

Seramik Karo Fabrikalarının Kek ve Seramik Sağlık Gereçleri Pişmiş Kırık Atıklarının Porselen Karo Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması

Kağan KAYACI¹, Yıldız YILDIRIM¹, Ş.Can GENÇ^{1,2}, Aykut KESKİN¹, Arife ÇIRPIN²

¹ Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş., KS. Ar-Ge Merkezi, Çan-Çanakkale

² İ.T.Ü., Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maslak-İstanbul

e-posta: kagankayaci@kale.com.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9665-8338>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 05.09.2019

Öz

Bu çalışmada, Kaleseramik karo fabrikalarının ürettiği kek atıklarının ve Seramik Sağlık Gereçleri pişmiş kırıklarının özellikle granit karo bünyelerinde kullanım olanakları araştırılmıştır. Öncelikle atıkların fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra farklı yüzdelerde atıklar kullanılarak porselen karo kompozisyonları oluşturulmuş standart bünye ile karşılaştırmalı küçülme (%), su emme (%), bulk yoğunluk (gr/cm³), kuru mukavemet (N/mm²), pişmiş mukavemet (N/mm²) ve renk L, a, b testleri yapılmıştır. Geliştirilen bünyelerin faz değişimleri XRD ile analiz edilmiştir. Ayrıca sinterleme davranışlarını anlamak amacıyla temassız (Non-contact) dilatometre analizi yapılarak tüm sonuçlar birbiri ile mukayese edilmiştir. Sonuç olarak farklı oranlarda kek ve pişmiş kırık atıkları içeren porselen karo bünyeleri geliştirilmiş ve atıkların maksimum %15 oranına kadar kullanılabileceği saptanmıştır.

Anahtar kelimeler

Seramik karo; Atık geri dönüşüm; Kek, seramik sağlık gereci atıkları

Investigation of the Possibilities of Using Cake and Ceramic Sanitary Ware Fired Cracked Wastes in Porcelain Tile Bodies of Ceramic Tile Factories

Abstract

In this study, the cake and the ceramic sanitary ware wastes utilization for the manufacturing of porcelain tile bodies were examined. Firstly, physical, chemical and mineralogical properties of these wastes were determined. Then, porcelain tile body formulations containing the different rates of the wastes were formed. Shrinkage (%), water absorption (%), bulk density (gr / cm³), dry strength (N / mm²), fired bending strength (N / mm²) and color L, a, b tests were performed on the formulations, and these results were compared with the standard porcelain body. The newly developed mineral and other phases of the formulations were analyzed using by the X-ray diffraction (XRD) method. Sintering behaviour of the formulations were examined with the non-contact dilatometer. As a result of, porcelain bodies containing different amounts of cake and ceramic sanitary ware wastes were developed and it was determined that the wastes could be used up to a maximum rate of 15%.

Keywords

Ceramic tile, Waste recycle; Cake;ceramic sanitary ware wastes

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Seramik karo ve sağlık gereçleri (SSG) üretimi sırasında ortaya çıkan kusurlar sebebiyle önemli miktarlarda kek malzemesi ve pişmiş seramik

malzeme atığı ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar depolama ve çevresel kirlenme gibi olumsuz etkilere yol açmaktadır. Yasal kısıtlamalar ve geri dönüşüm politikaları dolayısıyla da önemli sorunlar

teşkil eden bu durum seramik üreticilerinin başa çıkmaları gereken en önemli konulardan birisidir. Ülkemizde 2018 yılı itibarıyla 335 milyon m² seramik kaplama ürünleri (SKM) ve 20.5 milyon adet seramik sağlık gereği (SSG) üretilmiştir. Bu üretimler için yaklaşık 6.57 milyon ton malzeme kullanılmıştır (1). İyimsen bir tahminle bunların %5'inin kusurlu olduğu gözetilirse yılda yaklaşık 330 bin ton gibi bir mamul seramik atığı ortaya çıkmaktadır. Sadece 2017 yılı için dünya ölçeğinde SKM üretiminin 13.55 milyar m² olduğu düşünüldüğünde (Baraldi, 2018) atık boyutunun devasa büyüklüklere ulaştığı anlaşılır. Bu miktar artan inşaat faaliyetleri ile daha da artış göstermek eğilimindedir.

Üretimde kullanılan doğal hammaddelerden tasarruf etmek, üretim maliyetlerini düşürmek ve daha çevreci bir politika için seramik atıklarının geri dönüşümü ile tekrar hammadde olarak kullanılması çevresel ve ekonomik olarak büyük katma değer taşımaktadır. Literatürde endüstriyel atıkların seramik sektöründe kullanılmasıyla ilgili pek çok araştırma vardır. Termik santrallerden kaynaklanan uçucu küllerin kullanımı (Rajamannan et al. 2013), doğal taş üretimi sırasında açığa çıkan granit, mermer ve kuvarsit gibi atıkların kullanımı (Torres et al. 2007) ve ayrıca seramik sektöründe pişmiş hatalı vitrikiye ürünlerinin yeniden kullanımı (Tarhan vd. 2017, Tarhan vd. 2019), bunlara örnek olarak verilebilir. Seramik sektöründe üretim atıkları hammadde hazırlık ve saflaştırma aşamasında veya seramik karolarının pişirim sonrası hatalarından atığa çıkan seramik ürünlerinden kaynaklanabilmektedir. Seramik tesis hammadde atıkları temel olarak yedi ana başlık altında toplanabilir. Bunlar toz, ham kırık, pişmiş kırık (PK), eleküstü atık, ön çökeltme atığı, arıtma çamuru ve frit atıkları olarak sıralanabilir. Bu çalışmanın konusu, sektörde "kek" olarak bilinen arıtma çamuru ile SSG pişmiş kırıklarının değerlendirilerek yeniden seramik reçetelerinde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

2. Materyal ve Metot

Porselen bünye formülasyonlarında kullanılan kil ve kaolen Ukrayna'dan, feldspat Aydın-Çine ve araştırmamıza konu olan seramik atıkları Kek ve

SSG Pişmiş Kırıkları Kaleseramik A.Ş işletmelerinden temin edilmiştir. Kullanılan atıkların kimyasal ve mineralojik analizleri Çizelge 1 ve 2'de gösterilmiştir.

Farklı porselen bünye kompozisyonları hammadde yüzde oranlarına göre laboratuvar tipi jet değirmenlere girilmiş ve 63 mikron üzeri % 3.0-3.6 olacak şekilde öğütülmüşlerdir. Daha sonra bu tozlar etüvde 110°C de kurutulmuş ve kurutulmuş toz 1 mm'lik elekten elenerek % 5-6 rutubetlendirilmiştir. Yuvarlak şekilli (50 mm çaplı) numuneler laboratuvar tipi preste 400 kg/cm² sıkıştırma basıncıyla şekillendirilmişlerdir. Sonunda numuneler Kaleseramik porselen karo rulolu işletme fırınında 1200°C de 50 dakika süreli pişirilmiştir. Pişirilen porselen karo bünyelerine ait formülasyonlar Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 1. KEK ve SGR PK atıklarının Kimyasal Analizi (K.K.: Ateşte kayıp, SSG PK: seramik sağlık gereği pişmiş kırık)

Numune / Oksit	KEK	SSG PK
K.K.	6,20	0,45
SiO ₂	59,71	70,37
Al ₂ O ₃	19,47	22,17
TiO ₂	0,98	0,61
Fe ₂ O ₃	1,63	0,90
CaO	3,87	1,20
MgO	1,05	0,60
Na ₂ O	1,80	1,69
K ₂ O	2,27	1,32
ZrO ₂	1,61	0,38
ZnO	0,89	Eser
TOPLAM	99,48	99,69

Çizelge 2. KEK ve SSG PK atıklarının mineralojik bileşimleri

Numune Adı	KEK	SSG PK
Mineralojik Analiz	Kuvars	Kuvars
	Albit	Mullit
	İllit	Kristobalit
	Kaolinit	
	Kalsit	

Hammadde karakterizasyonu için XRD PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometre (CuK α radyasyonu ile). XRF analizleri ise Panalytical Axios marka cihazla peletlenmiş örnekler üzerinde yapılmıştır. Bünyelerin sinterlenme davranışları analizi Misura Hsm ODHT 140.80 model markalı temassız dilatometre ile yapılmıştır.

Çizelge 3. Çanakale Seramik fabrikaları kek ve SSG pişmiş kırık atıklarıyla oluşturulmuş bünye Formülasyonları (STD: standart; K, S ve KS kodları da oluşturulan reçeteleri temsil eder).

Hammadde / Bünye	Std	K-01	K-02	K-03	S-01	S-02	S-03	KS-01	KS-02
Na-Feldspat	45	30	15	-	45	45	45	-	22.5
Ukrayna Kaoleni	24	24	24	24	16	8	-	-	12
Ukrayna Kili	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Eskişehir Kili	1	1	1	1	1	1	1	1	1
KEK	-	15	30	45	-	-	-	45	22.5
SSG PK	-	-	-	-	8	16	24	24	12
Toplam	100	100	100	100	100	100	100	100	100

3. Bulgular

3.1. Hammaddelerin Özellikleri

KEK ve SSG Pişmiş Kırıkların Kimyasal Analizleri Çizelge 1'de verilmiştir. KEK ve SSG Pişmiş Kırık numunelerinin kimyasal analizleri incelendiğinde Fe₂O₃ ve TiO₂ oranlarının %2'den az olduğu gözlenmektedir. KEK'in alkali ve toprak alkali oksitleri (MgO, CaO, K₂O, Na₂O) toplamı yaklaşık %9'u bulmaktadır. Bu karakteriyle malzemenin reçetelerde ergitici olarak davranabileceği öngörülmüştür.

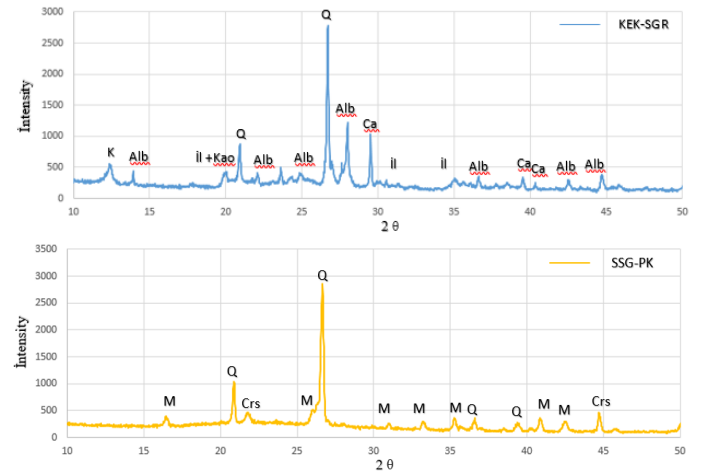
Atıklar mineralojik olarak incelendiklerinde Kek'in yüksek oranda kuvars, feldispat, illit, kaolen ve kalsit içerdiğini görülür (Şekil 1). SSG Pişmiş kırıkları ise kuvars, mullit, kristobalit gibi reçetede porselen karo pişirim sıcaklarında inert davranacak ve iskelet görevi görecektir. Bu yüzden oluşturulan bünyelerde KEK Na-Feldispatın yerine ergitici olarak, SSG pişmiş kırık ise Ukrayna Kaoleni yerine farklı oranlarda kullanılmıştır.

3.2. Kompozisyonların Teknolojik Özellikleri

Standart ve geliştirilen porselen karo bünyeleri şekillendirildikten sonra işletmede hızlı pişirim rulolu fırında 1200° C – 50 dakikada pişirilmiştir. Pişirilen bünyelerin % çekme, % su emme, eğilme

Porselen Karo bünyelerinin % çekme, % su emme, bulk yoğunluk ve mukavemet testleri ISO-EN 10545-3'e göre yapılmıştır. Renk L, a, b değerleri Minolta marka 3600 d Colorimeter cihazıyla ölçülmüştür.

mukavemeti (N/mm²), bulk yoğunluk (gr/cm³) ve Renk L, a, b değerleri belirlenmiştir (Çizelge 4).



Şekil 1. KEK ve SSG Pişmiş kırığa ait XRD analizleri (Q: Kuvars, Alb: Albit, il: Illit, Kao: Kaolinit, Ca: Kalsit, M, Mullit, Crs: Kristobalit)

Kek atıklarının Na-Feldispatlar yerine reçetede %15 oranında kullanıldığında K-01 reçetede optimum sonuç alınmıştır fakat pişme renklerinde L değerlerinde belirgin bir düşüş olmuştur. K-02 ve K-03 nolu reçetelerde pişme küçülmeleri artmıştır ve bunun sonucunda endüstriyel üretim boyutlarında karolarda deformasyon oluşabileceği kanaatine varılmıştır. Ukrayna kaoleni yerine SSG pişmiş kırıklarıyla oluşturulan reçetelerde su emme ve

küçülme ile ilgili herhangi bir problemle karşılaşmadığı fakat renklerinin L değerlerinin düştüğü (rengin koyulaştığı) görülmüştür. Renk

değerlerindeki düşüşler atıkların içerdiği, bünyeye katılan koyu renkli mika gibi mineraller ve Fe, Ti gibi elementlerden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4. Geliştirilen Bünyelerin Teknolojik Özellikleri

NUMUNE ADI	HAM BOYUT	BOYUT	% KÜÇÜLME	% SU EMME	CİVA YOĞUNLUĞU (gr/cm ³)	KURU MUKAVEMET (N/mm ²)	PIŞMIŞ MUKAVEMET (N/mm ²)	RENK		
								L	a	b
STD.	50,19	46,84	6,67	0	2,376	30,2	408,5	74,02	1,59	10,87
K - 01	50,19	46,92	6,52	0	2,352	42,4	467,7	65,1	2,02	10,32
K - 02	50,19	46,52	7,31	0	2,337	47,3	466,6	68,63	1,12	10,79
K - 03	50,19	46,3	7,75	0,13	2,342	52,2	423	67,87	0,75	10,82
S - 01	50,19	47	6,36	0,04	2,375	43	506,4	74,67	1,24	11,29
S - 02	50,19	46,96	6,44	0	2,326	35,7	375,1	69,51	1,48	12,06
S - 03	50,19	46,88	6,59	0	2,333	36,7	469,1	68,15	1,31	12,53
KS - 01	50,19	46,5	7,35	0	2,347	30,4	420,7	66,91	0,24	11,64
KS - 02	50,19	46,7	6,95	0	2,308	37,5	451	69,94	0,95	11,23

Hem kek, hem de SSG pişmiş kırıklarının kullanıldığı KS kodlu reçetelerden KS-02 nolu reçetede su emme ve küçülme oranları standarta yakın olmakla beraber renklerinde olumsuz yönde değişim belirlenmiştir.

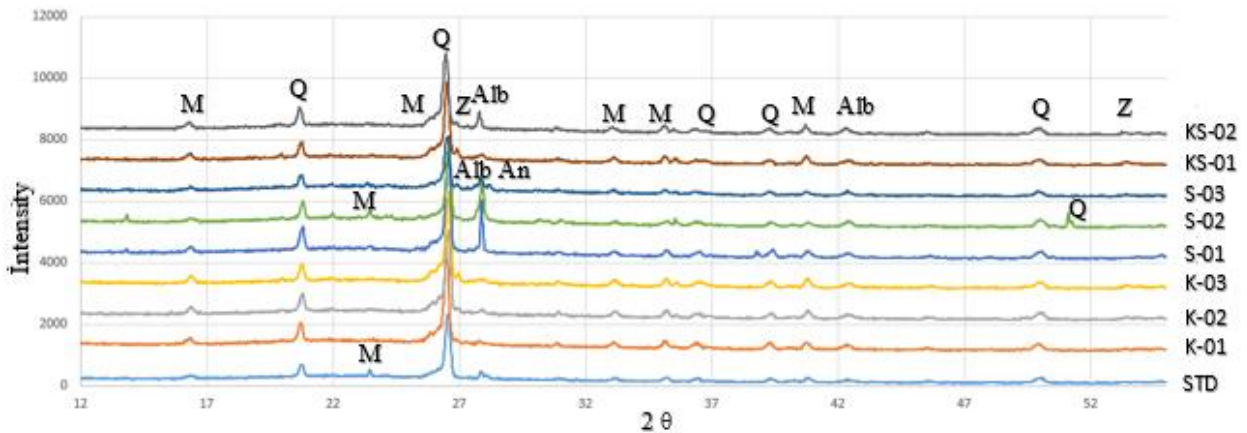
3.3. Bünyelerin Faz Analizleri

Granit koşullarında pişirilmiş (1200 °C – 50 dak.) test numunelerinin XRD analizleri yapıldığında Şekil 2’de görülen fazlar saptanmıştır. Pişirilmiş bünyelerdeki faz gelişmeleri detaylı incelendiğinde kalıntı kuvars, zirkon ve albit’in yanı sıra yeni fazlar olarak müllit ve amorf cam fazlarına rastlanılmıştır (Şekil 2). Özellikle S-01, S-02 ve S-03 ve KS-02 bünyelerinde kalıntı SSG PK’dan gelen kuvars, müllit ve zirkonların inert kalarak bünyede arttığı

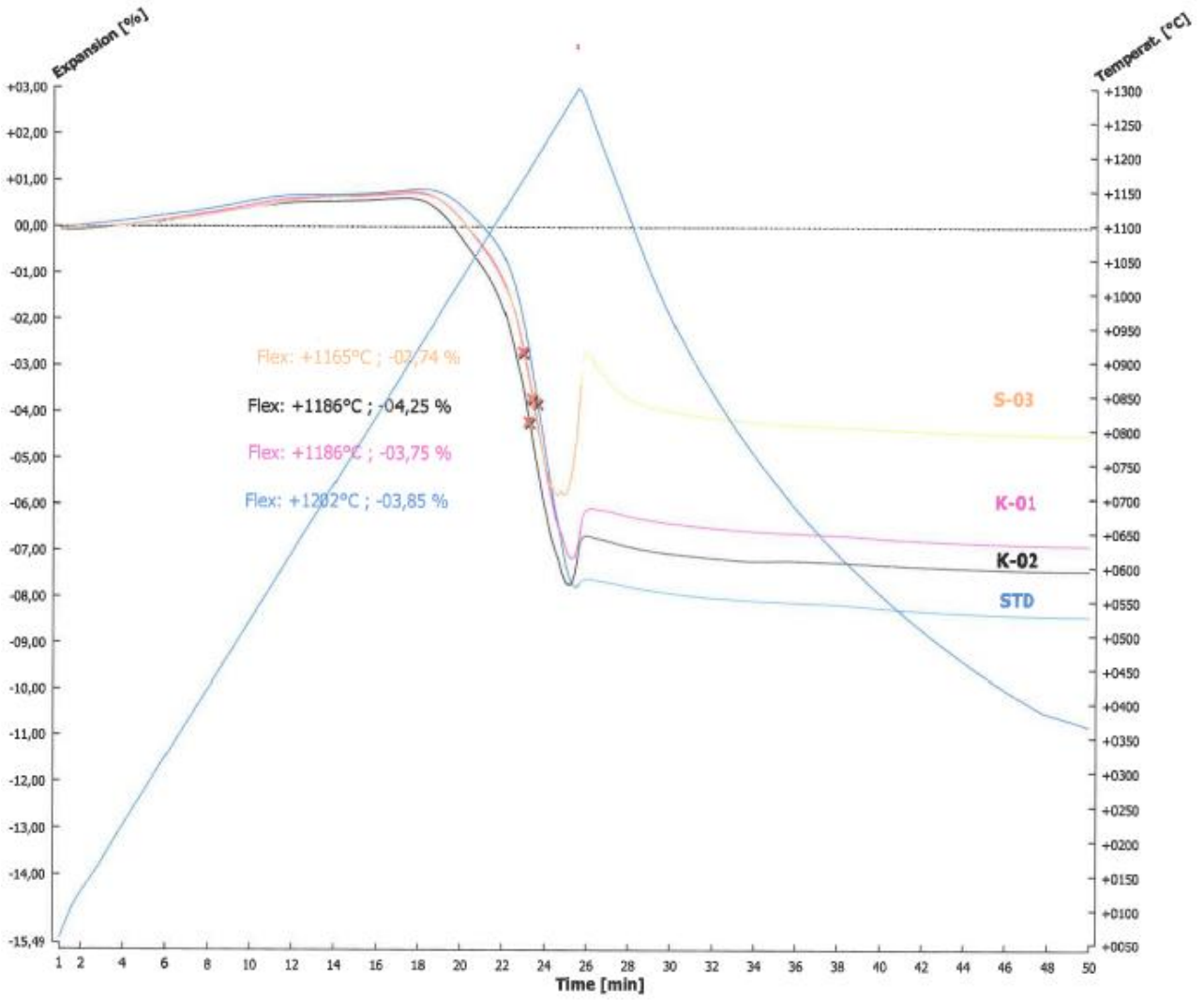
gözlenmiştir. Fakat bu sonucun reçetelerin teknolojik özelliklerine (su emme, küçülme) herhangi bir etkisi gözlenememiştir.

3.4. Sinterlenme Davranışları

Teknolojik özellikleri standarta göre olumlu gözükken K-01, K-02 ve S-03 numuneleri ile Standart’ın mukayeseli temassız (Non-contact) dilatometre analizi yapılmıştır. Yapılan analize göre ergitici olarak kullanılan KEK’in STD numunesine göre flex noktasını düşürdüğü gözlenmiştir. Ayrıca KEK’in oranının artmasıyla küçülme değerinin arttığı saptanmıştır. S-03 nolu bünyenin’ flex noktasının STD’a göre yaklaşık 40° C düştüğü görülmüştür (Şekil 3.)



Şekil 2. Geliştirilen bünyelerin mukayeseli XRD analizleri (Alb: Albit, An: Anortit, Q: Kuvars, M: Müllit,Z: Zirkon)



Şekil 3. Bünyeler üzerinde yapılan temassız (non-contact) dilatometre analiz grafiği.

4. Tartışma ve Sonuçlar

Yapılan çalışmalar sonucunda, SSG üretimi sırasında ortaya çıkan “kek” olarak isimlendirilen atık çamurun kimya ve mineralojik özellikleri bakımından porselen karo bünyelerinde ergitici olarak kullanılabilceği saptanmıştır. Keklerin ergitici olarak Na-Feldispat yerine %15’ten fazla kullanılması durumunda ürünlerde deformasyonların gelişeceği ve kararlı bir üretim yapılamayacağı öngörülmüştür. SSG pişmiş kırıklarının reçetelerde inert malzeme olarak kullanılabilir olduğu fakat ürün renklerinde beyazlığı düşürdüğü saptanmıştır. Sonuç olarak kek ve SSG PK atıklarının reçetelerde, atıkların kimyasal ve mineralojik özellikleri göz önüne alınarak maksimum %15 oranında kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır. Ancak, atıkların kullanım oranları, atık

malzemesi kimya ve mineralojik bileşimindeki dalgalanmalara bağlı olarak değişebilecektir. Dolayısıyla atıkların reçetelerde kullanımları bunların kimya ve mineralojik bileşimleri ile doğrudan ilişkili olacağından karışım oranlarının sürekli denetlenmesi gerekecektir. Dolaylı olarak üretimde bu atıkların kullanım oranları mineralojik ve kimyasal kompozisyonlarına göre değişiklik gösterecektir.

5. Kaynaklar

- Baraldi, L., 2018. World production and consumption of ceramic tiles. *Ceramic World Review*, 128, 58-73.
- Rahamannan, B., Sundaram, C.K, Viruthagiri, G., Shanmugam N., Effects of fly ash addition on the mechanical and other properties of ceramic tiles, *Int. J. Latest Res. Sci. Technol.* **2 (1) (2013)** 486–491

Torres, P., Manjate, R.S., Quaresma, S., Fernandes, H.R.,
Ferreira, J.M.F. Development of ceramic floor tile
compositions based on quartzite and granite sludges,
J. Eur. Ceram. Soci. **27 (2007)** 4649–4655.

Tarhan, B., Tarhan, M., & Aydın, T. (2017). Reusing
sanitaryware waste products in glazed porcelain tile
production. *Ceramics International*, **43(3)**, 3107-3112

Tarhan, B. (2019). Usage of fired wall tile wastes into
fireclay sanitaryware products. *Journal of the
Australian Ceramic Society*, 1-10.

(1) <https://serfed.com/istatistik/serkap> (Ağustos-2019)