



Zirkonya Nozul Atıklarının Duvar Karosu Sır Bileşiminde Zirkon Yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Investigation of The Usability Of Zirconia Nozzle Waste Instead of Zircon In Wall Tile Glaze Composition

Gamze KARAKEDİ SAKARYA^{1*}, Ayşe Öykü BERBEROĞLU², Oğuz Han SAKARYA³, Uğur CENGİZ⁴, Elif UBAY⁵

¹ Seranit Granit Seramik, Ar-Ge Merkezi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0003-2766-5769

² Seranit Granit Seramik, Ar-Ge Merkezi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0003-1308-2212

³ Bilecik Demir Çelik San. ve Tic. A.Ş., Bilecik, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-9574-930X

⁴ Bilecik Demir Çelik San. ve Tic. A.Ş., Bilecik, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-7874-6820

⁵ Seranit Granit Seramik, Ar-Ge Merkezi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-8008-7772

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 09/05/2022

Kabul Tarihi : 17/06/2022

Anahtar Kelimeler

Endüstriyel Simbiyoz
Duvar Karosu
Zirkon
Atık
Zirkonya Nozul

Research Paper

Received Date : 09/05/2022

Accepted Date : 17/06/2022

Keywords

Industrial Symbiosis
Wall Tile
Zircon
Waste
Zirconia Nozzle

Özet

Bu çalışmada, endüstriyel simbiyoz kapsamında demir çelik üretim sonucu ortaya çıkan zirkonya nozul atıklarının zirkon alternatifi olarak duvar karosu sır bileşiminde kullanılması araştırılmıştır. İlk olarak zirkonya nozul atığına XRF ve tane boyut analizi uygulanmıştır ve standart kullanılan zirkon ile kıyaslanmıştır. Daha sonra duvar karosu mat sır kompozisyonundaki zirkon yerine aynı oranda nozul atığı ilave edilerek sır kompozisyonları elde edilmiştir. Sır kompozisyonlarına kimyasal maddelere direnç, lekelenme, renk değerleri ve XRD analiz testleri uygulanmıştır. En son aşamada, sır kompozisyonlarına desen çalışması gerçekleştirilmiştir. Atık ilavesinin hızlı çift pişirilmiş duvar karosu mat sirlarında yüzey hatalarına sebep olmadığı görülmüştür. Çalışma sonucunda, analizler göz önüne alındığında zirkonya nozul atık kullanımının mümkün olduğu saptanmıştır. Ayrıca, nozul atığı kullanımı desen çalışması sonucu yüzeye uygulanan boya katkısını metrekarade %30 azaltmıştır. Sır formülü açısından sır bileşiminde zirkonya nozul atığının kullanılması bu çalışmayı özgün kılmıştır.

Abstract

This study is to demonstrate the research of recycling zirconia nozzle wastes into high-value products for the use of wall tile in ceramic glaze composition as an alternative to zirconia within the scope of industrial symbiosis. First, XRF and grain size analysis were applied to the zirconia waste and compared with the standard used zircon. Then, waste was added instead of zircon in the wall tile matte glaze composition. Chemical resistance, staining, color values and XRD analysis tests were applied to the glaze compositions. At the last stage, pattern work was carried out on glaze compositions. As a result of the study, it was seen that it is possible to use zirconia nozzle waste. It has been observed that the addition of waste does not cause surface defects in the fast double fired wall tile matte glazes. It has been concluded that the paint additive applied to the surface reduces by 30%. In terms of the new glaze formula, the use of zirconia nozzle waste in the glaze composition made this study unique.

1. Giriş

Döngüsel Ekonomi, üretim ve tüketimin, çevre ve küresel kaynaklar üzerindeki artan baskısı bağlamında sürdürülebilir büyüme arzusuna verilen cevaptır [1]. Tasarım ile rejener ve restoratifdir. Her zaman; ürünleri,

bileşenleri ve malzemeleri en yüksek fayda ve değerde tutmayı amaçlar [2]. Her şeyin sıfırdan üretildiği doğrusal ekonomi modelinin zıttı olan **döngüsel ekonominin** hedefi **doğal kaynakların tüketimini azaltmak ve geri dönüşüm yaparak atık maddelerin ekonomi içerisine yeniden kazandırılmasını sağlamaktır** [3]. Döngüsel ekonomiye

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): gamze.sakarya@seranit.com.tr

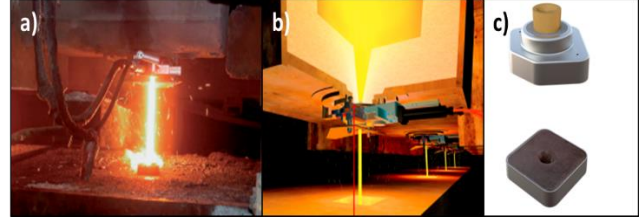


geçişte en önemli kavramların başında endüstriyel simbiyoz gelmektedir. Endüstriyel simbiyoz, ayrı endüstrilerin malzeme, enerji, su ve/veya yan ürünleri değiş tokuş etmek için bir iş birliği ağı oluşturduğu rekabet avantajına yönelik kolektif bir yaklaşımdır. Endüstriyel simbiyoz, kaynakların tükenmesi, atık yönetimi ve kirlilikle ilgili sorunları ele alarak, sürdürülebilir kalkınmaya geçişte önemli bir rol oynar [4]. Günümüzde, doğal kaynakların tüketimini optimize etmek ve aynı zamanda bu tür atıkların bertarafından kaynaklanan kirliliği önlemek için tükettiğimiz ürünlerin geri dönüştürülmesi kaçınılmaz bir gereklilik haline gelmiştir. Atık geri kazanımı halk sağlığı, çevresel ve endüstriyel açılardan çok önemli bir konudur. Atıkların yararlı hammaddeler olarak kullanılması, düzenli depolama ile ilişkili olumsuz çevresel etkiyi azalttığı, üretim maliyetini en aza indirdiği ve yenilenemeyen doğal kaynakları koruduğu için şiddetle tavsiye edilmektedir [5].

Zirkon; seramik, uzay, kağıt, cam, ilaç ve plastik sektörlerinde kullanılmak üzere birçok farklı sektörün ortak hammaddesidir. Bu geniş kullanım alanı zirkon hammaddesinin tüketimini her geçen gün artarak devam ettirmektedir. Zirkon, birçok sektörde tercih edilmesinin yanı sıra nükleer sanayinin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Bu durum da zirkonun dünya çapında yıllık %17'leri aşan bir gereksinimini ortaya çıkarmaktadır. Üretimin bu şekliyle devam etmesi durumunda yıllık tüketilen zirkon miktarı 1,5 milyon olacaktır. Ancak şu ana kadar tespit edilen zirkon rezervi 62 milyon ton olarak kayıtlara geçmiştir [6]. Belirli bir zaman sonra mevcut rezerv miktarı üretimi karşılayamayacak hale gelecektir. Bu durumda zirkonun en çok kullanıldığı sektörlerden biri olan seramik kaplama malzemeleri için bir tehdit teşkil etmektedir. Bu sorunun önüne geçmek için zirkon hammaddesinin yerini alacak alternatif malzeme araştırma ihtiyacı doğmuştur. Zirkon, opaklığı ve parlaklığı artırma, termal stabilite, kimyasal maddelere karşı iyi direnç ve yüksek aşınma direnci gibi performansından dolayı seramik sırlarının içeriğinde kullanılması gerekli bir malzemedir [7-8].

Çalışmada kullanılan demir çelik üretim sonucu zirkonya nozul atığının nasıl oluştuğu Şekil 1'de açıklanmıştır [9]. Demir-çelik endüstrisinde ergimiş sıvı metal potalar aracılığıyla taşınır ve pota ocağı ya da konvertör gibi çeşitli istasyonlarda bir takım metalürjik işlemlerden geçirilir. Bu işlemler tamamlandıktan sonra uygun kimya ve sıcaklığa sahip sıvı metal, yarı ürün ya da nihai ürüne dönüştürülmesi amacıyla sürekli döküm makinesine (SDM) gönderilir. Pota içerisinde SDM'ye getirilen sıvı metal, tandiştirme aracılığıyla açık tabanlı bakır kalıplardan geçirilerek şekillendirilir. Ürün kalitesi, üretim süreçlerinin planlanması, döküm hızı vb. parametrelerin kontrol edilebilmesi için tandiştirme bakır kalıba akan sıvı metalin (Şekil 1a) akışının tam olarak kontrol edilmesi

gerekmektedir. Bu nedenle tandiştirme altında akış kontrol sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Şekil 1b). Bu sistemler içerisinde bir adet sabit zirkonya nozul ve bir adet de değiştirilebilir zirkonya nozul (Şekil 1c) bulunmaktadır. Yukarıda belirtilen parametrelerin kontrol altında tutulabilmesi için değiştirilebilir zirkonya nozullar süreç gerekliliklerine göre değiştirilmektedirler. Değiştirilebilir zirkonya nozullar kullan-at olmasının sonucu olarak her değişim sonucunda kullanılmaz hale gelirler ve atık durumuna geçerler.



Şekil 1. a) Tandistten bakır kalıba sıvı metal transferi, b) tandiştirme altı akış kontrol sistemi ve c) zirkonya nozul [9].

Sürdürülebilir bir dünya için geri dönüşüm, dünya çapında olağan bir faaliyet haline gelmiştir [10]. Ancak ülkemizde yeniden kullanım potansiyeli yüksek olan bazı endüstriyel atıklar, hedeflerine uygun çözümler geliştirmek için hala özel çalışmalar gerektirmektedir. Yüksek potansiyele sahip, zirkon alternatifi atıkların yeniden kullanımı için, amaçlarına uygun kompozisyonlar geliştirilerek yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur. Siligardi ve diğerleri çalışmalarında seramik karo üretiminde yaygın olarak kullanılan bir hammadde olan zirkonun, seramik fritleri hazırlamak için bir atık malzeme ile tamamen veya kısmen değiştirilmesini araştırmışlardır [11]. Bu çalışmada kullanılan atık malzeme, türbin kanatları üzerindeki termal bariyer kaplamaların atmosferik plazma spreyi ile biriktirme işlemi sırasında üretilen aşırı püskürtmeli zirkonyadır. Özellikle, zirkonyum silikatın ağırlıkça %100, ağırlıkça %1 ve ağırlıkça %0,2'nin zirkonya ile değiştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Frit ve diğer hammaddelerin karıştırılmasıyla hazırlanan seramik sırlar, tek pişirimli bir karo üzerine uygulanmıştır. Elde edilen sırlar farklı analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu çalışma, sırasıyla renkendirme eğiliminde olan aşırı püskürtmeli zirkonyada az miktarda kromofor iyonlarının bulunması nedeniyle zirkon ile atık zirkonya ikamesinin küçük yüzdelerde mümkün olduğunu ortaya koymuştur. Barbi ve diğerleri çalışmalarında seramik karolar için uygun sırlarda yttria ile stabilize edilmiş zirkonya atık tozlarının geri dönüşümünü çalışmışlardır [12]. Toz kimyası ve morfolojisine dayanan bu çalışma, beyaz sırlar ve seramik karolar için uygun fritler gibi ürünleri gerçekleştirmeyi amaçlamaktadır. Odak noktası tek bir toz sınıfıdır: Yttria ile stabilize edilmiş zirkonya gibi yüksek sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklı seramikler. Bu

çalışma, saf zirkonya ile atık yttria stabilize zirkonya ikamesinin beyaz sırlara uygun fritler hazırlamak için %100'e varan yüksek oranlarda mümkün olduğunu ortaya koymuştur. Nilüfer çalışmasında dış laboratuvarlarından çıkan zirkonya bazlı atık tozların toz metalürjisi yöntemleriyle işlenebilir seramik üretmek ve nihai ürünün mekanik özelliklerinin iyileştirmek için yöntemler meydana getirmiştir [13]. Sonuçta, dış köprüsü ve kron yapımında kullanılan zirkonya atık tozlarının, işlenebilir seramik üretimi için ticari tozlarla %50 oranında karıştırılabileceği ve nihai ürünün, ticari tozlarla üretilen ürünlere göre daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olduğunu kaydetmiştir. Gültekin, opak çanak çömlek sırlarında bazalt kullanımını ve renk özelliğine etkisini incelemiştir [14]. Çalışma sonucunda opak çömlek sırlarının, doğal bir pigment olan bazalt ile renklendirilebilir olduğunu belirtmiştir. Renklendirme amaçlı opak katman olarak bazalt ilavesi, aynı zamanda ithal zirkon kullanılarak hazırlanan opak sırların toplam sır bileşimindeki miktarını da azaltmıştır. Örnek çalışmalarda da görüldüğü gibi, seramik endüstrisi her zaman zirkon yerine alternatif malzeme araştırma ihtiyacını barındırmaktadır. Seramik sektörü, üretim sürecini yenilemeye ve kendi endüstrisinde ve diğer endüstrilerde üretilen atık / yan ürünleri yeniden kullanma, döngüsel ekonomi stratejilerini, geri kazanımları ve endüstriyel simbiyozları teşvik etme yeteneğine sahip bir sektör olduğu için bu araştırmalar gerçekleştirilebilmiştir. Bu çalışmada, demir çelik fabrikasında üretim sonucu ortaya çıkan zirkonya nozul atıklarının endüstriyel simbiyoz gerçekleştirerek duvar karosu sır reçetesinde zirkon alternatifi olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

Çalışmaya öncelikle standart zirkon (STD Zirkon) ve zirkonya nozul atığının (Atık Zirkon) kimyasal analizi ve tane boyut analizi gerçekleştirilerek başlanmıştır. Tane boyut dağılımlarının belirlenmesinde lazer difraksiyonlu tane boyut ölçüm cihazı (Malvern Mastersizer 2000) kullanılmıştır. Kimyasal analizleri X-ışını Floresans yöntemiyle Rigaku-ZSX Primus cihazı ile karakterize edilmiştir. Daha sonra mat sır kompozisyonlarının oluşturulması aşamasına geçilmiştir. Reçete oluşturulurken

standart mat sır kompozisyonundaki zirkon yerine zirkonya nozul atığı kullanılmıştır. Reçeteler 500 gramlık yığınlar halinde Tablo 1'de gösterilen kompozisyonlar şeklinde tartılmıştır. Öğütme işlemi, içerisinde farklı ebatlarda alübit bilye bulunan porselen sır değirmenleriyle jet çeviricide gerçekleştirilmiştir. Değirmen içerisine %33 oranında su ilave edilerek 45 dk boyunca 200 rpm'de sırların yaş öğütülmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda, değirmene sırların reolojik özelliklerinin iyileştirilmesi için karboksil metil selüloz (CMC) ve sodyum tripolifosfat (STPP) eklenmiştir. Elde edilen sır kompozisyonları 30×60 cm2 ebatlarındaki angoplu duvar karosu bünyesine yüzeye sarj çekme yöntemiyle uygulanmıştır. Hazırlanan sır kompozisyonları çift pişirim duvar karosu rulolu fırınında 1120°C-48 dk pişirim rejiminde sinterleme işlemine tabi tutularak sır fonları elde edilmiştir. Sinterleme işleminden sonra sır fonlarının renk değerleri, TS EN ISO 10545-16 standardında belirtildiği şekilde Konica Minolta marka CM-2600d model spektrofotometre cihazı ile 60°'lik tarama açısıyla saptanmıştır. D-STD ve D-ATK sır reçetelerinin fazları X-ışınları difraktometresiyle (XRD) ile belirlenmiştir. Daha sonra sır fonlarının TS EN ISO 10545-13 standardına uygun kimyasal maddelere dayanıklılık ve TS EN ISO 10545-14 standardı kapsamında lekelenme dayanımları tayin edilmiştir.

Tablo 1. Sır reçete kompozisyonları.

İçerik	D-STD	D-ATK
Frit-DS	32,62	32,62
Frit-DG	14,23	14,23
Kaolen	6,45	6,45
Feldispat	15,18	15,18
Alümina	4,93	4,93
Kuvars	11,39	11,39
Nefelin	5,32	5,32
STD Zirkon	6,09	-
Zirkonya Nozul Atık	-	6,09
Wallostonit	3,79	3,79
CMC	0,10	0,10
STPP	0,20	0,20
Toplam	100,30	100,30

Tablo 2. Sır reçetelerinin desen uygulamasındaki boya oranları

Reçete Kodu	D-STD-1	D-ATK-1	D-ATK-2	D-ATK-3	D-ATK-4	D-ATK-5
Mürekkep Rengi						
Mavi (g/m²)	0,060	0,060	0,059	0,045	0,038	0,059
Kahverengi (g/m²)	0,721	0,721	0,720	0,585	0,453	0,720
Sarı (g/m²)	2,146	2,146	1,078	1,038	0,720	0,000
Siyah (g/m²)	0,510	0,510	0,504	0,410	0,328	0,504
Toplam (g/m²)	3,437	3,437	2,361	2,079	1,539	1,283

Çalışmanın son aşamasında D-STD ve D-ATK sır fonlarına desen çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada sır fonlarına Karajet marka 8 kafalı dijital baskı makinesinde aynı boya oranlarında ve D-ATK sır fonuna CMYK renk modelinden azaltma yapılarak 4 adet farklı renk fonu çalışılarak dijital desen hazırlanmıştır (Tablo 2). Bu desenler Adobe Photoshop CC 2021 programı kullanılarak CMYK renk modelinde baskıya hazır hale getirilmiştir. Son olarak, desen çalışmaları 1120°C-48 dk duvar karosu fırın rejiminde pişirilmiştir.

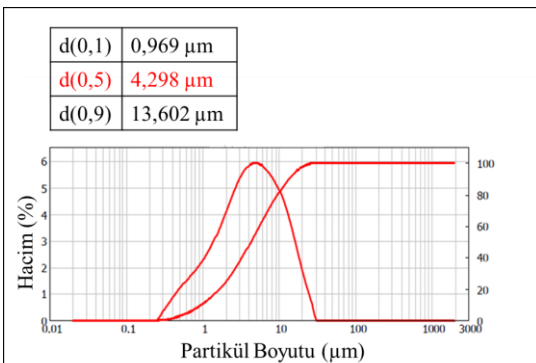
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Zirkon ve Zirkonya Nozul Atığının Analizi

STD zirkon ve atık zirkonun kimyasal analiz sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3'e bakıldığında STD zirkon ve atık zirkonun Cr₂O₃ ve MnO gibi renk verici inorganik safsızlıkları içermediği saptanmıştır. STD zirkonun yüksek miktarda SiO₂ ve ZrO₂ içerdiği görülmektedir. Bu da zirkonun zirkonyum silikat olduğunu kanıtlamaktadır. Analiz sonucunda atık zirkonun içeriğinde Fe₂O₃ gibi kirletici oksitlerin eser miktarda bulunduğu ancak zirkon içeriğine benzer çıktığı belirlenmiştir. Ayrıca zirkonya nozul atığının içeriğindeki ZrO₂ miktarı STD zirkondan %20 fazla ve Al₂O₃ miktarının da %8,5 daha fazla olduğu saptanmıştır.

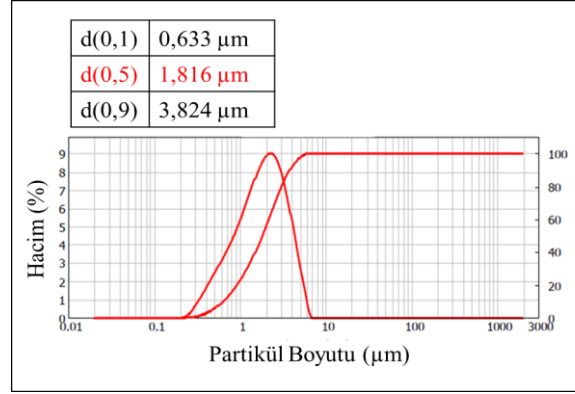
Tablo 3. Kimyasal analiz sonuçları (% Ağırlıkça)

Bileşenler	STD Zirkon	Atık Zirkon
Na ₂ O	0,09	0,27
MgO	0,01	1,16
SiO ₂	33,76	2,17
Al ₂ O ₃	1,44	9,98
P ₂ O ₅	0,09	0,07
CaO	0,04	0,38
TiO ₂	0,19	0,23
Fe ₂ O ₃	0,06	0,05
ZrO ₂	63,56	85,17
A.Z.	0,34	0,52



Şekil 2. Atık zirkonun tane boyut dağılımı

Atık ve STD zirkonların tane boyut analizi sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir. Ortalama tane boyutu kıyaslandığında atık zirkon 4,298 µm değere sahipken STD zirkonda bu değer 1,816 µm olmuştur. Böylece, STD olarak kullanılan zirkonun tane boyutunun atık zirkondan yaklaşık 2 kat daha düşük olduğu saptanmıştır. Analiz sonucunda atık zirkonun daha kaba tanelerden oluştuğu görülmüştür.



Şekil 3. STD zirkonun tane boyut dağılımı

3.2. Renk Değeri ve Desen Çalışmaları Sonuçları

Sır kompozisyonlarının sinterleme sonrası spektrofotometre ile belirlenen L, a ve b renk değerleri Tablo 4 ve bu sıklara ait görüntüler ise Şekil 4'te verilmiştir. Sır fonlarına bakıldığında D-ATK sıranın renginin D-STD'a göre 2 kat daha sarı olduğu görülmüştür. Toplam renk farkının (ΔE) ise 2,82 olduğu belirlenmiştir. Atık ilavesi ile sır fonunun parlaklık değerini (GU) azalttığı ortaya çıkmıştır.

Tablo 4. Sır kompozisyonların fon hallerinin renk değerleri

Reçete Kodu	D-STD	D-ATK
Kromatik Koordinatlar		
L	93,69	92,00
a	-0,56	-0,92
b	1,80	4,03
GU	37,59	29,31
ΔL	-	-1,69
Δa	-	-0,36
Δb	-	2,23
ΔE	-	2,82
ΔGU	-	-8,28

(+) beyaz L* (-) siyah
 (+) kırmızı a*(-) yeşil
 (+) sarı b* (-) mavi



Şekil 4. Sırların pişirim sonrası fon halleri.

Tablo 5. Desen çalışmalarının renk değerleri.

Reçete Kodu	D-STD-1	D-ATK-1	D-ATK-2	D-ATK-3	D-ATK-4	D-ATK-5
L	77,58	80,60	80,16	82,27	84,06	80,44
a	3,36	3,09	3,17	2,63	2,06	3,46
b	13,96	15,25	13,23	12,64	11,31	10,53
GU	21,83	24,98	16,61	18,44	16,95	9,76
ΔL	-	3,02	2,57	4,68	6,48	2,86
Δa	-	-0,27	-0,19	-0,73	-1,30	0,10
Δb	-	1,29	-0,73	-1,32	2,66	-3,44
ΔE	-	3,29	2,68	4,92	7,12	4,47
ΔGU	-	3,15	-5,21	-3,38	-4,88	-12,07

(+) beyaz **L*** (-) siyah
 (+) kırmızı **a***(-) yeşil
 (+) sarı **b*** (-) mavi



Şekil 5. D-STD ve D-ATK sır kompozisyonlarının aynı gramajda desen halleri.



Şekil 6. Desen çalışması sonucu yüzey görüntüleri.

Atık ilavesi sırnın rengini sarartıcı yönde etkilemesiyle birlikte sarı boya miktarı yüksek desen üzerinden boya oranı çalışılmıştır. Desen çalışması sonrasında L, a ve b renk değerleri Tablo 5'te ve bu sırlara ait görüntüler ise Şekil 5-6'da verilmiştir. İçerisinde aynı boya oranı olan D-STD-1 ve D-ATK-1 sırlarına bakıldığında renk değerleri kıyaslaması sır fonu ile benzer D-ATK-1 yine sarı kalmıştır. Desen çalışması sonucunda D-STD-1 ile kıyaslandığında D-ATK-5 sırnın rengi çok kahve gelmiştir ve renk çok uzaktır. D-ATK-4 ve D-ATK-3 sırlarında renk açık, cansız ve desen belirsizleşmeye başlamıştır. D-STD-1 desen rengine en uygun çalışma D-ATK-2 olmuştur. D-ATK-2 sır kompozisyonu ile birlikte yüzeye uygulanan boya katkısı %30 azalmıştır.

3.3. Kimyasal Maddelere ve Lekelenme Direnci Sonuçları

D-STD ve D-ATK sırlarına TS EN ISO 10545-13 standardına uygun kimyasal maddelere direnç testi uygulanmış olup sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir. Standart detayında sınıflandırma A, B ve C şeklindedir. Kimyasal dayanım testi uygulanan yüzeyler yıkanıp kurutulmuş ve yüzey kontrol edilmiştir. Karo yüzeyinde görünür bir aşınma yok ise A sınıfı var ise B olarak tanımlanır. Yüzeyde komple ya da parça halinde aşınma mevcut ise C sınıfı olarak adlandırılmaktadır. Standartta kimyasal maddelere direnç sonucunun min. B olması gerektiği tanımlanmıştır [15]. Tablo 6'da görüldüğü üzere sırların kimyasal maddelere direncinin standart dahilinde olduğu ve atık ilavesinden etkilenmediği görülmektedir.

Tablo 6. Sır kompozisyonlarının kimyasal maddelere direnç sonuçları.

	Asit	Alkali	Sitrik Asit	Ev Kimyasalları	Yüzme Havuzu Tuzları
	HCl (%3)	KOH (30 g/lt)	Sitrik Asit (100 g/lt)	NH ₄ Cl (100 g/lt)	NaClO (20mg/lt)
D-STD	LA	LA	LA	A	A
D-ATK	LA	LA	LA	A	A

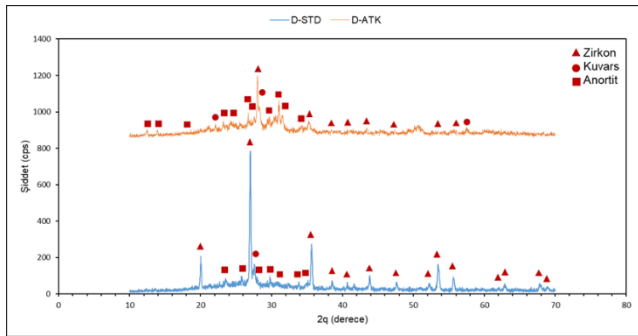
D-STD ve D-ATK sırlarına TS EN ISO 10545-14 standardına uygun lekelenme direnci testi uygulanmıştır ve sonuçlar Tablo 7’de gösterilmiştir. Lekelenme testi kapsamında ince yağ içinde yeşil lekelenendirici madde (%40 m/m Cr2O3- %60 m/m Myritol 318), iyot (Alkol içerisinde 13 gr/lit’lik çözelti) ve 3-4 damla zeytinyağı ile test edilmiştir. Standart detayında lekelenmeye dayanıklılık tayininde sınıf 5, lekenin çıkarılmasının en kolay olduğu durumdur. Sınıf 1 ise, lekenin çıkarılmasının deney işlemlerinden hiçbiri ile mümkün olmadığı veya üst yüzeyde düzeltilmez bir hasarın olduğu duruma tekabül eder. Standartta lekelenmeye direnç sonucunun min. 3 olması gerektiği tarif edilmiştir [15]. Tablo 7’ye bakıldığında D-STD ve D-ATK sırlarının aynı sonuç verdiği ve atık katkısının lekelenme direncine olumsuz etkisinin olmadığı ve standart dahilinde olduğu görülmüştür.

Tablo 7. Sır kompozisyonlarının lekelenme direnci sonuçları.

	Yeşil Leke	Zeytin Yağı	İyot
D-STD	5	5	5
D-ATK	5	5	5

3.4. XRD Analiz Sonuçları

D-STD ve D-ATK sır kompozisyonlarının XRD ile fazları incelenmiştir. İncelenen sırlara ait 10°-70° 2-teta aralığında ölçülen XRD paternleri Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. XRD analiz sonuçları.

Sırların XRD analizi sonucunda zirkon ($ZrSiO_4$), kuvars (SiO_2) ve anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) olmak üzere aynı fazlar içerdiği görülmüştür. Ancak fazların zirkon pik şiddetleri D-STD ve D-ATK sır kompozisyonlarında birbirinden farklıdır. Bunun sebebi mevcut kompozisyondaki sır reçetesinde (D-STD) opaklaştırıcı olarak $ZrSiO_4$ kullanılırken, alternatif hammadde olarak denemesi yapılan zirkonya nozullar ağırlıklı olarak ZrO_2 ’den oluşmaktadır (Tablo 3). XRD analizinde (Şekil 7) görülen birçok tepe

noktasının örtüşmesi, yapıların esas olarak kristal fazlardan oluştuğunu ama camsı bir yapının da var olduğunu ifade etmektedir.

4. Sonuçlar

Sağlıklı çevre ve refahımızın korunması için hiçbir şeyin israf edilmediği, doğal kaynakların sürdürülebilir şekilde yönetildiği döngüsel ekonominin varlığı ile mümkün olacaktır. Döngüsel bir ekonomiye ulaşmak için bu araştırmada demir çelik üretimi sonucu ortaya çıkan zirkonya nozul atığının geri dönüştürülmesi ile seramik sırlarda ikincil hammadde olarak kullanılması üzerine çalışma gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma demir çelik üretim sonucu ortaya çıkan zirkonya nozul atığının duvar karosu mat sırlarda kullanılabilir olduğunu ortaya çıkarmıştır. Duvar karosu mat sırlara benzer teknik özelliklere sahip, %6 oranda geri dönüştürülebilir hammadde içeren yeni ekolojik duvar karosu geliştirilmiştir. Bununla birlikte desen uygulaması sonucunda metrekarede %30 daha az boya tüketimi sağlanmıştır. Bu durumda boya maliyetini %35 düşürmüştür. Ancak, uygulanabilir olması için hammaddelere yeterli erişimin yanı sıra atıkların ayrıştırılması, işlenmesi ve ikincil hammaddeler için iyi işleyen bir pazar olması gerekmektedir.

Etik Standartlar Beyanı

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

Teşekkür

Çalışmayı finansal olarak desteklerinden dolayı Seranit Granit Seramik San. Ve Tic. A.Ş. firmasına teşekkürlerimizi sunarız. Bilecik Demir Çelik San. Ve Tic. A.Ş. firmasına endüstriyel simbiyozu gerçekleştirmemize katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Marisa I., 2016. Ceramic Industry Contribution to a Circular Economy. Congress of Innovation on Sustainable Construction, Lisbon, Portugal.

- [2] Ellen MacArthur Foundation. 2012. Towards the circular economy vol.1: economic and business rationale for an accelerated transition. <https://ellenmacarthurfoundation.org/towards-the-circular-economy-vol-1-an-economic-and-business-rationale-for-an>
- [3] Cerame-Unie's Views on Resource Efficiency & the Circular Economy Package. 2014. Cerame-Unie – The European Ceramic Industry Association. <https://cerameunie.eu/topics/construction-sustainability/circular-economy/resource-efficiency-and-the-circular-economy-package/>
- [4] Baldassarre B., Chepers M. ve Calabretta G., 2019. Industrial Symbiosis: Towards A Design Process For Eco-Industrial Clusters By Integrating Circular Economy And Industrial Ecology Perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 216, 446-460.
- [5] El-Fadaly et al., 2010. Recycling of Ceramic Industry Wastes in Floor Tiles Recipes. *Journal of American Science*, 6(10), 241-247.
- [6] Kavas A., 2021. Zirkon'a talep artışı yüzde 17'yi aşıyor, https://www.itohaber.com/koseyazisi/214454/zirkon_a_talep_artisi_yuzde_17_yi_asiyor.html (Erişim Tarihi: 25.04.2022).
- [7] Castilone R.J., Sriram D., Carty W.M., Snyder R.L., 1999. Crystallization Of Zircon In Stoneware Glazes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2819-2824.
- [8] Wang S., Peng C., Huang Z., Zhou J., Lü M., ve Wu J., 2014. Clustering Of Zircon In Raw Glaze And Its Influence On Optical Properties Of Opaque Glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 541-547.
- [9] Vesuvius: <https://www.vesuvius.com/en/our-solutions/tr-tr/iron-and-steel/continuous-casting/tundish-to-mould-solutions-for-billet-casters-with-calibrated-no.html> (Erişim Tarihi: 25.04.2022).
- [10] Nandi V.S., Raupp-Pereira F., Montedo O.R.K., ve Oliveira A. P. N., 2015. The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles. *Journal of Cleaner Production*, 86, 461-470.
- [11] Siligardi C., Lusyarghi L. Ve Scrivani A., 2014. Recycling In Ceramic Glazes Of Zirconia Overspray From Thermal Barrier Coatings Manufacturin. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(1), 147-154.
- [12] Barbi S., Siligardi C., Casini R., Tagliaferri L. ve Remigio V., 2017. Recycling of Yttria stabilized Zirconia waste powders in glazes suitable for ceramic tiles. *Applied Ceramic Technology*, 14(6), 1236-1247.
- [13] Nilüfer İ. B., 2014. Atık Zirkonya Tozlarının Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] Gültekin E.E., 2020. Opak Çömlek Sırına Bazalt İlavasının Araştırılması. *UMAGD*, 12(1), 90-97.
- [15] Türk Standartları Enstitüsü, 2016. Seramik Karolar-Tarifler, Sınıflandırma, Özellikler, Uygunluk Değerlendirmesi ve İşaretleme, Türk Standartları Enstitüsü Matbaası, Ankara, Türkiye.