



## Kırmızı Çamur İlavesinin Seramik Duvar Karosu Bünyesi Üzerine Etkilerinin Araştırılması

### Investigation of The Effects of Red Mud Addition on The Properties of Ceramic Wall Tile Body

Tuna Aydın<sup>1</sup> , Nazım Kunduracı<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 71450, Kırıkkale, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Bülent Ecevit Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 67100, Zonguldak, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 23/04/2020

Kabul / Accepted: 11/06/2020

Çevrimiçi Basım / Published Online: 30/06/2020

Son Versiyon/Final Version: 30/06/2020

#### Öz

Endüstriyel atıkların depolanması ve bertaraf edilmesi çevresel etki açısından en önemli problemlerden birisidir. Bu atıkların yeniden kullanılması hem çevrenin korunması açısından hem de alternatif hammadde potansiyellerinden dolayı diğer sanayi dallarının ilgisini çekmektedir. Özellikle de seramik sektöründe giderek artan hammadde maliyetleri ve azalan hammadde kaynakları bu atıkların değerlendirilmesinin önemini artırmaktadır. Bu çalışmada, Konya Seydişehir Alüminyum tesislerinin atığı olan kırmızı çamur alternatif bir hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada seramik duvar karo reçetelerinde maksimum % 30 oranında kaolin yerine kırmızı çamur ve kalsit yerinde mermer tozu kullanılmıştır. Numuneler 1130 ° C de 60 dakika süre ile laboratuvar koşullarında pişirilmiştir. Numunelerin pişme küçülmesi, su emme ve eğme dayanımları gibi teknolojik özelliklerinin yanı sıra sinterleme ve mikroyapı analizleri de araştırılmıştır. Yapılan testler sonucunda kırmızı çamur ilaveli bünyelerin pişme ve ham mukavemet değerleri artmıştır. Ayrıca herhangi bir pigment ilavesi olmadan sadece kırmızı çamur ilavesi ile kırmızı renkli bünyeler elde edilmiştir.

#### Anahtar Kelimeler

“Kırmızı çamur, geri dönüşüm, atık ve seramik duvar karo”

#### Abstract

Storage and disposal of the industrial waste are one of the most important problems in terms of environmental impact. Reuse of these wastes attracts the attention of other industries, both in terms of environmental protection and alternative raw material potentials. Especially in the ceramic industry, an increase in raw material costs and a decrease in raw material resources results in an increase in the importance of utilizing these wastes. In this study, Red mud, the waste of aluminum plant, obtained from Konya Seydişehir Aluminum Plant was used as an alternative raw material source. In this study, a maximum ratio of 30% red mud used instead of kaolin in ceramic wall tile recipe. Marble dust was also used instead of calcite. Samples were fired at 1130 ° C for 60 minutes under the laboratory conditions. Sintering analysis and microstructure properties of the prepared samples were investigated in addition to technological properties such as firing shrinkage, water absorption and bending strength. As a result of the mechanical tests, the firing and green strength values of the red mud added bodies increased. In addition, red colored bodies were obtained only with the addition of red mud without any pigment addition.

#### Key Words

“Red mud, recycling, waste, ceramic wall tile”

## 1. Giriş

Son yıllarda hammadde kaynaklarının azalması ile beraber endüstriyel atıkların değerlendirilmesi seramik malzeme üretiminde önemli bir yer almaya başlamıştır. Endüstriyel atıkların yarattığı en önemli sorunların başında çevre problemi gelmektedir. Taoyong L ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da Kırmızı çamur gibi atıkların bu etkisinden bahsedilmiştir. Yapılan çalışmalarla beraber atıkların alternatif hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi hem çevre hem de ülke ekonomisi açısından da önem arz etmektedir. Tarhan M ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda endüstriyel atıkların seramik sektörü için önemli bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir. Bu atıklar hem teknolojik özellikler açısından seramik ürünlere önemli katkılar da sağlamakla beraber hammadde maliyetlerini de düşürmektedir. Aydın T ve arkadaşlarının çimento fırın baca atık tozu ve öğütme bölümü havalandırma sistemlerinde tutulan farin tozları ile yaptıkları çalışmalarda yine endüstriyel atıkların seramik sektörü için önemli hammadde kaynakları olabileceklerini göstermiştir. Öztürk Z ve Eren E, tarafından yapılan çalışmada da endüstriyel bir atık olan yüksek fırın cürufunun seramik sektörü için bir hammadde kaynağı olabileceği gösterilmiştir. Pontikes Y ve arkadaşları Kırmızı çamuru boksit atığı olarak tanımlamıştır ve alüminyum üretiminde Bayer prosesi ile ortaya çıkan bir endüstriyel atık olduğunu göstermiştir. Kaya E'nin yaptığı yüksek lisans tez çalışmasında kırmızı çamur ile ilgili bilgiler verilmiştir. Seydişehir Etibank Alüminyum Tesislerinde alüminyum üretimi sırasında boksit cevherinin işlenmesi sonucunda her yıl ortalama 200.000 ton kırmızı çamur atığı açığa çıkmaktadır. Yaklaşık olarak 1 ton hammaddenin 0.45 tonu kırmızı çamur olarak atılmaktadır Bu durum kırmızı çamur atığının önemli bir alternatif hammadde kaynağı olmasını sağlamaktadır. Yapılan bu çalışma kapsamında belirli oranlarda kırmızı çamur seramik duvar karosu bünyelerinde kaolen yerine kullanılmıştır. Oluşturulan bünyelerin su emme, mukavemet gibi teknolojik özellikleri yanında sinterleme analizleri ve faz analizleri de yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Standart bir duvar karosu reçetesi elde etmek için kil, kaolen, sodyum feldispat ve kuvars hammaddeleri kullanılmıştır. Duvar karosu bünyelerinde CaO kaynağı olarak kullanılan Kalsit hammaddesi yerine bu çalışma kapsamında tüm bünyelerde mermer tozu kullanılmıştır. Standart bir duvar karosu reçetesi ile kıyaslama yapmak için oluşturulan katkılı duvar karosu reçetelerinde (ağırlıkça maksimum % 30) kırmızı çamur, kaolen yerine kullanılmıştır. % 60 katı % 40 su oranı ile hazırlanan karışım laboratuvar koşullarına bilyalı değirmenlerde öğütülmüştür. Daha sonra elde edilen slip etüvde 110°C de kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası belli tane boyut dağılımında granüller, kontrollü bir şekilde % 5-6 oranında nemlendirilerek preslemeye hazır masse haline getirilmiştir. Elde edilen masse tek eksenli kuru pres ile 280 kg/cm<sup>2</sup> basınçla 50 mm x 100 mm boyutunda şekillendirilmiştir. Şekillendirme işlemi Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler laboratuvar koşullarında 1130 °C de pişirilmiştir. Numunelerin mekanik, termal ve fiziksel test ve analizleri de laboratuvar koşullarında Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Hammadde kimyasal analizleri XRF cihazı (Rigaku ZSX, Seramik Araştırma Merkezi) kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen bünyelerin faz analizleri için XRD cihazı ( Rigaku Rint 2200, Seramik Araştırma Merkezi) kullanılmıştır. XRD grafikleri desenleri 5-70° aralığında çekilmiştir. Ham bünyelerin sinterleme analizleri için temassız optik dilatometre kullanılmıştır (MISURA ODHT HSM 1660/80, Seramik Araştırma Merkezi).

## 3. Deneysel Çalışmalar

### 3.1. Kimyasal Analiz

Kullanılan hammaddelere ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 1 de sunulmuştur. Reçetelerde kaolen yerine kullanılan kırmızı çamur yüksek oranda demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) içermektedir. Ateş zayıtı da ağırlıkça % 19 dur.

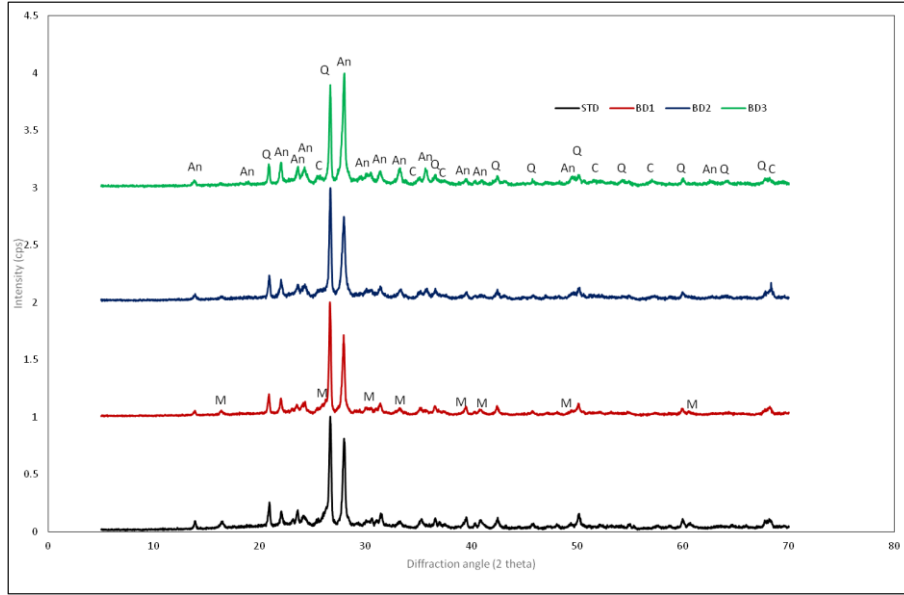
**Tablo 1.** Hammadde kimyasal analizleri (% ağırlıkça)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	A.Z.
Kaolen	65.000	23.000	0.500	0.500	0.200	0.150	0.200	0.300	10.000
Sodyum feldispat	71.100	17.400	0.050	0.240	0.600	0.100	9.360	0.340	0.500
Kuvars	97.640	0.730	0.180	0.030	0.100	0.010	0.010	0.470	0.430
Mermer Tozu	0.25	-	0.02	0.01	48.9	2.2	-	-	48.6
Kil	59.000	25.000	1.000	1.500	0.600	0.700	0.600	2.700	8.500
Kırmızı Çamur	16.9	15.40	39.68	5.63	2.14	-	-	0.42	19

A.Z.: Ateş zayıtı

### 3.2. Faz Analizleri

Numunelere ait XRD analizleri sonuçları Şekil 1 de verilmiştir. Numunelere yapılan faz analizi sonuçlarına göre ağırlıkça % 10 kırmızı çamur içeren BD1 bünyesi müllit, kuvars ve anortit fazları içermektedir. Ağırlıkça % 20 kırmızı çamur içere BD2 bünyesi ise Kuvars ve anortit fazları içermektedir. % 30 kırmızı çamur içeren BD3 bünyesi ise kuvars, anortit ve korundum fazları içermektedir. Kırmızı çamur yüksek oranda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermesine rağmen geliştirilen bünyelerde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tespit edilmemiştir. Bu durum demir oksidin ya anortit yapısı içersine girmesi ile ya da camsı faz içinde çözündüğünü düşündürmektedir



Şekil 1. Numunelere ait XRD analizi, Q: Kuvars, M:Müllit, An: Anortit, C: Korundum

### 3.3. Teknolojik Özellikler

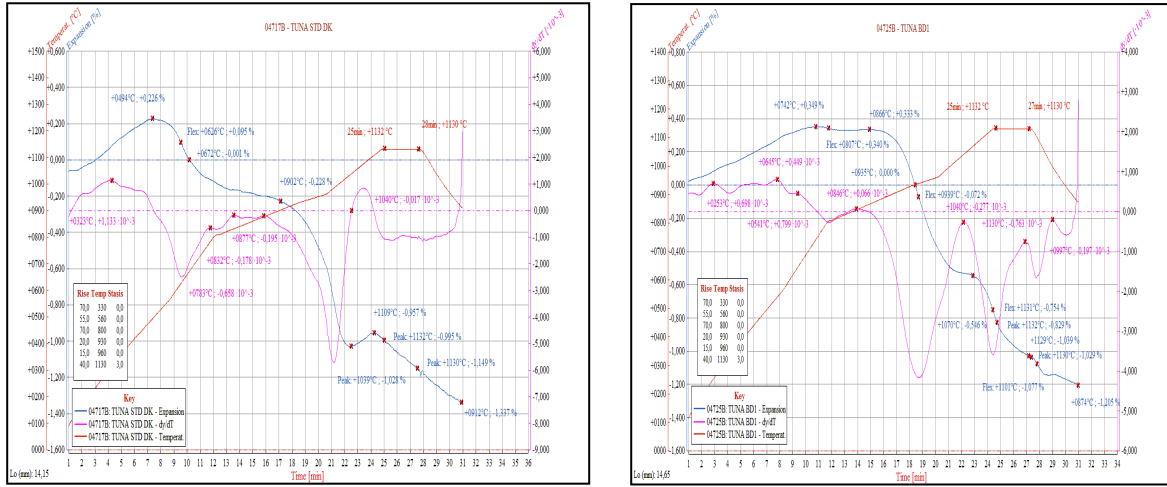
Numunelere ait teknolojik özellikler Tablo 2 de sunulmuştur. Kırmızı çamur ilavesi ile beraber numunelerin su emme değerleri artmıştır. Pişme küçülmesi değerleri de buna bağlı olarak azalmıştır. Artan oranlarda kırmızı çamur ilavesi ile hem kuru mukavemetlerde hem de pime mukavemetlerinde artış gözlemlenmiştir. Özellikle mukavemetteki artış faz analizlerinden de görüldüğü üzere kırmızı çamur ilaveli bünyelerde anortit fazının artması ve korund fazının oluşması ile alakalıdır. Korund fazının oluşumu mukavemet artırıcı ikinci faz etkisi göstermiştir. Mukavemet artışını sağlayan bu ikinci faz etkisi Tarhan B ve Aydın T tarafından yapılan çalışmalarda da gösterilmiştir. Özellikle de korund fazının yüksek elastik modülü mukavemet değerlerinde % 10 artış sağlamıştır. Aydın T yaptığı çalışmada alüminanın yüksek elastik modülünün elektroporselen bünyelerdeki katkısını göstermiştir. Renk analizi için CIElab metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre karo beyazlığı ve rengi belirlemek için 3 ana parametre kullanılmaktadır. L\* parametresi parlaklığı yani L = 100 değeri tam beyazlığı, L=0 değeri de tam siyah rengi ifade eder. a\* parametresi ise kırmızı-yeşil renk aralığını, b\* parametresi de sarı-mavi renk aralığını ifade ettiğini Tarhan ve Selli N çalışmalarında anlatmışlardır. Bu çalışmada elde edilen verilere göre artan oranlarda kırmızı çamur ilavesi ile numunelerin beyazlık değeri STD bünnyeye kıyasla azalırken bünyelerin kırmızı rengi (a\*) artmıştır. Teknik özelliklerden ve renk analizi verilerinden elde edilen bulgular göstermektedir ki herhangi bir pigment ilavesi yapmadan kırmızı renkli bünyelerin eldesinde kırmızı çamur kullanılabilir.

Tablo 2. Numunelere ait teknolojik özellikler

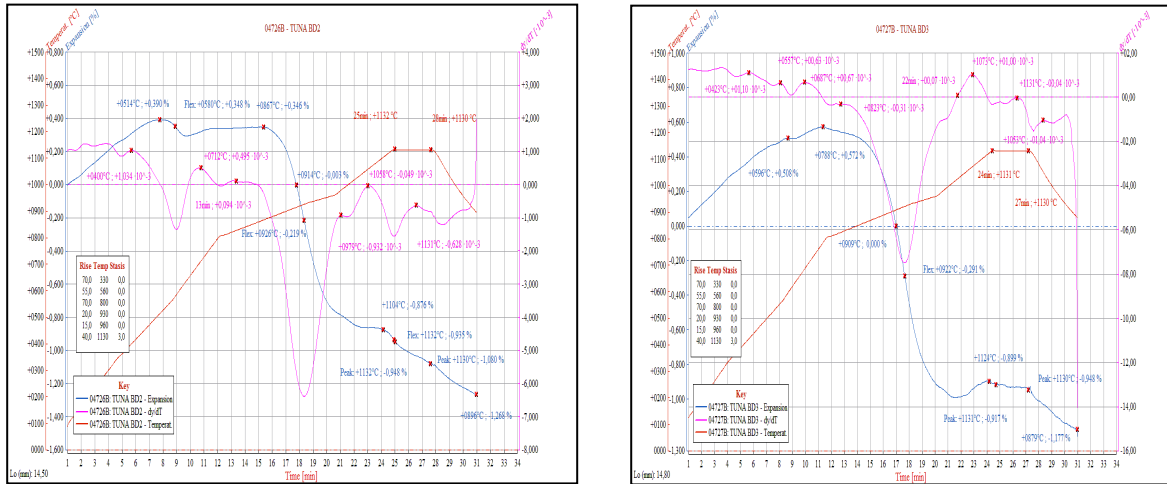
Numune	Su Emme	Pişme Küçülmesi	Yoğunluk gr/cm <sup>3</sup>	Kuru Mukavemet kg/cm <sup>2</sup>	Pişme Mukavemeti kg/cm <sup>2</sup>	Renk analizi		
						L*	a*	b*
STD	18.38	1.16	1.68	11.01	159.23	89.37	2.00	7.43
BD1	18.40	1.09	1.72	11.14	168.86	69.98	10.21	18.32
BD2	20.43	1.08	1.70	11.63	161.13	57.88	14.02	21.13
BD3	21.58	1.00	1.70	15.92	175.26	46.97	12.22	17.29

### 3.4. Sinterleme Analizi

Bünyelere ait temassız optik dilatometre cihazı ile yapılmış pişirim analizi sonuçları Şekil 2 ve Şekil 3 de verilmiştir. Şekil 2 STD ve BD1 duvar karosu bünyelerine ait temassız optik dilatometre ile pişirim analizi sonucunu göstermektedir. Grafiğe göre STD bünye yaklaşık 900 °C ye kadar bir genişleme gösterdikten sonra küçülmeye başlamıştır. 1039 °C civarlarında kristalleşme göstermiştir. Bu kristallenme anortit fazlarının oluşumudur. Anortit fazının oluşum sıcaklığı Aydın T ve arkadaşlarının yatıkları çalışmalarda gösterilmiştir. BD1, BD2 ve BD3 bünyelerine ait pişirim eğrileri incelendiğinde Std bünyeye kıyasla pişirimin ilk aşamasında 900 °C ye kadar bu bünyelerin daha fazla genişlediği görülmektedir küçülme aşamasının da hemen hemen aynı sıcaklıkta başladığı tespit edilmiştir. XRD grafiklerinden de görüldüğü üzere Anortit fazlarının oluşumu kırmızı çamur ilavesi ile artmaktadır. BD1, BD2 ve BD3 bünyelerinde de kristalleşme bölgesi STD bünyeye kıyasla daha geniştir. Pişirim eğrisindeki bu durumda XRD analizini doğrulamaktadır.



Şekil 2. STD ve BD1 bünyelerine ait temassız optik dilatometre analizi



Şekil 3. BD2 ve BD3 bünyelerine ait temassız optik dilatometre analizi

### 4. Sonuç

Endüstriyel bir atık olan kırmızı çamurun yeniden değerlendirilmesi amacı ile yapılan bu çalışmada maksimum % 30 oranında kaolen yerine kırmızı çamur kullanılması ile özellikle kuru mukavemet ve pişme mukavemet gibi teknik özelliklerde artış sağlanmıştır. Yapılan faz analiz sonuçları da korund fazının oluşumunu göstermiş ve bu faz oluşumunda ikinci faz etkisi ile mukavemetlerin artmasını sağlamıştır. Endüstriyel uygulamalarda özellikle proses kontrolünde kuru mukavemet değerleri önem arz etmektedir. Ürün kaybının azaltılması yönünde kırmızı çamur ilavesi kuru mukavemet değerlerini de artırmıştır. Bu çalışma ayrıca herhangi bir pigment kullanmadan kırmızı renkli bünyeler elde edilmesinde kırmızı çamurun kullanılabilirliğini göstermektedir.

## Referanslar

- Aydin T., Tarhan M., Tarhan B., (2019). Addition of cement kiln dust in ceramic wall tile bodies, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 136:527–533
- Aydin T., Paksoy, C. , (2019). The effect of cement raw mix waste dust on porcelain tile properties, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55:37–45
- Aydin T., Kara A., (2016). Effects of Alumina on Porcelain Insulators, *Journal of The Australian Ceramic Society*, 52[1], 83 – 88
- Kaya E, (2010). Seydişehir kırmızı çamur atığının seramik sanatında değerlendirilmesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sosyal Bilimler Enst. , Konya Selçuk Üniversitesi
- Ozturk ZB, Eren E., (2007), Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag. *Ceram Int.*, 41(9):12020–6, 2015
- Pontikes Y., Nikolopoulos P, Angelopoulos G.N., Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1645–1649
- Selli NT. (2015). Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions. *Ceram Int.*, 41:7790–5, 2015
- Taoyong L., Jiashuo Z., Jiaqi W., Jianlei L., Cui L., Tanxiang N., Zhiwei L., Xin Z., Qifeng Y., Anxian L., (2019). The utilization of electrical insulators waste and red mud for fabrication of partially vitrified ceramic materials with high porosity and high strength. *Journal of Cleaner Production* 223 790-800
- Tarhan M., Tarhan B., Aydın T., (2016). The effects of fine fire clay sanitary ware wastes on ceramic wall tiles, *Ceramics International*, 42, 17110–17115
- Tarhan B., Tarhan M., Aydın T., (2017). Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production, *Ceramics International*, 43, 3107-31112
- Tarhan M., (2019). Whiteness improvement of porcelain tiles incorporated with anorthite and diopside phases, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 929–936