu şekil 7.35'de verilmiştir. 349,67 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonun organik maddelerin bozunması sonucu olduğu tahmin edilmektedir. 528 °C sıcaklıkta kimyasal suyun uzaklaştığı ve kaolenin metakaolene dönüştüğü söylenebilir. 573,03 °C sıcaklıkta gerçekleşen endotermik reaksiyonda α kuvarsın β kuvarsa dönüşümü sonucu olduğu düşünülmektedir. 994,04 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonda birinci mullit oluşumu gerçekleşmiştir. % 20 atık içeren reçetede oluşan kütle kaybının % 5,24 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.35. % 20 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.

% 25 atık içeren malzemeye ait termal analiz sonucu şekil 7.36'da verilmiştir. 336,06 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonun organik maddelerin bozunması sonucu olduğu tahmin edilmektedir. 529,49 °C sıcaklıkta kimyasal suyun uzaklaştığı ve kaolenin metakaolene dönüştüğü söylenebilir. 573,55 °C sıcaklıkta gerçekleşen endotermik reaksiyonda α kuvarın β kuvarına dönüşümü sonucu olduğu düşünülmektedir. 993,58 °C sıcaklıkta gerçekleşen ekzotermik reaksiyonda birinci mullit oluşumu gerçekleşmiştir. % 25 atık içeren reçetede oluşan kütle kaybının % 5,62 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.36. %25 atık içeren reçeteye ait termal analiz sonucu.

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada İzmir Çimstone fabrikası kuvars esaslı kompoze taş üretimi sonucu oluşan atıkların, seramik yer karosu bünyelerine etkisi araştırılmıştır.

Hazırlanan malzemelere uygulanan pişme mukavemeti test sonuçlarında atık ilavesi ile eğilme dayanımının düştüğü tespit edilmiştir. Mukavemet değerindeki düşüşün atık ilavesi sonucu bünyedeki porozitenin artmasından ve kuvars miktarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Standart reçeteye atık ilavesi ile su emme değerinin de arttığı gözlenmiştir. Su emme oranındaki artış bünyede oluşan porozite miktarının arttığını destekler yöndedir. Ancak atık ilaveli bünyelerin eğilme dayanımı ve su emme sonuçlarının standartlar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Malzemelere ait ham mukavemet sonuçları incelendiğinde atık ilavesinin artması ile ham mukavemet değerinin arttığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin atık malzeme içerisinde bulunan ve bağlayıcı özelliği olan madde miktarlarının artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yoğunluk test sonuçlarında atık ilavesinin artmasıyla yoğunluğun düştüğü tespit edilmiştir. Su emme oranının düşmesiyle birlikte yoğunlukta da düşüşün gözlenmesi yapıdaki porların kapalı olduğunu göstermektedir.

Standart bünye ve atık ilaveli numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) ile yapılan mineralojik analiz sonuçları incelendiğinde oluşan fazların aynı olduğu tespit edilmiştir.

Pişmiş numunelere ait elektron mikroskop görüntüleri incelendiğinde malzemelerde oluşan cam faz dikkat çekmektedir.

ÖNERİLER

- Laboratuvar şartlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler ile atık malzemenin endüstriyel ölçekte kullanılması araştırılmalıdır.
- Elde edilen sonuçlar standartlarla uyum içinde olduğundan dolayı atık silisin seramik yer karosu bünyelerinde kullanılabileceği önerilir.
- Yapılan bu çalışmanın ekonomik analizi yapılarak seramik karo malzemelerin üretimi esnasında elde edilen kazancın tespit edilmesi önerilir.
- Numune yüzeylerinin lekelenme direnci çalışmaları yapılmalıdır.
- Ham bünyelerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri çekilerek paketlenmeyle ilgili yorumlar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alp, Y., (2005), Karo ve Fayans, İstanbul Ticaret Odası Dış Ticaret Araştırma Servisi, s.2
- Arcasoy, A., (1983), Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi s.1-2,12-13,162
- Atık Yönetimi Hakkında AB Müktesebat Rehberi, (2012), s. 8-9
- Bayraktar, I., Ersayın, S., Gülsoy, Ö. Y., Ekmekçi, Z., Can, M., (1999), Temel Seramik ve Cam Hammaddelerimizdeki (Feldispat, Kuvars ve Kaolin) Kalite Sorunları ve Çözüm Önerileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s. 22.
- Ajayi, A., B., Owoeye, S., S., (2012), Characterization of Okpilla Feldspar Deposit for Glass and Ceramic Production, International Journal of Science and Research s. 2093-2095
- Ariffin, S., K., (2003), Feldspathic Minerals, Mineral Perindustrian, s. 1-16
- Al-Marzouki, H., M., H., Jeffery, C., Khater, A., G., (2012), Evaluation of Saudi Pegmatite and its use in porcelain industry, Processing and Application of Ceramics, s. 133-140
- Acchar, W., Dultra, V., J., E., (2015), Porcelain Tile, Ceramic Materials from Coffe Bagasse Ash Waste, s. 3-15
- Baykal, H., Baykal, T., (2008), Küreselleşen Dünyada Çevre Sorunları, Mustafa Kemal Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, s.1
- Bengisu, M., (2006), Seramik Bilimi ve Mühendisliği, s. 105-109
- British Geological Survey, Dolomit, (2006), s. 1-7
- Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi Genel Müdürlüğü, (2012-2016), Türkiye Seramik Sektörü Strateji Belgesi ve Eylem Planı, s.1
- Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi Genel Müdürlüğü, (2014), Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı 2014-2017, s.12-24
- Callister, D., W., Rethwisch, G., D., (2013), Materials Science and Engineering, s. 521-522
- Ceramic Products Manufacturing, (1996), s. 10-11
- Can, M., (1995), Makro ve Mikro Açından Endüstriyel Akışkanların Sistem ve Çevre Kirliliğine Etkileri, s. 15-22
- Çelik, Y., B., Demirarslan, O., K., Endüstriyel Katı Atık Yönetimine Genel Bir Bakış, Artvin Çoruh Üniversitesi, s. 157-162
- Chen, Y., C., Lan, S., G., Tuan., H., W., (2000), Microstructural evolution of during the sintering of kaolin poeder compacts, Ceramic International, s. 715-720

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Da Silva, A., L., (2012), Conformaço De Porcelanatos De Baixa Espessura Por Prensagem E Tape Casting, Universida De Federal De Santra Catarina, Yüksek Lisans Tezi, s. 38

Das, K., S., Kumar, S., Ramachandrarao, P., (2000), Explotation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles, Waste Management 20, s. 725-729

Deretarla, Z., (2012), Seramik Karolar ve Standartları, 25. Altın Ambalaj Yarışması, s. 24-25

Doğan, Ş., (1985), Seramik Teknolojisi, s. 25-50

Elçi, H., (2015), Utilisation of crushed floor and wall tile wastes as agregate in concrete production, Journal of Cleaner Production, s. 1-11

Europen Commision, (2007), Ceramic Manufacturing Industry, s. 13-14

Fraser, H., (2005), Seramik Hataları ve Çözüm Yöntemleri, , s. 27

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., (1994), Katı Atıklar, s.26-27

Gorokhovsky, A., Escalante- Garcia, E., J., (2002), Inorganic Wastes in the Manufacture of Class and Class- Ceramics, s. 285-287

Hojamberdiev, M., Eminov, A., XU, Y., (2011), Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles, s. 871-876

Harrison, J., D., (1992), Industrial Minerals Laboratory Manual, Mineralogy Petrology Group, British Geological Survey, s. 22

<http://www.ab.gov.tr/index.php?p=92>

<http://ruby.colorado.edu/~smyth/G3010/Paper.pdf>

http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics

https://www.yurtbay.com.tr/upload/ssss/Duvar_Karosu_Teknik_Ozellikler_Tablosu.xlsx

https://www.yurtbay.com.tr/upload/ssss/Yer_Karosu_Teknik_Ozellikler_Tablosu.xlsx

http://tr.123rf.com/photo_40234237_kaolinit-kil-minerali,-kristal-yap%C4%B1s%C4%B1-kar%C4%B1%C5%9F%C4%B1k-k%C3%BCre-y%C3%BCz%C3%BC-model-olarak-g%C3%B6sterilir..html

<https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/final/c11s07.pdf>

<http://lmmuhendislik.com/izolasyon-hammaddeleri/killer-ve-genlesen-killer>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

http://tr.123rf.com/photo_40234237_kaolinit-kil-minerali,-kristal-yap%C4%B1s%C4%B1.-kar%C4%B1%C5%9F%C4%B1k-k%C3%BCre-y%C3%BCzl%C3%BC-model-olarak-g%C3%B6sterilir..html

<http://www.cimstone.com.tr/TR/16/Firma.htm>

<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/01/20130125-35-1.pdf>

Işık, İ., (2008), Mineraloji Ders Notları s. 54

Işık, İ., (1996), Kil ve Kil Minerali Tanımı, Seramik Dünyası 15, s. 30-35

Işık, İ., (2012), Kristallografi ve X Işınları Ders Notları, s. 34

Işık, İ., (2013), Yerküremiz Ders notları, s. 2

Instituit De Promocio Ceramica, s. 5-6

International Finance Corporation, (2007), Environmental, Health, and Safety Guidelines for Ceramic Tile and Sanitary Ware Manufacturing, s. 14

Jr, N. D. A., Holza, D., Soler, C., V., Vilches, S., E., (2010), Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile, Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing, Materials Science and Engineering A 527, s. 1730-1735

Kırılıoğlu, H., Fidan, E., M., (2010), İşletmelerde Atık Yönetimi ve Sakarya İlinde Bir Araştırma, Journal of Yasar University, s. 3453-3470

Karasu, B., Bahşi, B., Z., (2001), Bazı Atık Malzemelerin ve Alternatif Hammaddelerin Seramik Sektöründe Değerlendirilmesi, s. 28-30

Kurama, S., Kara, A., Kurama, H., (2007), Investigation of borax waste behaviour in tile production, s. 1715-1720

Kingery, D., W., Bowen, K., H., Uhlmann, R., D., (1975), Introduction to Ceramics, s. 5-9

Kibici, Y., (2002), Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri, s. 21-80

Kartal, A., Kurt, Z., (2015), Tane Boyutunun Massenin ve Ürünün Fiziksel Özellikleri Üzerindeki Etkileri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimler Dergisi, s. 7-15

Krigesmann, J., (1991), Fundamentals of Ceramic Engineering, s. 170-172

Lewis, M., (2010), Waste Generation, Preparatory, s. 3

Lüy, E., Varınca, B., K., Kemirtlek, A., (2007), Katı Atık Geri Kazanım Çalışmaları; İstanbul Örneği, AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mayer, H., Reckziegel, A., Willmann, G., (2014), Construction with ceramics- manufacturing and dimensional stability without finishing, s. 5
- Menezes, R., R., Ferreira, S., H., Neves, A., G., Lira, L., H., Ferreira, C., H., (2005), Journal of the European Ceramic Society 25, s. 1149-1158
- Mesbah, H., Wilson, A., M., Carter, A., M., Shackleton, J., (2010), Effect of prolonged sintering time at 1200°C on the phase transformation and reactivity with moisture of fired kaolinite, (http://www.datingceramic.manchester.ac.uk/publications/Mesbah_2.pdf)
- Natural Stone Council, (2008), Limestone Quarrying and Processing, s. 1-25
- Öztürk, B., Z., Gültekin, E., E., (2015), Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag, Ceramics International 41, s. 12020-12026
- Pehlivan, E., Yazıcı, M., Güner, G., (2014), Endüstriyel Katı Atıklar ve Geri Kazanım, Cumhuriyet Üniversitesi Çevre ve Mühendisliği Bölümü, (Uluslararası Çevre Ahlak Sempozyumu)ISEM2014 Adıyaman, s. 1490-1497
- SACMI, Ceramic Technology Sanitaryware, (2010),s. 25-62
- Sadıkoglu, H., (2010), Spray freeze drying, Spray Drying Technology, s. 157-182
- Sazcı, H., (2001), Türkiye Cumhuriyetinde Seramik Karo ve Endüstrisinin Gelişimi, Çanakkale Seramik, s. 143-146
- Serra, M. F., Conconi, M .S., Suarez, G., Agietti, E. F., Rendtorff, N. M., (2013), Firing transformations of an argentinean calcareous commercial clay, Cerâmica cilt.59 s.350
- Souza, J., Pinheiro, A. C. B., Holanda, F. N. J., (2009), Recycling of Gneiss Rock Waste in the Manufacture of Vitrified Floor Tiles, s. 685-689
- Sümer, G., (1988), Seramik Sanayi El Kitabı, s. 192-194
- 6th EU Environment Action Programme, (2010), s. 3-86
- Tanişan, H. H., Mete, Z., (1986), Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, s. 5-114
- Taşer, A., Erdoğan, Z. B., (2010), Avrupa Birliği ve Türkiye'de Tehlikeli Atık Yönetiminin Yasal Gelişimi, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, İİBF Dergisi, s. 67-84
- T.C. Sayıştay Başkanlığı, Türkiyede Atık Yönetimi, Ulusal Düzenlemeler ve Uygulama Sonuçlarının Değerlendirilmesi, Performans Denetimi Raporu, (2007), s.1-14

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Yönetimi Eylem Planı 2008-2012, (2008), s. 1-287

T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi Genel Müdürlüğü, (2014), Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı, 2014-2017, s. 23-24

T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi Genel Müdürlüğü, Seramik Sektörü Raporu, (2014), s. 4-8

Teo, T. P., Seman, A. A., Basu, P., Sharif, M. N., (2014), Recycling of Malaysia's electric arc furnace (EAF) slag waste into heavy-duty green ceramic tile, Waste Management 34, s. 2697-2708

Torres, P., Manjate, S. R., Quaresma, S., Ferrandes, R. H., Ferreira, F. M. J., (2007), Development of Ceramic Floor Tile Compositions Based On Quartzite and Granide Sludges, s. 4649-4655

Tunalı, A., Selli, T. N., (2014), Eczacıbaşı Yapı Grubu, Bozüyük Kampüsünden Çıkan Atıkların Geri Dönüşümü, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, s. 209-212

Uz, V., Işık, İ., Özdağ, H., Demirbilek, F., Demirbilek, M., (2006), The Preliminary Study On the Effect of Plasticity and Drying Behaviour of Extrusion Formed Clay For the Tile & Brick, Manufacturing, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, s. 105

Uz, B., (1994), Mineraller Kristallografi- Mineraloji s. 388

Worrall, E., W., (1986), Clays And Ceramic Raw Materials, s. 1-230

Yetim, A., (2014), Geri Dönüşüm Sektörünün Dünyadaki Genel Görünümü ve Türkiye'deki Durumu, AR-GE Bülteni, s. 11-16

Yıldız, Ş., Yılmaz, E., Ölmez, E., (2009), Evsel Nitelikli Arıtma Çamurlarının Stabilizasyonla Bertaraf Alternatifleri, İstanbul Örneği, Türkiyede Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, s.1-8

Youssef, F., N., Abadir, F. M., Shater, O. A. M., (1998), Utilization of Soda Glass (Cullet) in the Manufacture of Wall and Floor Tiles, s. 1721-1727

Yılmaz, Ş., Toplan, Ö. H., Demirkıran, Ş. A., (2015), Seramik Malzemeler Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, s. 28-43

Zimmer, A., Bergmann, P. C., (2006), Fly ash of mineral cool as ceramic tiles raw material, Waste Management (27), s. 59-68