Seramik Endüstrisi Atık Sularından Elde Edilen Kekin, Seramik Bünyelerde Kullanımı

Sezgi IŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2022

Utilization of Industrial Cake Obtained from Waste Water in Ceramic Bodies

Sezgi IŞIK

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2022

Seramik Endüstrisi Atık Sularından Elde Edilen Kekin, Seramik Bünyelerde Kullanımı

Sezgi IŞIK

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Duygu KAVAK

Haziran 2022

ÖZET

Seramik üretim hacminin günden güne arttığı Türk Seramik sektöründe, artan hammadde ve enerji tüketimi sebebiyle nihai ürün maliyetleri artmaktadır. Doğal kaynaklardan kil-kaolin ve feldspat hammaddelerinin kullanıldığı seramik bünyelerindeki hammadde tüketimlerinin artması nedeniyle, önümüzdeki yıllarda nitelikli hammadde temininde çeşitli zorlukların yaşanabileceği öngörülmektedir. Aynı zamanda sektörde karo üretimi yapan ve üretim hacmini artıran firmaların yaşadığı sorunlardan biri de atık suların geri dönüşüm prosesinde elde edilen kek atıkların stok alanlarında geniş alan kaplamasıdır. Bu kek atıklar taşıma maliyetleri nedeniyle başka sektörlere hammadde olarak verilememektedir.

Bu tez çalışmasında, seramik üretim proseslerinden sırlama ve hazırlama departmanı atık sularından elde edilen endüstriyel kek FPA-1'in ve polisaj-kesim hatlarının atık sularından elde edilen polisaj kek FPA-2'nin, seramik karo bünye reçetelerinde kullanımının araştırılması yapılarak, bünye reçetelerinde bulunan karışım kil reçetelerinin içerisine girilerek kullanımı amaçlanmıştır.

Karışım kil reçetelerinde FPA-1 ve FPA-2 atıklarının % oran denemeleri ile girilmesi sonucu fiziksel test sonuçlarına göre uygun görülen karışım kil reçete bileşiminin, duvar karosu ve yer karosu/sırlı porselen bünye reçetesinde hammadde taramaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda fiziksel (%pişme küçülme, %su emme ve renk değerleri), kimyasal (XRD, XRF ve % ateş zayiatı) ve mekanik (kuru mukavemet, pişme mukavemeti) özellikleri analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda, duvar karosu bünye reçetesine ve yer karosu-sırlı porselen reçetesine %5,6 oranında atık kullanımı sağlanmıştır. %5,6 atık bulunan bünye reçetelerinin işletme denemeleri olumlu sonuçlanarak, 28.576,8 ton/yıl atık su tesislerinden gelen geri dönüştürülmüş atığın kullanımı ile sürdürülebilirlik adına önemli adımlar atılmıştır. Karışım kil reçetesinde %10 maliyet avantajı sağlanırken, hammadde maliyetleri düşünüldüğünde kullanılan atık ile yaklaşık olarak 2.857.600,0 Tl/yıl hammadde alımının önüne geçilebileceği hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık su, Endüstriyel kek atık, Seramik karo bünye

SUMMARY

In the Turkish Ceramics industry, where the ceramic production volume is increasing day by day, the final product costs are increasing due to the increasing raw material and energy consumption. Due to the increase in raw material consumption in ceramic bodies in which clay-kaolin and feldspar raw materials from natural sources are used, it is predicted that various difficulties will be experienced in the supply of qualified raw materials in the coming years. At the same time, one of the problems faced by the companies that produce tiles in the sector and increase their production volume is the large area in the stock areas of the cake wastes obtained in the waste water recycling process. These cake wastes cannot be given to other sectors as raw materials due to transportation costs.

In this thesis, the use of industrial cake FPA-1 obtained from the waste water of the glazing and preparation department from the ceramic production processes, and the polishing cake FPA-2 obtained from the waste water of the polishing-cutting lines, in ceramic tile body recipes were investigated. It is intended to be used by entering into mixture clay recipes.

As a result of entering the FPA-1 and FPA-2 wastes with % ratio tests in the mixed clay recipes, raw material scans were made in the wall tile and floor tile/glazed porcelain body recipe of the mixture clay recipe composition, which was found suitable according to the physical test results. In these studies, physical (cooking shrinkage, % water absorption and color values), chemical (XRD, XRF and % fire loss) and mechanical (dry strength, firing strength) properties were analyzed. As a result of the study, 5.6% of waste was used for wall tile body recipe and floor tile-glazed porcelain recipe. The operational trials of the body recipes with 5.6% waste resulted in positive results, and important steps were taken in terms of sustainability with the use of recycled waste from waste water facilities of 28,576.8 tons/year. While a 10% cost advantage is provided in the mixed clay recipe, it has been calculated that approximately 2,857,600,0 TL/year raw material purchase can be prevented with the waste used, considering the raw material costs.

Keywords: Waste water, Industrial cake waste, Ceramic tile body

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde, yüksek lisans eğitimi ve tez süreci boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, çalışma hayatıma paralel sürdürdüğüm eğitimimi her zaman anlayışı ve ilgisiyle beni destekleyen, kıymetli hocam Prof. Dr. Duygu KAVAK'a ve tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirdiğim, NG Kütahya Seramik Karo Fabrikaları Ar-Ge bünyesinde başladığım çalışma hayatımda, yoluma ışık tutan, öğretileriyle bir yöneticiden çok daha fazlası olan müdürüm Sn. Şule KANCA ERYILMAZ'a, desteğini her zaman sürdüren çok değerli çalışma arkadaşlarım Sn. Gizem ÜSTÜNEL'e ve Sn. Selahattin DEMİR'e teşekkür ederim. Tez çalışmamın Ar-Ge Merkezi bünyesiyle ortak yürütülen Üniversite-Sanayi iş birliği kapsamında Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'nın vermiş olduğu tüm destekler için teşekkür ederim.

Laboratuvar ve işletme deneme çalışmalarında beraber çalıştığım tüm NG Kütahya Seramik Ar-Ge Merkezi, Üretim ve Hazırlamalar departmanı çalışanları ile Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına yardımları için teşekkürü bir borç bilirim.

Tez yazma sürecinde ve yeni görev yerimde bana bilimsel bakış açısını kazandıran saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ender SUVACI'ya ve başta Entekno Ar-Ge ekibim olmak üzere tüm ENTEKNO aileme, her zaman yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Son olarak her zaman destek olan canım aileme, kedi çocuğum Sipsi'ye, ve tanıştığımız andan itibaren iyi-kötü her anımda yanımda olan, sabrıyla tüm bu süreci tamamlamamın baş destekçisi hayat arkadaşım, eşim Tolgay IŞIK'a çok teşekkür ederim.

Sezgi IŞIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi

SUMMARY vii

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ŞEKİLLER DİZİNİ xii

ÇİZELGELER DİZİNİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvii

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. SERAMİK KARO ÜRETİM SÜRECİ VE SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK 2

2.1. Seramik Tanımı 2

2.2. Seramik Karo Üretimi 3

2.2.1. Hammadde Stoklama 5

2.2.2. Hammadde Harmanlama 5

2.2.3. Sürekli ve Kesikli Öğütme 5

2.2.4. Püskürtmeli Kurutucu (Spray Dryer) 11

2.2.5. Şekillendirme (Presleme) 14

2.2.6. Kurutma 15

2.2.7. Sırlama 16

2.2.8. Pişirim 20

2.2.9. Polisaj ve Kesim Hattı 24

2.3.Seramik Karo Sektöründe Sürdürülebilirlik 25

3. SERAMİK KARO BÜNYE HAMMADDELERİ VE SİNTERLEME SÜRECİ 28

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1. Seramik Karo Bünyesinde Kullanılan Hammaddeler 28
3.1.1. Kil-Kaolin Grubu 28
3.1.1.1. Kaolinit Grubu Killer 30
3.1.1.2. Smetit Grubu Killer 30
3.1.1.3. İllit Grubu Killer 30
3.1.1.4. Klorit Grubu Killer 30
3.1.2. Kuvars Grubu 31
3.1.2.1. Kuvars Kumu 31
3.1.2.2. Kuvarsit 31
3.1.2.3. Sileks 32
3.1.2.4. Filint Taşı 32
3.1.2.5. Diyatomit 32
3.1.3. Feldspat Grubu 33
3.1.4. Kalsit 35
3.2. Seramik Bünyeleri ve Pişme Esnasında Gerçekleşen Sinterleme Reaksiyonları 35
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 38
5. MATERYAL VE YÖNTEM 40
5.1. Materyal 40
5.2. Yöntem 41
5.2.1. Piknometre ile Yoğunluk Kontrolü 43
5.2.2. Elek Bakiye Kontrolü 43
5.2.3. Ford Cup ile Viskozite Kontrolü 44

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.2.4. Pişme Küçülme Değeri (%) 45

5.2.5. Ateş Zayiatı Değeri (%) 45

5.2.6. Su Emme Değeri (%) 45

5.2.7. Mukavemet Değerinin Alınması 46

5.2.8. Renk Ölçümlerinin Alınması 48

6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....49

6.1. Atık Su Filter Pres Atığı Fiziksel, Kimyasal ve Termal Özellikleri 49

6.2. Hammaddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 53

6.3. Bünye Reçetesi Hazırlama 58

6.3.1. Sırlı Porselen- Yer Karo Bünye Reçete Hazırlama 58

6.3.2. Duvar Karo Bünye Reçetesi Hazırlama 81

6.3.3. Geliştirilen Bünyelerin Kimyasal Analizleri 98

6.3.4. Geliştirilen Bünyelerin Termal Analizleri 99

7. SONUÇ VE ÖNERİLER 105

KAYNAKLAR DİZİNİ 108

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Seramik karo üretim aşamaları 4

2.2. Sürekli öğütme sistemlerinde kullanılan otomatik tartım-aktarım sistemleri 6

2.3. Sıralı sürekli (continue) öğütme sistemleri....6

2.4. Değirmen dönüş hızı ile öğütme taşlarının hareket açısı 8

2.5. Öğütme zamanına bağlı enerji ve değirmen doluluk oran fonksiyonu 9

2.6. Öğütme Sürecinde Elek bakiye-viskozite ve zaman ilişkisi 10

2.7. Endüstrideki püskürtmeli kurutucu proses akışı 12

2.8. Püskürtmeli kurutucu nozzle halkası görünümü 13

2.9. Püskürtmeli kurutucu tane boyut dağılımına karşı farklı boyutlardaki taneciklerin morfolojik görünümleri 14

2.10.Hidrolik pres örneği 15

2.11. Dikey kurutucu tip örneği 16

2.12. Kampana (solda) ve vela (sağda) sır uygulama ekipmanları 17

2.13. Airless (solda) ve disk (sağda) sır uygulama kabinleri 18

2.14. Dijital mürekkep baskı makinası 18

2.15. Dijital mürekkep baskı uygulaması akış şeması 19

2.16. Sırlama bantında dijital mürekkep baskı uygulama sistemi 20

2.17. Pişmiş ve pişmemiş karoların ısıl işlem boyunca genleşme eğrileri 21

2.18. Hızlı tek pişirim rejim döngüsü 24

2.19. Polisaj Hattı 25

5.1. Deneysel çalışmalara ait işlemlerin akış şeması 41

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.2. Ceramic Instruments Mignon SSN/EA laboratuvar tip hidrolik pres 42

5.3. Vakumlu su emme cihazı 46

5.4. L *a* b* modeli 48

6.1. FPA-1 kodlu Endüstriyel kek atık stok alan görünümü 50

6.2. FPA-2 kodlu Polisaj kek atık stok alan görünümü 50

6.3. FPA-1 Endüstriyel Kek ve FPA-2 Polisaj Kek Atık Fiziksel Test Tablet Görünümleri ..53

6.4. FPA-1 Endüstriyel Kek Atık XRD 54

6.5. FPA-2 Polisaj Kek Atık 51

6.6. Kil-kaolinlerin Fiziksel Tablet Görüntüleri 55

6.7. Feldspatların Koni Testleri 56

6.8. Söğüt Feldspat 1 XRD Analizi 56

6.9. Söğüt Feldspat 2 XRD Analizi 57

6.10. Çine Feldspat XRD Analizi 57

6.11. Uşak Feldspat XRD Analizi 58

6.12. DK-D Duvar Karo bünyesinin (%10 FPA-1 atıklı) XRD analizi 98

6.13. YK-03 Sırlı Porselen bünyesinin (%12 FPA-1+%6 FPA-2 atıklı) XRD analizi 98

6.14. DK-D bünye granülü TG-DTA analizi 98

6.15. DK-D bünye granülü optik dilatometre analizi 100

6.16. YK-03 bünye granülü TG-DTA analizi 101

6.17. YK-03 bünye granülü optik dilatometre analizi.....102

6.18. YK-03 bünye granülü optik dilatometre analizi 103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Seramik kaplama sektöründe 3R katı atık hiyerarşisi 26

2.2. Deşarj Kriterleri 27

6.1. Filter Pres Atıklarının Kimyasal Analizi 49

6.2. Filter Pres Atıklarının Fiziksel Analizi 50

6.3. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri.....52

6.4. Kil ve Kaolinlerin Fiziksel Analizi (1200/1200 36 dk pişirim rejimi) 53

6.5. Sırlı porselen bünye reçetesinde karışım kil-1 reçetesi bileşenleri 59

6.6. Sırlı porselen bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5 ve %10 oranlarında ilavesi 59

6.7. Sırlı porselen bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5 ve %10 oranlarında hazırlama bilgileri 60

6.8. Sırlı porselen bünye reçetesinde karışım kil-1 reçetesinde FPA-1 ve FPA-2 atıklarının kullanımı 62

6.9. Sırlı porselen bünye reçetesinde karışım kil-1 reçetesinde FPA-1 ve FPA-2 atıklarının kullanımıyla fiziksel analizlerinin alınması 63

6.10. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri a.....64

6.11. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri b.....66

6.12. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri c 68

6.13. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri d.....70

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

6.14. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri e....72

6.15. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri f....74

6.16. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri g....76

6.17. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri h....77

6.18. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama sonuçları üzerinden geliştirilen YK-03 reçetesi....80

6.19. Duvar karo bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5, %10 ve %15 oranlarında ilavesi....81

6.20. Duvar karo bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5, %10 ve %15 oranlarında ilavesi ile tablet fiziksel testleri....82

6.21. Duvar karo bünye reçetesinde karışım D.1 reçetesinde FPA-1 atığının kullanımı....83

6.22. Duvar karo bünye reçetesinde karışım D.1 reçetesinde FPA-1 atığının kullanımıyla tablet fiziksel analizlerinin alınması....84

6.23. Duvar karo bünye reçetesinde %10 FPA-1 atıklı 1/ 4 karışım kil reçetesi ve tablet fiziksel testleri....85

6.24. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri a....87

6.25. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri b....88

6.26. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri c....90

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

6.27. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri d 90

6.28. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri e 93

6.29. Duvar karo bünye reçetesinde karışım 1/ 4 kil reçetesinde FPA-2 atığının kullanımı 95

6.30. Duvar karo bünye reçetesinde karışım 4/1 reçetesinde FPA-2 atığının kullanımıyla tablet fiziksel analizlerinin alınması 95

6.31. %10 FPA-1 ve %5 FPA-2 atıklı DK-D reçete çalışması ve tabletlerinin fiziksel testleri 96

6.32. DK-D ve YK-03 Bünye Granüllerinin XRF Analizleri 99

7.1. DK-D deneme massenin referans referans Duvar bünye reçetesi ile karşılaştırmalı işletme deneme sonuçları 106

7.2. YK-03 deneme massenin referans YK-02 kodlu bünye reçetesi ile karşılaştırmalı işletme deneme sonuçları 106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	**Açıklama**
σ	Mukavemet

Kısaltma	**Açıklama**
MÖ	Milattan önce
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Miktarı
FPA	Filter Pres Atık
pH	Asitlik-baziklik değeri
dk	Dakika
sn	Saniye
XRD	X-ışını kırınımı
XRF	X ray difraksiyon
A.Z.	Ateş zayiatı
P.K.	Pişme Küçülme
S.E.	Su Emme
cc	Santimetreküp
gr	gram
ml	mililitre
lt	litre
mm	milimetre
Lab	L-a-b renk değer birimleri
N	Newton
FC	Ford cup
Mic	Mikron
YK	Yer Karosu
DK	Duvar Karosu
KAR	Karışım Kili
TG-DTA	Termal gravimetri- Diferansiyel Termal Analiz

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramik sektörü ülkenin geleneksel imalat sanayi içerisinde yer alan önde gelen sektörlerden biridir. Seramik sektörü özellikle 1990'lı yılların başından itibaren hızla yükselişe geçmiş ve teknolojiye olan yatırımları ile otomasyon sistemlerinin kullanıldığı üretim proseslerini içermektedir (Bashimov, 2020).

2020 yılı itibariyle Türk seramik sektörünün dünyanın en büyük dokuzuncu üreticisi olduğu, ihracatta Avrupa'nın en büyük üçüncü ülkesi olup, aynı zamanda Avrupa'nın da üçüncü büyük üreticisidir. 2020 yılı itibariyle Türkiye'de yıllık 450 milyon metre kare seramik üretim kapasitesi bulunmaktadır (Yıldız, 2020)

Seramik sektörünün en önemli girdileri, yerli hammaddeler, su, enerji ve işgücüdür. Seramik karo üretiminde hammadde tüketiminin doğal hammadde kaynaklarından karşılanmaktadır. Karo üretim sürecinde kütlece en yüksek yarı mamul bileşimi karonun bünye bölümünü oluşturan bisküvi bölümüdür. Hammadde kaynaklarının verimli kullanılabilmesi, hammadde teminindeki lojistik faaliyetlerinin azaltılması ile buna bağlı ortaya çıkan emisyon gazının azaltılması ve nihai yarı mamul maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla farklı sektörlerin atıklarının seramik bünye reçetelerine dahil etme çalışmalarına rastlanmaktadır.

Bu çalışmada, seramik karo üretim sürecinde hazırlama departmanlarından ve sırlama bantlarından gelen atık sular ve polisaj-kesim hattından gelen atık suların arıtma süreci sonrası oluşan filterpres endüstriyel ve filterpres polisaj atıkları incelenmiştir. Atık su geri dönüşümü ile suyun geri kazanımı sağlanırken, hammadde stok alanında hızla artan kek atıkları hem stok zorluğunun beraberinde, sürdürülebilirliğin sağlanması adına engeller oluşturabilmektedir. Endüstriyel filterpres kek ve polisaj filterpres keklerin seramik bünye reçetelerinde kullanımının araştırılması yapılarak, literatürde görülen örneklerden farklı olarak karışım kil reçetesine daha yüksek oranlarda dahil ederek homojenliğinin sağlanması ve bünye reçetelerine girilmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalarda karışım kil reçetesinin ve atık bileşimli nihai bünye reçetelerinin hammadde tarama çalışmalarıyla fiziksel, kimyasal ve mekanik testleri yapılmıştır.

2. SERAMİK KARO ÜRETİM SÜRECİ VE ATIKSU

2.1. Seramik Tanımı

Metal veya metal alaşımı olmayan inorganik malzemelerin, belirlenen tane boyutuna çeşitli proseslerle indirgenerek, şekillendirilip ve sinterlenmesi sonucunda elde edilen ve kendine has özellikleri bulunan mukavemetli yapılara seramik tanımlaması yapılmaktadır. Seramiklerin bileşimlerinde genel olarak farklı türde silikatlar, alüminatlar, su ve çeşitli metal oksitler ile alkali ve toprak alkali bileşikler bulunur. Seramiklerde iyonik ve kovalent bağ bulunabilirken, bazıları amorf ve kristal yapıdadır.

Seramiğin tarihi MÖ 6000 yıllarında ilk örneklerinin Anadolu'da Hacılar ve Çatalhöyük arkeolojik kazılarında bulunan seramik kaplardır. MÖ 6. ve 5. Yüzyıllarda Yunan çömlekçilerin çömlek biçim ve boyutlarında değişiklikler yaparak biçimlendirilmeye başlamaları, artan ticari ilişkiler sayesinde de Romalıların bundan etkilenişi ve kolay taşınabilir seramikleri üretmeleriyle seramiğin günden güne gelişmiştir (Anonim, 2020).

Mekanik anlamda seramikler sert ve kırılgan olup, düşük tokluk sünek yapıdalardır. Yüksek sertlik, sıcaklık dayanımı ve aşınma direncine sahiptirler ve iletim elektronları olmadığından elektrik iletemez ve ısıyı birçok malzemeye göre az iletirler. Korozyona dayanıklı olup güçlü atom bağları nedeniyle kimyasal olarak kararlı yapı gösterirler ve yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir.

Seramikler, geleneksel seramik ve ileri teknolojik seramikler olarak iki grupta sınıflandırılır:

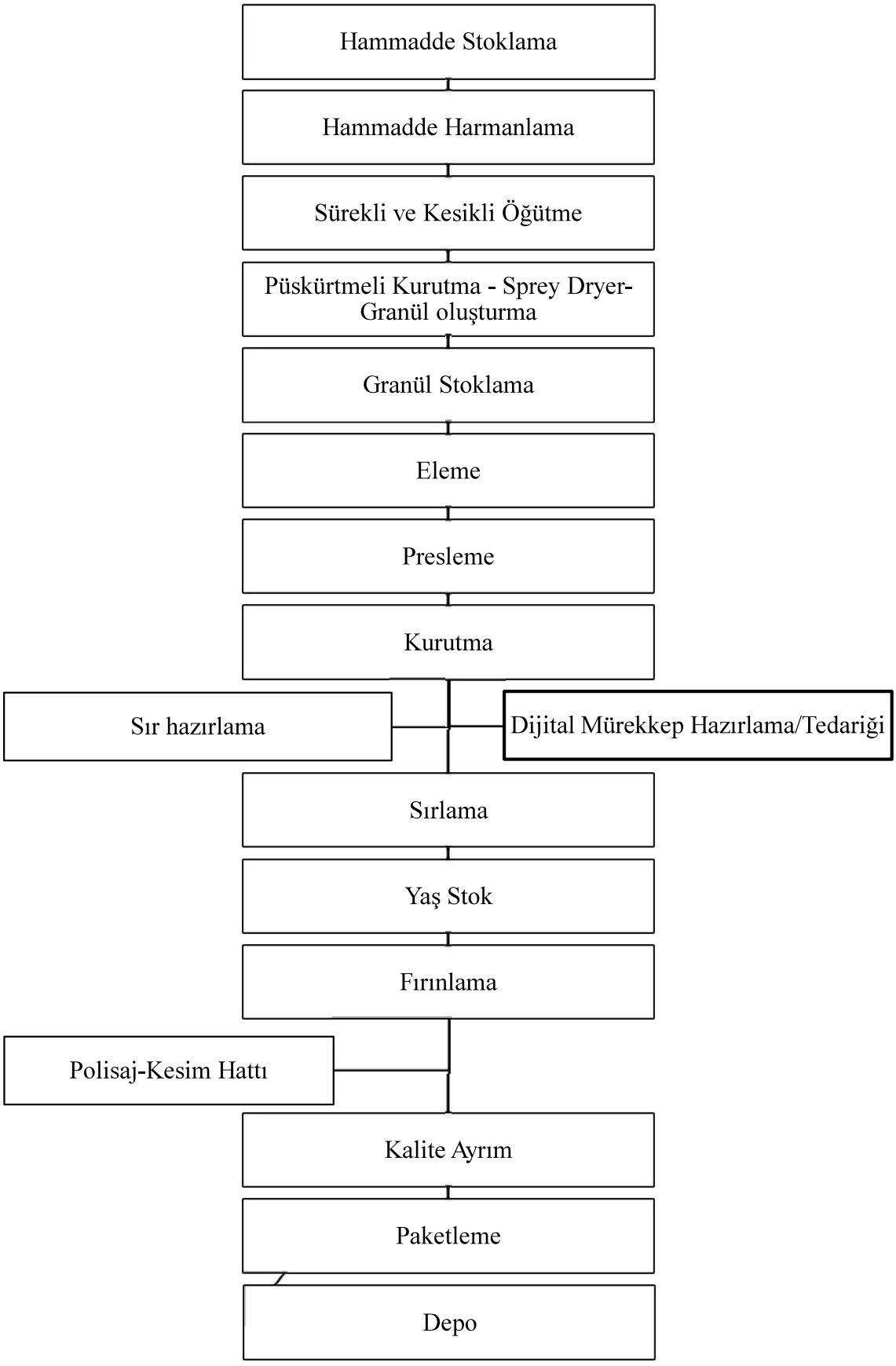
- Geleneksel seramikler: doğal hammaddelerden ve genellikle üç temel bileşenden oluşur; kil, kuvars ve feldspattır. Geleneksel seramikler bileşiminde silikatlar, alüminalar, su, bir miktar metal oksitler ve alkali ve toprak alkali bileşikler bulunan malzemelerdir. Geleneksel seramikler kullanım alanlarına göre gözenekli, az gözenekli ve gözeneksiz (yoğun yapılı) olarak sınıflandırılabilmektedir. Kullanım alanlarına göre seramikler; yapı seramikleri (tuğla, kiremit), kaplama malzemeleri

(yer ve duvar karoları), sofra eşyası, seramik (sağlık gereçleri), elektro porselen, refrakterler ve cam olarak alt başlıkta sınıflandırılabilir.

- İleri teknolojik seramikler: daha üstün özellikli seramiklere ihtiyaç duyulması nedeniyle geliştirilmiş olup, saf veya safa çok yakın işlenmiş sentetik hammaddelerden, oksit ve oksit olmayan bileşiklerden oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık, mukavemet ve aşınma direnci gösterirler. Örnek olarak; Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Y_2O_3, SiC, B_4C, WC, TiC, Si3Ni_4, BN, TiB_2 . İleri teknoloji seramikler kullanım alanlarına göre yapısal ve işlevsel seramikler olarak gruplandırılır. Örneğin, kesici takım uçları, elektronik seramikler, manyetik seramikler, biyoseramikler, sensörler, katalitik konvertörler, seramik köpükler, nozüller ve aşındırıcılar (abrasifler) belirtilebilir [2] .

2.2. Seramik Karo Üretimi

Seramik karo üretimi genel anlamda; hammadde ve karışımlarının hazırlanması, şekillendirme, kurutma, sırlama, pişirme aşamalarından oluşur. Seramik üretimine ait genel akış şeması Şekil 2.1'de verilmiştir (Tuygun, 2020).



Şekil 2.1. Seramik Karo Üretim Aşamaları

2.2.1.Hammadde Stoklama

Seramik bünye reçetelerinde kullanılan feldspat, kil, kaolin, silis, mermer hammaddeler dış hammadde sahasına kamyonlarla açık sahaya taşınır. Açık sahaya gelen kil-kaolin ve feldspat eğer kırılmamış şekilde geldiyse çeneli kırıcılarla kırım işleminden geçirilir. Hammaddelerin girdi kontrolü sağlandıktan sonra, belirlenen kriterlere uygunluk gösteren hammadde kapalı stok alanına alınmaya hazır hale gelir. Girdi kontrol parametreleri, hammaddenin kimyasal içeriği, mineralojik ve fiziksel özellikleri hem pişirim öncesi hem sonrası olacak şekilde incelenir. Reolojik davranışı da ek olarak incelenebilir.

2.2.2.Hammadde Harmanlama

Seramik bünye reçetelerinin hazırlanması için, açık sahadan girdi kontrol kontrolünde geçen hammaddeler, belirlenen reçete oranına göre harmanlanabilmektedir. Özellikle killerde, bünyelerde istenen % toplam çekme, %su emme ve renk değerlerine ulaşabilmesi için karışım kil reçeteleri hazırlanabilmekte, dış hammadde sahasında bu killer belirlenen oranlarda karışımı yapılarak bünye reçetelerinde karışım kil olarak kullanılabilmektedir. Bu harmanlama ve karışım kil reçetesinin uygulanması hem maliyet düşürme hem de kil kaynaklarının verimli kullanılabilmesi için gün geçtikçe yaygın hale gelen yöntemlerden biridir.

Hammadde harmanlama bölümü esas olarak dış hammadde stok alanında girdi kontrol sürecinden onaylanmış hammaddeler dış hammadde sahasından iç sahaya, baks bölümlerine hammaddeler alınır. Hammadde bakslarından bunker bölümüne alınan hammaddeler bünye reçetelerindeki kütle oranınca sulu öğütme sistemine dahil edilmek üzere otomasyon sisteminden miktarlar girilmektedir. Seramik karo üretim tesislerinde bu oran miktarları manuel girilmekte ancak bunkerler ile değirmene aktarım otomatik yapılmaktadır.

2.2.3. Sürekli ve Kesikli Öğütme

Hammaddelerin tane boyutlarını azaltma amaçlı uygulanan prosestir. Öğütme prosesinin gerekliliği, hammaddelerin belirli bir tane dağılımına sahip olması ve yüzey alanının artırılması ile pişme sürecinde hızlı reaksiyonların gerçekleşebilmesidir.

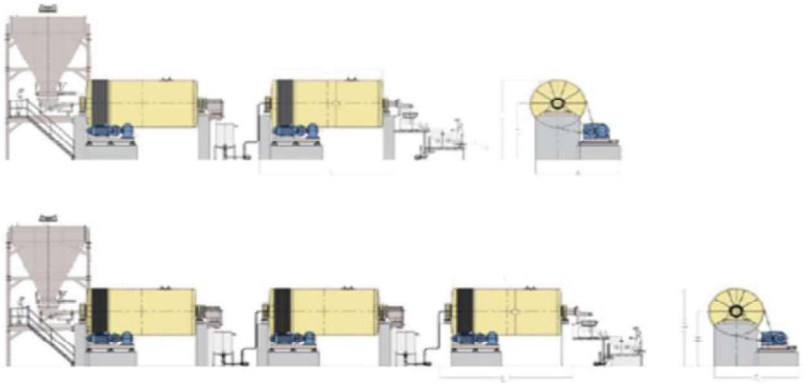
Öğütme süreci proses tipine göre sürekli ve süreksiz öğütme sistemi olarak ikiye ayrılmaktadır. Süreksiz öğütme sistemlerinde belirli tonajlarda hazırlanan hammadde tartımlarının belirlenen sürede öğütme prosesine tabi tutulması ve tane kontrolü ardından öğütme sürecinin tamamlanarak havuzlara yönlendirilme sürecine tabi tutmaktır.

Sürekli öğütme sistemlerinde otomasyon sistemi ile otomatik tartım sistemleri kullanılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Sürekli Öğütme Sistemlerinde Kullanılan Otomatik Tartım-Aktarım Sistemleri (Anonim, 2012)

Sürekli öğütme sistemlerinde sektörde büyük üretim kapasiteleri nedeniyle genel olarak sıralı continue değirmen sistemleri kullanılmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Sıralı Sürekli (Continue) Öğütme Sistemleri (Anonim,2012)

Sıralı continue değirmenlerde, konik değirmenlerde yaratılan öğütme süresi boyunca hızın değiştirilmesi prensibinin farklı değirmenler ile uygulanmasıdır. Her değirmen frekans değiştirici ile kullanılan farklı tahrik ünitelerinden oluşur.

Sırala continue değirmenlerin avantajları genel olarak öğütme verimini artırması, değirmenler arası geçişlerde farklı malzemeler katılabilmesi ve bypass sisteminin uygulanabilirliği belirtilebilir. Sıralı değirmenlerde ilk değirmen hızlı, sonraki değirmenler daha yavaş dönme hızlarında döndürülerek öğütme etkisinin öğütme süresince arttırılması sağlanarak, öğütme verimi arttırılır.

Değirmenler arası geçiş sırasında farklı malzemeleri beslemek mümkün olup, plastik malzemelerin aşırı öğütülmesi engellenebilir.

Farklı son ürünler elde edilmek istenildiği zaman ortadaki değirmen bypass edilerek bilye kombinasyonu değiştirilmeden ürün değişimi yapılabilir.

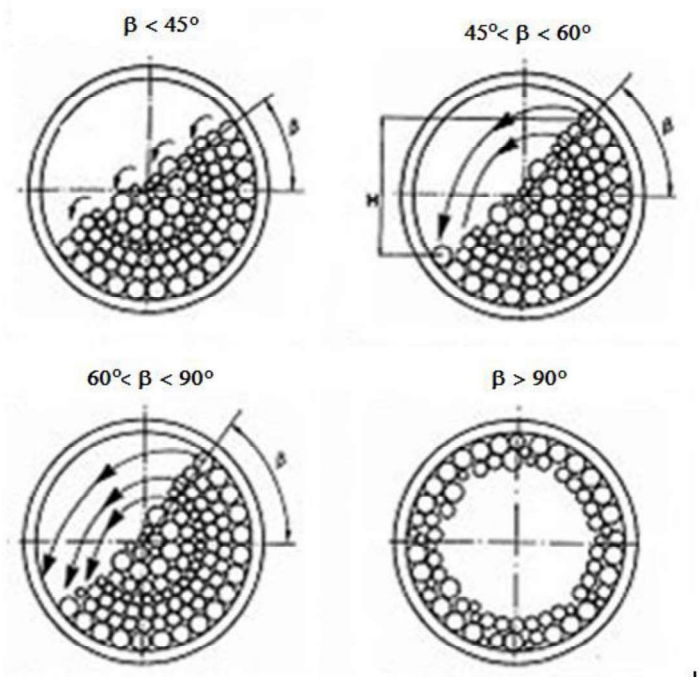
Örnek olarak, ilk değirmende sert hammaddeler beslenir, sonraki değirmenlere plastik hammaddeler katı veya çözülmüş olarak beslenebilir. İlk değirmenden çıkan slip, ortadaki değirmene değil sondaki değirmene beslenir. Böylece ince öğütme engellenir. İnce ürün elde edilmek istenirse ortadaki değirmen kullanılabilir. Sondaki değirmen durdurulur, ortadaki değirmenden ürün alınır (Anonim, 2012).

Değirmen çıkışında bünye çamuru geniş mesh elekten elenir, sonrasında daha ince elek serisinden geçirilir. Bu eleme sistemi süreci sonunda çamur havuzlara aktarılır. Havuzlar, püskürtmeli kurutucu işlemi öncesi öğünen çamurun bekletildiği yerdir. Stok havuzlarında karıştırıcılar yardımı ile sürekli karıştırma işlemi yapılır. Bu süreçte çamurun yoğunluk, viskozitesi (akma zamanı), elek bakiyesi kontrol edilmektedir. Elek bakiye proses sürecinde belirlenen reçete bileşimine bağlı olarak 45 mikron ve 63 mikron elekte farklı elek bakiye kriterleri aralığında tutulmaktadır. Elek bakiye aralığı, seramik bünyenin sinterleme sürecini ve sinterleme sonrası teknik özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Öğütme sürecinin etkinliği ve verimliliğini etkileyen parametreler;

- Bünye reçetesine girecek ham maddenin boyutu, yüzey alanı ve sertlik derecesi
- Öğünecek malzemenin nemi, aglomerasyon ve flokulasyon eğilimi
- Öğütme bilyasının boyutu, sertliği, şekli ve yoğunluğu
- Değirmen şekli, boyutu ve iç malzemesi
- Değirmen doluluk oranı ve dönme hızı
- Bünye çamurunun yoğunluk ve viskozitesidir.

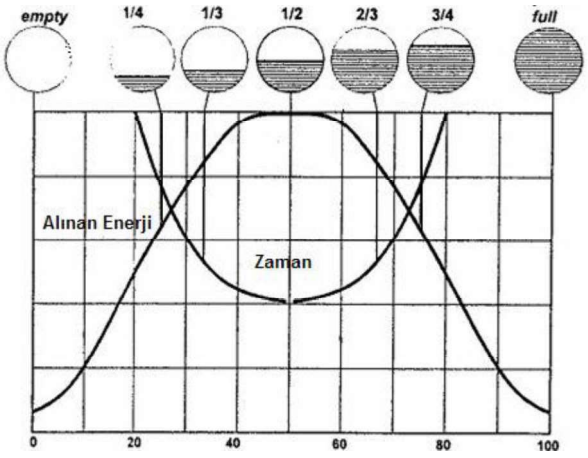
Öğütme sürecinde değirmenin hızı, içerisindeki bilyaların davranışları ile belirlenmekte, etkin bir öğütme süreci için bilyaların dönme aşamasındaki yığın açısının 45 ile 60 ^{o} aralığında olması istenmektedir. Bu açı sayesinde bilyalar birbirleri üzerinde kayarak ilerlemektedir, bu sayede değirmen astarı ve bilya aşınma miktarının minimum olduğu gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda belirlenmiştir. Eğer bu açı 60 ile 90^{o} aralığında olursa bilyaların dönüş hızıyla birlikte değirmenin üst noktasından aşağı doğru düşmesi ile sonuçlanır. Bu durun hem değirmen içi astarın ve bilyanın aşınmasının sağlar hem de öğütme verimliliğini düşürerek enerji tüketimini artırır (Şekil 2.4). (Vari 2000, Anonim 2002b).



Şekil 2.4. Değirmen Dönüş Hızı ile Öğütme Taşlarının Hareket Açısı

Değirmen içinde bulunan bilyalar, öğütme prosesine göre seçilen yoğunlukları değişmektedir. Düşük (silika flint taşları veya standart porselen 2,4-2,7 g/cm^3), orta (steatit ya da yüksek alüminalı porselen 2,7-3,0 g/cm^3) ve yüksek yoğunluk (sinterlenmiş alümina 3,4-3,6 g/cm^3) bilyalarından oluşur.

Değirmen dönüş hızına bağlı öğütücü taşların hareket açısı Şekil 2.3'te verilmiştir. Bu hareket açısının yanı sıra değirmen taş doluluğunda %50-55 oranında olması uygundur (Şekil 2.5). Taş doluluk oranını %30'unu bilya, %20-25'ini bilyalar arası boşluklar oluşturmaktadır. Hammadde, su, elektrolit ilavelerinden sonra yaklaşık %25 boşluk bırakılarak öğütme işlemi gerçekleştirilir (Vari 2000, Anonim 2002b).



Şekil 2.5. Öğütme zamanına bağlı enerji ve değirmen doluluk oran fonksiyonu

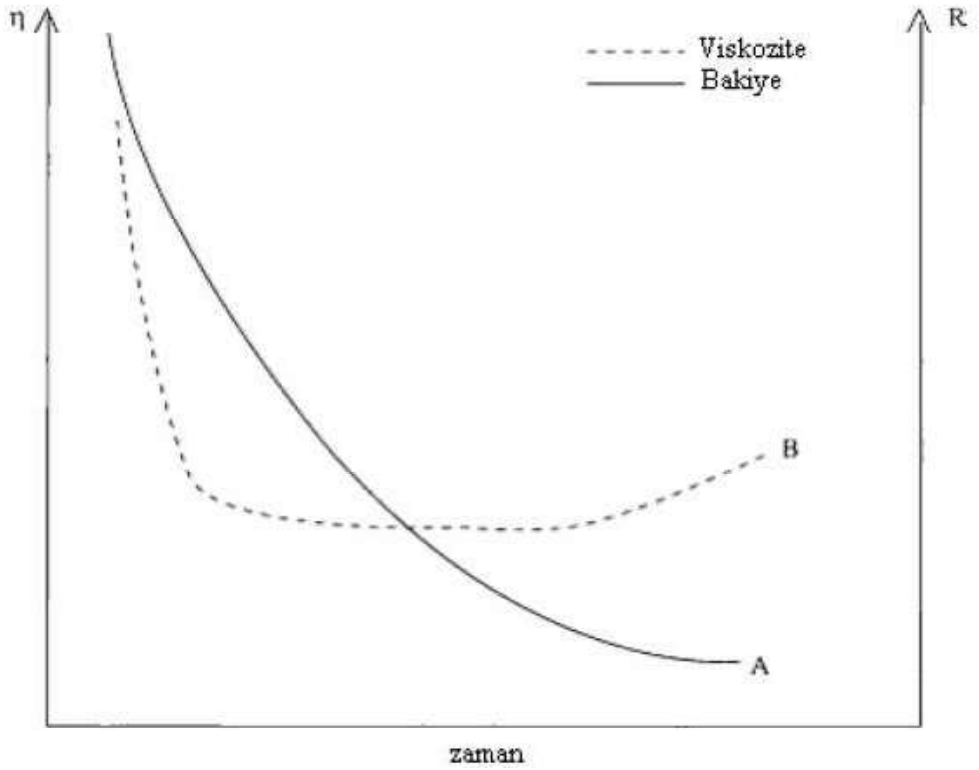
Öğütülen çamurun yoğunluğu ve % katı miktarının püskürtmeli kurutucu prosesinde suyun sistemden uzaklaştırılması için enerji tüketimini ve üretim kapasitesini doğrudan etkileyen mekanizmalardan biridir.

Çamur viskozitesi, akma direnci olarak bilinir, viskozitenin düşük veya yüksek olması öğütme prosesi verimliliğini etkiler (Denklem 2.1). Viskozitenin düşük olması, çamurun sistem içerisinde çökme potansiyeline ve püskürtmeli kurutucuda ince tanelerin oluşmasına neden olurken, viskozitenin yüksek olması, daha uzun öğütme zamanına, çamurun havuza aktarımında yaşanabilecek zorluklara (değirmenden boşaltma-eleme güçlüğü- havuzda kıvamlanmanın artması) ve püskürtmeli kurutucudan iri tanelerin çıkmasına neden

olabilmektedir. (Tarhan M. "Porselen Karo Bünyelerinde Sinterleme Hızı- Kompozisyon İlişkileri" Doktora Tezi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Haziran 2010.)

$$F/S = \eta (V_{mac} - V_{min} / X) \quad (2.1.)$$

F : Sıvıya Uygulanan Kuvvet (N)
S : Uygulanan Yüzey Alanı (m^2)
$V_{max} - V_{min}$: Hızdaki değişim (m/s)
X : Sıvının inceliği
η : Viskozite ($N.s/m^2$)



Şekil 2.6. Öğütme Sürecinde Elek bakiye-viskozite ve zaman ilişkisi

Uygun ve doğru yapılan öğütme prosesinin, viskozite ve bakiye değişimleri Şekil 2.6'da verilmiştir. Öğütme bakiyesi A eğrisi olup, öğütme zamanı arttıkça azalmaktadır. Ancak bir noktadan sonra öğütme süresinin devam etmesinin çamur eleği için hiçbir avantajı kalmamaktadır. Bu aşamadan sonra öğütme süresinin artması sadece değirmeni iç astarını ve öğütücü bilyaların aşınmasına neden olur. Viskozite öğütmenin başlarında keskin bir şekilde düşüş gösterir, sonrasında belirli bir dengeye gelir ve öğütme süresi uzadıkça ve elek

bakiye düştükçe tekrar artma eğilimi göstermektedir. Viskozitedeki ani düşüş bölümünde sisteme girilen deflokülantların etkisinden söz ederken, denge kısmında deflokülant ve kil etkileşimi söz konusudur. Son aşamadaki artışta temel olarak 3 neden gösterilebilir. Tane boyutunun azalması ile yüksek spesifik yüzey alanlı taneciklerin yüksek konsantrasyonuna bağlı artması, optimum aralıktan sonra sistem sıcaklığının yükselmesi ve ve sıcaklık ve fiziksel-mekanik gerilimin deflokülant üzerinde kısmi verimsizliğine neden olarak negatif etki etmesi olarak verilebilir.

Değirmen boşaltılırken yaşanan zorluk durumlarında ek olarak toplam miktarın %10-20 oranı kadar deflokülant eklenebilmektedir. Bu sayede akma noktası düşürülerek çamurun düzgün akışı sağlanarak sistemden çıkışı sağlanabilmektedir. (Anonim, 2002a).

Değirmenden boşaltma ve eleme problemlerinin ve tiksotropiye bağlı tank içi viskozite artışları devamlı görülebilmektedir. Bu sürecin gerçekleşmemesi için tüm sürecin gözden geçirilmesi gereklidir. Bu parametreler;

- Hammadde
- Öğütme suyu
- Katkılar
- Deflokülantlar
- Tane boyut dağılımı

Bu noktada öğütme suyu ve katkılar bölümlerinde atık geri dönüşümünden gelen geri dönüştürülmüş atık suyun bünye öğütme prosesinde kullanımı aşamasında su kalite parametreleri oldukça önemlilik arz etmektedir. Katkı olarak kek atıkların bünye formülasyonuna girmesi çamur akışını etkileyebilecek etmenler arasında sayılmaktadır. Bu çalışma ancak laboratuvar çalışmaları ile ön gözlemi yapıp, işletme boyutunda deneme üretimi sürecinde izlenerek tam anlamıyla anlaşılabilmektedir (Anonim,2002a).

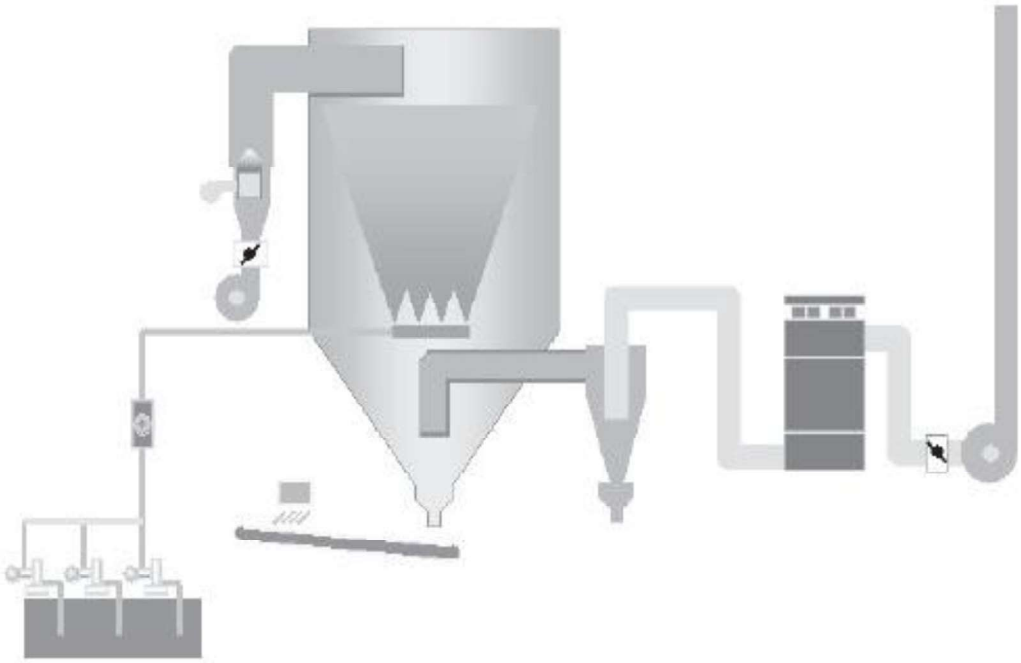
2.2.4. Püskürtmeli Kurutucu (Spray Dryer)

Havuzda kontrollerden geçen bünye çamurunun granül forma getirilmesi için pompalar vasıtası ile püskürtmeli kurutucuya beslenir. Püskürtmeli kurutucu çıkışında granül nemi %4-8 aralığında olacak şekilde çamurdan su buharlaştırılır.

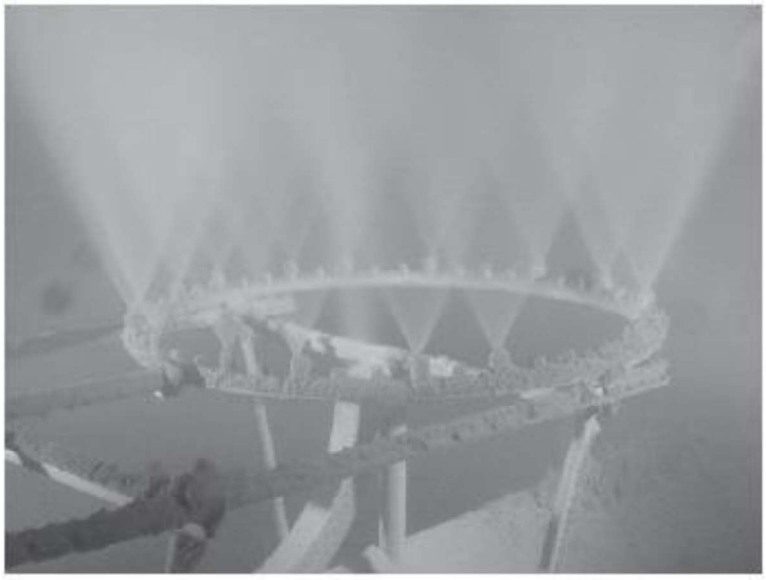
Şekillendirme aşamasına geçmeden granüllerin verimli bir şekilde paketlenebilmesi için granül kalitesi önem kazanmaktadır.

Püskürtmeli kurutucuda silindir ortasına monte edilmiş halkanın üzerinde bulunan farklı boyutlardaki nozullardan aşağıdan yukarıya doğru çamur püskürtülür. Bu nozullar ise yüksek basınç pompaları ile beslenmektedirler (25-30 bar aralığı). Aynı anda yukarıdan aşağıya doğru sıcak hava hareket eder ve teğet olarak yayılır, çamur ile ters yönde akışı ile ısı değişimi gerçekleşir. Oluşan su buharı baca sisteminden uzaklaşır beraberindeki ince tozlar için kuru ve yaş filtreler kullanılabilmektedir (Reed 1995, Anonim 2002b).

Püskürtmeli kurutucu çamuru, tane boyutu ve nemi kontrol edilebilir granül formuna çevirerek, konveyör bantlar ile taşınabilir ve şekillendirmeye uygun forma getirir (Şekil 2.7., Şekil 2.8) (Anonim, 2002a).



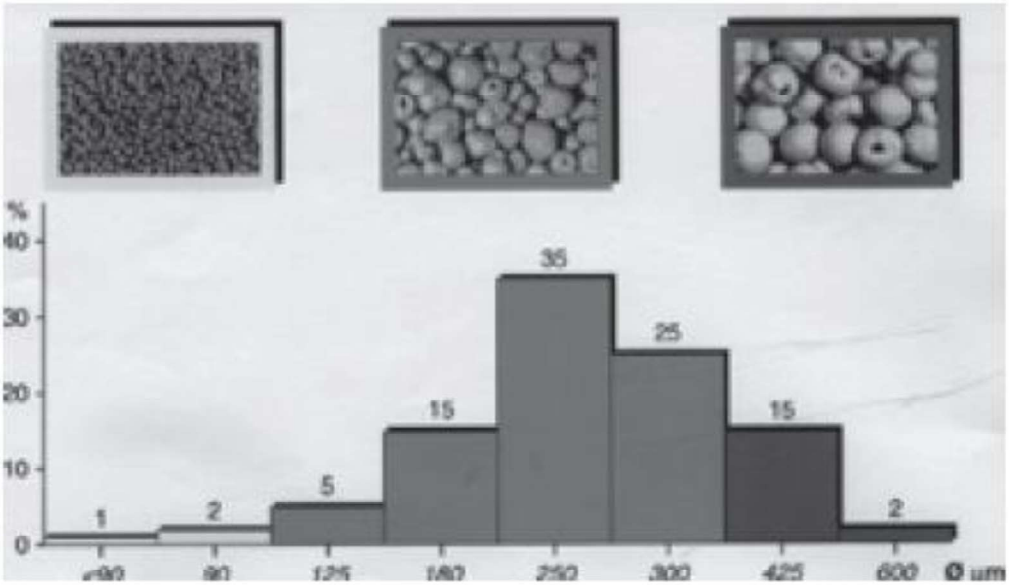
Şekil 2.7. Endüstrideki püskürtmeli kurutucu proses akışı (Anonim, 2002a)



Şekil 2.8. Püskürtmeli kurutucu nozzle halkası görünümü (Anonim, 2002a)

Püskürtmeli kurutucularında üretilen granüller yoğun ve küresel şekildedir. Bu granüllere mikroskoplar ile bakıldığında donut yapısına benzer formlarda oldukları görülmektedir ki iyi paketlenme koşulları için bu yapı istenen şekildir (Şekil 2.9.). Granül büyüklüğü çamurdaki %katı konsantrasyonunun azalması ile artarken, sıcaklığın artması ile azalır. Enerji verimliliği için dengenin sağlanması adına % katı konsantrasyon miktarının artması gerekmektedir. Bunun yanı sıra çamurun hava kabarcıkları yönünden fakir olması gerekmektedir. Hava kabarcıkları hem çamurun hem granülün yoğunluğunu düşürür.

Granül tane dağılımının optimum düzeyde tutulması önemlidir. (Tarhan, 2010) Tanelerin çapı genellikle 100-600 mikron aralığında değişmektedir. Maksimum tane konsantrasyonu genellikle 250-300 mikron aralığındadır.



Şekil 2.9. Püskürtmeli kurutucu tane boyut dağılımına karşı farklı boyutlardaki taneciklerin morfolojik görünümleri (Anonim, 2002a)

Şekillendirme aşamasında granüllerin akış özelliklerinin önemli olması dolayısı ile karonun kalitesini doğrudan etkilemektedir. Granül akışının etkileyen özellikler tane boyut dağılımı, özgül ağırlık, şekil, aglomerasyon ve paketlenme dereceleri olarak sıralanabilir (Tarhan, 2010).

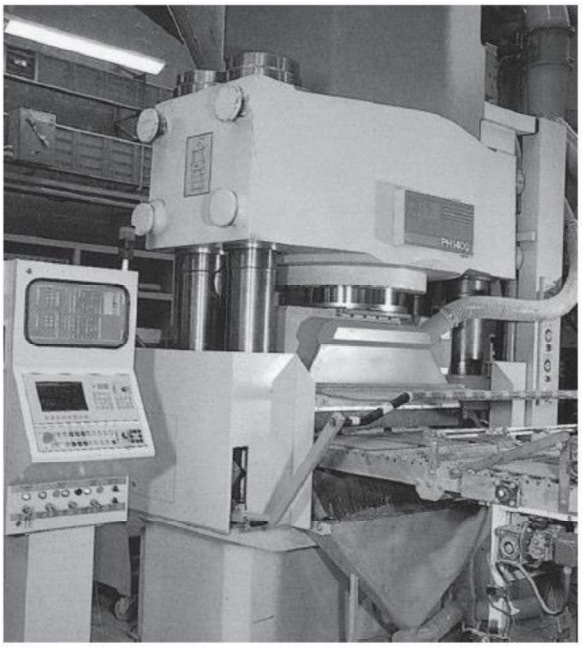
Püskürtmeli kurutucu prosesinden sonra 80 tonluk 100 tonluk gibi yüklü kapasitelerdeki silolarda granüller konveyör bantlarla aktarılır. Siloların belirlenen %nem aralığında ve tane dağılımında olması önemlidir. Bu kontrol parametrelerinin kontrollerinden sonra pres arkası silolarına aktarılan granüller pres haznesine aktarılırken kaba elek sistemleri ile prese yabancı malzemelerin girmesi engellenir.

2.2.5. Şekillendirme (Presleme)

Seramik sektöründe şekillendirme işlemi hidrolik preslerle sağlanmaktadır. Şekillendirme sürecinin amacı granüllerin preslenerek bisküvi formuna getirilmesidir. Uygulanan pres basıncı 350-450 kg/cm^2'dir. Basınç uygulamasında dikkate alınması gereken nokta karo kalınlığıdır. Pişirme esnasında sıkışan granüllerin gaz çıkışını rahatlıkla

yapabileceği basınç uygulanmış olmalıdır. Karo boyutu arttıkça yüksek presleme basınçları uygulanabilmektedir.

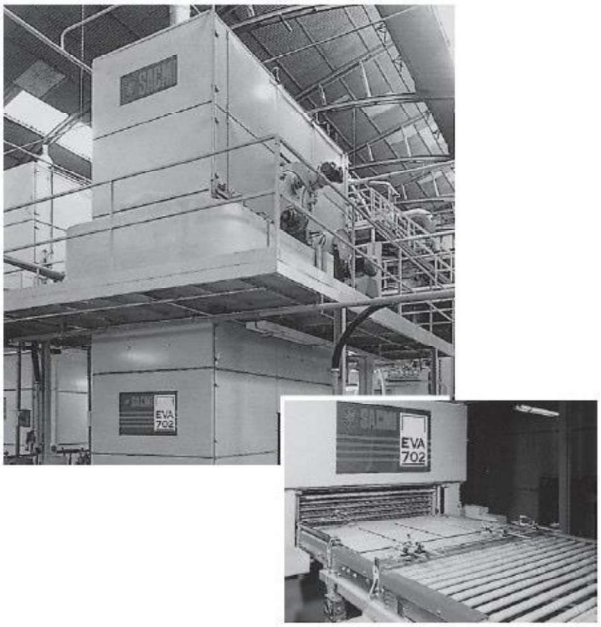
Tozların iyi paketlenmesi ve sıkılaşması yüksek yoğunluklu karo eldesi için önemlidir. Pres kalıplarında optimum dolumun sağlanabilmesi için sürgü sistemi kullanılmaktadır. Karo alanını şekillendirmek için metal kalıplar kullanılır ve temizleme sıklığının azalması için bir çeşit lastik ile kaplıdırlar. Presleme homojenliğini optimize eden ve böylece tüm karo üzerinde eş kütlesel yoğunluk elde edilen izostatik tipte olabilmektedir (Şekil 2.10.) (Anonim, 2002a).



Şekil 2.10. Hidrolik Pres örneği (Anonim, 2002a)

2.2.6. Kurutma

Yeni preslenmiş karoların nemini bisküviden uzaklaştırma işlemi için dikey ve yatay kurutucular kullanılmaktadır. Dikey kurutucular genellikle asansör sistemi gibi yük taşıma kısımları olan, iç kısımdaki borular ile sıcak hava vasıtasıyla kurutma gerçekleşir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Dikey kurutucu tip örneği (Anonim, 2002a)

Dikey kurutuculardа kurutma döngüsü 35-70 dakika aralığında iken yatay kurutucularda süreler 6-20 dakika aralığına kadar hızlandırılabilir. Bu süreler bünyenin tipine, ebadına ve kalınlığına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Presleme işlemi sonrasında %4-%5 nem kurutma sonunda %0,2-0,5 oranlarına düşürmek için kurutma işlemi uygulanmaktadır. Kurutma sıcaklığı 110-160 °C aralığında tutulmakta ve sıcaklık üretimin kapasitesine, ebadına ve karo kalınlığına bağlı olarak değişmektedir.

Prosesin amacı iyi paketlenmiş bünyenin sırlama hattına geçişinden önce nemini uzaklaştırarak mukavemetini artırmak, bütünlüğünü koruyabilmektir (Anonim, 2002a).

2.2.7. Sırlama

Sırlama hatları geçmişten günümüze gelişen teknoloji ile farklı engop sır ve baskı uygulama ekipmanları çeşitlenmektedir. Monoporoz ve hızlı çift pişirim ürünleri için kullanılan sırlama hatları temel olarak aynıdır. Sırlama bantlarında sırlama proses tipine göre kampana, disk, vela ve airless uygulamaları ile engop ve sır uygulamaları yapılabilmektedir. Sırlama hattının ön bölümünde aplikasyon tipine göre yüzey nemlendirme işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

Monoporoza pişirim duvar karosu ürünlerde engop ve sırlar, sırlı porselen yüksek parlaklık sır ve full polish sırlarında günümüzde yoğun olarak kampana ve vela uygulamaları kullanılmaktadır. Bu uygulama yöntemlerinde 1700 gr/lt ve üzerindeki yoğunluğa sahip engop ve sırlar kullanılabilmektedir (Şekil 2.12). Airless ve disk atımlarında 1200-1650 gr/lt geniş aralığa sahip engop ve sır uygulamaları gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.13).

Monoporoza hatlar genel olarak 80-100 m aralığında ilen sırlı porselen hatlar 60-100 m aralığında değişebilmektedir.



Şekil 2.12. Kampana (solda) ve vela (sağda) sır uygulama ekipmanları (Anonim, 2020)



Şekil 2.13. Airless (solda) ve disk (sağda) sır uygulama kabinleri (Anonim, 2020)

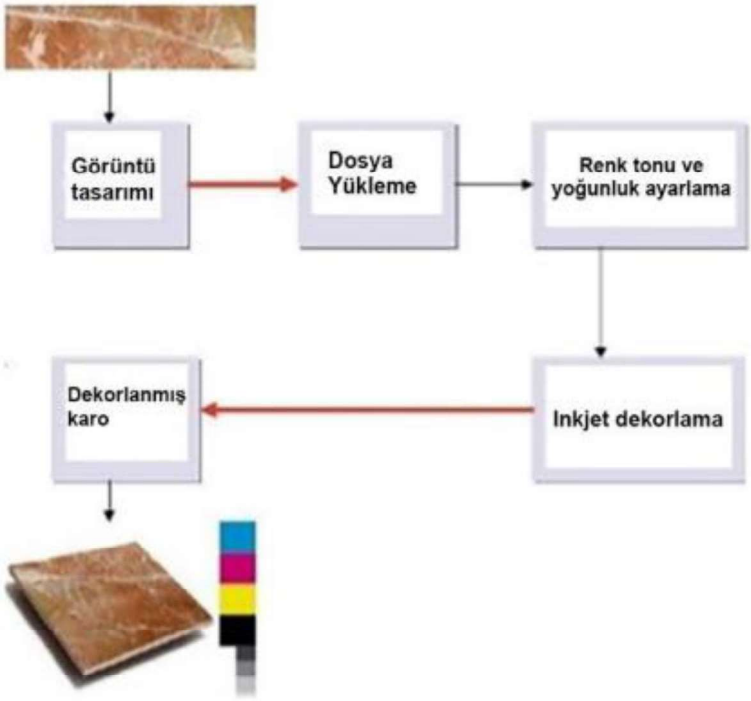
Sırlama hattında kontrol edilen parametreler engop ve sır uygulama yoğunluk, viskozite ve uygulama gramajıdır. Aplikasyon sıralaması ürün tasarımına göre farklılık gösterebilmektedir. Sıralaması engop-sır-baskı veya engop-baskı-sır olabildiği gibi çift sırlama sistemi de gerçekleşebilmektedir.

Baskı sistemleri teknolojik anlamda en çok gelişmenin yaşandığı süreçlerden biri olmuştur. Elek baskı sistemi ve pasta bazlı rotocolor baskı uygulamalarından sonra günümüzde en yaygın kullanımı olan dijital mürekkep baskı sistemleridir (Şekil 2.14).



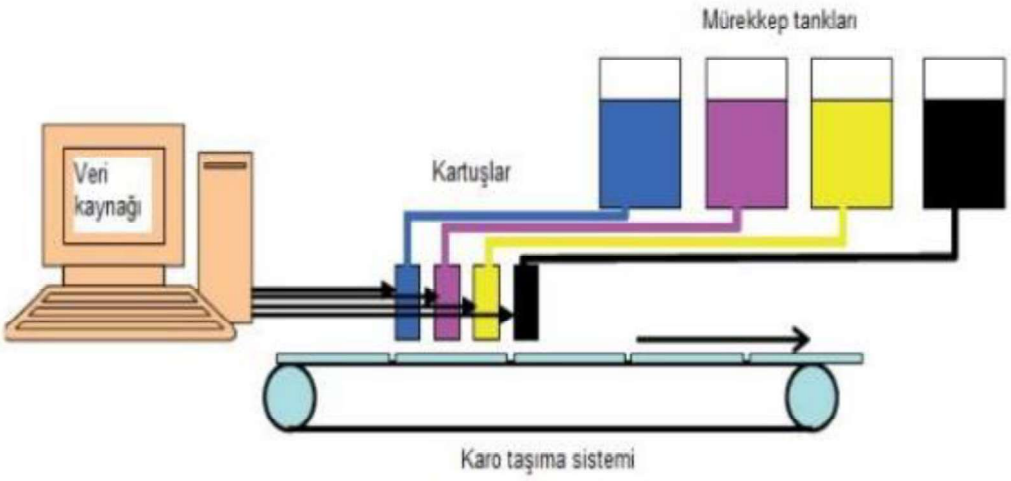
Şekil 2.14. Dijital mürekkep baskı makinası (Anonim, 2022a)

Dijital baskı sistemi diğer terimi inkjet sistemi üç ana yapıdan oluşmaktadır, dijital mürekkep makinası, mürekkep ve çıktı yüzeyidir. Tekstil ürünlerine ya da kâğıda yapılan baskılama ile aynı prensiple karolara baskı alınmaktadır. Mürekkep damlaları dijital ortamda kontrol edilerek karo yüzeyine taşınır. Yüzeye taşınan mürekkeplerin karo yüzeyinde hızla absorblanmasına önem verilir. Inkjet dekorlama prosesi akış şeması Şekil 2.15'te verilmiştir. Baskı hızının arttırılabilmesi için daha çok mürekkep atan kafa eklenir ya da damlaların oluşturulma frekansı artırılabilmektedir.



Şekil 2.15. Dijital mürekkep baskı uygulaması akış şeması (Varışlı, 2019)

Karolar üretim bandı üzerinde ilerlerken inkjet baskı makinesinin içinden geçerek sürekli baskı yapılmaktadır. Her bir renk için ayrı kartuş bulunur ve her bir kartuşta yaklaşık on adet piezoelektrik kafa yer alır (Şekil 2.16). Kafalardan mürekkep damlaları püskürtülerek istenen desen oluşturulmaktadır. CMYK olarak geçen cyan, magenta, yellow ve key kelimelerinin baş harflerini oluşturduğu imaj renk isimlerinin karşılığı olarak mavi, kahverengi, sarı ve siyah mürekkepleri kullanılmaktadır (Varışlı, 2019).



Şekil 2.16. Sırlama bantında dijital mürekkep baskı uygulama sistemi (Varışlı, 2019)

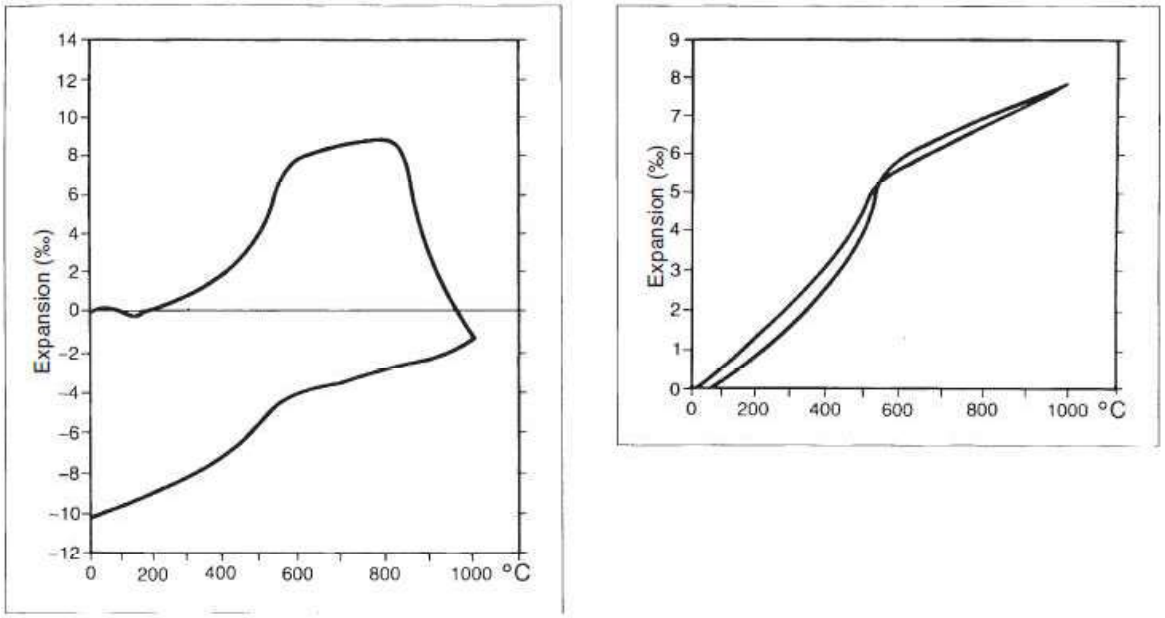
2.2.8. Pişirim

Pişirim, porselen karo bünyelerinin vitrifikasyonunu ve boyutsal kararlılık sağlayarak, mukavim özellikler sağlaması için yapılır. Karonun teknik özelliklerini sağlayabilmesi için en önemli proses adımlardan biridir.

Porselen karo bünyelerinin sinterleme sürecinde, kil bileşenlerinin reaktivitesi, feldspatlarla gelişen camsı faz kompozisyonu ve ergime viskozitesine bağlıdır. Kil kafesi ve camsı akış ile başlayan ve yoğun yapı oluşana kadar devam eden, pişirim sırasında gelişen reaksiyonlar bütünü ısı enerjisi ille kontrol edilir. Reaksiyonun kinetiğini etkileyen etmenler özellikle bünyenin öğütme süreci ve preslenmiş karonun yoğunluğudur. Bünye reçetesi ve bünyenin yoğunluğu ile ebat-kalınlık gibi ürün tasarımına ait temel etmenler pişirim eğrisinin belirlemek için önemli etmenlerdendir.

Pişirim boyunca fırında ısı enerjisinin preslenmiş çiğ karoya belirli ve ayarlanmış zamanı boyunca transferini, üretilecek karonun gerekli teknik özelliklerini sağlamak için bünye-sır- baskı süreçlerine gerekli kimyasal ve fiziksel reaksiyonları içerir. Zamanla gelişen teknoloji sayesinde pişirim döngüsünü ve zamanını adım adım planlayarak kontrollü bir şekilde pişirim sürecini tamamlamak mümkün olmuştur.

Fırın döngüsü içerisinde ilerleyen sırlanmış bisküvideki belirli bileşimler kaybolur ve yeni bileşimler ortaya çıkar, genleşme ve küçülme olarak gözlenebilmektedir. Bu durum bünyenin başlangıç kompozisyonuna, ortaya çıkan dönüşümlerine ve fırın içindeki rejime bağlı olarak gelişmektedir. Pişmiş ve pişmemiş karoların pişirim sürecindeki genleşme eğrileri bu parametrelere bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Pişmiş ve pişmemiş karoların ısıl işlem boyunca genleşme eğrileri

Pişirim esnasında bünye ve sırlar içerisinde bulunan flaksların ergimesi sağlanmaktadır. Ergime olduğunda genleşmeye karşı gelerek arka arkaya seyreden dönüşüm süreçleri başlar. Azalan poroziteye bağlı artan yoğunluk, katı-katı ve sıvı-katı reaksiyonları gerçekleşir. Ergiyen malzeme miktarı arttıkça, sistemde viskozite düşer, bu sayede sıvı forma geçen sır bünyenin boşluklarından bir miktar içeri doğru sızar, granüller çözünür, çözünen malzeme sıvı faza difüzyon yoluyla hareket eder, doyma noktasına ulaşıldığında kristalizasyon başlar. (Anonim, 2002b)

Pişirim sürecinde gerçekleşen bu viskozite düşüşünün neden olduğu reaksiyonlarda artışa bağlı, malzemenin vitrifikasyon eğrisini kontrol etmek biraz daha zor hale

gelebilmektedir. Bu süreçte düzgün olmayan eğilme hatalarının görülmesine neden olmaktadır.

Pişirim esnasında meydana gelen süreçler içeri sızma, çözünme, difüzyon ve kristalizasyon sır-bünye temas bölgesinde de görülmektedir. Sırı ve bünyeyi bağlayana ara tabakayı oluşturmakla sorumlu olup, derinliği bünyenin refrakterliğine ve gaz geçirgenliğine bağlı olarak değişim gösterebilmektedir.

Fırınlama sürecinde malzeme ilerledikçe ve fırın sıcaklığı arttıkça, kritik termal bölgelerden geçer, genellikle bu bölgelerde gerçekleşenlere kimyasal reaksiyonlar aşağıda sıralanmıştır.

- 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, higroskopik su sistemden uzaklaşır.

- 100- 200°C aralığında, zeolit veya kristalizasyon suyu elimine edilir.

- 350 °C ve 850 °C aralığında, killerdeki organik maddelerin yanması ve sülfür minerallerinde sülfür dioksitin serbest kalması şeklinde oksidatif çözünme sağlanmış olunur.

- 450 °C ve 650 °C aralığında, yapısal suyun elimine edilmesi ve kil kristal latisinin bozunması gerçekleşmektedir.

- 573 °C'de α kuvarsın β kuvarsa allotropik dönüşümü ile hacimde sert bir artışa neden olmaktadır.

- 800 °C ve 950 °C aralığında kireç taşı ve dolomitin dekarbonizasyonu ile karbondioksit çıkışı sağlanır.

- 900 °C üzerinde, SiO_2, silikatlar ve silika-alümina komplekslerden oluşan yeni kristal fazların oluşumu gerçekleşir.

- Yaklaşık 900°C üzerinde: sülfatlar ve florürler gibi diğer tuzların termal çözünmesi sağlanmaktadır.

- Eğer sıcaklık 1000 °C'yi geçerse alkali oksitler, kursun oksit, çinko oksit ve bor oksit gibi bazı bünye ve sır bileşenleri yüzeyden buharlaşabilmektedir (Anonim, 2002b).

Soğuma sırasında ergiyen malzemeler hem sır hem de bünye için kohezyon ve katılaşmanın olması sağlanır. Bu aşamada camsı ve/veya kristal yapıların oluşumuna yol açar. Bazı ergimiş malzemelerin iyonları kristal yapılarının geometrisine göre yerleşirler,

sıvının diğer kısmı soğutma esnasında katılaşarak camsı fazı oluşturur. Soğutma zamanının uzunluğu tam kristalizasyonu sağlayabilmek için yeterli uzunlukta olamamaktadır.

Karo yüzeyindeki gözeneklerden içeri sızan ve karo yüzeyine tutunan sır, başlangıç aşamasında küçülür fakat yüksek viskozitede olduğundan sır ve karo arasındaki gerilimlere adapte olur. Camsı dönüşüm noktası geçildiğinde devam eden sır küçülmesi, karo küçülmesi eş ilerlemez ise çatlaklar oluşabilir.

Fırın içi atmosferinin içerdiği gazlarda bünye ve sır ile reaksiyona girebilirler. Hava reaksiyonları istenen yöne yönlendirilecek şekilde oksidatif atmosfer yaratmak için tasarlanmıştır.

Oksijen bakımından zayıf atmosferde, hava sirkülasyonu azaltılabilir ve CO ile H_2O gibi indirgen gazları üreten maddeler fırın atmosferine ilave edilir. Bu, hava borularının düzeltimi ve farklı bölgelerdeki basınç ayarlarını modifiye ederek gerçekleştirilebilir.

Pişirim sürecinde 300 ve 850 °C arasında yanarak karbondioksit ve su buhar oluşur, hava sirkülasyonu iyi ise yüzey vitrifikasyonu olmaz ve küçük porozite ile sonuçlanarak süreç biter. Eğer pişirim süresi hızlı gerçekleşirse, organik maddelere bağlı karbon ve diğer ürünlerin üretilmesinin eşlik ettiği distilasyona maruz kalır ve black core hatasına neden olur. (M = metal)

$$M_2O_5 + C \longrightarrow 2MO + CO$$
$$MO + C \longrightarrow M + CO$$

Fırın atmosferi oksidatif ise kükürtdioksit SO_3'e dönüşür ve bünye ile sırdaki bazik oksitlerle (CaO) girdiğinde sülfatlar oluşabilmektedir.

$$CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$$

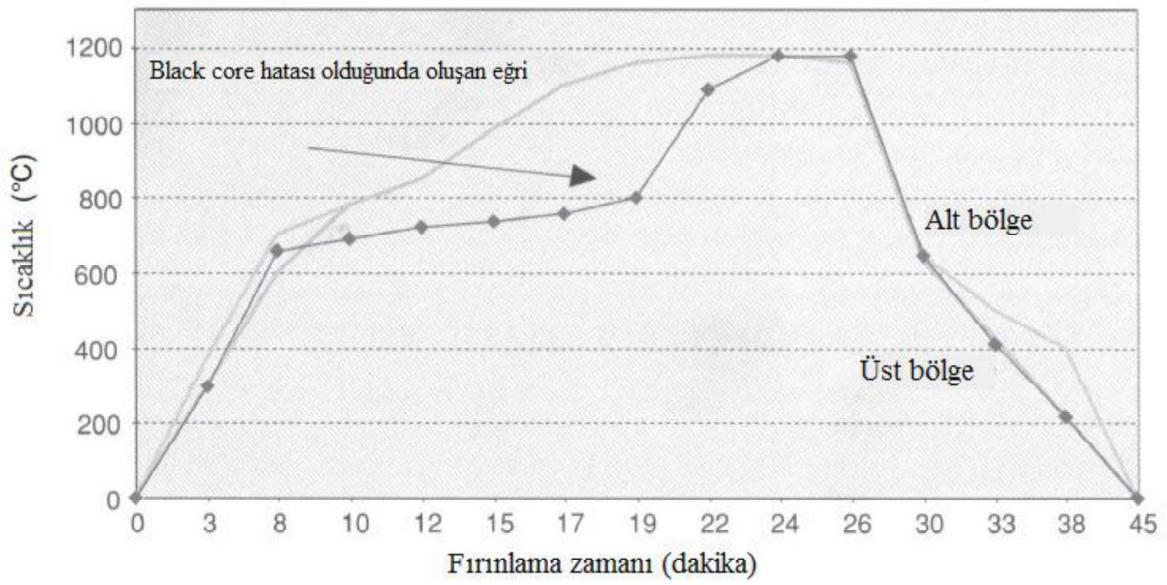
Seramik fırınlama döngüsünde 3 aşamadan söz edilebilir;

a) Isıtma, optimum maximum sıcaklık değerine kadar geçen sıcaklık artışının olduğu bölümdür. Sıcaklık artış oranı, fırın kapasitesi ve performansına bağlı olarak değişebilmektedir.

b) Tepe sıcaklıkta bekleme, maksimum sıcaklıkta bekleme süresi ürünün tipine ve fırın boyutlarına bağlı olarak değişir. Karo boyutlarında ihtiyaç duyulan fiziksel ve kimyasal dönüşümlerin gerçekleşmesini sağlayacak kadar tepe sıcaklığında bekleme gerçekleşir.

c) Soğutma, pişirim sürecinin tepe sıcaklığından ortam koşullarına gelme sürecini içeren sıcaklık düşüş sürecidir.

Bu 3 aşamayı bir grafik ile gösterecek olursak (Şekil 2.18) tek ve hızlı pişirim yapılan bir pişirim rejim örneği verilmiştir.



Şekil 2.18. Hızlı tek pişirim rejim döngüsü (Anonim, 2002b)

2.2.9. Polisaj ve Kesim Hattı

Seramik karolarda istenen ürün özelliklerine ve ebatlara göre kenar kesim yani rektifiye işlemi ve yüzey parlatma (lappato) işlemi pişirim sonrası tercihe bağlı uygulanan proses sürecidir.

Polisaj işlemi ile parlatma sürecinde 2 veya 3 aşamalı olarak yüzey parlatma gerçekleştirilir. Birinci aşama da parlatma da iri yüzey düzgünleştirme ve her aşamada daha ince SiC veya elmas uçlu taşlarla yüzey sulu bir şekilde aşındırılarak sağlanan pürüzsüzlükle birlikte yüzeyin parlaklık derecesi artırılır (Şekil 2.19).

Kesim işleminde ise yan aşındırma tekerlekleriyle rektifiye işlemi uygulanabilmektedir. Kesim işlemi kuru veya sulu şekilde olabilmekle beraber, günümüzde yaygın olarak sulu kesim ve polisaj sistemleri kullanılmaktadır.

Sulu kesim ve polisaj hatlarında ortaya çıkan atık suların geri dönüşümünün yapılabilmesi suyun geri kazanımı ve çevre bilinci için oldukça önemlidir.



Şekil 2.19. Polisaj Hattı (Anonim, 2022b)

2.3. Seramik Karo Sektöründe Sürdürülebilirlik

Seramik karo, seramik malzemeden çeşitli ebatlarda levhalar halinde üretilen, zemin ve duvar kaplama malzemelerinin geneline verilen tanımlamadır. Seramik kaplama malzemeleri, sırlı veya sırsız pişirildikten sonra ürün olarak kullanım için tüketiciye hazır hale gelir. Seramik kaplama sektöründe işletmeler ekonomik hayatlarını ve toplum ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla faaliyetlerini yürütmektedirler. Ancak seramik kaplama sektöründe, işletmeler üretim faaliyetlerini gerçekleştirme aşamasında doğayı ve doğal

kaynakları çeşitli şekillerde tüketmektedir. Üretilen ürünler ve üretim proses aşamalarında çevre sorunlarını teşkil eden atıklar çıkabilmektedir (Poyraz ve Yılmaz, 2018).

Sektörde faaliyet gösteren üreticiler, ekonomik, sosyal ve çevresel etkileri göz önüne alarak ekonomik dinamiklerini, çevre dengesini kurarak sürdürülebilir üretim prosesleriyle devam ettirmeleri kaçınılmazdır. Sürdürülebilirliğin 3Rsi olarak ifade edilen atık azaltma (Reduce), yeniden kullanım (Reuse) ve geri dönüşüm (Recycled) kavramları sürdürülebilir kaynak kullanımının temel stratejileri olarak karşımıza çıkmaktadır (Çizelge 2.1) (Poyraz ve Yılmaz, 2018)

Çizelge 2.1. Seramik Kaplama Sektöründe 3R Katı Atık Hiyerarşisi (Poyraz ve Yılmaz, 2018)

Hammadde Kullanımını Azaltma	**Yeniden Kullanım**	**Geri Dönüşüm**
Hammadde Kullanımının Azaltılması	Eski Seramik Kaplamalarının Yeniden Kullanımı	Pişmemiş Seramik Atıklarının Geri Dönüşümü
Su Kullanımının Azaltılması	Eski Seramik Kaplamalarının Antika olarak Kullanımı	Pişmiş Seramik Atıklarının Geri Dönüşümü
Kaynakta Atık Azaltılması	Kırık Seramik Kaplamalarının Mozaik olarak Kullanımı	Su Geri Dönüşümü
Enerji Verimliliğinin Artırılması		Ambalaj Geri Dönüşümü
		Enerji Geri Dönüşümü

Seramik sektöründe 3R Katı atıklar hiyerarşisinde hammadde kullanımının ve su kullanımının azaltılması başlıkları, günümüzde en önemli başlıklar arasında yer alan doğal kaynakların verimli kullanımına değinmektedir.

Yeni düzenlenen çevre yönetmeliği ile madencinin çalışmasının önüne bazı bürokratik engeller ve ek maliyetler gelmektedir. Madencilik faaliyetlerinin büyük çoğunluğu orman alanları içinde yapılmaktadır. Şu anda orman alanlarında madencilik faaliyeti yapabilmek için ilgili bakanlıktan Orman Kanunu çerçevesinde izinler alınması gerekmektedir. Seramik hammaddelerinin yaklaşık %95 bileşenini doğal hammadde kaynakları olan, kil, kaolin, feldspat, silis, kalsit gibi yataklar oluşturmaktadır. Bu nedenle, gerek maden kaynaklarının seramik sektöründeki kapasite artışları ile seneden seneye azalması ve sürdürülebilir çevre faaliyetlerine katkı sunmak için hammaddenin kullanımını azaltma çalışmalarının yapılması kaçınılmazdır (Poyraz ve Yılmaz, 2018).

Su, seramik karo üretiminde önemli bir rol oynar. Üretim sürecinde hangi proses aşamalarında suya ihtiyaç duyulduğunu, gerekli su özelliklerini belirleyerek ve hangi proses aşamalarında atık su ürettiğini belirlemek için süreç analizi yaparak kaynak kullanımının verimliliği sağlanabilmektedir (Anonim, 2020).

Seramik karo üretiminde çıkan atık suların tesis içerisinde geri kazanımı yapılabilmektedir. Geri dönüşüm sular bünye hazırlama süreçlerinde değerlendirilebilmektedir.

Ülkemizde seramik karo üretim tesislerinden kaynaklanan atık sularda su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre verilen parametreler ve limit değerleri ile izlenebilmektedir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Deşarj Kriterleri (Poyraz ve Yılmaz, 2018)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	mg/l	80	-
AKM	mg/l	100	-
Kurşun (Pb)	mg/l	1	-
Kadmiyum (Cd)	mg/l	0,1	-
Çinko (Zn)	mg/l	3	-
pH		6-9	6-9

3.SERAMİK KARO BÜNYE HAMMADDELERİ VE SİNTERLEME SÜRECİ

3.1. Seramik Karo Bünyesinde Kullanılan Hammaddeler

Karo bünye reçetelerinde kullanılan temel hammaddeler aşağıdaki hali ile sıralanabilir.

- Kil – Kaolin Grubu
- Kuvars
- Feldspatlar

Seramik bünye reçetelerinde kullanılan diğer hammaddeler arasında mermer, wollastonit, manyezit, dolomit, talk, flint taşı ve perlit vb. olarak verilebilir. (Ağaçayak, 2009).

3.1.1. Kil-Kaolin Grubu

Yeryüzündeki feldspatik kayaçların gelişen doğa olayları ile (sıcaklık-soğukluk, sel, volkanik patlamalar, rüzgâr gibi) zaman içinde bozulması, aşınması, sürüklenip ufalanarak başka yerlere taşınması sonucu oluşan hammaddeler olup, taşınma ve sürüklenme esnasında tane boyutunun ufalanarak incelmiş ve içerlerine çok fazla organik ve inorganik safsızlıklar dahil olmuştur. Seramik sanayinde bünye reçetelerinde kullanılabilecek kalitedeki killerin özellikle maksimum %1 Fe_2O_3 olması tercih edilmektedir (Yıldırım vd, 1995). Ancak yine de %1 Fe_2O_3 oranından daha yüksek içerikli killerinde kullanımı mevcuttur.

Kaolinler killere göre doğada daha kalın taneli ve daha temiz kalmışlardır. Kaolin; ilk olarak yüksek tepelerden çıkarıldığı için Çincede yüksek tepe anlamına gelen kau-ling sözcüklerinden oluşmuştur. Kaolinlerin ana minerali kaolinittir. Kimyasal formülü $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ ve Mohs sertliği 2-3'tür. Dünyada kaolin yataklarınca zengin olan ülkeler İngiltere, Almanya, Fransa, Çek Cumhuriyeti, Amerika, Çin, Bulgaristan ve Portekiz'dir. Kaolin kâğıt sektöründe %40, seramik sektöründe %25 diğer sektörlerde (kauçuk, plastik, boya, sağlık vb.) ise yaklaşık olarak %35 kullanım alanı vardır.

Türkiye'de özellikle Balıkesir, Çanakkale, Uşak, Bilecik ve Kütahya taraflarında da kaolin yatakları mevcut olup, bünye reçetelerinde kaolin tüvanan olarak kullanılmaktadır. Sırlık kaolinler ise özellikle zenginleştirme işleminden geçirilerek kullanılır. Bunun nedeni sır pişirim sonrası gelebilecek safsızlıklardan ötürü yüzey hatalarının önüne geçilmesidir. Sırlık kaolin üretiminde, kaolin kırılıp suda çözündükten sonra süzülür ve çöken kaolince zengin yığın filter preslerden geçirilerek makarna şekline getirilir ve kurutularak bigbaglere aktarılır. Sektörde makarna form olarak satılan kaolinlerdir.

Kaolinin kullanım amaçları;

Karo bünyeleri için;

- Öğütme sürecini kolaylaştırmak,
- Çamur havuzlarında yüzdürücülüğü sağlayarak çökmeyi geciktirmesi,
- Bünyenin ham ve kuru mukavemetini arttırması,
- Pişme esnasında (900-1000^{o}C'de) karonun deforme olmadan pişmesi için bünyenin gerekli bağ mukavemetini sağlaması,
- Massenin rutubet kararlılığını koruması.

Sır-engob için;

- Öğütme sürecini kolaylaştırması,
- Reçete sistemindeki bağlayıcılığı artırması,
- Kurumayı geciktirmesi,
- Çökmeyi azaltarak, stabiliteyi olumlu yönde etkilemesi

Killer; daha uzaklara taşındıkları için daha çok ufalanmışlar, çeşitli organik-inorganik safsızlıklar ve renk veren oksitlerle karışmış haldedirler (sekonder = ikincil oluşum). Dünyada üretilen killerin %75'i seramik sektöründe kalan %25'i ise refrakter sanayisi, kozmetik, gıda ve ilaç sektörlerinde kullanılmaktadır.

Genel olarak kil, tane büyüklüğü 2 μm'dan küçük olan tanelerin çoğunlukta olduğu, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan hammaddelerdir. Kil mineralleri temelde silika, alümina ve suyun oluşturduğu sulu silikatlar olup, içerisinde demir, alkali ve toprak alkalileri içermektedirler. (Aksoy, 1995). Kil mineralleri genellikle 4 grupta incelenir.

1. Kaolinit grubu killer,
2. Smektit grubu killer,
3. İllit grubu killer,
4. Klorit grubu killer.

3.1.1.1. Kaolinit Grubu Killer

Ana mineral olarak kaolinit Al_2O_3 $2SiO_2$ $2H_2O$ içerir. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz, içlerinde demir oksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerir.

3.1.1.2. Smektit Grubu Killer

Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık daha farklı görünüm ve yapı bulunmaktadır. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içermektedirler. Yoğun olarak kullanımı olan montmorillonitler, smektitler bu grupta yer alır.

3.1.1.3. İllit Grubu Killer

Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermeleridir. Killerin bu grubuna mika grubu da denir. (K_2O $3Al_2O_3$ $6SiO_2$ $2H_2O$ = Muskovit) Günümüzde Türkiye'de özellikle Afyon bölgesinde illit grubu killer bulunmaktadır.

3.1.1.4. Klorit Grubu Killer

Bu grup killeri ince taneli ve yeşil renkli olup, bol miktarda magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içermektedirler (Aksoy, 1995).

Killer seramik sektörünün hem bünye hem sır-engop sistemlerinde de kullanılması nedeniyle ana hammaddesidir. Özellikle seramik bünyeler için pek çok olumlu katkı sağlamasının yanında fazla kullandıkları zaman;

- Black-core oluşumunu artırır,
- Isı karşısında değişkenlik gösterdikleri için karoda deformasyona sebep olabilir,
- Pişme küçülmesini bir miktar artırırlar,
- Öğütme esnasında sarma problemine sebep olabilirler,
- Masse fazla plastik olduğu zaman kurutma esnasında bünye suyunu atmakta zorlanır (çatlak ve yırtılma görülür), enerji verimliliği için negatif etki söz konusu olur,

Killer sır ve engobda fazla kullanıldıklarında kuruma gereğinden fazla uzarsa pişme sonrası yüzeyin bozulmasına sebep olabilmektedir (göçük, delik vb.).

3.1.2. Kuvars Grubu

Kuvars, Latince' de sert taş anlamına gelen 'silex' ten gelmektedir. Kimyasal formülü SiO_2, Mohs sertliği 7, ergime derecesi 1790 °C'dir. Bir seramik yapıda kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddeler yanında, yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak iskelet görevi görecek hammadde, kuvarstır. Pişme esnasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin vermektedir. Kuvarsın %70'i silisyum elementinden oluşmaktadır. Seramikte kullanılan kuvars çeşitleri sırasıyla kuvars kumu, kuvarsit, sileks, filint taşı ve diyatomittir.

3.1.2.1. Kuvars Kumu

Geniş yataklar halinde doğada bol miktarda bulunur. Genellikle Fe_2O_3 bileşikleri içermesi nedeniyle, pişme rengi diğer kuvarslara göre pembe-beyaz renktedir.

3.1.2.2. Kuvarsit

Saflık oranı yüksek kuvars taşıdır. Büyük kayaçlar halinde bulunurlar. Seramik sektöründe en yaygın kullanılan kuvars türünden biridir.

3.1.2.3. Sileks

Çok küçük taneli kuvarsit taşıdır. Genel olarak değirmen içi kaplamalarında kullanılmaktadır.

3.1.2.4. Filint Taşı

Genellikle değirmen öğütme taşı olarak kullanılmaktadırlar.

3.1.2.5. Diyatomit

Gözenekli yapıya sahip olup, kuvarsın amorf yani kristal olmayan türüdür. Fırınlarda izolasyon tuğlası olarak kullanılabilmektedir.

Kuvars madeninin işlenmesi sürecinde doğada büyük kayaçlar halinde bulunan kuvars, önce kırılarak belli bir boyuta indirgenir. Kayacın içerisinde ve etrafında bulunan silika harici bileşiklerden arındırarak, yıkanır. Manyetik tutuculardan geçirilerek saflaştırma işlemi sonrasında istenen tane boyutuna öğütülerek inceltilir.

Kuvarsın kullanım amaçlarından bahsedecek olursak, seramik karo bünyeler için;

- Pişme esnasında bünyenin çökmeden dayanımını sağlar,
- Bünyeden gaz çıkışını kolaylaştırır,
- Pişme sonrası bünyenin mukavemetini az miktarda artırır,

Bünyede kuvars içeriği arttıkça çamurun ham-kuru mukavemeti azalmaktadır. Aynı zamanda bünye reçetesine bağlı değişmekle birlikte kuvars miktarının artması pişme küçülmesini düşürürken, %su emme miktarını artırmaktadır.

Duvar karosu çift pişirim bünyelerinde maksimum %10-15 arasında kullanılmaktadır. Bünyedeki CaO ile birleşerek çözünmez bir bileşik halini alır. Yer karosu ve sırlı granit bünyelerde, su emmeyi artırdığı ve boyutu büyüttüğü için çok fazla miktarlarda kullanılmamaktadır. Aynı etki kil-feldspat ve kaolinize hammaddelerin yapısında yer alan SiO_2 ile sağlanır.

Sır reçeteleri için;

- Yüzeyin kimyasallara karşı dayanımını arttırır,
- Cam yapıcıdır,
- Sırın ergime sıcaklık derecesini artırmaktadır

Sır ve fritte termal genleşme katsayısını düşürür, engob ve massede ise genleşme katsayısını yükseltir.

3.1.3. Feldspat Grubu

Feldspat sözcüğü Almanca 'field-spar' sözcüklerinden türemiştir. 'field' alan, 'spar' kaba kristallerin kırılarak boyutlarının küçültülmesi anlamına gelmektedir. İçerisinde alkali oksitler bulunduğundan genel olarak bulundukları sistemde ergime sıcaklıklarını düşürürler. Feldspat grubunun genel olarak Mohs sertliği 6 civarındadır. Feldspatlar, seramik, porselen ve cam endüstrisinde kullanılan önemli bir endüstriyel mineraldir. Türkiye'deki talep genel olarak iç üretimle sağlanmaktadır (Geredeli ve Özbayoğlu, 1995). Sırlık feldspat gruplarında özellikle potasyum feldspat için yüksek K_2O oranı nedeniyle, Hindistan feldspatı ile karışım yapılabilmektedir.

Feldspatlar, volkanik kayaçlar içerisinde bolca bulunurlar ve içerdikleri feldspat oranına göre sınıflandırılmaktadırlar. Feldspatlar, doğada kuvars, mika, biotit, muskovit. zirkon, kalsit, garnet ve korund ile birlikte bulunurlar (Anastasakis, 2013).

Feldspat doğada yaygın olup, feldspat üretiminin %60'ı cam, %35'i seramik sanayinde ve %5'i de kauçuk, plastik ve boya sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Feldspat seramik sanayinde kullanımının kil-kaolin ve kuvarsın olduğu birleşimde ergitici olarak kullanılır. Seramik sanayinde yüksek tenörlü potasyum feldspat kullanılır. Potasyum feldspat yüksek viskoziteye sahip eriyik oluşturur ve yükselen sıcaklıklarda seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin eder. Flotasyonla zenginleştirilmiş ve yüksek beyazlık değeri olan flote albit özellikle sırlı porselen beyaz bünye reçetelerinde kullanılmaktadır (Sümer ve Kaya, 1995).

Ülkemizde feldspat üretimi Aydın bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda Uşak bölgesi de dahil olmak üzere yeni feldspat kaynaklarının üretimleri mevcuttur. Bu bölgede üretim yapan firmalar ihracat ağırlıklı çalışmakta ve özellikle zenginleştirilmiş malzeme üretimi yaparak katma değeri yüksek hammadde üretimini gerçekleştirmektedirler.

Feldspat çeşitlerini sıralayacak olursak;

1- Albit (Sodyum Feldspat) $NaO.Al_2O_3.6SiO_2$
2- Ortoklas (Potasyum Feldspat) $K_2O.\ Al_2O_3.6SiO_2$
3- Anortit (Kalsiyum Feldspat) $CaO.\ Al_2O_3.6SiO_2$
4- Celsian (Baryum Feldspat) $BaO.Al_2O_3.6SiO_2$
5- Pegmatit: İçerisinde %70 kadar SiO_2 ve %4-9 arasında Na_2O+K_2O içeren feldspatik kayaçtır.

Seramik sanayinde potasyum feldspat çoğunlukla frit ve sır üretiminde, sodyum feldspat daha çok sır üretiminde, albit sırlı porselen ve teknik porselen reçetelerinde (flote albit özellikle beyaz teknik seramik bünyelerinde) ve pegmatitlerde fayans-yer karosu-sırlı porselen reçetelerinde ağırlıklı kullanıma sahiptirler. Feldspat grubunda yer alan nefelin siyanit son yıllarda özellikle sırlı porselen üretiminde kullanılmaktadır. K_2O ve Na_2O desteği sağlayan nefelin siyanit, Türkiye'de özellikle Kırşehir bölgesinden çıkarılmaktadır.

Feldspatların seramik süreçlerinde kullanım amaçlarını sıralayacak olursak;

- Erime noktası düşük hammadde olmaları dolayısı ile pişirim sıcaklık ve süresini önemli ölçüde etkilerler. Ergime sıcaklıkları albitin 1120 °C, potasyum feldspatın 1170 °C'dir ve bu sıcaklıkların üzerinde camsı bir görünüm alır. Bu camsı üründe %90 cam faz, %10 kuvars bulunur.
- Feldspatların erime sıcaklıkları düşük olduğu için bünye ya da sırın mevcut ergime derecesini düşürürler. Yapı içerisindeki gözenekleri doldurarak, sisteme mukavemet ve bünyeler özelinde düşük % su emme sağlar.

Seramik bünyeler için;

- Su emmeyi düşürürler,
- Daha düşük sıcaklıklarda sinterleşme sağlarlar,
- Bünyenin ısısal genleşme katsayısını arttırırlar.

Seramik sır-engob için;

- Genel olarak ergimeyi kolaylaştırmak için kullanılır,
- Isısal genleşme katsayısını arttırırlar,

Sodyum ve potasyum oksitin tüm tuzları suda çözündüğü için çok fazla kullanımları yüzey bozukluğuna sebep olur. Bu nedenle fritte daha çok kullanılırlar. Böylece çözünebilir tuzlar çözünmez hale gelerek sisteme dahil olur (Çakıcı, 2014).

3.1.4. Kalsit

Kalsit bir mineral adı olup karbonatlı kayaçları oluşturan bu mineralin kimyasal yapısı $CaCO_3$ içermektedir. Çeşitli şekillerde kristal halde bulunan kalsit, camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır. Kolay öğütülür ve öğütme sonrası rengi beyazdır. Kalsitin sertliği Mohs skalasına göre 3, yoğunluğu ise 2,6-2.7 aralığındadır. Ülkemizde kalsit adı ile üretilen mineral, karbonatlı kayaçların (kireçtaşı, mermer, tebeşir) ana mineralidir.

Kireçtaşları, birincil kayaçlardan beyaz renkli olanları Fransa, Mısır gibi ülkelerde öğütülerek değerlendirilir.

Mermerler, kireçtaşlarının metaforfizmayla yeniden kristalleşmesi ile oluşur. Ülkemizde mermer olarak yapı sektöründe ve beyaz renkli ve iri kristalli olanları mikronize dolgu sanayinde ve seramik sektöründe kullanılmaktadır. Kalsit ($CaCO_3$), seramik sektöründe yaklaşık 40-100 mikron boyutlarında öğütüldükten sonra özellikle fayans hızlı pişirim bünye reçetelerine, frit ve sır bileşimine katılmaktadır (MTA, 2022).

3.2. Seramik Bünyeleri ve Pişme Esnasında Gerçekleşen Sinterleme Reaksiyonları

Seramik bünyelerinde reçete oluşturmada seçilecek hammaddelerin belirlenmesi, istenen nihai ürün duvar karosu, yer karosu, sırlı porselen bünye ile temel ayrımı yapılmaktadır. Duvar karosu gibi yüksek porozite ve % su emme kapasitesine sahip bünyelerde kil, pegmatit, kaolin ve kalsit gibi tek pişirim rejimine uygun reçeteler hazırlanırken, yer karosu ve sırlı porselen gibi %3 ve %0,5 altı su emme% sahip bünyelerde pegmatit/feldspat-kil-silis içerikli reçeteler oluşturulabilmektedir.

Doğadan elde edilen bünye hammadde bileşenlerinde en yüksek kullanım miktarı bünye reçeteleri için kil ve feldspatlardır. Kil grubundaki hammaddelerin demir başta olmak üzere safsızlıklarının yüksek oranda olması bünyede pişirim sonrası rengi olumsuz etkileyecek ve yüksek basınçta şekillendirilmesi sonucu black core gibi bünye kesitinde

koyu renk çizgi oluşumu gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle özellikle bünye kil çeşitleri bünyede istenen kil bileşimi için % toplam çekme, % su emme, % ateş zayiatı ve L-a-b değerleri ile analiz edilerek, dış hammadde alanında belirlenen oranlarda karışım kil reçeteleri oluşturulabilmektedir. Karışım kil reçetelerinin oluşturulması farklı maden kaynaklarının değerlendirilmesi, istenen kil bileşiminin karışım hale getirilerek bünye reçetelerine alınması kolaylaşmaktadır.

Kil, feldspat ve silis içeren bir seramik bünyede fırında pişme esnasında sıcaklık arttıkça aşağıdaki reaksiyonlar oluşur.

- 100-200 °C arasında seramik bünyedeki %5-6 civarındaki fiziksel olarak bulunan serbest su buharlaşır. Bu aşamalarda seramik bünyelerde önemli boyutsal değişiklikler olmaz.
- 450-600 °C arasında kil ve kaolinlerdeki kimyasal bağlı su ayrışarak, kaolin meta kaoline dönüşür. Seramik bünyeden ayrılan kimyasal su sebebiyle, önemli derecede ağırlık kaybı oluşur. Bu aşamalarda seramik bünyelerde porozite artar ve küçülme yavaşça başlar. Bu reaksiyon ısı alan bir reaksiyondur.

- 573 °C'de seramik bünyedeki silis oda sıcaklığında kararlı yapıda, özgül ağırlığı 2,53 gr/cm3 olan α-kuvars, özgül ağırlığı 2,65 gr/cm3 olan β-kuvarsa dönüşür. Bu esnada seramik bünyede bir hacim genleşmesi olur.

- 300-700 °C arasında seramik killerde bulunan organik maddeler (bitki artıkları, kömür v.s.) oksitlenerek yanar. Bu bölgede fırın oksitleyici olmalıdır. Bu bölgede organik maddelerin yanmasıyla ısı veren reaksiyonlar oluşur. Burada ısıtma işlemi, dikkatli ve yavaş yapılmalıdır. Eğer seramik bünyedeki organik maddeler yeterince yanamaz ve bünyeden uzaklaşamazsa, seramik karoların iç bünyesinde siyah-sarımsı renkte göbeklenme (black core) hatası oluşur (Akkurt, 2001).

- 980 °C'lerde meta kaolinden bir molekül SiO_2 ayrışarak geriye $2Al_2O_3.3SiO_2$'den oluşan spinel kalır. 1050-1100 °C arasında meta kaolinden dönüşen spinel formu, yeni bir kristal olan mullite dönüşür ve bu esnada feldspat ergimeye başlar. Feldspatın ergimesiyle camsı faz oluşumu gerçekleşir. Seramik bünyelerde cam fazın oluşmasıyla porozite de azalma ve boyutsal küçülme artar.

- 1200 °C'de feldspatın tamamen ergimesiyle cam faz oluşur ve kuvars tanelerini bağlar. Camsı fazın artışıyla, porozite hızlı bir şekilde minimum seviyeye düşer (Lee ve Iqbal, 2001)

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kumar ve Singh (2001) çalışmasında, uçucu kül bileşenlerini seramik bünye reçetelerine %0-%40 aralığında girerek seramik bünyelerin pişirim sonrası mekanik özellikleri incelemiştir. Ağırlıkça %25'ten fazla uçucu kül içeren bünye reçetelerinde artan cam fazına bağlı mukavemetin düştüğü sonucuna ulaşılmıştır.

Elfadaly ve Bekir (2010) çalışmasında, seramik fabrikalarında çıkan siklon tozu, çamur ve filtre tozlarının, seramik bünye reçetelerinde %2,5 ila 10 ağırlık içeriği arasında değişen oranlarda ekleyerek 1190 ^{o}C tepe sıcaklığında 35 dakikalık pişirim rejiminde pişirmiş, çıkan sonuçlarda siklon tozu ilavesinin seramik bünyenin fiziko-mekanik özelliklerini geliştirdiğini ancak çamur ilavelerinin ise bu özellikleri bozduğunu görmüştür. Filtre tozunun ise fiziko-mekanik özellikleri etkisinin olmadığı sonucunu almıştır. Yine Elfadaly, başka bir çalışmasında arasında pişmiş seramik karo atıklarının da olduğu 5 farklı katı atığın seramik bünyelerine katılarak pişirim sonrası nihai bünye özelliklerini incelemiştir.

Tores vd. (2007) çalışmasında, granit ve kuvarsit gibi doğal taşların kesimleri esnasında ortaya çıkan çamur atıklarının seramik bünye reçetelerinde değerlendirilmesi çalışmalarını gerçekleştirilmiştir, %60-%70 oranları gibi oldukça yüksek ve bünye reçetesinin yeniden revize edecek şekilde kurgulanması çalışmalarını yapan araştırmacılar, düşük sıcaklık rejimlerinde yaptıkları pişirimlerde olumlu mekanik özelliklerin olduğu sonuçları almışlardır.

Göl (2006), tez çalışmasında ise organik ve ağır metal içeriği ile liman çamur atık tozlarının seramik bünye reçetelerine dahil edilmesi ile fayans uygulamalarında % su emmeyi olumlu etkileyebilecek sonuçların olduğunu belirtmiştir.

Dzambazov ve Yoleva (2002) çalışmasında, monoporoza olarak da belirtilen tek pişirim duvar karosu bünyelerinde Vitrifiye atıklarının kullanımını yönelik araştırma çalışmalarında bulunmuşlardır. Vitrifiye atığının duvar karo bünyesinin içerisine %5 ile %20 oran aralıklarında farklı oran bileşimlerini katarak pişirim sonrası bünyenin küçülmesi, %su

emme, Kırılma mukavemeti ve lineer genleşme katsayı sonuçlarını almıştır. Çalışmasında vitrifiye atığında bulunan oksitler, duvar karo bünyesini daha yüksek mukavemet değerlerine çıkmasını sağlamıştır. Bunun nedeni ise vitrifiye atığındaki ergitici oksitlerin bünyeyi ergitme derecesini bir miktar düşürerek daha iyi sinterleme prosesine tabi tutulmasını sağlamıştır. Bu durum duvar karosu gibi porozitesi yüksek bileşenlerde % çekme oranını artırması ve %su emme gibi teknik özelliklerini doğrudan etkileme potansiyeli nedeniyle kullanılacak atık miktarının dikkatli saptanması gerekliliğini göstermektedir.

Monfort vd. (2002) çalışmasında, pişmiş stoneware ve duvar karosu atıklarını, duvar ve stoneware bünyelerde kullanarak ve ortaya çıkan kompozisyonların farklı proses aşamalarındaki etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada pişmiş stoneware ve duvar karosu atıklarının, geri dönüşüm ile tekrar aynı bünyelerde kullanımı olduğundan kullanılan atıklar teknolojik olarak uygun oranlarda problem çıkarmamış olup, atık kullanımının optimum oranının % 4'lerde olması gerektiğini göstermiştir. Pişmiş atıklardaki alkali oksit çeşitlerinin bünye reçetesinde ergitici görev görmesi nedeniyle pişme mukavemetinin arttığı gözlenmiştir.

Kayacı (2006), tez çalışmasında seramik proses ham atıklarının seramik karo bünyelerinde ham atıkların geri dönüşümü için yaptığı çalışmada duvar karosu, yer karosu ve sırlı granit bünyelere %1, %3, %5 ve %10 oranlarında proses ham atığını ilave etmiştir. Hazırlanan bünyeler işletme koşullarında; duvar karosu 1155 °C/36 dk, yer karosu ve sırlı porselen 1200 °C/32 dk pişme rejimlerine tabi tutulmuştur. Numunelerde yapılan analizlerde atıklar ile bünyeye dahil olan mermer bileşimlerinin mineralojik olarak gelişen anortit ve mullit fazlarının bir arada olması ile bünyenin mekanik özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

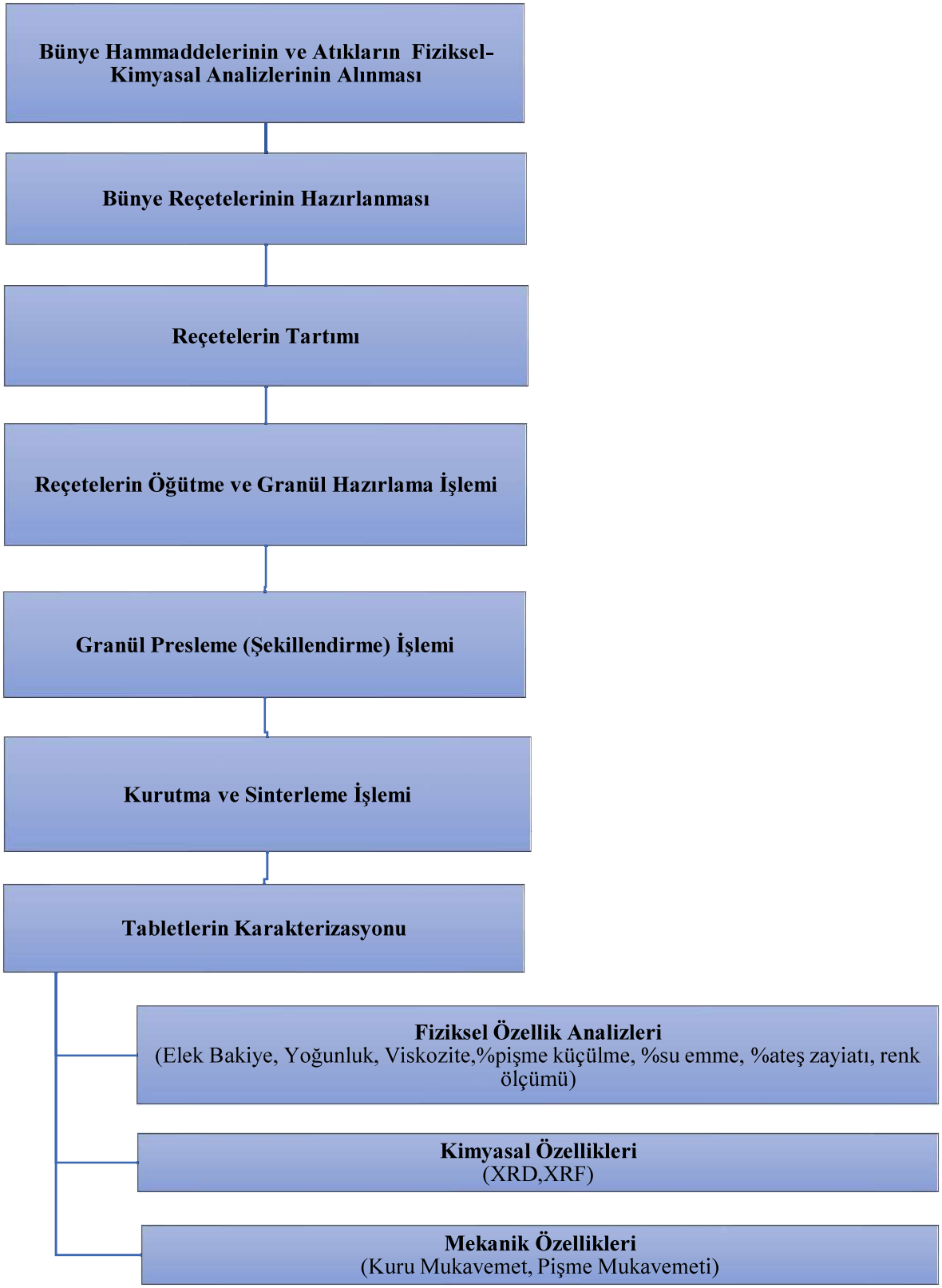
Karakedi ve Ubay (2021) tez çalışmasında, yer karo bünyesine ilave edilen demir çelik endüstrisi cüruf atığının mekanik ve fiziksel özelliklere etkisini incelemişlerdir. Endüstriyel simbiyoz projesi kapsamında gerçekleştirdikleri çalışmada %1, %3, %5, %8 ve %10 oranlarında dahil edilmiş ve bünye renk değerlerine göre belirli bir yatırım ile %1 ila %3 aralığında katkı olarak kullanılabileceği görülmüştür.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

Bu tez çalışmasında kullanılan bünye hammaddeleri Türkiye'deki farklı yerleşkedeki kil-kaolin-feldspat ve mermer ocağından oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan hammaddeler, İstanbul-Şile bölgesi ve Afyon kil ocakları, Kütahya bölgesi kaolin ocağı, İstanbul bölgesi silis ocağından oluşmaktadır. Alkali grubu pegmatitler için Bilecik Söğüt bölgesi, Aydın Çine Bölgeleri ve Uşak bölgesi feldspatlar kullanılmıştır. Kullanılan tüm hammaddeler işletmede mevcutta kullanılan hammaddeler ile yapılmış olup, hammadde temini NG Kütahya Seramik Hammadde Ambarından tedarik edilmiştir.

5.2. Yöntem



Şekil 5.1. Deneysel Çalışmalara Ait İşlemlerin Akış Şeması

Şekil 5.1'de de gösterildiği üzere çalışmada, duvar karosu ve sırlı porselen karo üretim şartlarını simule edecek şekilde laboratuvarda şekillendirme, kurutma ve işletme şartlarında her reçete kendi pişiriminde olacak şekilde duvar ve sırlı porselen pişirimleri yapılmıştır

Hammadde stoklarından dörtleme usulüne göre alınan 15'er kilogram hammadde laboratuvar tipindeki kırıcıdan geçirilerek, karıştırılmış bu sayede hammaddenin homojenliği sağlanmıştır.

Kil ve kaolin fiziksel kontrol çalışmalarında 330 gr katı hammadde tartımı yapılmış ve 430 gr su katılarak tek değirmende sulu öğütme 10-15 dk süre aralığında gerçekleştirilmiştir. Kil ve kaolin hammadde çamurları Nüve marka KD-400 model laboratuvar etüvünde kurutulmuştur. Kuryan çamurlar havanda ezilerek 8 din elekten geçirilmiş ve temiz bir poşete alınmıştır. Poşet içerisinde su spreyleyerek, malzemenin %5,5 nem değerine ulaşması sağlanmıştır. Homojen nemlendirme için 1 saat aralıklarla karıştırılarak bekletilmiştir. Nemlenen hammadde Ceramic Instruments Mignon SSN/EA laboratuvar tipi hidrolik preste (Şekil 4.2) 95 bar basınçta basılmıştır. 50x100 mm ebadında preslenen tabletler etüvde 110 ^{o}C sıcaklığında 1 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuryan tabletler, refrakter plaka üzerinde duvar karo üretim pişirimi ve sırlı porselen karo üretim pişiriminde pişirilmiştir. Filter pres atıklarının kontrol aşamaları ile kil-kaolin fiziksel kontrol çalışma aşamalarındaki aynı adımlar izlenmiştir.



Şekil 5.2. Ceramic Instruments Mignon SSN/EA laboratuvar tip hidrolik pres

Feldspat kontrolünde ergime ve pişme renginin görülebilmesi için uygulanan koni test aşamaları ilk olarak hammaddenin havanda öğütülmesi ve 8 din elekten geçirilmesi ile başlamıştır. İri topaklanan parçacıkların kalmaması homojen hammadde dağılımı içindir. Numune koni kalıbının içerisine konularak, elle tek sefer sıkıştırılmıştır. İçerisinde alüminyum oksit bulunan tabak üzerine ters şekilde koni kalıbından numune feldspat konisi çıkarılmıştır. Numuneler 1 saat 110 °C etüvde kurutulmuştur. Protherm Plf 160/9 kül fırınında 300 dk 1220 ° C tepe sıcaklığında pişirilmiştir.

Tez çalışmasında bünye reçetelerine dahil edilecek filter pres kek atıkları, ilk olarak standart bünye reçetelerinde test edilmiştir. Standart bünye reçetelerine filter pres atıklar %5, %10 ve %15 oranlarında ilave edilmiştir. Bünye reçete fiziksel test çalışmalarında, standart bünye reçetesi her eş pişirim için çalışma esnasında tekrarlanarak hazırlanmıştır. Bünye reçeteleri 400 gr katı karışım ile 185 gr su ile içerisinde 200 gr alümina bilye bulunan değirmen kavanozlarına konulmuştur. Çamur reçetesinin akışının sağlanabilmesi her reçeteye %0,7 sodyum silikat eklenmiştir. Reçetede istenen elek bakiye kriter aralığına bağlı olarak jet değirmenlerde sulu öğütmeleri yapılmıştır.

5.2.1. Piknometre ile Yoğunluk Kontrolü

Çamurun yoğunluğunu belirlemek amacı ile yapılır. 100 mL'lik piknometre kabı ile ölçülür. Piknometre kabı boş ve kuru iken tartılır. Darası alınır. Yoğunluğu ölçülecek olan çamur piknometreye koyulur. Kapağı kapatılır, yıkanır, kurulanır. Tekrar tartılır. Çıkan sonuç o çamurun yoğunluğu sonucunu vermektedir.

5.2.2. Elek Bakiye Kontrolü

Öğütülen bünye çamurunun öğütme inceliğini ve kuru madde miktarını (63 mikronluk elekte kalan miktar) bulmak amacı ile yapılır. Yoğunluğu bulunan sırın 63 mikronluk elekten geçirilmesi sonucu elek üzerindeki tanelerin kurutularak tartılması ile elde edilir (Denklem 5.1).

$$\%\ \text{Elek Bakiye (63 mikronluk)} = \frac{\text{Elek üstünde kalan miktar (kuru)}}{(100-Nem)*Yoğunluk} * 100 \qquad (5.1)$$

Elek bakiye kriter aralığında olduğu doğrulanan reçete çamurlarının reoloji kontrolleri için paslanmaz çelik 100 cc'lik piknometre yoğunluk ölçümü (gr/lt) ve 100 cclik ford cup akış ölçer (4 mm çaplı uç) ile viskozite ölçümleri (sn birimi ile) alınmıştır.

5.2.3. Ford Cup ile Viskozite Kontrolü

Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Öğütülen sırın homojen bir şekilde sırlanması amacıyla, sırın belli bir akıcılık göstermesi gerekir. Elde edilen yüksek yoğunluklu sırların viskozitesini ölçmek için; 4 mm çapındaki viskozite cihazının delik kısmı demir çubuk ile kapatılır. Viskozite aletinin demir çubuğu kaldırıldığı anda kronometrenin düğmesine basılarak süre başlatılır. Akan numune mezürde 100 ml ye geldiği anda kronometrenin düğmesine tekrar basılarak durdurulur. Ölçtüğümüz sırın akma süresi, kronometreden saniye cinsinden okunur.

Reoloji kontrolleri yapılan reçete çamurları metal tepsilere dökülerek, 110 ° C sıcaklığındaki etüvde tamamen kuruyana kadar kurutulmuştur. Kuruyan katı formdaki reçete karışımları, havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. 8 din elekten geçirilerek poşet içerisinde numune tartımı alınmıştır. %5,5 nem değerine gelinceye kadar numune üzerine spreyle su sıkılmıştır. 1 saat boyunca her reçete poşeti homojen nemlendirmenin sağlanabilmesi için çalkalanarak karıştırılmıştır. Nemlendirme işlemi sonrasında Ceramic Instruments Mignon SSN/EA laboratuvar tipi hidrolik preste 95 bar basınçta basılmıştır. 50x100 mm ebadında preslenen bünye reçete tabletleri etüvde 110 ° C sıcaklığında 1 saat kurumaya bırakılmıştır.

Kuruyan reçete tabletleri, standart bünye reçete tableti ile eş zamanlı olarak refrakter plaka üzerinde NG Kütahya Seramik Fayans fabrikasında bulunan Sacmi FMS 207 fırınında duvar karo üretim pişirimi ve Yer-1 fabrikasında bulunan Sacmi JBS-250 fırınında sırlı porselen karo üretim pişirimleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen hammadde kontrol ve reçete test numunelerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Fiziksel test ölçümlerinde tablet boyu, % pişme küçülme, % su emme, % pişme mukavemeti ve renk L, a, b değerleri alınmıştır. Reçete çalışmalarında ölçümü yapılan testlerdeki sonuçlar ile standart ölçüm sonuçları karşılaştırılarak yorum yapılmıştır.

5.2.4. Pişme Küçülme Değeri (%)

Tabletler sinterlendikten sonra 0.01 mm hassasiyet ile kumpas yardımıyla boyutları ölçülerek L2 değeri olarak kaydedilir. Denklem 5.2 ile pişme küçülme değeri (%P.K.) hesaplanır.

$$\%\text{P.K} = \frac{L1-L2}{L1}\ x\ 100 \tag{5.2}$$

L2: Pişmiş tablet boyut (mm)

L1: Pres kalıp boyut (mm)

5.2.5. Ateş Zayiatı Değeri (%)

Şekillendirme işlemi sonrasında etüvde kurutulan tablet tartılarak ağırlığı (P1) olarak kaydedilmiştir. Daha sonra tablet pişirilir ve tekrardan ağırlığı ölçülür (P2). Kızdırma Kaybı değeri (%A.Z.) Denklem 5.3'te tanımlandığı şekilde hesaplanmıştır.

$$\%\text{A.Z.} = \frac{P1-P2}{P1}\ x\ 100 \tag{5.3}$$

P2: Pişmiş tablet ağırlığı (gr)

P1: Kuru tablet ağırlığı (gr)

5.2.6. Su Emme Değeri (%)

Su emme, karonun içerebileceği su miktarının, karo ağırlığına oranı olarak tanımlanmaktadır. Tabletlerin su emme değeri TS EN ISO 10545-3 standardında gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen tabletler 5×10 cm^2 ebatlarında tartılmıştır. Su emme ölçümleri vakumlu su emme test cihazı (Ayas Teknik Makine Vakumlu Su Emme Cihazı) kullanılarak 90 kPa basınç altında 30 dk sürede gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3). Test sonucunda tabletler cihazdan alınarak bezle ilk nemi alınmış, ardından ağırlıkları ölçülmüştür. Denklem 5.4 ile %su emme değeri hesaplanmıştır.

$$\%\text{S.E.} = \frac{W2-W1}{W1}\ x\ 100 \tag{5.4}$$

W2: Su emme cihazından çıkan tablet ağırlığı (gr)

W1: Su emme cihazına girmeden ölçülen tablet ağırlığı (gr)



Şekil 5.3. Vakumlu Su Emme Cihazı

5.2.7. Mukavemet Değerinin Alınması

Şekillendirme işleminden hemen sonra yapılan mukavemet ölçümü ham mukavemet, etüvde kurutulduktan sonra ölçülen mukavemet değeri, kuru mukavemet ve sinterleme işleminden sonra ölçülen mukavemet değeri ise pişmiş mukavemet olarak ifade etmektedir. Mukavemet testiyle kırılan pişmiş karolar gözle kontrol edilerek black core olup olmadığı saptanmıştır. Karoların mukavemet ölçümleri TS EN ISO 10545-4 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Karoların ham dayanım, kurutulan numunelerin kuru dayanım ve sinterlenen numunelerin pişme dayanım değerleri Ceramic Instruments marka MOR 3-E modelli (Şekil 3.16) 3 nokta eğme testi cihazında ölçülmüş ve Denklem 5.5 ile birimi kg/cm2 olarak hesaplanmıştır. Destekler arası uzaklık 18 cm olarak ayarlanmıştır.

$$\sigma = \frac{3\ x\ P\ x\ L}{2\ x\ b\ x\ d^2} \quad (5.5.)$$

P: Kırılma mukavemeti (kg),

L: Destekler arası uzaklık (cm),

b: Numunelerin kırılan yüzeyinin eni(cm),

d: Numunelerin kırılan yüzeyindeki kalınlıktır (cm)

Çıkan sonuç kg/ cm^2 birimidir. N/mm^2 birimine çevirmek için çıkan sonuç 0,0980 ile çarpılmıştır.

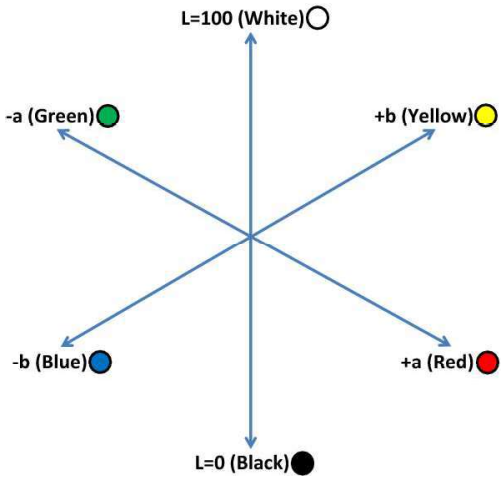
Tez çalışmasındaki özgün nitelik olarak, filter pres atığın doğrudan bünye reçetesine girmeden, reçetede bulunan karışım kil reçetesi içerisinde daha yüksek oranlarda girildiği, bünye reçetelerine dahil edilmesi planlanmıştır. Bu sayede, filter pres atıkları bünye reçetesine ilave bir homojenizasyon ile daha yüksek oranda ve stabil şartlar sağlanarak girilmiştir. Filter pres kek önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi filter pres ürünü olarak farklı % nem oranlarında alınabilmektedir. % nem farklılıkları ağırlık ölçümlerini etkileyeceği ve reçetede % katı hal oranlarını değiştirebileceği için, karışım kil reçetesi kurgusu ile bünyeye dahil edilmiştir. Bu sayede kil çeşitliliği artırılarak farklı ocaklardan alınan İstanbul-Şile bölgesi killerinin de çeşitliliği artırılarak reçete esnekliğine katkı sağlamıştır. Karışım kil reçetelerinin fiziksel test süreci, bünye reçete çalışmasındaki fiziksel test süreci ile aynı şekilde yürütülmüştür.

Reçetelerde kullanılan filter pres atıkları 2 çeşittir. Filter pres atık 1 olarak kodlanan filter pres atığı, işletmede masse-sır hazırlama süreçlerindeki tesis atık suları ve sırlama bantında proses esnasında ve temizlik sonrasında meydana gelen atık suların geri dönüşümü ile filter presten geçirilen endüstriyel kek atığıdır. Filter pres atık 2 olarak kodlanan filter pres atığı ise, pişmiş nihai karo ürününün sulu rektifiye-polisaj hattında kenar düzeltme, kesim ve yüzey parlatma süreçlerinde oluşan atık suyun geri dönüşümü ile elde edilen polisaj kek atığıdır. Bundan sonraki adımlarda endüstriyel kek atık, filter pres atık 1 (FPA-1) ve polisaj kek atığı filter pres atık 2 (FPA-2) olarak kodlanmış halde verilecektir.

Kullanılan hammaddelerin ve FPA-1 ve FPA-2 atıklarının kimyasal analizi Kütahya Porselen Ar-Ge Merkezinde bulunan Spectro Analytical Instruments XEPOS model XRF cihazında yapılmıştır. Kristal fazlar Seramik Araştırma Merkezinde bulunan Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazında yapılmıştır. Termal analizlerden TG-DTA analizi Seramik Araştırma Merkezinde bulunan Netzsch marka STA 449F3 model cihazında gerçekleştirilmiştir. Bünyelerin sinterleme eğrileri ise Seramik Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan optik dilatometre Misura marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Renk ölçümleri NG Kütahya Seramik Ar-Ge Merkezi bünyesinde bulunan Konica Minolta marka CM-600-D model Lab renk ölçer ile ölçümleri alınmıştır.

5.2.8. Renk Ölçümlerinin Alınması

NG Kütahya Seramik Fabrikasında bulunan Minolta CM 600d spektrofotometre cihazında renk ölçümü yapılmıştır. Sinterlenmiş tablet yüzeylerine cihazın renk değerini algılayan okuyucusu yerleştirilmiştir. Düğmeye basıldıktan sonra renk değerleri cihazın göstergesinden okunmuştur.



Şekil 5.4. L*a* b* modeli (Bora, 2017)

Şekil 5.4'te görüldüğü üzere L beyazdan (L=100) siyaha (L=0), a yeşilden (-a) kırmızıya (+a) ve b maviden (-b) sarıya (+b) renk değişimini göstermektedir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Atık Su Filter Pres Atığı Fiziksel, Kimyasal ve Termal Özellikleri

Duvar ve sırlı porselen karo bünye reçetelerine, karışım kil reçetesi içerisinde alınması planlanan, FPA-1 ve FPA-2 atıklarının kimyasal analizleri Çizelge 6.1.'de verilmiştir. Kimyasal analizi, XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1. Filter Pres Atıklarının Kimyasal Analizi

	FPA-1	FPA-2
A.Z.	4	3,4
Na_2O	2,49	2,67
MgO	0,73	0,9
Al_2O_3	19,78	19,64
SiO_2	68,1	68,1
SO_3	0,16	0,14
K_2O	1,24	1,16
CaO	1,7	2,25
TiO_2	1,13	0,95
Fe_2O_3	0,6	0,6
Toplam	99,9	99,9

FPA-1 olarak kodlanan atık yığınının görseli Şekil 6.1'de, FPA-2 olarak kodlanan atık yığınının görseli Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.1. FPA-1 kodlu Endüstriyel kek atık stok alan görünümü

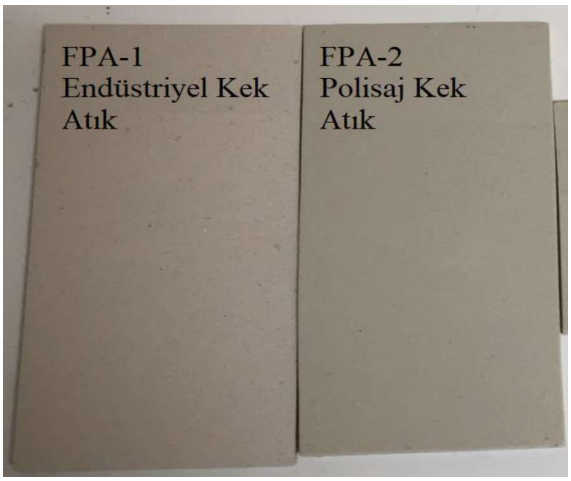


Şekil 6.2. FPA-2 kodlu Polisaj kek atık stok alan görünümü

Çizelge 6.2. Filter Pres Atıklarının Fiziksel Analizi

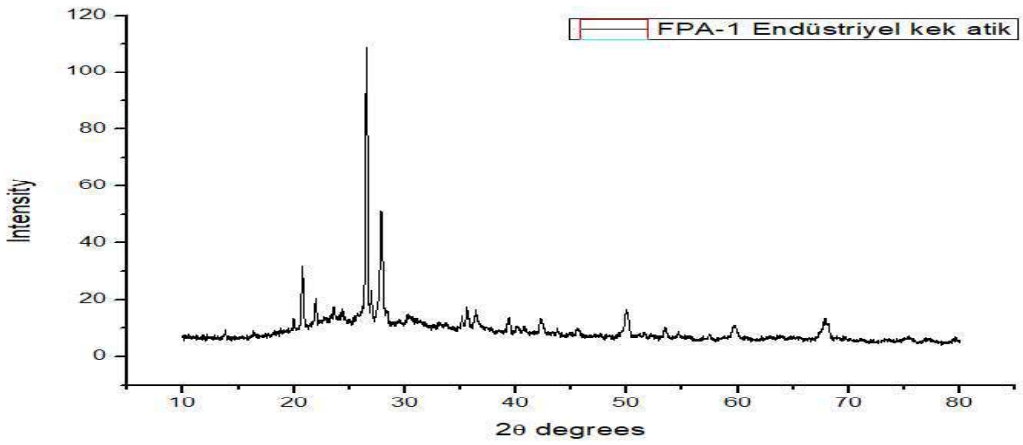
	FPA-1	FPA-2
Boy (mm)	103,18	98,23
Toplam Çekme (%)	6,78	11,26
Su emme (%)	0,06	0,05
Kuru Mukavemet (N/mm2)	1,25	0,33
Pişme Mukavemeti (N/mm2)	56,18	59,88
Ateş Zayiatı (%)	6,42	3,28
L	71,35	71,67
A	0,57	1,36
B	8,36	8,82
Black Core	Yok	Yok

FPA-1 ve FPA-2 numunelerinin fiziksel tablet görünümleri Şekil 6.3' de verilmiştir.

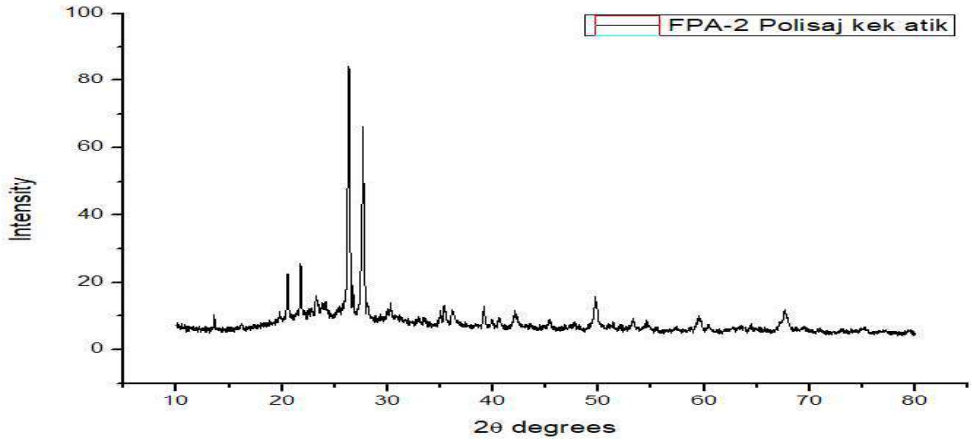


Şekil 6.3. FPA-1 Endüstriyel Kek ve FPA-2 Polisaj Kek Atık Fiziksel Test Tablet Görünümleri

Tablet haline getirilen Endüstriyel Kek Atık ve Polisaj Kek Atığın XRD analizleri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.4 FPA-1 Endüstriyel Kek Atık XRD



Şekil 6.5. FPA-2 Polisaj Kek Atık

FPA-1 ve FPA-2 kek atıklarının XRD analizlerine göre kuvars ve anortit fazlarının varlığı, FPA-2 kek atığında anortit faz pikinin daha yüksek şiddette olduğu görülmüştür.

6.2. Hammaddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Duvar ve sırlı porselen bünyelerinde kullanılan kil, kaolin, feldspat, mermer ve silis hammaddelerinin kimyasal analizleri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri

	Afyon kili	Eskişehir kaolin	Kalsit	Silis	İstanbul Kili 1	İstanbul Kili 2	İstanbul Kili 3	İstanbul Kili 4
A.Z.	2,36	7,21	33,62	1,39	7,13	7,3	7,7	7,1
Na_2O	0,21	2,67	0,11	0,1	0,21	0,29	0,2	0,27
MgO	0,08	0,9	0,17	0,1	0,18	0,22	0,9	0,15
Al_2O_3	14,58	19,64	0,15	4,21	24,25	24,35	28,1	23,8
SiO_2	76,5	68,18	1,24	91,96	61,79	58,8	57,09	61,72
SO_3	0,04	0,14	0,11	0	0,2	0,17	0,12	0,17
K_2O	4,64	1,16	0,04	0,56	2,36	2,63	2,31	2,51
CaO	0,2	2,25	64,61	0,1	0,2	0,28	0,18	0,19
TiO_2	0,06	0,95	0,01	1,06	1,23	1,22	1,17	1,21
Fe_2O_3	1,29	0,6	0,01	0,52	2,4	4,74	2,92	2,85
Toplam	99,9	99,9	100	99,84	99,95	100	100,69	99,97

Çizelge 6.3. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri (devam)

	İstanbul Kili 5	İstanbul Kili 6	İstanbul Kili 7	İstanbul Kili 8	Söğüt Feldspat 1	Söğüt Feldspat 2	Çine Feldspat	Uşak Feldspat
A.Z.	6,89	6,2	6,7	7,04	1,61	1,79	0,46	0,9
Na_2O	0,21	0,29	0,31	0,22	4,13	2,63	8,8	9,89
MgO	0,2	0,53	0,15	0,21	0,02	0,02	0,02	1,11
Al_2O_3	23,57	19,34	22,75	24,22	16,18	15,83	17,09	20,19
SiO_2	62,32	65,59	63,48	56,75	74,35	72,68	70,88	64,19
SO_3	0,37	0,32	0,3	0,06	0	0	0	0
K_2O	2,12	2,09	2,43	2,55	1,23	4,13	0,54	0,83
CaO	0,14	0,15	0,15	0,41	0,71	1,26	0,91	0,81
TiO_2	1,17	2,24	1,28	1,18	0,35	0,34	0,57	0,92
Fe_2O_3	2,99	3,3	2,36	7,31	1,34	1,23	0,4	0,82
Toplam	99,98	100,05	99,91	99,95	99,92	99,91	99,67	99,66

Sırlı porselen karo pişirim rejiminde test edilen kil ve kaolin hammaddelerinin fiziksel analiz sonuçları Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Kil ve Kaolinlerin Fiziksel Analizi (1200/1200 36 dk pişirim rejimi)

	Afyon kili	Eskişehir Kaolin	İstanbul Kili 1	İstanbul Kili 2	İstanbul Kili 3
Boy (mm)	107,79	106,64	102,94	100,67	100,2
Toplam Çekme (%)	2,62	3,66	7	9,06	9,48
Su emme (%)	12,26	34,42	6,76	2,29	2,94
Pişme Mukavemeti (N/mm2)	19,23	1,82	41,93	65,06	58,27
Ateş Zayiatı (%)	2,8	6,27	8,07	8,43	9,06
L	79,97	82,67	72,2	58,19	70,59
A	6,57	8,06	6,73	7,26	6,9
B	10,83	10,49	23,82	16,1	25,04
Black Core	yok	yok	yok	yok	yok

Çizelge 6.4. Kil ve Kaolinlerin Fiziksel Analizi (1200/1200 36 dk pişirim rejimi) (devam)

	İstanbul Kili 4	İstanbul Kili 5	İstanbul Kili 6 (232)	İstanbul Kili 7 (729)	İstanbul Kili 8 (105)
Boy (mm)	93,67	104,23	102,73	109,41	97,97
Toplam Çekme (%)	6,68	5,84	7,19	6,58	11,49

Çizelge 6.4. Kil ve Kaolinlerin Fiziksel Analizi (1200/1200 36 dk pişirim rejimi) (devam)

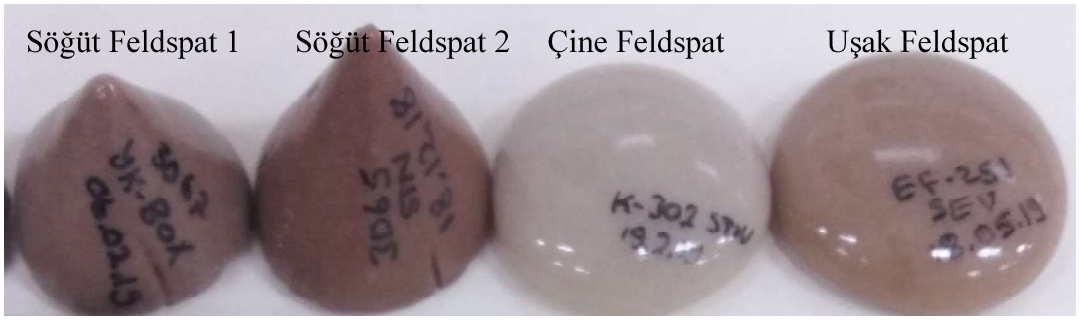
Su emme (%)	4,81	8,43	5,98	7,78	0,34
Pişme Mukavemeti (N/mm2)	30,81	35,08	39,2	34,94	72,1
Ateş Zayiatı (%)	8,07	7,66	8,11	7,71	8,56
L	68,84	72,87	70,35	77,02	40,05
A	8,66	6,4	6,14	4,77	13,53
B	25,57	20,67	22,4	22,78	14,64
Black Core	yok	yok	yok	yok	yok

Çizelge 6.4'te verilen kil ve kaolin hammaddelerin fiziksel tablet görünümleri Şekil 6.6'daverilmiştir.



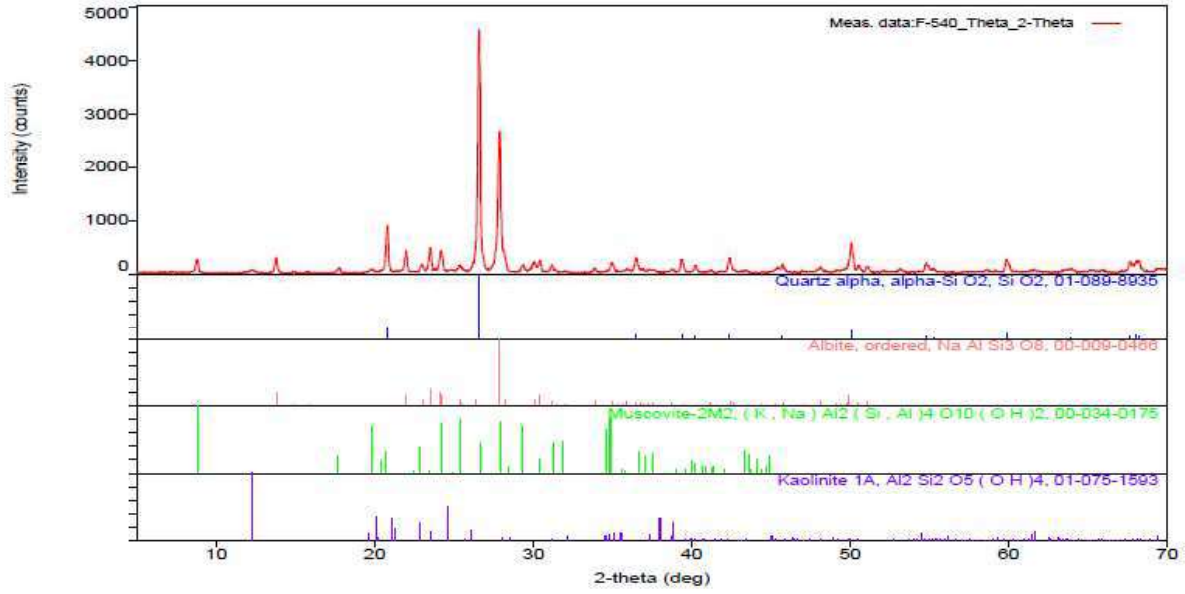
Şekil 6.6. Kil-kaolinlerin Fiziksel Tablet Görüntüleri

Çizelge 6.4'te verilen feldspatların koni kalıbında elle preslenip çıkarılan ve pişirime tabi tutulan koni görünümleri Şekil 6.7'da verilmiştir.

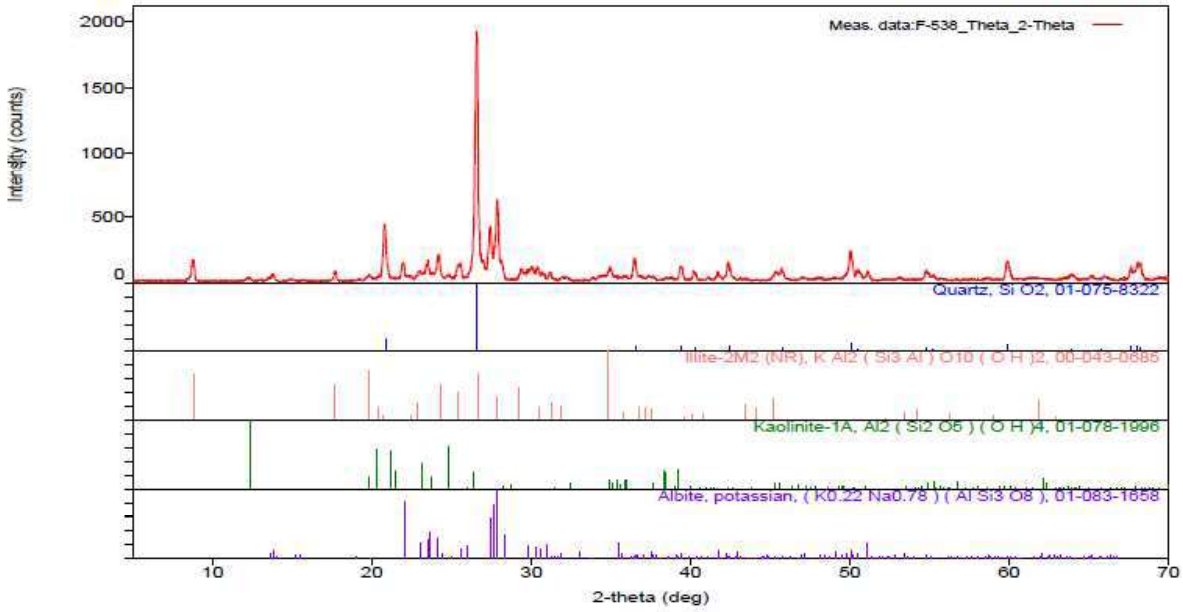


Şekil 6.7. Feldspatların Koni Testleri

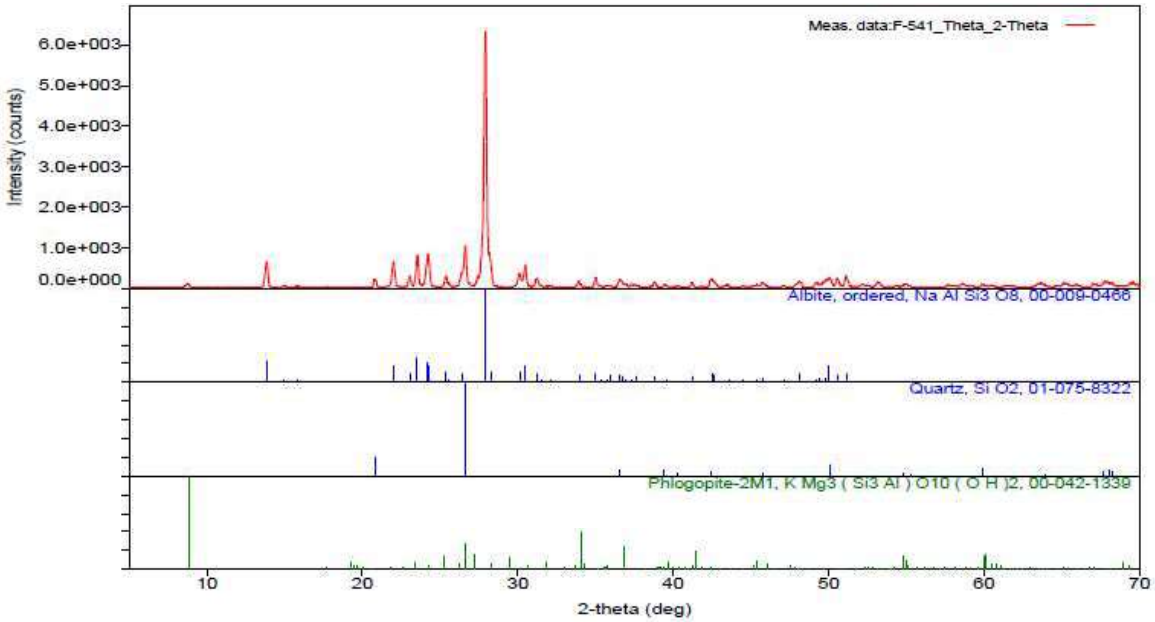
Feldspatların toz hallerinin XRD analizleri sırasıyla Şekil 6.8, Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de verilmiştir.



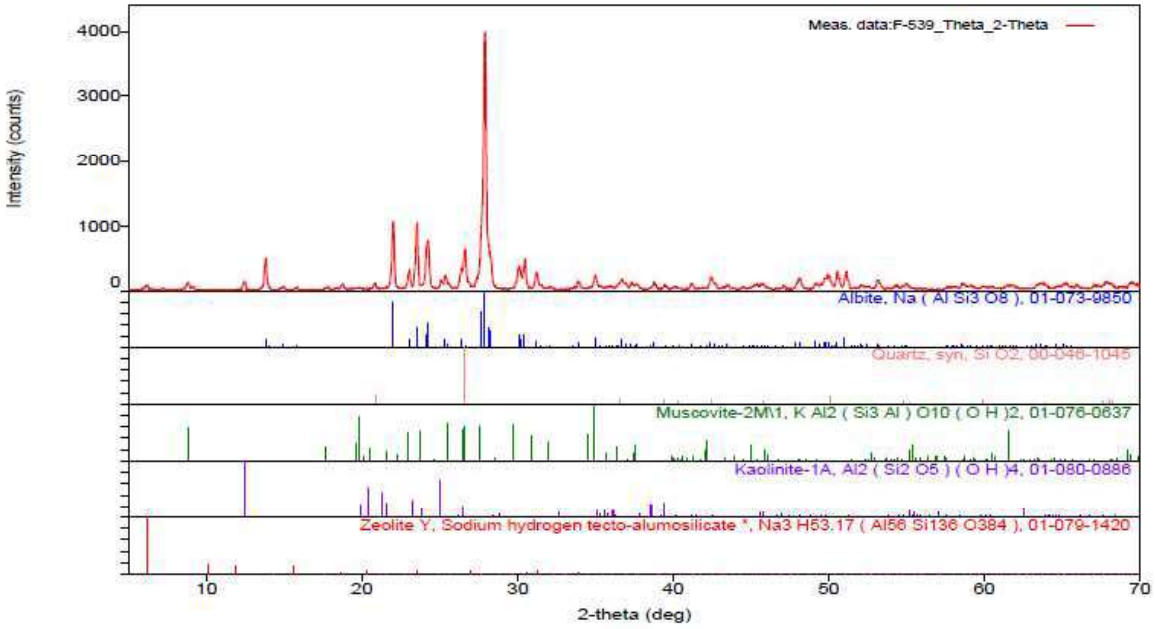
Şekil 6.8. Söğüt Feldspat 1 XRD Analizi



Şekil 6.9 Söğüt Feldspat 2 XRD Analizi



Şekil 6.10 Çine Feldspat XRD Analizi



Şekil 6.11 Uşak Feldspat XRD Analizi

6.3. Bünye Reçetesi Hazırlama

Bünye reçetesi hazırlama yer karosu ve sırlı porselen karo bünyesi olarak ortak kullanılabilen sırlı porselen referans reçetesi ile bölüm 6.3.1 bölümünde, fayans bünyesi olarak kullanılan monoporoza pişirim duvar karo bünyesi olarak bölüm 6.3.2'de reçete çalışmaları verilmiştir.

6.3.1. Sırlı Porselen-Yer Karo Bünye Reçete Hazırlama

Sırlı porselen bünye reçetesinde kil, feldspat ve silis bileşenleri bulunmaktadır. İstanbul bölgesi killeri fiziksel ve mineralojik özellikleri farklılık göstermektedir. Sırlı porselen bünye reçetesinde çeşitli oranda kullanılan kil çeşitliliğinin amacı, reçetede kullanılacak kil çeşitlerinin renk % toplam çekme, % su emme, plastiklik ve ham ve pişme mukavemeti dengeleyecek ölçüde karışımların yapılması sağlanarak dış hammadde sahasında belirlenen oranlarca karışım kil yığınları oluşturulabilmektedir (Çizelge 6.5). Bu sayede özellikle yüksek üretim kapasitesine sahip işletmelerde tek madenden tek kodda kil kullanımı oldukça güç olabilmektedir.

Çizelge 6.5. Sırlı porselen bünye reçetesinde karışım kil-1 reçetesi bileşenleri

	Karışım Kili 1 Reçetesi
Bileşen / % oran	%
İstanbul kili 1	6
İstanbul kili 2	36
İstanbul kili 3	6
İstanbul kili 4	13
İstanbul kili 5	16
İstanbul kili 6	10
İstanbul kili 7	5
İstanbul kili 8	8
Toplam	100

Bünye reçeteleri hazırlanırken öncelikli olarak FPA-1 ve FPA-2 fiziksel ve kimyasal karakterine göre yapılan değerlendirmeler sonucunda mevcut sırlı porselen reçete bileşimine doğrudan ilave edilerek jet mill değirmenlerde öğütülmüş, hazırlanan bünye çamurları kurutularak toz haline getirilmiş ve preslenmiştir. Presleme sonrasında fiziksel test ölçümleri için tabletin boy-en, ağırlık bilgileri alınmıştır. Ham tabletler 100 °C sıcaklıkta 2 saat kurutma süreci sonrasında 1190-1195 °C sıcaklıkta 39 dakika süreyle işletme fırınında pişirim sürecine girmiştir. Hazırlanan reçete bileşimi Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Sırlı porselen bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5 ve %10 oranlarında ilavesi

	Sırlı Porselen 286/6 referans	Sırlı porselen %5 FPA-1	Sırlı porselen %10 FPA-2
Bileşen / % oran	%	%	%
Karışım Kili-1	30	30	30

Çizelge 6.6. Sırlı porselen bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5 ve %10 oranlarında ilavesi (devam)

Söğüt Feldspatı 1	21	21	21
Çine Feldspatı	13	13	13
Uşak Feldspatı 1	14	14	14
Silis	7	7	7
Afyon kili	15	15	15
FPA-1	/	5	10
Sodyum silikat	0,7	0,7	0,7
Toplam	100	105	110

Çizelge 6.6'da verilen reçetelerin hazırlama esnasında alınan litre ağırlığı, viskozite, elek bakiye ve granül nem% bilgileri Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Sırlı porselen bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5 ve %10 oranlarında hazırlama bilgileri

	Birim	Sırlı Porselen 286/6 referans	Sırlı porselen %5 FPA-1	Sırlı porselen %10 FPA-2
Öğütme Süresi	dk	25	30	32
Yoğunluk	gr/lt	1703	1704	1709
Viskozite	sn (4 mm FC)	26	29	31
Granül Nemi	%	5,55	5,7	5,75
Kuru Mukavemet	N/mm2	1,79	1,46	1,62

Çizelge 6.7. Sırlı porselen bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5 ve %10 oranlarında hazırlama bilgileri (devam)

% Pişme Küçülme	%	6,09	6,51	6,59
Pişmiş Mukavemet	N/mm2	46,51	38,39	43,27
%Su emme	%	1,93	1,91	1,47
Renk Analizi	L	52,30	51,40	52,91
	A	6,49	6,32	5,89
	B	12,76	11,47	11,59

Çizelge 6.6 ‘da verilen reçetelerin amacı, mevcut sırlı porselen bünyelerinin FPA-1 kodlu sır hat ve hazırlama birimlerinden atık su geri dönüşümü yapılan ve ortaya çıkan filter pres kekinin doğrudan reçeteye eklendiğinde bünyenin renk, %pişme küçülme, % su emme ve Pişme mukavemetine etkisinin görülebilmesi amacıyla hazırlanmıştır.

Çizelge 6.7’de verilen öğütme süresinin artan katı madde miktarına bağlı istenen 63 mikron elek üstünde kalan 4,5-5,5 elek bakiye aralığı 25 dakikadan 32 dakikaya ulaşmıştır.

Artan katı madde miktarına bağlı yoğunluk ve 5 saniyelik viskozite artışı görülmüştür. Kuru mukavemet değerinin % kil oranının düşmesine bağlı olarak düşen plastik davranışa bağlı kuru mukavemet değeri %10-20 aralığında düştüğü gözlenmiştir.

Artan FPA-1 oranı ile % pişme küçülmenin %6’dan %6,5 oranına çıktığı görülmektedir. %Pişme küçülme miktarının artmasına bağlı olarak % su emme oranının %1,93’ten %1,47’ye düşmektedir.

Referans sırlı porselen bünye reçetesinde harici olarak FPA-1 endüstriyel kek atığın %5 ve %10 oranlarında girilmesi ile % pişme küçülmenin artarken, % su emmenin ve pişme mukavemetinin azaldığı gözlenmektedir. Renk anlamında belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Bünye reçetesine harici girişler, üretim alanındaki baks ve bunker sayıları ve üretim boyunca değişen bünye reçete tiplerine bağlı zorluk yaşanabilmektedir. Ayrıca atık su arıtma tesisinden gelen filter pres kekin % nem miktarının değişmekte olması

nedeniyle reçete %katı madde oranlarının sabit şekilde ilerlemesi continue çamur üretimlerinde süreci zorlaştırmakta ve riske atmaktadır. Bu nedenle FPA-1 ve FPA-2 endüstriyel kek ve polisaj kek atıklarının karışım kil reçetelerine girilmesi ve ana sırlı porselen reçetesinde karışım kil reçetesiyle girişinin sağlanması amaçlanmıştır (Çizelge 6.8) (Çizelge 6.9.)

Çizelge 6.8. Sırlı porselen bünye reçetesinde karışım kil-1 reçetesinde FPA-1 ve FPA-2 atıklarının kullanımı

	Karışım Kili 1 Reçetesi	1/1	1/ 2	1/3	1/4
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
İstanbul kili 1	6	/	/	/	/
İstanbul kili 2	36	36	36	32	32
İstanbul kili 3	6	/	/	/	/
İstanbul kili 4	13	13	9	9	9
İstanbul kili 5	16	16	16	16	16
İstanbul kili 6	10	10	10	10	10
İstanbul kili 7	5	7	7	7	7
İstanbul kili 8	8	/	/	/	/
FPA-1	/	12	12	12	16
FPA-2	/	6	10	14	10
Toplam	100	100	100	100	100

Çizelge 6.9. Sırlı porselen bünye reçetesinde karışım kil-1 reçetesinde FPA-1 ve FPA-2 atıklarının kullanımıyla fiziksel analizlerinin alınması (1195/1205 38 dk Yer-1 Fab. 3.fırın)

	Birim	Karışım Kili 1 Reçetesi	1/1	1/ 2	1/3	1/4
Öğütme Süresi	dk	10	10	10	10	10
Kuru Mukavemet	N/mm2	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9
% Pişme Küçülme	%	8,09	7,77	8,01	7,97	7,87
Pişmiş Mukavemet	N/mm2	49,8	47,88	49,63	47,97	48,62
%Su emme	%	3,14	3,8	3,86	3,52	3,99
Renk Analizi	L	60,31	59,06	58,29	59,81	59,89
	A	7,58	9,88	9,76	8,88	8,91
	B	18,56	19,08	18,61	19,03	18,72

Karışım kil reçetesi içerisinde İstanbul kil çeşitlerinin yerine FPA-1 ve FPA-2 filter pres kek atıklarının girişleri yapılmıştır. Karışım kil reçetesine yapılan giriş ile atık su artıma tesisinden gelen %10-15 seviyelerindeki atık kekin kontrollü bir şekilde hazırlanan karışım kil yığınlarıyla bünye reçetelerine girilmesi sağlanabileceği görülmüştür. Gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde Çizelge 6.9'dan karışım kili 1/1 reçetesi seçilmiştir. Bu seçimin nedeni % pişme küçülme değerinin en düşük olması nedeniyle, reçete çalışmalarında ihtiyaç olan karışım kili olmasıdır.

Karışım kili 1/1 reçetesi ile sırlı porselen bünye reçetesinde hammadde taraması yapılmıştır. Karışım kili 1/1 reçetesinin seçilmesinin nedeni % pişme küçülme değerinin en

düşük olması nedeniyle, reçete çalışmalarında ihtiyaç olan karışım kili olarak seçilmiştir. Hammadde taraması ile FPA-1 endüstriyel kek atık ve FPA-2 polisaj kek atık ile bünyenin farklı hammadde oranlarında %pişme küçülme, %su emme ve renk değerleri alınmıştır (Çizelge 6.10).

Sırlı porselen bünyede gerçekleştirilen bu hammadde taramasında iki farklı pişirim sıcaklığı uygulanmıştır. Sacmi fırınında pişirimi yapılan 1. Rejim yer karosu rejimi olup, 1205/1205 °C tepe sıcaklığında 41 dk 33x33 ebat pişirimidir. 2. Rejim ise, 1195/1195°C tepe sıcaklığında 70 dk 60x120 ebat pişirimidir.

Çizelge 6.10. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri a

	Sırlı Porselen YK-02 referans	YK-02/1	YK-02/2	YK-02/3	YK-02/3
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
Afyon kili	15	11	19	11	19
Karışım Kili-1/1	31	35	27	31	31
Eskişehir kaolin	4	4	4	8	/
Söğüt Feldspatı 1	21	21	21	21	21
Çine Feldspatı	13	13	13	13	13
Uşak Feldspatı 1	16	16	16	16	16
Sodyum silikat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam	100	100	100	100	100

Çizelge 6.10. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri a (devam)

Öğütme Süresi	dk	26,5	26,5	26,5	26,5	25,5
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,84	4,94	5	5,01	4,86
Pişirim Rejimi		1205/1205°C 41 dk 33x33 ebat Yer-1 fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	7,76	7,83	7,84	7,56	7,6
%Su emme	%	1	1,13	1,92	2,37	0,71
Renk Analizi	L	53,17	51,62	54,96	53,82	52,19
	A	5,82	2,84	6,24	6,24	6,26
	B	12,35	9,7	12,33	12,34	12,25
Pişirim Rejimi		1195/1195°C 70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir				
% Pişme Küçülme	%	8,08	8,26	8,23	8,07	8,01
%Su emme	%	0,29	0,51	1,3	0,93	0,29
Renk Analizi	L	51,81	49,26	53,04	52,36	49,97
	A	5,39	5,77	6,07	5,92	5,95
	B	11,53	11,26	11,63	11,87	11,85

Çizelge 6.10'da 1. Rejimde pişirim yapılan tabletlerin referans reçeteye göre Afyon kili-karışım kili ve afyon kili-eskişehir kaolin arasında % oran değişimine gidilmiştir. Bu

sonuçlara göre 1205/1205 °C 41 dk rejiminde karışım kil1/1'den afyon kiline %4 oranındaki aktarımda % su emmenin %92 oranında artırdığı, 1195/1195 °C 70 dk rejiminde %su emmenin %348 oranında arttığı gözlenmiştir. Afyon kilinden karışım kil 1/1'e %4 oran aktarımında 1205/1205 °C 41 dk rejiminde %su emmenin %13 oranında arttığı, 1195/1195 °C 70 dk rejiminde %75 oranında arttığı görülmüştür. Karışık kil 1/1 oranı arttıkça 41 dk rejiminde renk değerinde L değeri olarak geçen beyazlık değerinde %3 oranında, 70 dk rejiminde %4,92 oranında düştüğü gözlenmiştir. Çizelge 6.10'da 41 dk rejiminde afyon kili ve kaolin arasındaki %4 oran değişiminde kaolin oranı arttıkça %su emme değerinin %137 arttığı görülürken 70 dk rejiminde %220 arttığı gözlenmiştir. % pişme küçülme değeri referans ile benzer oranda kaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.11. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri b

	Sırlı Porselen YK-02 referans	YK-02/5	YK-02/6	YK-02/7	YK-02/8
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
Afyon kili	15	11	19	11	19
Karışım Kili-1/1	31	31	31	31	31
Eskişehir kaolin	4	4	4	4	4
Söğüt Feldspatı 1	21	25	17	21	21
Çine Feldspatı	13	13	13	17	9
Uşak Feldspatı 1	16	16	16	16	16
Sodyum silikat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam	100	100	100	100	100

Çizelge 6.11. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri b (devam)

Öğütme Süresi	dk	26,5	27	27	26,5	26,5
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,84	4,86	4,95	5,0	4,9
Pişirim Rejimi		1205/1205 °C 41 dk 33x33 ebat Yer-1 fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	7,76	8,31	8,06	8,14	7,66
%Su emme	%	1	0,21	0,75	1,26	1,44
Renk Analizi	L	53,17	50,38	53,22	52,36	53,44
	A	5,82	6,11	6,5	5,79	6,74
	B	12,35	11,76	12,74	11,34	13,02
Pişirim Rejimi		1195/1195 °C 70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir				
% Pişme Küçülme	%	8,08	8,54	8,41	8,46	7,89
%Su emme	%	0,29	0,09	0,26	0,31	0,96
Renk Analizi	L	51,81	48,86	51,29	50,56	51,86
	A	5,39	5,86	5,94	5,38	6,41
	B	11,53	11,18	11,79	10,88	12,51

Çizelge 6.11'de 1. Rejimde pişirim yapılan tabletlerin referans reçeteye göre Afyon kili-karışım kili ve afyon kili-eskişehir kaolin arasında %oran değişimine gidilmiştir. Bu sonuçlara göre 1205/1205 °C 41 dk rejiminde karışım kil1/1'den afyon kiline %4 oranındaki aktarımda % su emmenin %92 oranında artırdığı, 1195/1195 °C 70 dk rejiminde %su emmenin %348 oranında arttığı gözlenmiştir. Afyon kilinden karışım kil 1/1'e %4 oran aktarımında 1205/1205 °C 41 dk rejiminde %su emmenin %13 oranında arttığı, 1195/1195 °C 70 dk rejiminde %75 oranında arttığı görülmüştür. Karışık kil 1/1 oranı arttıkça 41 dk rejiminde renk değerinde L değeri olarak geçen beyazlık değerinde %3 oranında, 70 dk rejiminde %4,92 oranında düştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 6.11'de 41 dk rejiminde afyon kili ve kaolin arasındaki %4 oran değişiminde kaolin oranı arttıkça %su emme değerinin %137 arttığı görülürken 70 dk rejiminde %220 arttığı gözlenmiştir. % pişme küçülme değeri referans ile benzer oranda kaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.12. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri c

	Sırlı Porselen YK-02 referans	YK-02/9	YK-02/10	YK-02/11	YK-02/12
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
Afyon kili	15	11	19	15	15
Karışım Kili-1/1	31	31	31	29	35
Eskişehir kaolin	4	4	4	8	/
Söğüt Feldspatı 1	21	21	21	21	21
Çine Feldspatı	13	13	13	13	13
Uşak Feldspatı 1	16	11	16	16	16

Çizelge 6.12. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri c (devam)

Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,84	4,68	4,79	4,55	4,65
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam		100	100	100	100	100
Öğütme Süresi	dk	25	28	27,5	25,5	26
Pişirim Rejimi		1205/1205°C 41 dk 33x33 ebat Yer-1 fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	7,76	8,18	7,45	7,71	7,83
%Su emme	%	1	0,98	2,05	2,9	0,18
Renk Analizi	L	53,17	52,48	55,43	57,77	49,27
	A	5,82	6,13	6,83	6,01	6,64
	B	12,35	12,05	13,43	12,66	12,31
Pişirim Rejimi		1195/1195 °C70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir				
% Pişme Küçülme	%	8,08	8,5	7,85	8,27	8,09
%Su emme	%	0,29	0,17	1,74	1,51	0,06
Renk Analizi	L	51,81	50,22	53,44	55,27	47,71
	A	5,39	5,96	6,41	5,5	6,39
	B	11,53	11,58	12,75	11,9	11,74

Çizelge 6.12'de Karışım kil 1/1'den Eskişehir kaoline yönlendirilen reçetede 41 dk rejimde %su emmenin %190 ve L beyazlık derecesinin %8,7 oranında arttığı, 70 dk rejimde %su emmenin %82 oranında azaldığı ve L beyazlık derecesinin %7,3 oranında azaldığı gözlenmiştir. Burada dikkat çeken %su emme değerini düşürmek için kaolinden filter pres atıklı kil karışımına yönelenimin doğru bir yaklaşım olacağı görülmektedir. Çizelge 6.12'de Karışım kil 1/1'den Eskişehir kaoline yönlendirilen reçetede 41 dk rejimde %su emmenin %190 ve L beyazlık derecesinin %8,7 oranında arttığı, 70 dk rejimde %su emmenin %82 oranında azaldığı ve L beyazlık derecesinin %7,3 oranında azaldığı gözlenmiştir. Burada dikkat çeken %su emme değerini düşürmek için kaolinden filter pres atıklı kil karışımına yönelenimin doğru bir yaklaşım olacağı görülmektedir.

Çizelge 6.13. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri d

	Sırlı Porselen YK-02 referans	YK-02/13	YK-02/14	YK-02/15	YK-02/16
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
Afyon kili	15	15	15	15	15
Karışım Kili-1/1	31	27	35	27	35
Eskişehir kaolin	4	4	4	4	4
Söğüt Feldspatı 1	21	25	17	21	21
Çine Feldspatı	13	13	13	17	9
Uşak Feldspatı 1	16	16	16	16	16
Sodyum silikat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam	100	100	100	100	100

Çizelge 6.13. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri d (devam)

Öğütme Süresi	dk	25	26,5	26	28,5	28,5
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,84	4,89	4,92	5	4,89
Pişirim Rejimi		1205/1205 °C 41 dk 33x33 ebat Yer-1 fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	7,76	8,07	7,81	8,19	7,46
%Su emme	%	1	1,3	1,09	0,63	1,94
Renk Analizi	L	53,17	54,2	52,09	53,4	53,78
	A	5,82	5,88	6,66	6,11	6,85
	B	12,35	11,32	12,9	11,78	13,01
Pişirim Rejimi		1195/1195 °C 70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir				
% Pişme Küçülme	%	8,08	8,31	8,04	8,41	7,85
%Su emme	%	0,29	0,74	0,54	0,21	1,61
Renk Analizi	L	51,81	52,07	50,97	51,15	51,07
	A	5,39	5,89	6,85	5,87	6,25
	B	11,53	11,47	12,4	11,37	11,95

Çizelge 6.13'de karışım kili 1/1'den söğüt feldspatına %4 oranında aktarıldığında 41 dk rejiminden de ve 70 dk rejiminde L derecesinin 1 puan arttığı gözlenmiştir. Karışım kili 1/1'den Çine feldspatına %4 oranında aktarıldığında 41 dk rejiminden de ve 70 dk rejiminde %su emmenin düştüğü gözlenmektedir.

Çizelge 6.14. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri e

		Sırlı Porselen YK-02 referans	YK-02/17	YK-02/18	YK-02/19	YK-02/20
Bileşen / % oran		%	%	%	%	%
Afyon kili		15	15	15	15	15
Karışım Kili-1/1		31	27	35	31	31
Eskişehir kaolin		4	4	4	/	8
Söğüt Feldspatı 1		21	21	21	25	17
Çine Feldspatı		13	13	13	13	13
Uşak Feldspatı 1		16	20	12	16	16
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam		100	100	100	100	100
Öğütme Süresi	dk	25	27	26	24	25,5

Çizelge 6.14. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri e (devam)

Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,84	4,75	4,58	4,69	4,8
Pişirim Rejimi		1205/1205 °C 41 dk 33x33 ebat Yer-1 fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	7,76	8,13	7,12	7,95	7,88
%Su emme	%	1	1,02	2,61	0,72	2,3
Renk Analizi	L	53,17	52,43	56,55	52,75	57
	A	5,82	6,08	6,02	6,05	5,88
	B	12,35	11,56	13,41	12,35	12,5
Pişirim Rejimi		1195/1195 °C 70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir				
% Pişme Küçülme	%	8,08	8,41	7,56	8,22	8,31
%Su emme	%	0,29	0,24	2,16	0,17	1,52
Renk Analizi	L	51,81	50,24	54,23	50,05	54,81
	A	5,39	5,79	5,58	5,62	5,72
	B	11,53	11,05	12,89	11,68	12,45

Çizelge 6.14'te karışım kili 1/1'den uşak feldspatına %4 oranında aktarıldığında 41 dk rejiminden de ve 70 dk rejiminde % pişme küçülme oranının %0,45 oranında arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.15. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri f

		YK-02 referans	YK-02/21	YK-02/22	YK-02/23	YK-02/24
Bileşen / % oran		%	%	%	%	%
Afyon kili		15	15	15	15	15
Karışım Kili-1/1		31	31	31	31	31
Eskişehir kaolin		4	/	8	/	8
Söğüt Feldspatı 1		21	21	21	21	21
Çine Feldspatı		13	17	9	13	13
Uşak Feldspatı 1		16	16	16	20	12
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam		100	100	100	100	100
Öğütme Süresi	dk	25	25	25,5	25,5	25
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,84	4,47	4,9	5	5,04
Pişirim Rejimi		1205/1205 °C 41 dk 33x33 ebat Yer-1 fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	7,76	7,93	7,54	8,05	7,46
%Su emme	%	1	1,94	3,06	0,34	3,54

Çizelge 6.15. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri f (devam)

Renk Analizi	L	53,17	54,03	58,08	51,18	58,47
	A	5,82	6,14	6,4	6,07	6,05
	B	12,35	12,79	13,95	12,11	12,88
Pişirim Rejimi		1195/1195 °C 70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir				
% Pişme Küçülme	%	8,08	8,48	8,16	8,22	8,08
%Su emme	%	0,29	0,17	1,85	0,1	2,98
Renk Analizi	L	51,81	50,7	56,68	49,2	55,93
	A	5,39	5,4	5,28	5,64	5,49
	B	11,53	11,19	11,47	11,46	11,83

Çizelge 6.15'de çine feldspatından kaoline %4 oranında aktarıldığında 41 dk rejiminde ve 70 dk rejiminde %su emme oranının %85-%200 oranında arttığı gözlenmiştir. Aynı zaman kaoline olan oran artışı ile L derecesi de artmaktadır.

Çizelge 6.16. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri g

	Sırlı Porselen YK-02 referans	YK-02/25	YK-02/26	YK-02/27	YK-02/28
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%

Çizelge 6.16. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri g (devam)

Afyon kili		15	15	15	15	15
Karışım Kili-1/1		31	31	31	31	31
Eskişehir Kaolin		4	4	4	4	4
Söğüt Feldspatı 1		21	17	25	17	25
Çine Feldspatı		13	17	9	13	13
Uşak Feldspatı 1		16	16	16	20	12
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam		100	100	100	100	100
Öğütme Süresi	dk	25	25	25	25	25
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,84	4,97	4,85	4,55	4,99
Pişirim Rejimi		1205/1205 °C 41 dk 33x33 ebat Yer-1 fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	7,76	7,75	7,23	8,19	7,34
%Su emme	%	1	2	0,19	1,02	2,88
Renk Analizi	L	53,17	55,92	54,54	53,94	57,88
	A	5,82	6,01	6,17	5,79	6,08
	B	12,35	13,86	12,78	12,4	13,8

Çizelge 6.16. Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri g (devam)

Pişirim Rejimi		1195/1195 °C 70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir				
% Pişme Küçülme	%	8,08	8,22	7,57	8,58	7,91
%Su emme	%	0,29	1,23	2,41	0,16	2,38
Renk Analizi	L	51,81	54,22	53,12	51,8	55,84
	A	5,39	5,7	5,9	5,39	5,79
	B	11,53	12,4	12,49	11,79	13,2

Çizelge 6.16'da Çine feldspatından söğüt feldspata %4 oranında aktarıldığında 41 dk rejiminde %su emme oranının %81 oranında azaldığı gözlenmiştir. Aynı reçete 70 dk pişiriminde %su emme oranının arttığı gözlenmiştir. Bu durum pişirim süresine bağlı bünye gözenekliğinin gelişimiyle ilişkili olduğu belirtilebilir.

Çizelge 6.17 Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri

	Sırlı Porselen YK-02 referans	YK-02/29	YK-02/30
Bileşen / % oran	%	%	%
Afyon kili	15	15	15
Karışım Kili-1/1	31	31	31
Eskişehir kaolin	4	4	4
Söğüt Feldspatı 1	21	21	21

Çizelge 6.17 Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri (devam)

Çine Feldspatı		13	9	17
Uşak Feldspatı 1		16	20	12
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7
Toplam		100	100	100
Öğütme Süresi	dk	25	26	25
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,84	4,8	4,7
Pişirim Rejimi		1205/1205 °C 41 dk 33x33 ebat Yer-1 fabrika pişirimi		
% Pişme Küçülme	%	7,76	7,89	7,84
%Su emme	%	1	1,05	1,99
Renk Analizi	L	53,17	53,07	54,61
	A	5,82	5,87	5,86
	B	12,35	12,39	12,52
Pişirim Rejimi		1195/1195°C 70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir		
% Pişme Küçülme	%	8,08	8,22	8,37
%Su emme	%	0,29	0,3	0,83

Çizelge 6.17 Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama reçeteleri ve fiziksel tablet testleri (devam)

Renk Analizi	L	51,81	51,06	53,09
	A	5,39	5,47	5,48
	B	11,53	11,52	11,88

Çizelge 6.17'de Çine feldspatından uşak feldspata %4 oranında aktarıldığında 41 dk rejiminde % su emme oranının %99 oranında arttığı gözlenmiştir. Aynı reçete 70 dk pişiriminde % su emme oranının azaldığı gözlenmiştir. Bu durum pişirim süresine bağlı bünye gözenekliğinin gelişimiyle ilişkili olduğu belirtilebilir.

Gerçekleştirilen karışım kil 1/1 ile gerçekleştirilen ve 41 dk ile 70 dk rejiminde pişirilen tabletlerin fiziksel analizleri alınmıştır. Bu reçete çalışmalarından elde edilen sonuç, seramik karo bünyesinde pişirim süresine bağlı kritik rol oynayan %pişme küçülme, % su emme ve renk analizleri ile reçete çalışmalarında hammaddelerin rolü belirlenmiştir.

Çalışmaların değerlendirmesi için seramik bünye ebadını küçültmek yani %toplam çekme oranını artırmak için, karışım kil 1/1'den Uşak feldspat ve Çine feldspat % oran aktarımı yapılabilir. Bu sayede % su emme oranı da düşmesi beklenmelidir. Seramik bünye ebadını büyültmek ve aynı zamanda % su emme oranı düşük tutmak istenirse, Uşak feldspattan Kar-1/1'e oran kaydırılması ve Çine feldspattan Söğüt feldspata oran kaydırılması sağlanabilir.

Bu çalışma ve değerlendirmenin temel amacı, sürekli üretimin devam ettiği seramik karo üretim sürecinde çeşitli değişkenlere bağlı farklılaşan %toplam çekme ve %su emme değerleri olabilmekte ve reçete müdahaleleri gerekebilmektedir.

Çalışılan reçetelerin sektörel anlamda uygulanabilir olması için reçete müdahalelerine hazırlıklı olmak ve hammaddenin reçetedeki rolünün iyi anlaşılmış olması gereklidir. Bu sayede reçete bazına karışım kili ile girilen FPA-1 ve FPA-2 atıklarının kullanımının sürekliliği sağlanabilir.

Çizelge 6.18 Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama sonuçları üzerinden geliştirilen YK-03 reçetesi

		Sırlı Porselen YK-02 referans	Sırlı Porselen YK-03 geliştirilen reçete
Bileşen / % oran		%	%
Afyon kili		15	15
Karışım Kili-1		31	/
Karışım Kili-1-1		/	35
Eskişehir kaolin		4	/
Söğüt Feldspatı 1		21	17
Çine Feldspatı		13	13
Uşak Feldspatı 1		16	20
Sodyum silikat		0,7	0,7
Toplam		100	100
Öğütme Süresi	dk	26	24,5
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	4,92	4,8
Pişirim Rejimi		1195/1195 °C 70 dk 60x120 ebat Yer-2 fabrika pişirimidir	
% Pişme Küçülme	%	7,63	8,0
%Su emme	%	2,22	0,71

Çizelge 6.18 Sırlı porselen bünye reçetesinde atıklı karışım kil 1/1'in hammadde tarama sonuçları üzerinden geliştirilen YK-03 reçetesi (devam)

Renk Analizi	L	58,67	55,20
	A	6,93	7,09
	B	13,09	12,48

6.3.2. Duvar Karo Bünye Reçetesi Hazırlama

Duvar karo bünye reçetesinde kil, feldspat, kalsit ve kaolin bileşenleri bulunmaktadır. İstanbul bölgesi killeri fiziksel ve mineralojik özelliklerinin duvar karo bünyesinde kullanılabilecek niteliklerde olanlarının aynı sırlı porselen reçetesinde de uygulamasının yapıldığı gibi karışım kili düzenlemesi ile kullanımı sağlanmaktadır. Hali hazırda duvar karo bünyesinde %4 oranında kullanımı olan FPA-1 endüstriyel kek atığın kullanımının artırma çalışması yapılmıştır. Bu çalışma için öncelikle mevcut duvar karo bünye reçetesinde Çizelge 6.19'da verildiği üzere %5, %10 ve %15 oranlarında FPA-1 filter pres keki girişi yapılmıştır.

Çizelge 6.19 Duvar karo bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5, %10 ve %15 oranlarında ilavesi

	Duvar Karo Bünye Reçetesi	Duvar Karo Bünyesi %5 FPA-1	Duvar Karo Bünyesi %10 FPA-1	Duvar Karo Bünyesi %15 FPA-1
Bileşen / % oran	%	%	%	%
Afyon kili	10,5	10,5	10,5	10,5
Karışım D. Kili 1	56	56	56	56
Söğüt Feldspatı 2	17,2	17,2	17,2	17,2

Çizelge 6.19 Duvar karo bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5, %10 ve %15 oranlarında ilavesi (devam)

Kalsit	12,8	12,8	12,8	12,8
Eskişehir kaolin	4,5	4,5	4,5	4,5
FPA-1	/	5	10	15
Sodyum silikat	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam	101,7	106,7	111,7	116,7

Çizelge 6.19'da verilen reçetelerin hazırlama esnasında alınan litre ağırlığı, viskozite, elek bakiye ve granül nem % bilgileri Çizelge 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 6.20. Duvar karo bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5, %10 ve %15 oranlarında ilavesi ile tablet fiziksel testleri

	Birim	Duvar Karo Bünye Reçetesi	Duvar Karo Bünyesi %5 FPA-1	Duvar Karo Bünyesi %10 FPA-1	Duvar Karo Bünyesi %15 FPA-1
Öğütme Süresi	dk	14,5	16	17	18
Yoğunluk	gr/lt	1700	1703	1703	1704
Viskozite	sn (4 mm FC)	53,95	80,15	84,20	88,16
Kuru Mukavemet	N/mm2	13,4	10,6	11,2	11,8

Çizelge 6.20. Duvar karo bünye reçetesinde FPA-1 atığının %5, %10 ve %15 oranlarında ilavesi ile tablet fiziksel testleri (devam)

Pişirim Rejimi		1130/1135 °C 32 dk pişirim süresi Fayans fabrika 30x60 ebat pişirimi			
% Pişme Küçülme	%	-0,06	0,04	0,10	0,17
Pişmiş Mukavemet	N/mm2	210,6	206,8	214,3	213,6
%Su emme	%	18,65	18,54	18,44	18,14
Renk Analizi	L	74,31	75,09	74,58	74,94
	A	6,88	6,64	7,22	6,62
	B	17,69	17,70	18,42	17,45

Çizelge 6.20'ye göre FPA-1 kullanımı ile %su emme oranının %3 oranında düşebildiği gözlenirken % pişme küçülme değerinde pozitif yönlü artışın olduğu görülmektedir. Duvar karo bünyeleri, yer karosu ve sırlı porselen bünye reçetelerinden daha yüksek %su emme ve düşük %pişme küçülme değerine sahiptir. Bunun nedenleri, kısa süreli düşük sıcaklık pişiriminin yapılması ile bünye porozitelerinin oldukça fazla olması ve kalsit kullanımının bu sürece desteği olarak düşünülebilir.

Çizelge 6.21. Duvar karo bünye reçetesinde karışım D.1 reçetesinde FPA-1 atığının kullanımı

	Karışım Kili D.1 Reçetesi	1/1	1/ 2	1/3	1/4
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%

Çizelge 6.21. Duvar karo bünye reçetesinde karışım D.1 reçetesinde FPA-1 atığının kullanımı (devam)

İstanbul kili 1	27	10	8	25	/
İstanbul kili 2	12	6	/	/	/
İstanbul kili 4	/	26	30	25	30
İstanbul kili 5	22	25	30	30	30
İstanbul kili 6	21	21	20	15	/
İstanbul kili 7	14	8	8	/	/
FPA-1	4	4	4	5	10
Toplam	100	100	100	100	100

Çizelge 6.22. Duvar karo bünye reçetesinde karışım D.1 reçetesinde FPA-1 atığının kullanımıyla tablet fiziksel analizlerinin alınması

	Birim	Karışım Kili D.1 Reçetesi	1/1	1/ 2	1/3	1/4
Öğütme Süresi	dk	25	25	25	25	25
Elek Bakiye	45 mic elek üstü	1,43	1,46	1,22	1,35	1,99
Kuru Mukavemet	N/mm2	1,426	1,25	1,268	1,333	1,48
% Pişme Küçülme	%	3,74	3,76	3,63	3,64	3,73

Çizelge 6.22. Duvar karo bünye reçetesinde karışım D.1 reçetesinde FPA-1 atığının kullanımıyla tablet fiziksel analizlerinin alınması (devam)

Pişmiş Mukavemet	N/mm2	22,09	21,10	24,67	23,59	27,99
%Su emme	%	13,23	12,74	12,54	12,78	12,34
Renk Analizi	L	75,22	74,87	75,76	75,95	75,91
	A	8,13	8,55	8,07	8,18	8,16
	B	18,31	19,52	19,45	19,53	19,16

Çizelge 6.22'de verilen bilgilere göre karışım d 1 reçetesi referansına göre %10 FPA-1 oranı ile en düşük %su emme derecesi ve % pişme küçülme değeri yakın olan reçete 1 /4 reçetesi olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda 1/ 4 reçetesi ile kuru mukavemet ve pişme mukavemeti testlerinde en yüksek değerler alınmıştır. Bu nedenle mevcut reçeteler üzerinde Eskişehir kaolin yerine silis ve karışım d.1 kil bileşimi yerine 1/4 karışım kil bileşiminin reçete çalışmaları Çizelge 6.23'te verilmiştir.

Çizelge 6.23. Duvar karo bünye reçetesinde %10 FPA-1 atıklı 1/ 4 karışım kil reçetesi ve tablet fiziksel testleri

	Duvar Karo Bünye Reçetesi	DK-A	DK-B	DK-C	DK-D
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
Afyon kili	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Karışım D.1 kili	56	56	/	/	/

Çizelge 6.23. Duvar karo bünye reçetesinde %10 FPA-1 atıklı 1/ 4 karışım kil reçetesi ve tablet fiziksel testleri (devam)

1/ 4 karışım kili		/	/	56	56	56
Söğüt Feldspatı 2		17,2	17,2	17,2	17,2	18
Kalsit		11,8	11,8	11,8	11,8	11
Eskişehir kaolin		4,5	/	4,5	/	/
Silis		/	4,5	/	4,5	5
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam		101,2	101,2	101,2	101,2	101,2
Öğütme Süresi	dk	14	14,5	14,5	14,5	15
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	5,6	5,85	5,7	5,76	5,65
Pişirim Rejimi		1130/1130 °C 32 dk 30x60 ebat Fayans fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	0,62	0,45	0,68	0,56	0,64
%Su emme	%	14,32	13,04	13,73	12,91	12,84
Renk Analizi	L	74,55	74,12	75,13	73,86	74,22
	A	7,31	7,71	7,55	7,66	7,8
	B	17,95	19,5	18,48	18,5	18,91

Çizelge 6.23'te bulunan bilgiler ile DK-D kodlu duvar karo bünye reçetesinin % su emme miktarının referans reçeteye göre %10 oranında daha düşük olduğu görülmüştür. Kuru dayanımı yine referans reçeteye göre %3,3 oranında daha yüksektir. % Pişme küçülme değeri referansa en yakın değer olarak belirlenmiştir. Bu nedenle DK-D kodlu reçete üzerinde hammadde tarama reçete çalışması başlatılmıştır.

Çizelge 6.24. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri a

		DK-D referans	DK-D1	DK-D2	DK-D3	DK-D4
Bileşen / % oran		%	%	%	%	%
Afyon kili		10,5	6,5	6,5	6,5	6,5
1/ 4 karışım kili		56	60	56	56	56
Söğüt Feldspatı 2		18	18	22	18	18
Kalsit		11	11	11	15	11
Silis		5	5	5	5	9
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam		101,2	101,2	101,2	101,2	101,2
Öğütme Süresi	dk	13,5	11,5	14,5	12	13,5
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	5,63	5,75	5,5	5,78	5,9
Pişirim Rejimi		1130/1130 °C 32 dk 30x60 ebat Fayans fabrika pişirimi				

Çizelge 6.24. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri a (devam)

Kuru Mukavemet	N/mm^2	0,87	0,7	0,58	0,63	0,57
% Pişme Küçülme	%	0,58	0,6	0,42	0,11	0,56
Pişme Mukavemeti	N/mm^2	16,84	17,23	18,07	17,89	17,79
%Su emme	%	16,36	16,34	16,26	17,97	16,40
Renk Analizi	L	74,15	73,03	73,79	73,39	73,92
	A	7,9	8,11	8,33	7,82	7,98
	B	18,93	19,28	19,55	19,11	18,98

Çizelge 6.24'te gerçekleştirilen hammadde taramasında ilitik yapıda olan Afyon kilinden karışım 1/ 4 kile doğru ve silise ayrı ayrı %4'lük oran kaydırılması sonucu %su emme ve % pişme küçülme değerlerinde belirgin farklılık gözlenmemiştir. Afyon kilinden kalsite %4 oran kaydırılması ile %pişme küçülmenin %80 oranında düştüğü ve %10 oranında %su emmenin arttığı görülmüştür. Renk anlamında tüm reçetelerde L değeri referansa göre %1,5 oranında düşmüştür.

Çizelge 6.25. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri b

	DK-D referans	DK-D5	DK-D6	DK-D7	DK-D8
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
Afyon kili	10,5	14,5	10,5	10,5	10,5

Çizelge 6.25. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri b (devam)

1/ 4 karışım kili		56	52	52	52	52
Söğüt Feldspatı 2		18	18	22	18	18
Kalsit		11	11	11	15	11
Silis		5	5	5	5	9
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam		101,2	101,2	101,2	101,2	101,2
Öğütme Süresi	dk	13,5	14	16	13	14,5
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	5,63	5,57	5,49	5,25	5,77
Pişirim Rejimi		1130/1130 °C 32 dk 30x60 ebat Fayans fabrika pişirimi				
Kuru Mukavemet	N/mm^2	0,87	0,68	0,75	0,69	0,69
% Pişme Küçülme	%	0,58	0,53	0,43	0,06	0,46
Pişme Mukavemeti	N/mm^2	16,84	16,47	15,28	15,96	13,74
%Su emme	%	16,36	16,7	17,25	18,17	17,14

Çizelge 6.25. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri b (devam)

Renk Analizi	L	74,15	73,42	73,82	73,74	73,66
	A	7,9	8,28	7,82	8,07	7,86
	B	18,93	18,73	18,05	18,09	18,32

Çizelge 6.25'te gerçekleştirilen hammadde taramasında 1/ 4 kodlu kil karışımından afyon kiline, söğüt feldspat ve silise ayrı ayrı %4'lük oran kaydırılması sonucu % su emme ve % pişme küçülme değerlerinde belirgin farklılık gözlenmemiştir. 1/ 4 kodlu kil karışından kalsite %4 oran kaydırılması ile %pişme küçülmenin %89 oranında düştüğü ve %10 oranında %su emmenin arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.26. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri c

	DK-D referans	DK-D9	DK-D10	DK-D11	DK-D12
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
Afyon kili	10,5	14,5	10,5	10,5	10,5
1/ 4 karışım kili	56	56	60	56	56
Söğüt Feldspatı 2	18	14	14	14	14
Kalsit	11	11	11	15	11
Silis	5	5	5	5	9
Sodyum silikat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam	101,2	101,2	101,2	101,2	101,2

Çizelge 6.26. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri c

Öğütme Süresi	dk	13,5	13	14	13	14
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	5,63	5,97	5,72	6,0	5,56
Pişirim Rejimi		1130/1130 °C 32 dk 30x60 ebat Fayans fabrika pişirimi				
% Pişme Küçülme	%	0,58	0,73	0,76	0,13	0,55
Kuru Mukavemet	N/mm^2	0,87	0,69	0,62	0,65	0,72
Pişme Mukavemeti	N/mm^2	16,84	16,08	17,46	17,48	16,86
%Su emme	%	16,36	16,27	16,34	17,97	16,11
Renk Analizi	L	74,15	73,08	72,78	73,21	73,37
	A	7,9	8,23	8,15	7,81	8,21
	B	18,93	18,89	19,21	18,64	18,95

Çizelge 6.26'da gerçekleştirilen hammadde taramasında söğüt feldspatından, afyon kiline ve karışım 1/ 4 kiline ayrı ayrı %4'lük oran kaydırılması sonucu %su emme değeri benzer oranlarda kalırken, % pişme küçülme değerinde %25'e varan artış gözlenmiştir. Feldspattan kalsite %4 oran kaydırılması ile %pişme küçülmenin %77 oranında düştüğü ve %10 oranında %su emmenin arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.27. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri d

		DK-D referans	DK-D13	DK-D14	DK-D15	DK-D16
Bileşen / % oran		%	%	%	%	%
Afyon kili		10,5	14,5	10,5	10,5	10,5
1/ 4 karışım kili		56	56	60	56	56
Söğüt Feldspatı 2		18	18	18	22	18
Kalsit		11	7	7	7	7
Silis		5	5	5	5	9
Sodyum silikat		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam		101,2	101,2	101,2	101,2	101,2
Öğütme Süresi	dk	13,5	14,5	13,5	15,5	17
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	5,63	5,66	5,53	5,58	5,65
Pişirim Rejimi		1130/1130 °C 32 dk 30x60 ebat Fayans fabrika pişirimi				
Kuru Mukavemet	N/mm^2	0,87	0,71	0,76	0,85	0,73
% Pişme Küçülme	%	0,58	1,23	1,41	1,09	1,06
Pişme Mukavemeti	N/mm^2	16,84	18,76	17,0	15,03	18,13

Çizelge 6.27. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri d (devam)

%Su emme	%	16,36		14,13	14,59	15,40	14,38
Renk Analizi	L	74,15		72,74	72,87	71,64	73,26
	A	7,9		8,69	8,44	8,99	8,62
	B	18,93		18,49	18,84	18,68	19,31

Çizelge 6.27'de gerçekleştirilen hammadde taramasında kalsitten reçetedeki diğer hammaddelere %4 oran kaydırılması ile %pişme küçülmenin %143 oranında arttığı, % su emmenin %14 oranında düştüğü tespit edilmiştir. Renk L derecesinde 2 puana kadar düşüşlerin olduğu gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında kalsitteki %oran değişiminin reçete bileşimini ciddi oranda farklılaştırabileceği, yapılacak çalışmalarda kalsit dengesinin kontrollü çalışılması gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 6.28. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri e

	DK-D referans	DK-D17	DK-D18	DK-D19	DK-D20
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
Afyon kili	10,5	13,5	10,5	10,5	10,5
1/ 4 karışım kili	56	56	59	56	56
Söğüt Feldspatı 2	18	18	18	21	18
Kalsit	11	11	11	11	14
Silis	5	2	2	2	2
Sodyum silikat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Çizelge 6.28. %10 FPA-1 atıklı DK-D reçetesinin hammadde tarama reçete tabletlerinin fiziksel testleri e (devam)

Öğütme Süresi	dk	13,5	13,5	13,5	13,5	13
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	5,63	5,63	5,81	5,94	5,07
Pişirim Rejimi		1130/1130 °C 32 dk 30x60 ebat Fayans fabrika pişirimi				
Kuru Mukavemet	N/mm^2	0,87	0,79	0,85	0,76	0,67
% Pişme Küçülme	%	0,58	0,65	0,65	0,64	0,37
Pişme Mukavemeti	N/mm^2	16,84	18,95	19,5	19,46	21,59
%Su emme	%	16,36	15,57	15,62	15,15	16,32
Renk Analizi	L	74,15	72,99	72,35	71,6	72,93
	A	7,9	8,21	8,5	8,62	7,8
	B	18,93	18,65	18,97	19,0	19,0

Çizelge 6.28'de gerçekleştirilen hammadde taramasında kalsitten reçetedeki diğer hammaddelere %4 oran kaydırılması ile %pişme küçülmenin %143 oranında arttığı, % su emmenin %14 oranında düştüğü tespit edilmiştir. Renk L derecesinde 2 puana kadar düşüşlerin olduğu gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında kalsitteki %oran değişiminin reçete bileşimini ciddi oranda farklılaştırabileceği, yapılacak çalışmalarda kalsit dengesinin kontrollü çalışılması gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 6.29. Duvar karo bünye reçetesinde karışım 1/ 4 kil reçetesinde FPA-2 atığının kullanımı

	Karışım Kili 1/4 Reçetesi	1/5	1/ 6	1/7	1/8
Bileşen / % oran	%	%	%	%	%
İstanbul kili 4	30	30	30	30	25
İstanbul kili 5	30	30	25	25	25
İstanbul kili 6	30	25	25	25	25
FPA-1	10	10	10	15	15
FPA-2	/	5	10	5	10
Toplam	100	100	100	100	100

Çizelge 6.30. Duvar karo bünye reçetesinde karışım 4/1 reçetesinde FPA-2 atığının kullanımıyla tablet fiziksel analizlerinin alınması

	Birim	Karışım Kili 1/4 Reçetesi	1/5	1/ 6	1/7	1/8
Öğütme Süresi	dk	10	10	10	10	10
% Pişme Küçülme	%	2,56	3,73	3,96	3,87	4,29
%Su emme	%	13,17	12,35	11,49	11,84	11,23

Çizelge 6.30. Duvar karo bünye reçetesinde karışım 4/1 reçetesinde FPA-2 atığının kullanımıyla tablet fiziksel analizlerinin alınması (devam)

Renk Analizi	L	76,95	76,09	75,39	75,48	75,48
	A	7,71	8,24	8,26	8,22	8,06
	B	18,37	19,12	19,47	19,08	19,02

Çizelge 6.30'da yer alan karışım kil reçetelerinde 1/7 kodlu kil karışım reçetesinin duvar karo DK-D referans reçetesinde 1/ 4 kili yerine aynı oranda girilerek Çizelge 6.31'de reçete çalışması yapılmıştır.

Çizelge 6.31. %10 FPA-1 ve %5 FPA-2 atıklı DK-D reçete çalışması ve tabletlerinin fiziksel testleri

	DK-D referans	DK-D1/7-1	DK-D1/7-2	DK-D1/7-3
Bileşen / % oran	%	%	%	%
Afyon kili	10	10	10	11
1/ 4 karışım kili	56	/	/	/
1/7 karışım kili	/	56	59	57
Söğüt Feldspatı 2	18	18	15	16
Kalsit	11	11	11	11
Silis	5	5	5	5
Sodyum silikat	0,7	0,7	0,7	0,7
Toplam	100,7	100,7	100,7	100,7

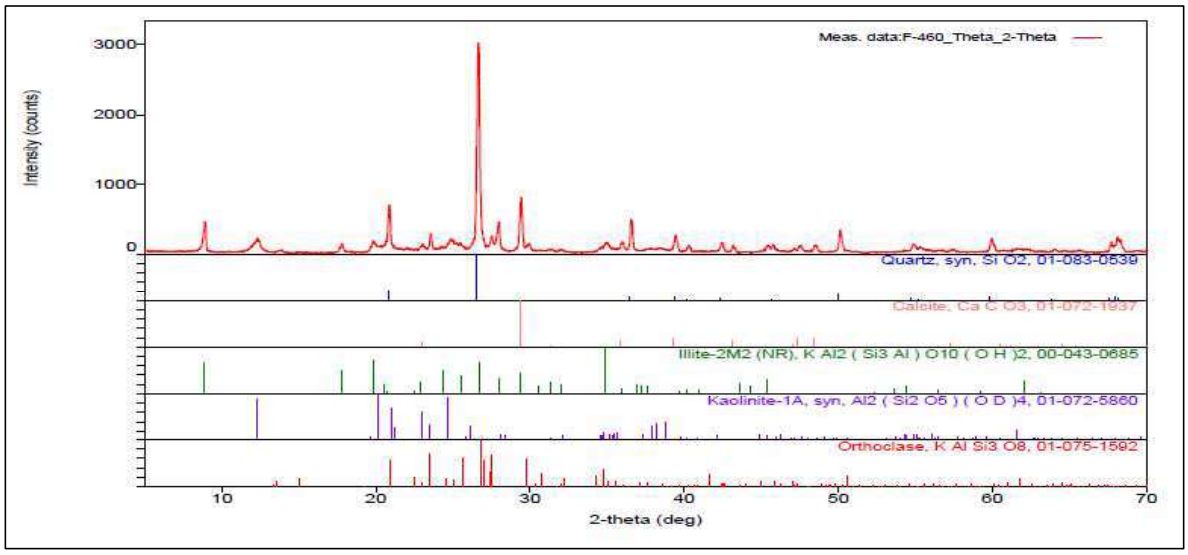
Çizelge 6.31. %10 FPA-1 ve %5 FPA-2 atıklı DK-D reçete çalışması ve tabletlerinin fiziksel testleri (devam)

Öğütme Süresi	dk	14,5	14	14	13,5
Elek Bakiye	63 mic elek üstü	5,8	5,60	5,10	5,73
Pişirim Rejimi		1130/1130 °C 32 dk 30x60 ebat Fayans fabrika pişirimi			
Kuru Mukavemet	N/mm^2	1,3	1,1	1,4	1,06
% Pişme Küçülme	%	0,48	0,44	0,56	0,52
Pişme Mukavemeti	N/mm^2	17,79	16,73	18,47	16,06
%Su emme	%	16,56	17,15	18,10	18,33
Renk Analizi	L	72,64	74,65	74,83	75,30
	A	8,23	8,07	8,05	7,85
	B	18,42	19,6	19,72	19,15

Çizelge 6.31'de yer alan DK-D referans reçetesi ile aynı oranda girilen 1/7 karışım kili ile %su emme değerlerinin %3,5 oranında arttığı, %pişme küçülmenin %8 oranında azaldığı görülmüştür. Bünye renginde 1/7 karışım kili ile %3 oranında L değerinin arttığı görülmüştür. Bu çalışma ile FPA-1 ve FPA-2 atıklarının duvar karo bünyesine karışım kil reçetesinin içerisinde bileşime girebileceğini bize göstermiştir.

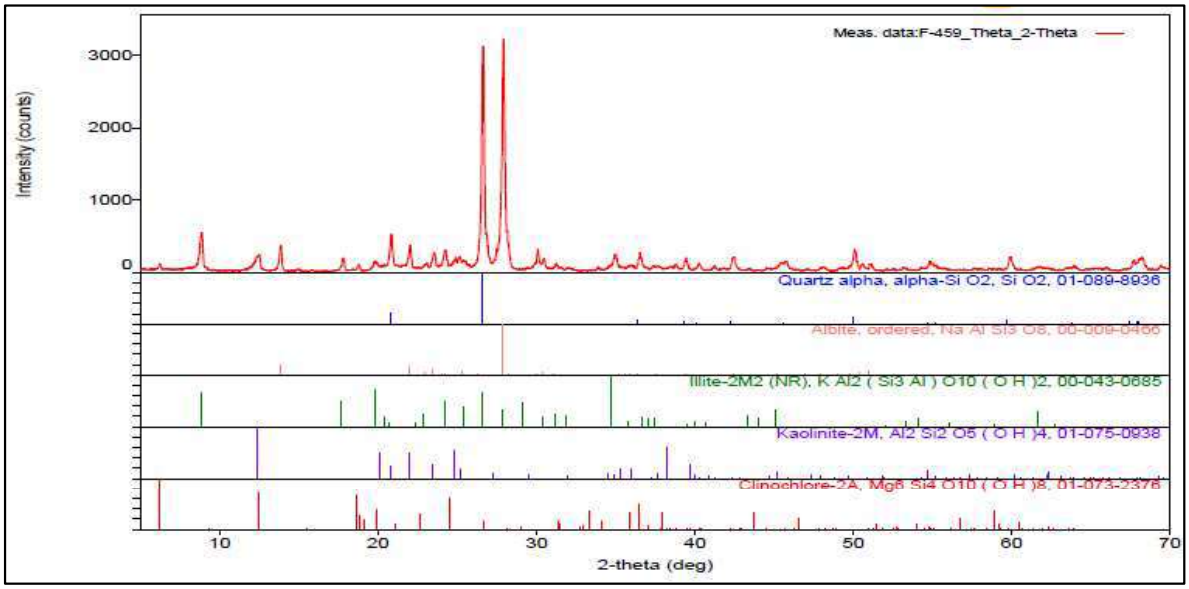
6.3.3. Geliştirilen Bünyelerin Kimyasal Analizleri

DK-D bünye reçetesinin XRD analizi Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.12. DK-D Duvar Karo bünyesinin (%10 FPA-1 atıklı) XRD analizi

YK-03 bünye reçetesinin XRD analizi Şekil 6.13'de verilmiştir.



Şekil 6.13. YK-03 Sırlı Porselen bünyesinin (%12 FPA-1+%6 FPA-2 atıklı) XRD analizi

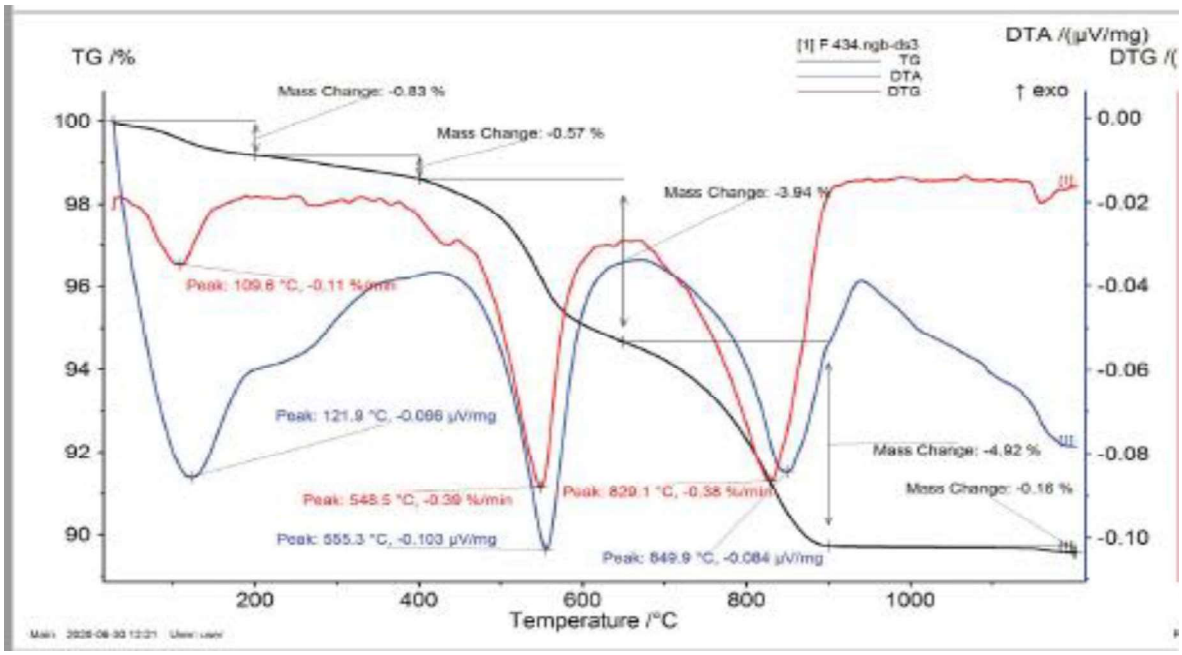
Çizelge 6.32'de geliştirilen DK-D duvar karo bünyesinin ve YK-03 yer karo/sırlı porselen bünyesinin XRF analizi verilmiştir.

Çizelge 6.32. DK-D ve YK-03 Bünye Granüllerinin XRF Analizleri

	DK-D Bünye XRF Analizi	**YK-03 Bünye XRF Analizi**
A.Z.	9,54	3,26
Na_2O	1,01	4,68
MgO	0,49	0,68
Al_2O_3	17,24	18,3
SiO_2	59,18	67,65
SO_3	0,13	0,11
K_2O	2,49	1,93
CaO	6,42	0,55
TiO_2	0,73	0,59
Fe_2O_3	2,5	2,02
TOPLAM	99,73	99,77

6.3.4. Geliştirilen Bünyelerin Termal Analizleri

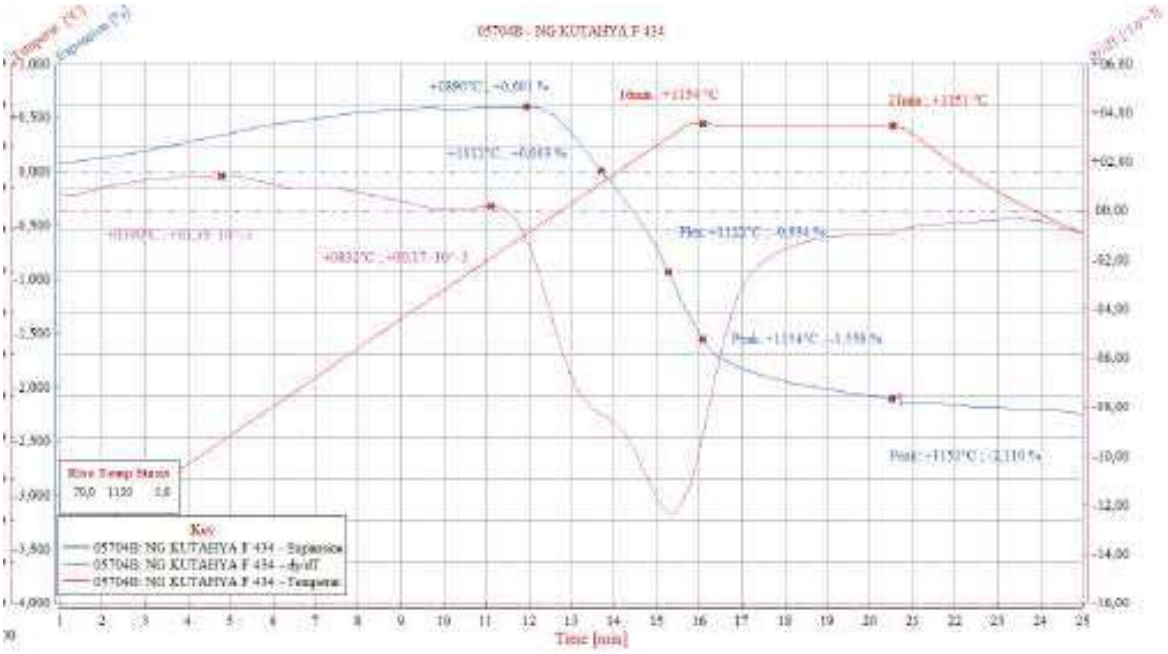
DK-D bünye reçete granülünün TG-DTA analizi Şekil 6.14'de verilmiştir.



Şekil 6.14 DK-D bünye granülü TG-DTA analizi

Şekil 6.14'te yer alan DK-D bünye granülü yapılan TG-DTA analizinde yaklaşık 30-200°C sıcaklık aralığında fiziksel suyunu kaybettiği görülmektedir. Mevcut nem miktarına da bağlı olarak kaybedilen su miktarı ~%0,83 olarak bulunmuştur. 200-400 °C sıcaklık aralığında gözlenen ağırlık kaybı DK-D bünye yapısında bulunması muhtemel organiklerin yanmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıkta ölçülen ağırlık kaybı ~%0,57 olarak belirlenmiştir. TG eğrisinde yaklaşık 400-650 °C sıcaklık aralığında görülen ağırlık kaybı ile DTA eğrisinde ~555 °C'de görülen endotermik reaksiyon ise yapıdaki kil minerallerinden kristal suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklık aralığında kaybedilen su miktarı %3,94 olarak tespit edilmiştir. DTA eğrisinde 650-900 °C sıcaklık aralığında yaklaşık 850 °C'de görülen endotermik pikin ve ~%4,92 oranındaki ağırlık kaybının bünyenin yapısında bulunması muhtemel karbonatlı bileşiklerin dekompozisyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Numunede 900- 1200 °C sıcaklık aralığında görülen toplam ~%0,16 oranındaki ağırlık kaybının ise sülfat türü bileşiklerin dekompozisyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. 30-1200 °C sıcaklık aralığında toplam ~%10,42 ağırlık kaybı mevcut olduğu görülmüştür.

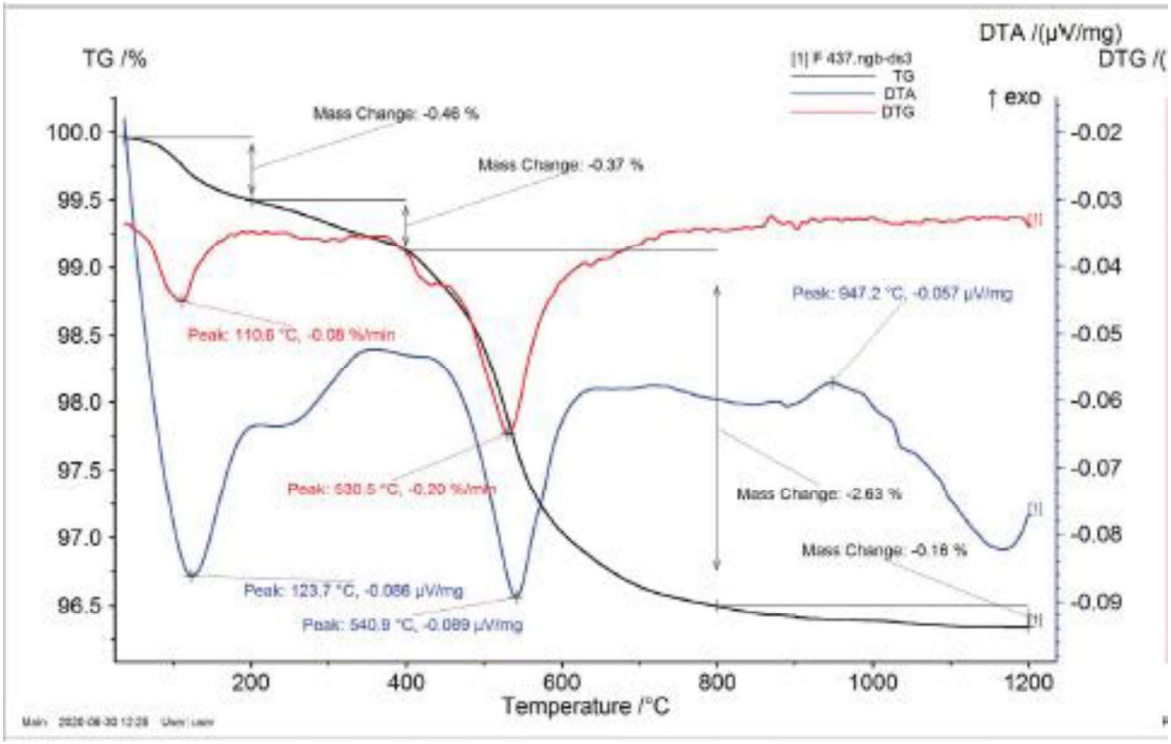
DK-D bünye granülünün optik dilatometre analiz grafiği Şekil 6.15'de verilmiştir.



Şekil 6.15 DK-D bünye granülü optik dilatometre analizi

Şekil 6.15'de grafiği verilen optik dilatometre analizi için 70 ° C/dk hız ile tepe sıcaklığına çıkış hızı, 1150 ° C tepe sıcaklığında 5 dk bekleme süresi rejimi uygulanarak optik dilatometre analizi alınmıştır.

DK-D bünye optik dilatometre analizine göre, 890 ° C'ye kadar (+) yönde %0,6 oranda genleşmekte ve sonrasında küçülmeye geçtiği görülmektedir. Sinterleme eğrisinin türevi pembe eğride verilmiştir. Sinterleme eğrisinin türevi ile sinterleme hızının maksimuma vardığı flex noktası sıcaklığı 1122 ° C'de ulaştığı görülmüştür. Numuneye uygulanan rejimde tepe sıcaklığı olarak belirlenen 1150 ° C'de 5 dakika beklemede tamamen sinterlenemediği ve teorik sıfır su emmeye ulaşamadığı görülmüştür. Bu sonuç beklenen bir sonuçtur, duvar karo bünyesi düşük pişirim sıcaklığına uygun yapıda ve yüksek % su emme oranına sahip olduğunu bize göstermektedir. YK-03 bünye reçete granülünün TG-DTA analizi Şekil 6.16'da verilmiştir.

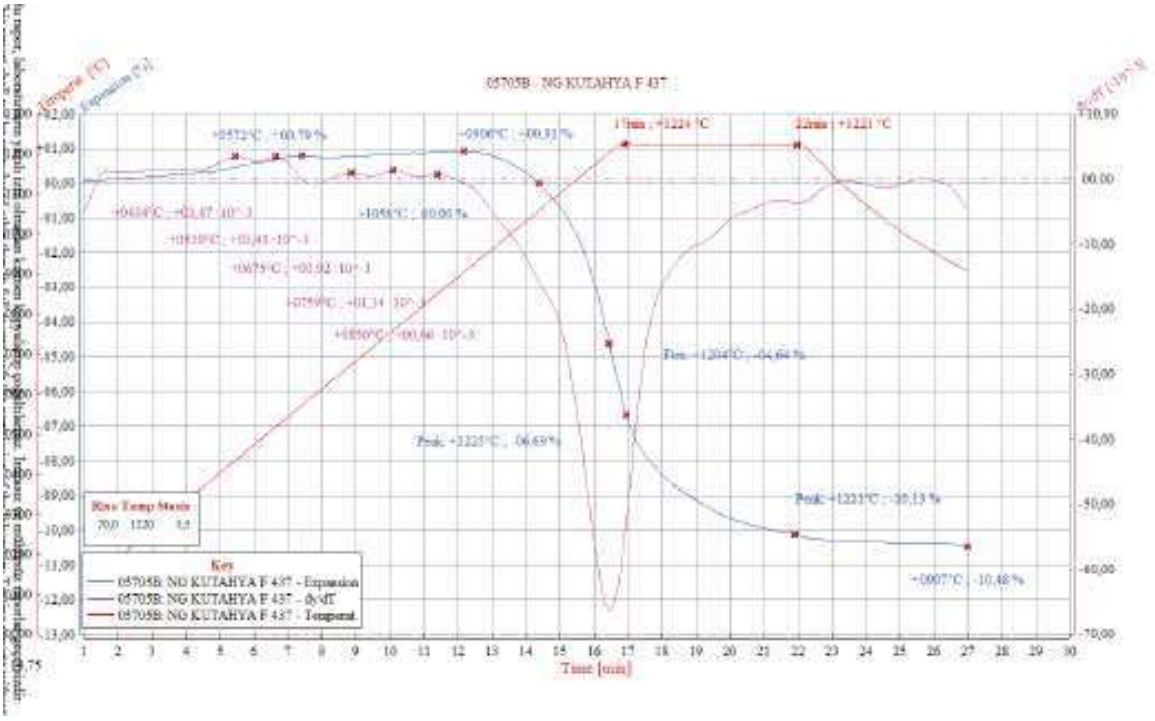


Şekil 6.16 YK-03 bünye granülü TG-DTA analizi

Şekil 6.15'te yer alan YK-03 numunesinin TG-DTA analiz grafiğine göre yaklaşık 30-200 °C sıcaklık aralığında fiziksel suyunu kaybetmektedir. Mevcut nem miktarına da bağlı olarak kaybedilen su miktarı ~%0,46 olarak bulunmuştur. ~200-400°C sıcaklık aralığında

gözlenen ağırlık kaybı yapıda bulunması muhtemel organiklerin yanmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıkta ölçülen ağırlık kaybı ~%0,37 olarak belirlenmiştir. TG eğrisinde yaklaşık 400-800°C sıcaklık aralığında görülen ağırlık kaybı ile DTA eğrisinde ~541°C'de görülen endotermik reaksiyon ise yapıdaki kil minerallerinden kristal suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklık aralığında kaybedilen su miktarı %2,63 olarak tespit edilmiştir. DTA eğrisinde yaklaşık ~947°C'de görülen ekzotermik pikin nedeni ise spinel fazı (meta kaolin → spinel) oluşumundan dolayıdır. Numunede 800-1200°C sıcaklık aralığında görülen toplam ~%0,16 oranındaki ağırlık kaybının ise sülfat türü bileşiklerin de kompozisyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. 30-1200°C sıcaklık aralığında toplam ~%3,62 ağırlık kaybı mevcuttur

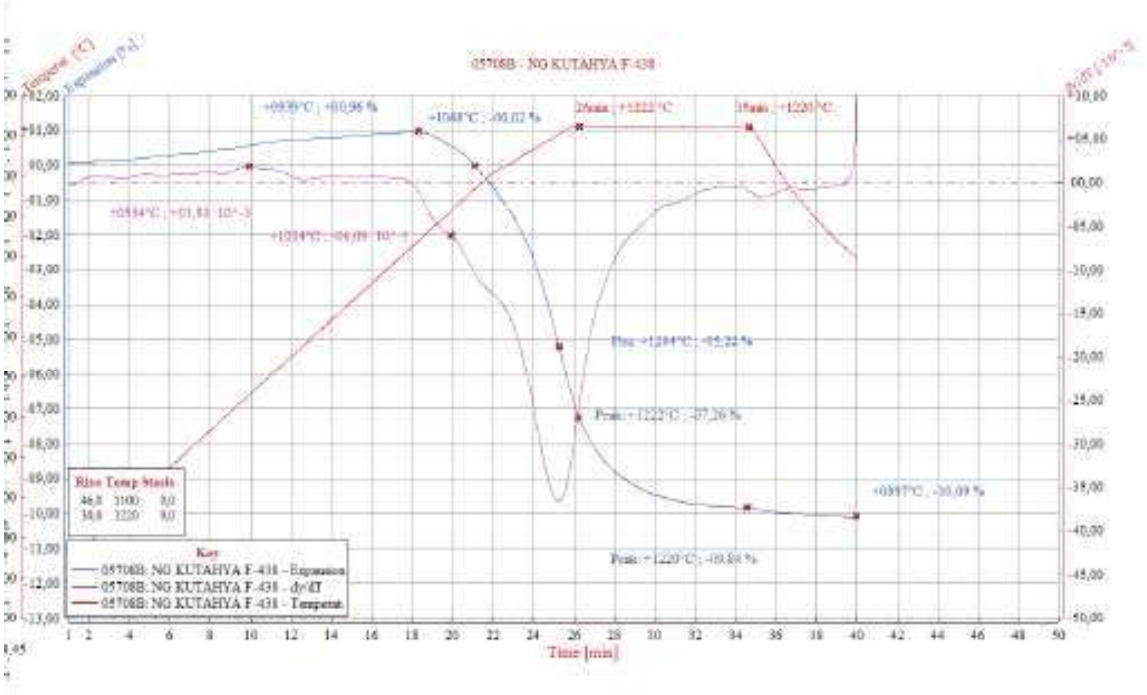
YK-03 bünye granülünün optik dilatometre analiz grafiği Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.17 YK-03 bünye granülü optik dilatometre analizi (Tepe sıcaklığında kalma süresi 5,5 dakika)

Şekil 6.17'de grafiği verilen optik dilatometre analizi için 70 ° C/dk hız ile tepe sıcaklığına çıkış hızı, 1220 ° C tepe sıcaklığında 5,5 dk bekleme süresi rejimi uygulanarak optik dilatometre analizi alınmıştır. Bu rejim uygulaması yer karosu rejimi için uygulanmıştır.

YK-03 bünye optik dilatometre analizine göre, 906 ° C'ye kadar (+) yönde %0,91 oranda genleşmekte ve sonrasında küçülmeye geçtiği görülmektedir. Sinterleme eğrisinin türevi pembe eğride verilmiş, sinterleme hızının maksimuma vardığı flex noktası sıcaklığının 1204 ° C'de ulaştığı görülmüştür. Numuneye uygulanan rejimde tepe sıcaklığı olarak belirlenen 1220 ° C'de 5,5 dakika beklemede tamamen sinterlenemediği ve teorik sıfır su emmeye ulaşamadığı görülmüştür. 1220 ° C'de beklemeye başladığı anda çekme değeri ~ %6,69 iken 5,5 dakika sonra ~ %10,13'tür.



Şekil 6.18 YK-03 bünye granülü optik dilatometre analizi (Tepe sıcaklığında kalma süresi 9 dakika)

Şekil 6.18'de grafiği verilen optik dilatometre analizi için 46 ° C/dk hız ile 1100 ° C, 1100 ° C sonrasında 1220 tepe sıcaklığına çıkış hızı 30 ° C/dk ile gerçekleşmiştir. 1220 ° C tepe sıcaklığında 9 dk bekleme süresi rejimi uygulanarak optik dilatometre analizi alınmıştır. Bu rejim uygulaması yer karosu rejimi için uygulanmıştır.

YK-03 bünye optik dilatometre analizine göre, 939 °C'ye kadar (+) yönde %0,96 oranda genleşmekte ve sonrasında küçülmeye geçtiği görülmektedir. Sinterleme eğrisinin türevi pembe eğride verilmiş, sinterleme hızının maksimuma vardığı flex noktası sıcaklığının 1204 ° C'de ulaştığı görülmüştür. Numuneye uygulanan rejimde tepe sıcaklığı olarak belirlenen 1220 ° C'de 9 dakika beklemede tamamen sinterlenemediği ve teorik sıfır

su emmeye ulaşamadığı görülmüştür. 1220 ° C'de beklemeye başladığı anda çekme değeri ~ %7,26 iken 5,5 dakika sonra ~ %9,84'tür.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Seramik karo üreticilerinin günden güne kapasite artırımı yaptığı günümüzde, kullanılabilir niteliğe sahip kil-kaolin ve feldspat hammaddelerinin stoğu ülkemizde tükenmekte, önümüzdeki 25 yıl içerisinde ciddi anlamda hammadde kaynak probleminin yaşanılacağı öngörülmektedir (Seres 2021, Eskişehir).

Artan karo üretim kapasiteleriyle öngörülen bu 25 yılın 10-15 seneye kadar düşebileceği beklenmektedir. İlave olarak Ukrayna-Rusya savaşının getirdiği Ukrayna kil-kaolin temini sıkıntıları, pandemi sürecinin beraberinde 3 yıl boyunca yaşanan hammadde temin güçlükleri nedeniyle sektör bazında zaman zaman hammadde krizleri yaşanabilmektedir. Bu durum göz önüne alındığında sektör atık sularının geri dönüşümü suyun geri dönüşümünün önemi kadar, atık kekin geri dönüşümünü de önemli ve vazgeçilmez kılmaktadır.

Gerçekleştirilen çalışmada, sırlama ve hazırlama ünitelerinden gelen atık suların geri dönüşümünden elde edilen FPA-1 kodlu endüstriyel kek atık ve polisaj-sulu kesim hatlarından gelen atık suların geri dönüşümünden elde edilen FPA-2 kodlu polisaj kek atığın hem duvar bünyesi hem de yer karo-sırlı porselen bünye reçetesinde karışım kil reçetesi içerisinde belirlenen oranlarda girilerek, bünye tabletlerinin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Geliştirilen duvar karo bünye reçetesinin DK-D içerisinde %56 oranında bulunan 4/1 kodlu karışım kil içerisinde %10 oranında FPA-1 kullanılmıştır. Laboratuvar sonuçlarının ardından yapılan işletme deneme üretimlerinde alınan sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. DK-D deneme massenin referans referans Duvar bünye reçetesi ile karşılaştırmalı işletme deneme sonuçları

	DK-D Deneme Bünye		Duvar Referans Bünye	
Pişirim Sıcaklığı/ Ürün Ebatı	1135/1140 °C 32 dakika pişirim süresi / 30x60 ebat üretimi			
Ürün Fırın Çıkış Ebatı (cm)	299,9	299,7	300	300,1
	598,9	599,2	599	599,1
Karo Kalınlığı (mm)	9,2		9,3	
Pişme Mukavemeti (Eğilme Dayanımı (N/mm²)	24,81		22,77	
% Su Emme	17,84		18,14	

Teknik anlamda olumlu sonuçlanan DK-D reçetesinin fayans üretimi prosesinde kullanıma girerek günlük granül üretim kapasitesine oranla hesaplanan 15,12 ton/gün FPA-1 atığın geri dönüşümü mümkün olmuştur. Bir önceki reçete ile kıyaslandığında 9,072 ton/gün FPA-1 atık kullanımı artmıştır.

Geliştirilen yer karo/sırlı porselen bünye reçetesinin YK-03 içerisinde %35 oranında bulunan 1.1 kodlu karışım kil içerisinde %12 oranında FPA-1 ve %6 oranında FPA-2 atıkları kullanılmıştır. Laboratuvar sonuçlarının ardından yapılan işletme deneme üretimlerinde alınan sonuçlar Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. YK-03 deneme massenin referans YK-02 kodlu bünye reçetesi ile karşılaştırmalı işletme deneme sonuçları

	YK-03 Deneme Bünye		YK-02 Referans Bünye	
Pişirim Sıcaklığı/ Ürün Ebatı	1195/1190 °C 41 dakika pişirim süresi / 42,5 x42,5 ebat üretimi			
Ürün Fırın Çıkış Ebatı (cm)	422,6	422,7	423,1	423
	422,7	422,1	423,4	423
Karo Kalınlığı (mm)	8,8		8,9	
Pişme Mukavemeti (Eğilme Dayanımı (N/mm²)	47,65		37,84	
% Su Emme	0,115		0,66	

Teknik anlamda DK-D bünyesinin ardından YK-03 bünyesinin de olumlu sonuçlarının ardından işletme YK-03 reçetesi ile granül üretimine başlamıştır. Bu sayede günlük granül üretim kapasitesine oranla hesaplanan 37,8 ton/gün FPA-1 ve 18,9 ton/gün FPA-2 atığın geri dönüşümü mümkün olmuştur.

Her iki bünye reçetesindeki FPA-1 atığının kullanımının 19.051,2 ton/yıl, FPA-2 atık kullanımının 9.525,6 ton/yıl olacağı hesaplanmıştır. Toplamda 28.576,8 ton/yıl atık su tesislerinden gelen geri dönüştürülmüş atığın kullanımı ile sürdürülebilirlik adına önemli adımlar atılmıştır. Karışım kil reçetesinde %10 oranında maliyet avantajı sağlanmıştır. Yaklaşık 28.576,0 ton/yıl atık kullanımı ile kil hammadde tüketiminin de aynı oranda azalacağı görülmüştür. Satın alınan kilin ortalama birim maliyeti 2020 yılı itibariyle ortalama 100 Tl/ton olduğu düşünülürse, 2.857.600,0 Tl/yıl hammadde alımının önüne geçilebileceği hesaplanmıştır.

Yer karosu ve sırlı porselen bünye reçetelerinin karışım kil reçetesinde FPA-1'in %16'ya ve FPA-2 atığının %10'a artırma potansiyeli gerçekleştirilen reçete çalışmalarıyla görülmektedir. Mevcut YK-03 bünye reçetesinin kalite parametrelerine uygunluğu nedeniyle işletmede kalite kayıplarının yaşanmaması adına atık kullanımı kontrollü olarak artırılabilir. Aynı şekilde DK-D reçetesi üzerinden yapılan reçete çalışmalarında karışım kil reçetesi 1/ 4 kodlu reçetesinde %5-%10 aralığında FPA-2 atığının kullanımı potansiyeli görülmektedir. Ancak mevcut durumda fayans üretim prosesinin yüzey hatalarına karşı hassas bir proses sürecine sahip olması nedeniyle %10 FPA-1 atıklı 1/ 4 kodlu karışım kil reçetesi ile üretim denemeleri alınarak, granül üretimlerine başlanmıştır.

Gerçekleştirilen tez çalışması NG Kütahya Seramik Ar-Ge Merkezi bünyesinde Üniversite-Sanayi iş birliği projesi olması ile ayrıca bir öneme sahiptir. "NGMAS06 Seramik Atık Sularından Elde Edilen Endüstriyel Kekin, Seramik Bünyelerinde Kullanımı" proje kodu ile 01.11.2019 - 31.10.2020 tarihleri arasında gerçekleştirilen proje, Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'nın Hakem komite faaliyet izleme toplantısının ardından 03.11.2021 tarihindeki karar tutanağı'na istinaden projenin başarıyla kapanışı gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ağaçayak, T., 2009, Seramik Hammaddeler, Ders Notu, Selçuk Üniversitesi.

Akkurt, İ., 2001, Çanakkale Civarındaki Alkali Hammaddelerin Seramik Yer Karosu Üretiminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Aksoy, O., 1995, Refrakter Killer ve Şiferton, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu.

Anastasakıs, G., 2013, Primary Raw Materials Used in Ceramic Industry, National Technical University of Athens, Greece, p.25.

Anonim, 2002a, Applied Ceramic Technology, C.I, Sacmı Imola S.C.A R.L., Italy.

Anonim, 2002b, Applied ceramic technology, Volume II, SACMI IMOLA s.c.a.r.l., Italy.

Anonim, 2012, https://www.remas.com.tr/kontinu-besleme/, erişim tarihi: 19.06.2022.

Anonim, 2020, http://ente.com.tr/urunlerimiz/yapi-malzemeleri/seramik-sirlama-ekipmanlari, erişim tarihi: 19.06.2022.

Anonim, 2022a, https://www.efi.com/products/inkjet-printing-and-proofing/cretaprint-ceramic-tile-printers/efi-cretaprint-m4/overview/, erişim tarihi: 19.06.2022.

Anonim, 2022b, https://www.bmr.it/en-gb/prod/calibra-4rt/, erişim tarihi: 19,06.2022.

Arslan, E.I., Aslan, S., Topal, M., 2010, Karo endüstrisi atık sularının fiziko kimyasal arıtılabilirliği, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ ,Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bashimov, G., 2020, Türkiye Seramik Sektörünün Rekabetçilik Düzeyinin Belirlenmesi, Ekonomi ve Yönetim Araştırmaları Dergisi, Cilt: 9, Sayı: 1.

Bora, D.J., 2017, Importance of Image Enhancement Technıques in Color Image Segmentatıon: a Comprehensıve and Comparatıve Study, Indian J.Sci.Res. 15 p. 115-131.

Çakıcı, R.İ, 2014, Seramik Üretiminde Alternatif Hammaddelerin Kullanılma Olanaklarının Araştırılması ve Maliyet Azaltma Çalışmalarının Yapılması, Yüksek lisans tezi, Maden Mühendisliği Programı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.

Djambazov, S., Yoleva, A., 2002, Investigation of Sanitary Porcelain Scrap Behaviour in Ceramic Bodies for Single Fired Wall Tiles, Qualicer, p.3-5.

Elfadaly, E., Bekir, I.M., 2010, Recycling of Ceramic Industry Wastes in Floor Tiles Recipes", Helwan University, Cairo, Egypt.

Enrique, J.E., Monforrt, E., Busani, G., Mallol, G., 2000, Water Saving Techniques in the Spanish Tile Industry , Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 39 p.149-154.

Geredeli, A. ve Özbayoğlu, G., 1995, Simav Feldspatının Flotasyonu, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s.71.

Göl, C., 2006, Productıon of Ceramıc Tiles by Using Marine Sludge Additives, Master of Chemical Engineering, Izmir Institute of Technology.

Kayacı B., 2006, Proses Ham Atığının Seramik Karo Bünyelerde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı.

Kumar, S., Singh, K., 2001, Effects of Fly Ash Additions on the Mechanical and Other Properties of Porcelain stoneware tiles, Jamshedpur 831 007, India.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lee, W.E., Iqbal, Y., 2001, Influence of mixing on mullite formation in porcelain, Journal of European Ceramic Society., 21, p 2583-2586.

Maden Tetkik ve Arama (MTA) Müdürlüğü, Kalsit, https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kalsit, erişim tarihi: 19.06.2022.

Monfort, E., Garcia, T.J., Monro, M. ve Bou, E., 2002, Feasibility of Recycling Fired Tile Waste, Qualicer, p.99-101.

Poyraz, M., Yılmaz, Z., 2018, Cilt 8, Seramik Karo Sektöründe Sürdürebilirlik ve Geri Dönüşüm, Sanat ve Tasarım Dergisi, Sayı 1, s. 256 – 270.

Reed, J. S., 1995, Principles of Ceramics Processing, , John Wiley &Sons, Inc., New York.

Sakarya, G., Ubay E., 2021, Yer Karosu Bünye Reçetesine Cüruf Atığı İlavesinin Mekanik ve Fiziksel Özelliklere Etkisinin İncelenmesi, Araştırma Makalesi, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi.

Sümer, G., Kaya, M., 1995, Aydın-Çine Feldspatlarının Flotasyon ile Zenginleştirilmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s.59.

Tarhan, M., 2010, Porselen Karo Bünyelerinde Sinterleme Hızı- Kompozisyon İlişkileri, Doktora Tezi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi.

Torres, P., Manjate, R., Quaresma, S., Fernandes, H.R., Ferreira, J.M.F., 2007, Development of Ceramic Floor Tile Compositions Based on Quartzite and Granite Sludges, Volume 27, Issue 16, p. 4649-4655.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tuygun, T., 2020, Sektörel Uygulama Kılavuzu (Taslak), Seramik Üretimi, Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi, https://webdosya.csb.gov.tr/db/sanayihavarehberi/icerikler/23_seram-k-uret-m--20200103075114.pdf, erişim tarihi:19.06.2022.

Varışlı, Ö.S., 2019, Yer Karosu Seramik Sır Bileşimlerinin Dijital Mürekkep Performansına Etkisi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Vari, A., 2000, Raw material preperation and forming of ceramic tiles, S.A.L.A., Modena, Italy.

Yıldırım, İ., Kaytaz, Y., Önal, G., 1995, Seramik Killerinin Zenginleştirilmesinde Siklon Parametrelerinin Araştırılması, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s.151.

Yıldız, G., 2020, Türkiye Seramik Üretiminde ilk 10'da, https://www.aa.com.tr/tr/ekonomi/turkiye-seramik-uretiminde-dunyada-ilk-10da/1763174, erişim tarihi: 19.06.2022.