

MERMER KESİM VE FRİT ATIKLARININ PORSELEN KARO BÜNYELERİNDE BERABER KULLANIMI

Kağan KAYACI¹, Nadir KÖSTEBEKÇİ², A.Samet KÜÇÜKER^{1,2},
Muharrem UZUN¹, Alpagut KARA^{2,3}

¹Termal Seramik San. ve Tic. A.Ş. Söğüt, Bilecik

²Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

³Seramik Araştırma Merkezi A. Ş., Eskişehir

ÖZET

Endüstriyel atıklar ve fabrika üretim atıkları yaratmış oldukları çevresel sorunlar haricinde birçok durumda depolanma zorunluluğundan dolayı ilave bir maliyet getirmektedir. Bu çalışmada, mermer blok ve plakalarının kesilmesi ve parlatılması işlemleri sırasında ortaya çıkan mermer kesim atığının ve kaplama malzemesi üretimi yapmakta olan bölgesel bir firmanın frit üretimi sürecinde oluşan atıkların porselen karo bünyesinde uygun oranlarda birlikte kullanımı araştırılmıştır. Mermer kesim atığının ağırlıkça %3–6 ve frit atığının ağırlıkça %3–5 oranlarında değişen miktarlarda kullanılmasıyla bünyelerin teknolojik özelliklerinde, faz ve mikroyapı gelişiminde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bölgesel hammaddelerin kimyasal kompozisyonları XRF ile karakterize edilmiş, ardından farklı bünye reçeteleri değişik miktarda mermer atığı ve sır atığı kullanılarak geliştirilmiştir. Hammaddelerin ergime davranışları ısı mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Pişirim sonrası bünyelerin su emme, pişme küçülmesi, beyazlık ve kırılma mukavemeti gibi teknolojik özellikleri ölçülmüştür. Karoların faz ve mikroyapı gelişimleri XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışma ile mermer kesim ve frit üretimi sırasında oluşan atıkların porselen karo bünyelerinde kullanılarak değerlendirilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mermer Kesim Atığı, Frit Atığı, Porselen Karo, Mikroyapı.

COMBINED USE OF MARBLE SLUDGE AND WASTE FRIT IN PORCELAIN TILE FORMULATIONS

ABSTRACT

Apart from the environmental issues, industrial wastes cause extra cost to the producers in most of the cases due to their handling requirements. In this study, the possible use of marble sludge derived from the cutting and polishing operations of marble blocks and plates, also the use of waste frit, which is gained from regional coating factory, in porcelain stoneware tile body formulations investigated. By using the marble sludge in the tile formulations in the amounts ranging from 3 to 6 wt. %, and waste frit ranging from 3 to 5 wt. %, its effect on technological properties, phase and microstructural developments investigated. Characterized regional waste marble sludge and frit raw materials, different body formulations developed after XRF analyze was achieved. Melting properties of the waste materials was analyzed by heat microscope. After firing, samples' water absorption, fired shrinkage, colour, and fired strength properties was measured. By using XRD and SEM, tiles' phase and microstructural development investigated. It was concluded that the use of marble sludge and waste glaze in the porcelain stoneware formulations was possible.

Keywords: Marble Sludge, Waste Frit, Porcelain Tile, Microstructure.

1. GİRİŞ

Ülkemizde ve dünya genelinde seramik üretimi hızla artmaktadır. Üretimdeki bu artışın yanı sıra zamanla azalan dünya rezervleri, seramik sektöründe sadece kaliteli hammadde stoklarının kullanımını kısıtlamakla kalmayıp, bununla beraber maliyetlerin artmasına da neden olmaktadır. Bu nedenle hammadde kullanımına alternatif olarak, endüstriden kaynaklanan atık malzemelerin kullanımıyla ilgili çalışmalar son zamanlarda önemini arttırmıştır. Atıkların kullanımı sadece çevreye olan etkileri ile değil bunun yanında ekonomik açıdan sağladığı etkiler göz önünde bulundurularak değerlendirilmesi seramik sektörüne çok önemli kazançlar sağlamıştır [1-6]. Mermer günümüzde özellikle mermer tozu olarak çeşitli sanayi dallarında katkı veya dolgu maddesi olarak, ya da ana hammadde olarak kullanılmaktadır. Kolloidal yapıda büyük miktarı 150 µm altında olan, maksimum parça boyutu 2 mm'ye ulaşabilen kesim tozu zirai kireçtaşı ve zemin ayarlayıcı, yem ve mineralli besinler, sıva katkı malzemesi, çimento üretimi, kireç üretimi, seramik karo üretimi, kalsine dolomit üretimi, cüruf yapıcı malzeme, refrakter malzeme, asit nötrleştirmede, cam üretiminde, kağıt üretiminde, şeker rafinasyonunda ve baca gazından kükürdün gideriminde kullanılmaktadır [7-8]. Mermer çıkarılan ve mermer işletme tesisi olan her yerde mermer atığı çamur yığınlarıyla doğa tahrip edilmekte ve rasgele yerlere kontrolsüz bir biçimde dökülmektedir. Ayrıca frit üretimi sürecinde su kanallarında birikerek oluşan atık fritlerin su ile beraber atılması çevre kirliliklerine ve malzeme zayıflıklarına neden olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı bölgesel bir mermer ocağında mermer blok ve plakalarının kesilmesi ve parlatılması işlemleri sırasında ortaya çıkan mermer kesim atığının ve kaplama malzemeleri üretiminde frit üretimi sürecinde oluşan atıkların porselen karo bünyelerinde kullanım olanaklarının araştırılmasıdır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada porselen karo bünye reçetelerinin hazırlanmasında kullanılan ana malzemeler sırasıyla kil Şile- Kemerburgaz, İstanbul bölgesinden, pegmatit Söğüt Bilecik Bölgesinden, albit Çine Aydın bölgesinden, mermer kesim atığı Eskişehir bölgesinden ve frit atığı Termal Seramik San. ve Tic. A.Ş. Söğüt, Bilecik' ten sağlanmıştır. Başlangıç hammaddelerinin kimyasal kompozisyonları Rigaku ZSX Primus marka bir XRF cihazı ile belirlenmiştir (Çizelge 1). Çalışmada standart porselen karo reçetesinde kullanılan albit azaltılarak yerine farklı oranlarda mermer kesim atığı ve frit atığı girilerek A kodlu porselen karo reçeteleri hazırlanmıştır (Çizelge 2). Her bir porselen karo reçetesinden laboratuvar koşullarında % 6 nem içeren granül hazırlanmış ve tek yönlü laboratuvar presi ile 110x55 mm ebatlarında 110 bar basınç uygulanarak tabletler elde edilmiştir. Tabletler tepe sıcaklığı 1204 °C, toplam pişirim süresi 32 dakika olan endüstriyel hızlı pişirim rejiminde SITI marka rulolu fırında pişirilmiştir. Porselen karoların su emme, pişme küçülmesi ve mukavemet gibi teknolojik özellikleri standart testlere göre yapıp hesaplanmıştır.

Çizelge 1. Hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %).

Oksitler Oxides	Pegmatit Pegmatite	Albit Albite	Kil A Clay A	Ukrayna Kili Ukrainian Clay	Mermer Atığı Marble Sludge	Frit Atığı Waste Frit
SiO ₂	75.5	72.3	62.1	61.85	3.05	57.85
Al ₂ O ₃	14.9	15.94	23.2	24.72	0.90	7.01
Fe ₂ O ₃	0.65	0.22	2.35	0.98	0.35	0.88
TiO ₂	0.2	0.2	1.14	1.31	0.01	-
CaO	1.13	1.55	0.14	0.63	49.85	13.52
MgO	-	0.85	0.58	0.43	3.15	1.18
Na ₂ O	3.48	6.8	0.17	-	0.08	3.50
K ₂ O	1.9	0.85	2.13	2.36	0.10	4.18
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0.05
SO ₃	-	-	-	-	-	0.03
ZnO	-	-	-	-	-	9.63
ZrO ₂	-	-	-	-	-	2.23
*K.K.	2.23	1.05	8.15	7.66	42.45	-

*K.K.: Kızdırma Kaybı

Endüstriyel şartlarda pişirilen numunelerin kırılma mukavemetleri üç noktalı eğme testi (Gabrielli S.R.L) kullanılarak ölçülmüştür. Frit atığının, bünye kompozisyonunda ergitici olarak kullanılan albit ve pegmatit hammaddelerinin ergime davranışları ısı mikroskobu (MISURA, Expert System Solutions) yardımıyla ölçülmüştür. Pişirim sonrası bünyelerde oluşan ve kalıntı kristallerin tespitinde XRD (Rigaku, Rint 2000) cihazı kullanılmıştır. Seçilen pişmiş porselen karoların mikroyapı ve mikrokimyasal özellikleri SEM (Zeiss Supratam 50 VP) kullanılarak incelenmiştir.

Çizelge 2. Standart ve geliştirilen reçetelerin kodları (% ağırlık).

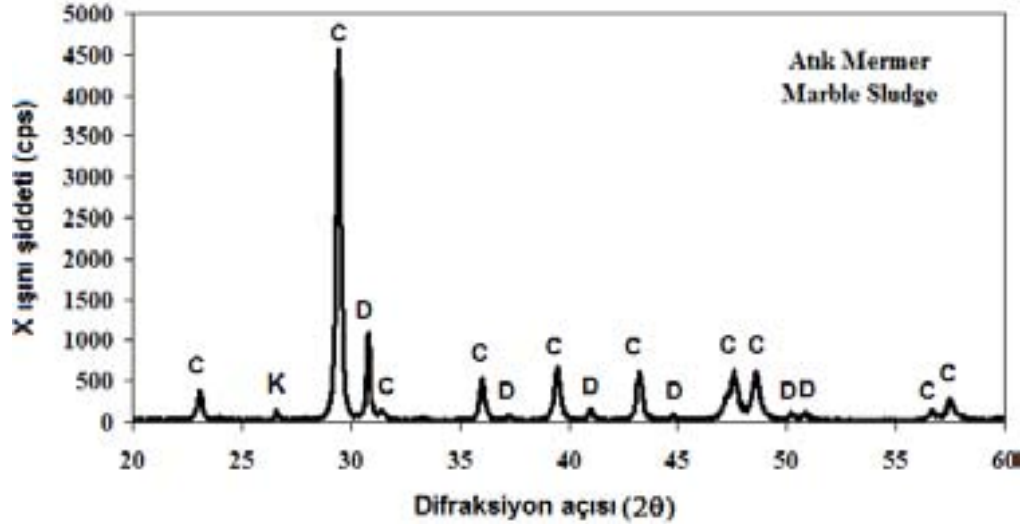
Hammaddeler / Raw Materials	STD	A33	A63	A64	A65
Pegmatit / Pegmatite	35	35	35	35	35
Albit / Albite	27	21	18	17	16
Kil A / Clay A	13	13	13	13	13
Ukrayna Kili / Ukrainian Clay	25	25	25	25	25
Mermer Kesim Atığı / Marble Sludge	-	3	6	6	6
Atık Frit / Waste Frit	-	3	3	4	5

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

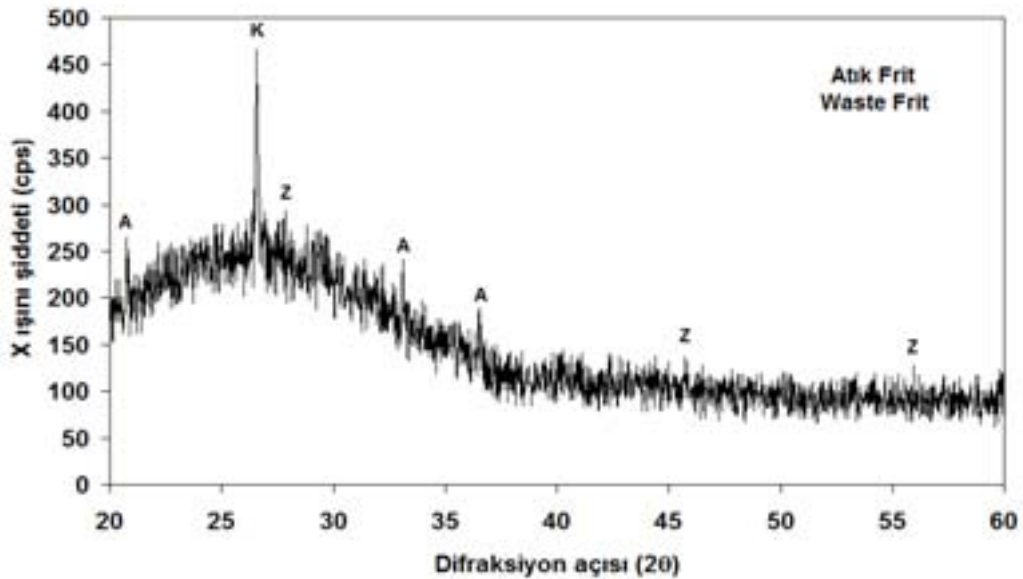
3.1. Mermer Kesim ve Frit Atıklarının Karakterizasyonu

Mermer kesim atığı ve frit atığının kimyasal kompozisyonları Çizelge 1’de verilmiştir. Buna göre mermer atığı düşük oranlarda SiO₂, MgO, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ ve yüksek oranlarda CaO ile kızdırma kaybı ihtiva etmektedir. Frit atığının ise SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, ZnO, ZrO₂ ve Fe₂O₃ oranları yüksek, az miktarlarda P₂O₅ ve SO₃ içerdiği gözlenmektedir. Ayrıca, frit atığının kimyasal analizinden bu malzemenin kızdırma kaybının olmadığı görülmektedir. Mermer kesim atığının XRD analiz sonucu Şekil 1’de verilmiştir. Mermer kesim atığının yapısında kalsit, dolomit ve çok az miktarda kuvars fazı tespit edilmiştir. Şekil 2’de verilen atık fritin XRD analiz sonuçlarına göre, atık

frit içerisindeki kristalin fazlar kuvars, plajiyoklas (albit ve anortit), zirkondur. Atık frit ve bünyede ergitici olarak kullanılan albit ve pegmatit hammaddelerinin ısı mikroskobu analizlerinden elde edilen sinterleme, yumuşama, yarı küre ve erime sıcaklık değerleri Çizelge 3’te verilmiştir. Atık fritin diğer ergitici malzemelere göre daha düşük sıcaklıklarda sinterleme, yumuşama ve ergime davranışı gösterdiği verilen değerlerden açık bir şekilde anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Mermer kesim atığının temsili XRD analizleri (C: kalsit, D: dolomit, K: kuvars).



Şekil 2. Frit atığının temsili XRD analizi (Q: kuvars, Z: zirkon, A: plajiyoklas(albit, anortit)).

Çizelge 3. Atık frit, albit ve pegmatit hammaddelerinin ısı mikroskobu analiz sonuçları.

Hammadde Raw Material	Sinterleme (°C) Sintering (°C)	Yumuşama (°C) Softening (°C)	Yarı Küre (°C) Half Sphere (°C)	Erime (°C) Fusion (°C)
Atık Frit/Waste Frit	978	1068	1104	1118
Albit/Albite	1184	1264	—	—
Pegmatit/Pegmatite	1174	—	—	—

3.2. Fiziksel ve Termal Özellikler

Endüstriyel şartlarda rulolu fırında, tepe sıcaklığı 1204°C pişirme süresi 32 dakika olan fırın rejiminde pişirilmiş bünyelerin teknolojik özellikleri Çizelge 4'te verilmiştir. Reçetelerde kullanılan mermer atığı miktarının artması ile bünyelerde CaCO₃ bozunumu sonucunda oluşan porozite miktarı artmaktadır. Bu sebepten dolayı numunelerin pişme küçülmesi ve mukavemet değerleri artan mermer atığı miktarı ile düşmektedir. CaCO₃'ün bu etkisi daha önceki çalışmalarda da gözlemlenmiştir [9-10]. Diğer taraftan, artan atık frit miktarı ile bünyelerdeki camsı fazın artmasından dolayı bünyelerde vitrifikasyon derecesinde iyileşme gerçekleşmiş, pişme küçülmesi ve mukavemet değerlerinde artış gözlenmiştir. Aynı etkiden dolayı, geliştirilen bünyelerin su emme değerleri kullanılan mermer atığı/atık frit oranının azalmasına paralel olarak düşmektedir. Diğer taraftan artan frit atığı miktarıyla renk ölçüm değerlerindeki değişim incelendiğinde ise kullanılan atık frit miktarının artışıyla bünyelerde vitrifikasyonun artması sonucunda karoların *L** (beyazlık) değerlerinde düşüş gerçekleşmektedir.

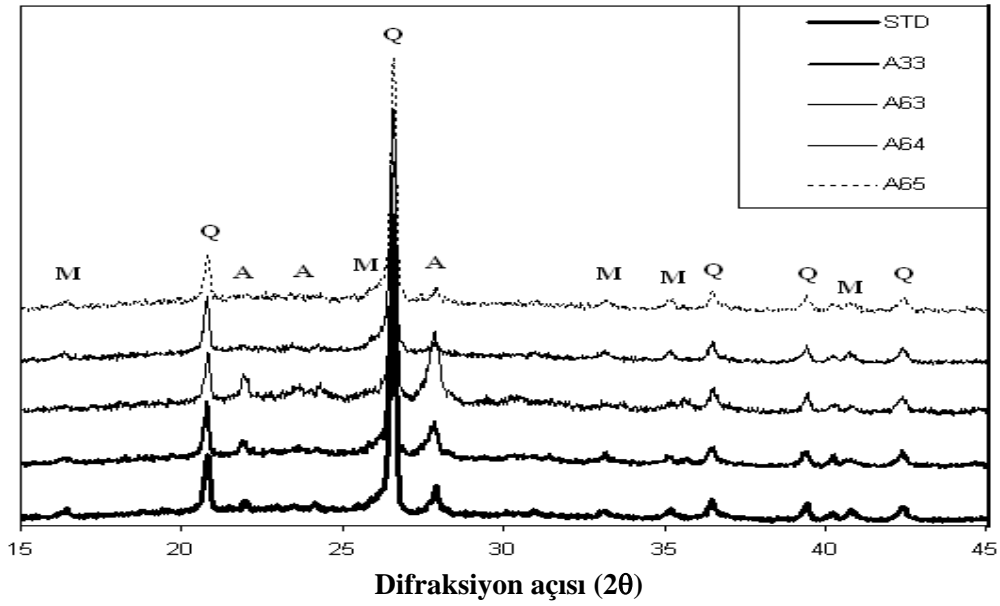
Çizelge 4. Pişmiş porselen karoların teknolojik özellikleri (1204°C, 32 dk.)

Özellikler Properties	STD	A33	A63	A64	A65
Pişme Küçülmesi (%) Firing Shrinkage (%)	5.2	5.01	4.7	5.36	5.36
Su Emme (%) Water Absorption (%)	0.23	0.22	0.45	0.21	0.19
Kuru Mukavemet (N/mm ²) Dry Strength (N/mm ²)	4.28	6	4.4	4.31	4.61
Pişmiş Mukavemet (N/mm ²) Firing Strength (N/mm ²)	50.5	54.7	45	55.8	65.5
<i>L</i> *	65.74	64	65	61.03	61.67
<i>a</i> *	3.18	2.92	2.07	4.02	4.5
<i>b</i> *	13.2	11.93	12.68	11.17	11.74

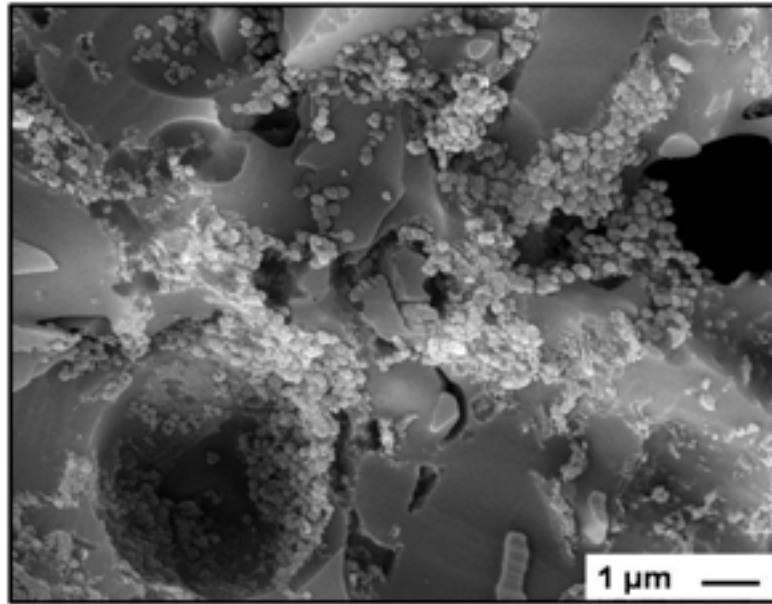
3.3. Faz Gelişimi ve Mikroyapısal Analiz

Endüstriyel şartlarda pişirilmiş porselen karoların XRD analiz sonuçları Şekil 3'te gösterilmiştir. Geliştirilen bünyelerde gözlenen temel fazlar kalıntı kuvars, kalıntı/yeni oluşan plajiyoklas (albit + anortit) ve müllittir. Standart porselen karodan farklı olarak mermer kesim atığından ve frit atığından gelen kalsiyum oksit anortit (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) fazının artmasına yardımcı olduğu düşünülmektedir. A63 numunesindeki plajiyoklas fazındaki artış bu kompozisyonda mermer atığının daha fazla yer almasından kaynaklanmaktadır. Frit atığından gelen camsı faz nedeni ile daha sonra plajiyoklas kristallerinin şiddeti azalmaktadır. Şekil 4'te verilen A63 bünyesine ait % 5 HF çözeltisinde 30 saniye dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsünde grup halinde bulunan küresel kristaller dikkati çekmektedir. Şekil 4'de gösterilen temsili EDX analizine göre bu kristaller temel olarak

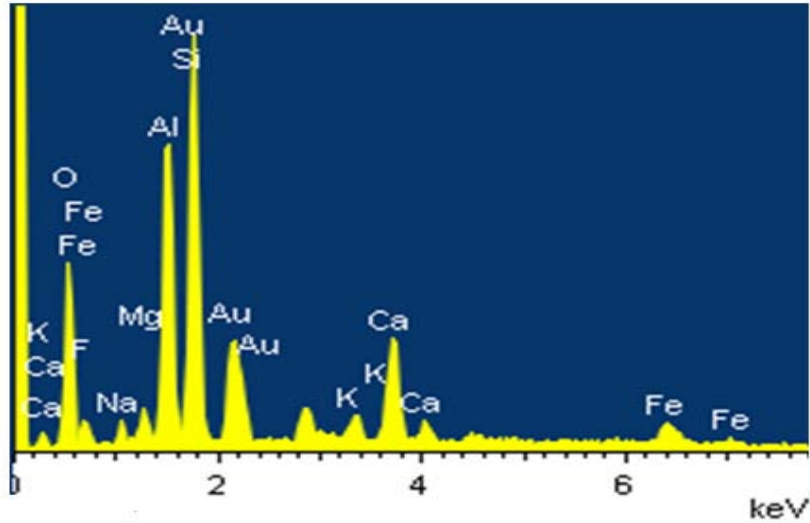
kalsiyum, alüminyum, silisyum ve oksijen elementlerinden oluşmaktadır. XRD ve EDX analizleri sonuçları A63 bünyesindeki bu kristallerin anortit kristalleri olduğunu desteklemektedir.



Şekil 3. Pişmiş porselen karo numunelerin temsili XRD analizleri
(A: plajiyoklas (albit,anortit); Q: kuvars; M: müllit).

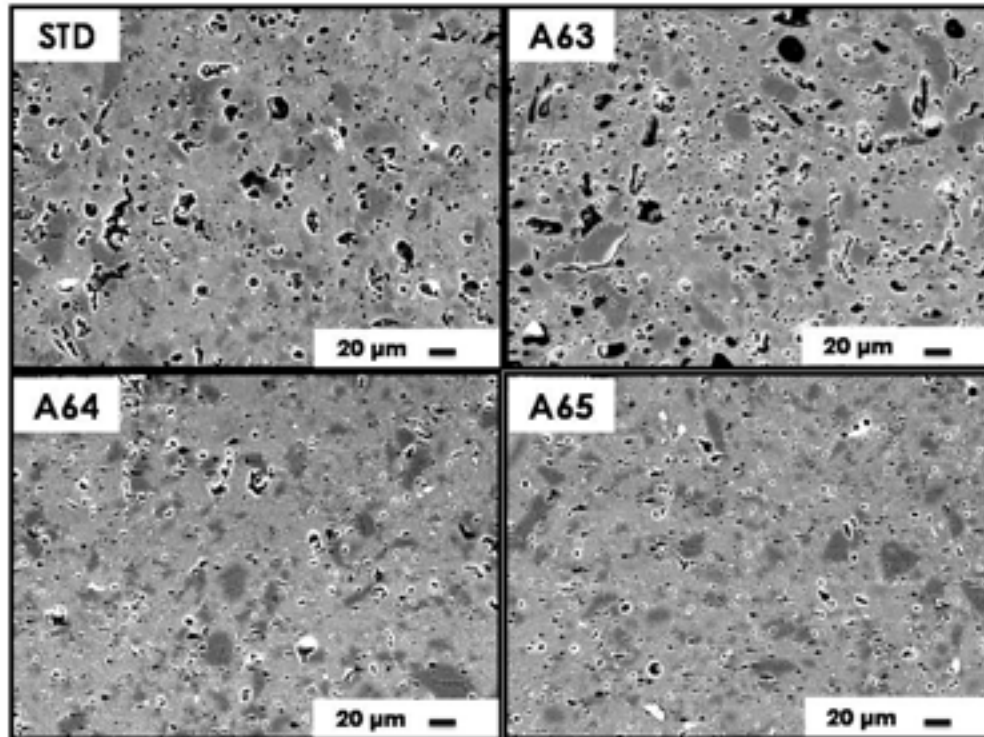


Şekil 4. A63 bünyesine ait kırık ve dağlanmış yüzeyden alınan temsili ikincil elektron görüntüsü.



Şekil 5. A63 bünyesine ait temsili EDX analizi.

Şekil 6’de standart ve % 6 mermer atığı içeren porselen bünyelere ait parlatılmış iletkenliği sağlaması için altın-paladyum alaşımı ile kaplanmış numunelerden alınmış geri saçınımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde gri ton ile gözüken parçalar kuvars taneleri, siyah renkli olanlar poroziteleri göstermektedir. Mermer atığı/atık frit oranı yüksek olan bünyelerde kristalizasyonun artması ve vitrifikasyon derecesinin düşük olmasından dolayı kapalı porların arttığı ve büyüdüğü gözlemlenmektedir. Diğer taraftan bu oranın düşmesiyle birlikte kompozisyonlarda camsı fazın artmasından dolayı vitrifikasyonun geliştiği görülmektedir. Kapalı porların küresel yapıda olmaları ise yüksek sıcaklıkta camsı fazın düşük viskozite değerlerine ulaşmasından kaynaklanmıştır. Artan camsı fazla beraber porozitenin azalması ise porselen karoların mekanik özelliklerinin iyileşmesine neden olmuştur. Bu sonuçlar Çizelge 4’teki teknolojik özelliklerle benzerlikler göstermektedir.



Şekil 6. Pişmiş porselen karoların geri saçınımlı SEM görüntüleri.

4. GENEL SONUÇLAR

Porselen karo bünyeleri mermer kesim atığı ve frit atığı değişik oranlarda kullanılarak yeni reçeteler geliştirilmiştir. Bu reçetelerin standart reçete pişirim sıcaklığı ile aynı sıcaklıkta pişirilmesiyle kompozisyona bağlı olarak değişik özelliklerde porselen karolar elde edilmiştir. Bu reçetelerden en iyi teknolojik özelliklere sahip olan A65 porselen karo bünyesi atık malzemelerin en fazla oranda değerlendirildiği bünyedir. Mermer kesim atığı ve frit atığının porselen bünyelerde uygun oranlarda kullanması sadece bünyelerin sinterleme davranışlarını iyileştirmekle kalmayıp, aynı zamanda albit hammaddesini yerine kullanılmaları hammadde maliyetlerini düşürmektedir.

5. KAYNAKLAR

1. Segades, A.M., Carvalho, M.A., ve Acchar, W., *Using Marble And Granite Rejects to Enhance The Processing of Clay Product*, Applied Clay Science, 30, 42-52, 2005.
2. Torres, P., Fernandes, H.R., Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U ve Ferreira, J.M.F., *Incorporation Of Granite Cutting Sludge In Industrial Porcelain Tile Formulations*, Journal of European Ceramic Society., 24, 3177-3185, 2004.
3. Monfort, E., Garcia, T.J., Monro, M. ve Bou,E., *Feasibility of Recycling Fired Tile Waste*, Qualicer, pos, 99-101, 2002.
4. Matteucci, F.,Dondi, M. ve Guarini, G., *Effect of Soda-Lime Glass On sintering An Technological Properties Of Porcelain Stoneware Tiles*, Ceramics International, 28, 873-880, 2002.
5. Youssef, N.F., Abadir, M.F.ve Shater, M.A.O., *Utilization of Soda Glass (Cullet) in the Manufacture of Wall and Floor Tiles*, Journal of European Ceramic Society., 18, 1721-1727, 1998.
6. Kayacı K., Kaya G., Küçükler A. S. ve Kara A., *Mermer Kesim Atığının Yer Karosu Yarı Mat Sırlarında Kullanımı*, IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye ve Boya Senineri Bildiriler Kitabı, Sayfa 965-973, 2007.
7. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Mermer>
8. <http://www.byegm.gov.tr/yayinlarimiz/adolununesi/202/and11.htm>
9. Alcantara A.C.S., Beltrao M.S.S., Oliveira H.A., Gimenez I.F., Barreto L.S., *Characterization of Ceramic Tiles Prepared From Two Clays From Sergipe – Brazil*, Applied Clay Science, 39, 160–165, 2008.
10. Montorsi M., Reginelli M., Rovini A., Settembre D., Siligardi C., Lugli C., *Reactivities of Carbonates with Illite and Kaolinite in Monoporosa Bodies*, Ceramic World Review,n. 69, 110–120, 2006.