

173944

**SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM FABRİKASI ATIĞI
KIRMIZI ÇAMURDAN HAREKETLE ÜRETİLEN
PİGMENTLERİN SERAMİK SEKTÖRÜNDE
KULLANIM KAPASİTESİNİN ARAŞTIRILMASI**

Engin AKGÜN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat – 2003

**SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM FABRİKASI
ATIĞI KIRMIZI ÇAMURDAN
HAREKETLE ÜRETİLEN PİGMENTLERİN
SERAMİK SEKTÖRÜNDE KULLANIM
KAPASİTESİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Engin AKGÜN
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat 2003**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Engin AKGÜN' ün ' Seydişehir Alüminyum Fabrikası Atığı Kırmızı Çamurdan Hareketle Üretilen Pigmentlerin Seramik Sektöründe Kullanım Kapasitesinin Araştırılması' başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 06.02.2003 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Bekir KARASU	
Üye	: Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Münevver ÇAKI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/02/2003 tarih ve5/4..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü
40000

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SEYDİŞEHİR ALÜMİNYUM FABRİKASI ATIĞI KIRMIZI ÇAMURDAN HAREKETLE ÜRETİLEN PİGMENTLERİN SERAMİK SEKTÖRÜNDE KULLANIM KAPASİTESİNİN ARAŞTIRILMASI

ENGİN AKGÜN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bekir KARASU

2003, 53 sayfa

Bu çalışmada, yüksek demir oksit içeriğine sahip (~ % 35) Seydişehir Alüminyum Tesisi atığı kırmızı çamurun ve çamurdan türetilen pigmentlerin duvar, yer karosu sırları ile granit karo bünyesinde değerlendirilebilirlikleri incelenmiş ve olumlu sonuçlara ulaşılmıştır. Farklı oksit ve atık kombinasyonlarından hazırlanan yığından türetilen pigment boyalar, duvar ve yer karosu sırları ile granit bünyelere katılmıştır. Duvar ve yer karosu sırlarında ve granit bünyede açık sarı ve kahveden koyu yeşil ve siyaha geniş aralıkta renkler elde edilmiştir. Üretilen sırlı karolar ve granit bünyelere standart testler uygulanmış, numuneler testleri başarıyla geçmiştir. Sonuçta, gerek çevreye etkilerinden dolayı bir atık malzemenin değerlendirilmesi gerekse seramik boya maliyetlerinin düşürülmesi sağlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Kırmızı çamur, Atık, Pigment, Duvar-yer karosu sırtı, Granit.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATIONS ON THE USAGE CAPACITY OF PIGMENTS DERIVED FROM SEYDİŞEHİR ALUMINYUM FACTORY' S WASTE RED MUD IN CERAMIC INDUSTRY

ENGİN AKGÜN

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bekir KARASU

2003, 53 pages

In this study the possible usage of Seydisehir Aluminyum Factory's waste red mud with high iron oxide content (~ 35 %) in floor and wall tile glazes and porcelain tile bodies was investigated. Pigments based on the combination of different oxides and red mud were prepared and added into the relevant systems studied under industrial working conditions. Products coloured with newly developed pigments were tested. According to positive and satisfactory test results it was concluded that waste red mud could be evaluated in the form of pigment with the advantage of being environmentally friendly and of lowering the colouring agent costs.

Keywords: Red mud, Waste, Pigment, Wall-floor tile glazes, Porcelain tile body.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında yardımlarından dolayı değerli hocalarım Doç. Dr. Bekir KARASU, Yard. Doç. Dr. Münevver ÇAKI ve Araç. Gör. Güray KAYA' ya, değerli arkadaşım Levent TOSUNER' e, deneysel çalıőmalarımda yardımlarını esirgemeyen Eskişehir Toprak Seramik Karo Fabrikası çalıőanlarına ve bana her türlü desteği sağlayan aileme teşekkür ederim.

Engin AKGÜN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. RENK NEDİR ?	2
2.1. Rengin Ölçülmesi ve Renk Oluşumunu Etkileyen Faktörler	3
3. KIRMIZI ÇAMURLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	5
3.1. Amaç	6
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	7
4.1. Kullanılan Hammaddeler	7
4.2. Çalışma Esnasında Kullanılan Cihazlar	7
4.3. Duvar ve Yer Karosu Sırları İçin Pigment Hazırlama ve Uygulama Süreci	9
4.4. Porselen Karo Bünyesi İçin Pigment Hazırlama ve Uygulama Süreci	11
4.5. Sırlı Duvar ve Yer Karolarına Uygulanan Testler ve Analizler	13
4.5.1. Harkort Testi	13
4.5.2. Otoklav Testi	13
4.5.3. Sırlı Yüzey Aşınma Testi	13
4.5.4. Sırlı Yüzeylerin Sertlik Derecesinin Belirlenmesi	14
4.5.5. Renk Değerlerinin Ölçülmesi	14

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
4.6. Pigmentli Porselen Karo Bünyelere Uygulanan İşlemler.....	15
4.6.1. Derin Aşınma Testi	15
4.6.2. Yüzeyin Sertlik Derecesinin Belirlenmesi	15
4.6.3. Su Emme Testi	15
4.6.4. Üç Noktalı Eğme Testi	15
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	17
5.1. Hazırlık Çalışması	17
5.2. Sırlı Duvar ve Yer Karolarına Uygulanan Harkort Testi Sonuçları	18
5.3. Sırlı Duvar ve Yer Karolarına Uygulanan Otoklav Testi Sonuçları	19
5.4. Pigmentli Sırların Uygulandığı Yer Karolarına Yapılan Yüzey Aşınma Testi Sonuçları	20
5.5. Pigmentli Sırların Uygulandığı Yer Karolarına Yapılan Yüzey Sertliği Testi Sonuçları	21
5.6. Pigmentli Sır Uygulaması Gerçekleştirilen Duvar ve Yer Karolarının Renk Değerleri	22
5.7. Pigmentli Granit Bünyelere Uygulanan Derin Aşınma Testi Sonuçları	25
5.8. Pigmentli Granit Bünyelerdeki Su Emme Test Sonuçları	26
5.9. Pigmentli Granit Bünyelerdeki Üç Noktalı Eğme Testi Sonuçları	27
5.10. Pigment İçeren Granit Bünyelerdeki Yüzey Setliği Değerleri	27
6. GENEL SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	45

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

Sayfa No

EK.1 BAYER SÜRECİ VE KIRMIZI ÇAMURUN AÇIĞA ÇIKIŞI	48
Asidik Yöntemler	48
Elektro Termik Yöntemler	48
Bazik Yöntemler	48
Hammadde Hazırlama Bölümü	48
Otoklav ve Kırmızı Çamur Bölümü	48
Ayrışma ve Hidrat Filtrasyonu Bölümü	49
Buharlaştırma Bölümü	49
Kalsinasyon Bölümü	49
EK.2 PİGMENT ÜRETİM SÜRECİ	51
Hammaddenin Hazırlanması.....	51
Çöktürme	52
Kalsinasyon.....	52
Öğütme ve Boyut Kontrolü.....	52
Yıkama.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

4.1. Kırmızı çamur-metal oksit sisteminde hazırlanan pigment harmanları	11
5.1. Atık kırmızı çamurun herhangi bir işlemde geçirilmeden yer karosu mat sır harmanına % 3 ve % 5 oranlarında katılması sonucu elde edilen renkler	17
5.2. Kırmızı çamur-metal oksit harmanlarının pigment formuna getirildikten sonraki görüntüleri	18
5.3. 1 no' lu reçetenin duvar karosu yarı şeffaf (a, b), opak (c, d), ve mat (e, f) sırlarına sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler	28
5.4. 2 no' lu reçetenin duvar karosu yarı şeffaf (a, b), opak (c, d), ve mat (e, f) sırlarına sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler	29
5.5. 3 no' lu reçetenin duvar karosu yarı şeffaf (a, b), opak (c, d), ve mat (e, f) sırlarına sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler	30
5.6. 4 no' lu reçetenin duvar karosu yarı şeffaf (a, b), opak (c, d), ve mat (e, f) sırlarına sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler	31
5.7. 1 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak (a, b) ve mat (c, d) ile 2 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak (e, f) ve mat (g, h) sırlara sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler	32
5.8. 3 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak (a, b) ve mat (c, d) ile 4 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak (e, f) ve mat (g, h) sırlara sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler	33

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No

5.9. Çizelge 7.4.' te verilen oranlarla hazırlanan pigmentlerin granit bünyeye % 3 oranında ilâvesiyle elde edilen renkler	34
5.10. Çizelge 7.4.' te verilen oranlarla hazırlanan pigmentlerin granit bünyeye % 3 oranında ilâvesiyle elde edilen renkler	35
5.11. 3 no' lu reçetenin duvar karosu opak sıra (1) ve 4 no' lu reçetenin duvar karosu mat sıra (2) ilâvesiyle elde edilen SEM görüntüleri	36
5.12. 3 no' lu reçetenin duvar karosu opak sıra (1) ve 4 no' lu reçetenin duvar karosu mat sıra (2) ilâvesiyle elde edilen sırların kesitlerinden alınan yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri	36
5.13. 3 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak sıra (1) ve 4 no' lu reçetenin yer karosu mat sıra (2) ilâvesiyle elde edilen SEM görüntüleri	37
5.14. 3 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak sıra (1) ve 4 no' lu reçetenin yer karosu mat sıra (2) ilâvesiyle elde edilen sırların kesitlerinden alınan yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri	37
5.15. 3 no' lu pigmenti içeren duvar karosu opak sır kesitinden alınan SEM görüntüsü	38
5.16. Şekil 5.15.' da 1 ile belirtilen fazın pigmente ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu	38
5.17. Şekil 5.15.' da 2 ile belirtilen fazın EDX analizi sonucu	39
5.18. 4 no' lu pigmenti içeren duvar karosu mat sır kesitinden alınan SEM görüntüsü	39
5.19. Şekil 5.18.' de 1 ile belirtilen fazın pigmente ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu	40
5.20. 3 no' lu pigmenti içeren yer karosu parlak opak sır kesitinden alınan SEM görüntüsü	40
5.21. Şekil 5.20.' de 1 ile belirtilen fazın EDX analizi sonucu	41
5.22. Şekil 5.20.' de 2 ile belirtilen fazın EDX analizi sonucu	41

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No

5.23. Şekil 5.20.' de 3 ile belirtilen fazın pigmente ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu	42
5.24. Şekil 5.20.' de 4 ile belirtilen fazın EDX analizi sonucu	42
5.25. 4 no' lu pigmenti içeren yer karosu mat sırt kesitinden alınan SEM görüntüsü	43
5.26. Şekil 5.25.' te 1 ile belirtilen pigmente ait fazın EDX analizi sonucu	43
Ek 1.1. Bayer Süreci' ne göre boksit cevherinden alümina eldesi	50
Ek 2.1. Pigment üretimi genel akım şeması	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
4.1. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi	7
4.2. Kırmızı çamurun tane boyut dağılımı	9
4.3. Duvar ve yer karosu için hazırlanan pigment reçeteleri	10
4.4. Şekil 4.1.' de numaralandırılan noktalardaki % atık-metal oksit bileşimleri	12
4.5. Sırlı yüzeylerin aşındıkları devir sayısına göre sınıflandırılması	14
4.6. Mohs sertlik skalası	14
5.1. Sırlı duvar karolarına uygulanan Harkort testi sonuçları	19
5.2. Sırlı yer karolarına uygulanan Harkort testi sonuçları	19
5.3. Sırlı duvar karolarına uygulanan Otoklav testi sonuçları	20
5.4. Sırlı yer karolarına uygulanan Otoklav testi sonuçları	20
5.5. Pigment içeren sırla kaplı yer karoları ile pigment içermeyen referans sırn uygulandığı yer karolarının yüzey aşınma testi sonuçları	21
5.6. Pigment içeren sırla kaplı yer karoları ile pigment içermeyen referans sırn uygulandığı yer karolarının yüzey sertliği testi sonuçları	21
5.7. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen yarı şeffaf duvar karosu sırlarının optik değerleri	22
5.8. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen opak duvar karosu sırlarının optik değerleri	22
5.9. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen mat duvar karosu sırlarının optik değerleri	23
5.10. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen parlak opak yer karosu sırlarının optik değerleri	23
5.11. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen mat yer karosu sırlarının optik değerleri	23
5.12. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen duvar karosu sırlarında oluşan renkler	24

ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

Sayfa No

5.13. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen yer karosu sırlarında oluşan renkler	24
5.14. Pigmentli ve referans granitlerin derin aşınma test sonuçları	25
5.15. Pigmentli ve referans granitlerdeki % su emme miktarları	26
5.16. Pigmentli ve referans granit bünyelerin üç noktalı eğme testi sonuçları	27

1. GİRİŞ

Geleneksel seramik ürünlerin renklendirilmesinde saf geçiş metal oksitlerinin yanı sıra, uygun hammaddelerin belli oranlarda karıştırılıp standart boya hazırlama süreçlerinden geçirilmesi sonucu üretilen pigmentler de kullanılmaktadır.

Pigment, doğru bir şekilde formüle edilip hazırlanmış hammaddeler topluluğunun ürünüdür ve genelde oksitler, karbonatlar, tuzlar, alümina ve silikadan hareketle üretilir. Uygulanan kalite ve süreç kontrol işlemleri de ürün kararlılığının korunabilmesi açısından önemlidir. Pigment boya üretimi her aşamasında hassas kontrol gerektirmekte olup karıştırma, kalsinasyon ve son ürünün tane boyutunu küçültme kademelerinden meydana gelen bir süreçtir [1-2].

Gerçekleştirilen araştırmayla, kimyasal bileşiminin uygunluğu göz önünde bulundurularak Seydişehir Alüminyum Tesisi atığı kırmızı çamurun pigment formuna sokulup seramik sektöründe kullanılabilirliğinin sağlanmasına çalışılmıştır.

2. RENK NEDİR ?

Renk, gözlerimizin bize sağladığı bir görüntü algılamasıdır ve renk üretmek için üç unsura ihtiyacımız vardır [3].

- i) Işık kaynağı
- ii) Rengi yansıtacak nesne
- iii) Nesnenin rengini algılayacak bir araç

Uluslararası renklendirme komisyonu CIE rengi anlatabilmek için standart birkaç ışık kaynağı seçmiştir. Bunlardan bir tanesi 2854 K tungsten-filament lambadır. Bu lambanın ışığının sıvı filtreden geçirilmesiyle ortalama gün ışığına çok yaklaşılr [3].

Herhangi bir ışık kaynağından elde edilen bir ışık seramik kaplamalar gibi bir nesneye çarpınca, oluşabilecek sınırlı sayıda ihtimâl vardır. Bunlardan bir tanesi kaplama derinliğine ışığın geçişidir [3]. Bir diğeri ise yansımadır ki bu da ancak kırınım indisindeki bir değişimle meydana gelir. Bir çok seramik kaplama için yaklaşık 1,5 civarındaki kırınım indisinde hava sınırında meydana gelen yansıma yaklaşık % 4 civarındadır. Yüksek indis değeri daha çok yansıma demektir [3].

Seramik ürünlerin en önemli niteliklerinden biri de dekoratif açıdan geniş bir renk yelpazesine sahip olmalarıdır. Renkli çamurlar uzun yıllardan beri çömlek üretiminde dekorasyon unsuru olarak kullanılmaktadır. Renk, bakış açısına bağlı olarak pek çok farklı şekilde tanımlanabilir. Psikologlar, rengi, retinaya canlılık katan şey, fizikçiler ise görünür spektrumda dalga boylarının absorblanması şeklinde belirtirler. Radyo dalgalarından gama ışınlarına doğru küçülerek giden yelpazede görünür spektrum 400 nm ile 700 nm arasındadır. Spektrumda oldukça küçük bir yer kaplayan bu aralıkta mor en küçük, kırmızı ise en büyük dalga boyuna sahiptir. Bir objenin yeşil görünmesi aslında objenin yeşil ışık dışındaki tüm dalga boyundaki ışıkları absorbe ettiği anlamındadır [3].

2.1. Rengin Ölçülmesi ve Renk Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Günümüzde seramik endüstrisinde en yaygın renk ölçüm yöntemi Hunter'in 1942' de tanıttığı zıt renk koordinat sistemidir. Bu çalışmada da kullanılan zıt renk koordinat sisteminde bir renk aynı anda kırmızı ve yeşil veya sarı ve mavi olamaz. Bunun yanı sıra turuncuda olduğu gibi kırmızı ve sarı veya mordaki gibi kırmızı ve mavi olabilir. Dolayısıyla kırmızılık veya yeşillik 'a' gibi tek bir değerle açıklanabilir. 'a' pozitifse kırmızı, negatifse yeşildir. Benzer şekilde sarılık veya mavilik de 'b' koordinatıyla ifade edilir. Pozitif yönde sarı, negatif yönde mavidir. 3. koordinatta 'L' olarak adlandırılan eksen açıklık koyuluk değeridir.

Görsel renk değerlendirmelerini belirli bir standarda oturtan, yanılma payını çok aza indiren L, a, b sistemi yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Bu sistemin yaygınlaşmasının diğer bir sebebi de düşük maliyetli bir renk ölçüm cihazıyla bu değerlerin hesaplanabilmesidir [3].

2.1.1. Renk Ölçüm Yöntemleri

Renk ölçümü için üç farklı yöntem kullanılmaktadır:

- i) Spektrofotometre
- ii) Kolorimetre
- iii) Değişmez beyaz ışık

Spektrofotometre: Renk ölçmek için özellikle dizayn edilmiş, spektrumun 380-750 nm görünür bölgesinde dalga boyuna göre ölçüm yapan bir alettir. Spektrofotometre, ışık kaynağı, izole edici monokromatik ışık ve algılama sisteminden oluşur. Birçok spektrofotometrede tungsten filament lambadan elde edilen beyaz ışık, bir prizmadan geçirilerek spektrumun içinde saçılır. Spektrumun az bir kısmını seçip örneği aydınlatmak için bir pencere kullanılır. Spektrumu tamamıyla örtmek için yapılan otomatik taramayla pencereden geçen ışığın dalga boyu değişir. Sonunda numuneden yansıyan ışıklar bir monokromatör içinden geçirilerek algılanır.

Bugün daha çok kullanılan yöntem kısaltılmış spektrofotometredir. Bu yöntemde ölçümler spektrumun 10-20 nm aralıklarla 16 veya 32 noktadan

taranmasıyla yapılır. Bu yöntem uzun yönteme göre daha ucuz ve hassastır. Sistemdeki en son gelişme portatif ölçme kafalarının kullanılmasıdır. Bu kafalar herhangi bir düz yüzeye konularak ölçüm yapılır ve sonuç hemen okunabilir. Modern renk ölçüm spektrofotometreleri çok hassas ölçüm yapabilir. Hassasiyet aletin üreticileri tarafından donatılmış standartlar kullanılarak gerçekleştirilen kalibrasyonların bir fonksiyonudur [3].

Kolorimetre: Kolorimetre 3 geniş data noktasından ölçüm alarak gözü simüle etmeye çalışan, 3 veya 4 renkli ışık kullanılarak ölçüm yapan bir alettir. Bu, genellikle aletin içine konumlandırılmış cam filtrelerle sağlanır. Filtreler, spektrometrik verilerden 3 boyutlu değerleri elde etmek için optik nümerik veri analoğu oluşturmayı sağlar. Numuneden gelen bu üç boyutlu değerlerin doğruluk derecesi cam filtrelerin C.I.E. (L, a, b) değerlerini ne kadar çoğalttığına bağlıdır. Bu çoğaltma yeterli olmazsa kolorimetrenin okuma değeri güvenilir kabul edilemez.

Kolorimetre cihazının spektrometreye göre avantajları daha ucuz olması ve iki numune arasındaki farklılıkları ölçebilme ve algılayabilme hassasiyetidir [3].

Renklendirici geçiş elementlerinin renkleri değerliklerine göre değişebilmektedir. Değerlik ise kimyasal bileşimle ve pişme atmosferiyle yakından ilgilidir. Çevre şartları elektron sıçramasını ve dolayısıyla rengi etkilediğinden bunların oksitleri her zaman aynı rengi vermezler. Örneğin Cu^{+2} kurşun içerikli sırlarda yeşil renk verirken alkali içerikli sırlarda mavi renk üretir. Ağır ve polarize olmuş kurşun iyonu bakır iyonundaki elektron sıçramasını azalttığından rengi etkiler. Sıcaklık da rengi etkileyen faktörlerdendir. Ağ yapısındaki ısıl titreşimlere bağlı olarak mavi renkli bir sıra 700-800 °C sıcaklık değerinin altında yeşil renk verir [4].

3. KIRMIZI ÇAMURLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Çalışmada, kırmızı çamurda bulunan Fe_2O_3 ' in renk verici özelliğinden yararlanmak hedeflenmiştir. Alüminyum veya alümina üretimi esnasında kırmızı çamurun açığa çıkışıyla ilgili ayrıntılı bilgiler Ek 1' de verilmiştir.

Kırmızı çamurun çevresel ve diğer zararlı etkilerini giderebilmek ve kullanılabilir hâle getirebilmek için birçok araştırmacı 1950'li yıllarda araştırmalara başlamıştır. Bu tarihten 1983 yılına kadar kırmızı çamurun içerdiği bileşenlerin ayrı ayrı kazanılması konusu ele alınmıştır. İlk aşamada, kırmızı çamurda bulunan demir, alüminyum, titanyum ve sodyum oksitleri kazanılmaya çalışılmıştır. Bu konuyla ilgili değişik prosesler içeren birçok yayın mevcuttur [5].

Kırmızı çamurdaki demir oksidi pik demir olarak kazanmak amacıyla birçok süreç geliştirilmiştir [6]. Bunların en önemlisi elektrik ark fırınında redükleyici ergitme yöntemidir [6]. Ergitme işleminden elde edilen cüruf, öğütülüp, manyetik ayırıcıdan geçirildikten sonra küçük demir taneleri tutulmaktadır. Ancak, bu yöntemin sabit yatırım maliyetinin ve enerji tüketiminin çok yüksek olması ekonomikliğini ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca, üretilen pik demir veya çeliğin klasik yollarla elde edilen demir veya çelikle rekabet edebilir durumda olması için yeterli miktarda kırmızı çamur mevcut değildir. Kırmızı çamurdaki alüminayı kazanmak amacıyla, karbon-soda-kireç sinter prosesi uygulanmaktadır [7]. Oluşan sinterlenmiş malzeme saf su ile liç edilip alüminyum oksit çözeltiye alınmaya çalışılır. Fakat bu proses de enerji sarfiyatının yüksek olması nedeniyle ekonomik değildir. Titanyum oksidin kazanılması amacıyla kırmızı çamur redükleyici ergitmeye tabi tutulmakta ve daha sonra sülfürik asitle liç edilmektedir [7]. Oluşan titanlı çözeltiye solvent ekstraksiyon işlemi uygulanarak TiO_2 elde edilmektedir. Fazla miktarda asit kullanılması nedeniyle bu süreç te ekonomik değildir. Ayrıca, kırmızı çamurun içindeki bileşenlerin tek tek değil, tamamını birlikte geri kazanan prosesler de geliştirilmiştir [7]. Fakat genelde, bu prosesler sabit yatırım maliyetlerinin ve enerji tüketimlerinin fazla olması nedeniyle ekonomik değildir.

Literatürdeki bilgilerin ışığı altında, kırmızı çamurun ekonomik olarak kullanılabilirlik açısından inşaat sektöründe değerlendirilebileceği görülmektedir.

Kırmızı çamurun, tuğla, kiremit, hafif yapı malzemesi, yer ve duvar karosu üretiminde, çimento yapımında katkı maddesi olarak değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [6-7]. Bu çalışmada ise kırmızı çamur işlenerek pigment formunda ikincil bir ürün elde edilmiş ve bu hâliyle kullanılmıştır. Araştırmaların temel noktasını oluşturan atıktaki yüksek demir oksit içeriği, bu çalışmada da pigment boyalardaki demir oksit kaynağını teşkil etmiştir.

3.1. Amaç

Geleneksel seramiklerin üretiminde önemli ölçüde kullanım alanına sahip renk verici pigment olarak kullanılmak üzere, Seydişehir Alüminyum Tesisi atığı kırmızı çamurun pigment formunda, duvar, yer karosu sırları ve granit karo bünyelerde değerlendirilebilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada kullanılan ve Seydişehir Alüminyum Tesisi' nden alınan atık kırmızı çamurun kimyasal bileşimi Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	A.K.*
34,9	25,2	14,7	9,2	5,2	1,8	0,3	0,3	8,4

*A.K.: Ateş Kaybı

Horasan Kimya Şirketi' nden alınan teknik saflıktaki krom oksit, kobalt oksit ve mangan oksit, Hepşen Kimya firmasından alınan % 99 saflıkta çinko oksit ve Eti Alüminyum İşletmesi' nden alınan % 99 saflıkta alümina kullanılmıştır.

4.2. Çalışma Esnasında Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar Eskişehir Toprak Seramik Karo Fabrikası laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş olup şu cihazlar kullanılmıştır;

Sır Değirmenleri: Hazırlanan reçetelere göre tartımları gerçekleştirilen hammaddeler 1 kg kapasiteli, yüksek alüminalı bilye içeren, porselen tipi laboratuvar değirmenlerinde öğütülmüştür.

Ford Cup: Hazırlanan pigmentlerin ilâve edildiği sırların saniye olarak akma sürelerinin belirlenmesinde ford cup' dan faydalanılmıştır.

Pistole: Boya içerikli sırlar hava basınçlı pistoleler ile karo yüzeyine uygulanmıştır.

Mukavemet Cihazı: Sırlama sonrası pişirilen duvar ve yer karoları ile pigmentli granit bünyelerin eğilme dayanımı Ceramic Instruments mod. Mor/3-E marka üç noktalı eğme cihazı ile belirlenmiştir.

Derin Aşınma Cihazı: Ceramic Instruments marka derin aşınma cihazı kullanılmıştır.

Otoklav: Otoklav testinde amaç, sırn çatlama dayanımını ölçmektir. Çatlamaya dayanım, numunelere buhar basıncı uygulanarak belirlenir. Ölçümlerde Ceramic Instruments mod. AU 24 P/M marka cihaz kullanılmıştır.

Fırın: Pigmentlerin pişirilmesinde Nannetti mod. CV markalı laboratuvar fırınından faydalanılmıştır.

Son Ürün Pişirim Fırını: Pigmentli sırla kaplı duvar ve yer karoları ile pigment içeren granit bünyeler, Eskişehir Toprak Seramik Fabrikaları' nda bulunan işletme fırınlarında pişirilmiştir.

Renk Ölçüm Cihazı: Çalışmanın ana amacı olan rengin ölçülmesinde Minolta marka L, a, b ölçüm cihazından faydalanılmıştır.

X-ışınları Difraktometresi (XRD): Kırmızı atık çamurun pigment formuna geldikten sonra yapıda ne gibi değişikliklerin olduğu CuK α ışınımlı 2 θ ($^{\circ}$) Rigaku Rint 2000 serisi XRD cihazı ile belirlenmiştir.

ICP: Çalışma esnasında kimyasal analizler Perkin Elmer Optima 3000 marka ICP (Inductively Coupled Plazma) cihazıyla Eskişehir Toprak Seramik Karo Fabrikası' nda yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işınları Spektrometresi (EDX): Camscan S4 serisi SEM ve buna bağlı Oxford Instruments Firması' nın ürettiği 5108 model EDX kullanılarak, XRD analizi ile belirlenen fazların görsel ve elementsel tayini sağlanmıştır.

Tane Boyut Dağılımı Analiz Cihazı: Tane boyut dağılımının tespiti için Ceramic Instruments marka cihaz ve elekleri kullanılmıştır.

Etüv: Kurutma işlemlerinde Memmert marka etüv kullanılmıştır.

Mohs Mineralleri: Yüzey sertliği ölçümünde Gabrielli markalı Mohs minerallerinden faydalanılmıştır.

Kumpas: Boyut ölçümleri 0,1 mm hassasiyetli Mitutoyo markalı kumpas ile yapılmıştır.

Komparatör: Kalınlık ölçümlerinde 0,1 mm hassasiyetli Ceramic Instruments markalı komparatör kullanılmıştır.

4.3. Duvar ve Yer Karosu Sırları İçin Pigment Hazırlama ve Uygulama Süreci

Genel pigment üretim süreci Ek 2' de verilmiştir.

Başlangıçta kırmızı atık çamur, herhangi bir işleme tâbi tutulmadan parlak-opak yer karosu sır harmanına % 3 ve % 5 oranlarında katılmıştır. Ancak, olumlu sonuçlara ulaşamamıştır.

Bunu takip eden ikinci aşamada kırmızı çamur, 600 °C, 800 °C ve 1000 °C' de 1 saat süreyle ayrı ayrı kalsine edilmiş, kalsinasyon ürünleri, yarı şeffaf, opak ve mat duvar karosu ile parlak-opak ve mat yer karosu sır bileşimlerine yine % 3 ve % 5 oranlarında eklenmiştir. Fakat yüzeyde istenmeyen siyah noktalar ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla, gerek ham gerekse kendi başına kalsine edilmiş formların değerlendirilemeyeceği belirlenmiştir.

Seydişehir Alüminyum Tesisi atığı kırmızı çamur, ham formunda koyu kırmızı bir renge sahip olup çok ince tane boyutu ve yüksek boyama özelliği ile dikkat çekmektedir. Yapılan boyut dağılımı analizi Çizelge 4.2.' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kırmızı çamurun tane boyut dağılımı

Boyut Aralığı	%
-50+10 µm	6,00
-10+1 µm	37,00
-1 µm	57,00

Malzemenin % 94' ü 10 µm' nin altındadır. Kırmızı çamurun ICP cihazıyla elde edilen kimyasal analiz sonuçlarından da anlaşılacağı üzere malzemenin yüksek demir oksit içeriğinin yanı sıra, kayda değer oranda alümina, silika ve sodyum oksit bulundurduğu da açıktır (Çizelge 4.1.).

Pigment harmanının hazırlanmasında Çizelge 4.3.' te verilen reçeteler kullanılmıştır. Bu reçetelerde kırmızı çamur demir oksit kaynağı durumundadır.

Çizelge 4.3. Duvar ve yer karosu sırları için hazırlanan pigment reçeteleri

Bileşen	Reçete Ağırlık Oranları (%)			
	1	2	3	4
Kırmızı Çamur	60,1	70,5	33,7	44,8
CoO	--	6,1	--	--
ZnO	--	--	47,8	--
Cr ₂ O ₃	39,9	23,4	11,2	14,9
Al ₂ O ₃	--	--	7,3	40,3

Çizelge 4.3.' te verilen reçetelere uygun olarak hazırlanan harmanlar, porselen laboratuvar değirmenlerinde 30 dk öğütülüp 150 meşlik (100 µm) elekten geçirilmiş sonrasında da etüve alınarak 110 °C' de sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Suyu uzaklaştırılan karışım pişirim için fırına konmuştur.

Pişirimde 10 °C/dk' lık bir hızla 1200 °C' ye çıkılmış ve burada 6 saat beklenmiştir. Daha sonra fırın kendi hâlinde soğumaya bırakılmıştır.

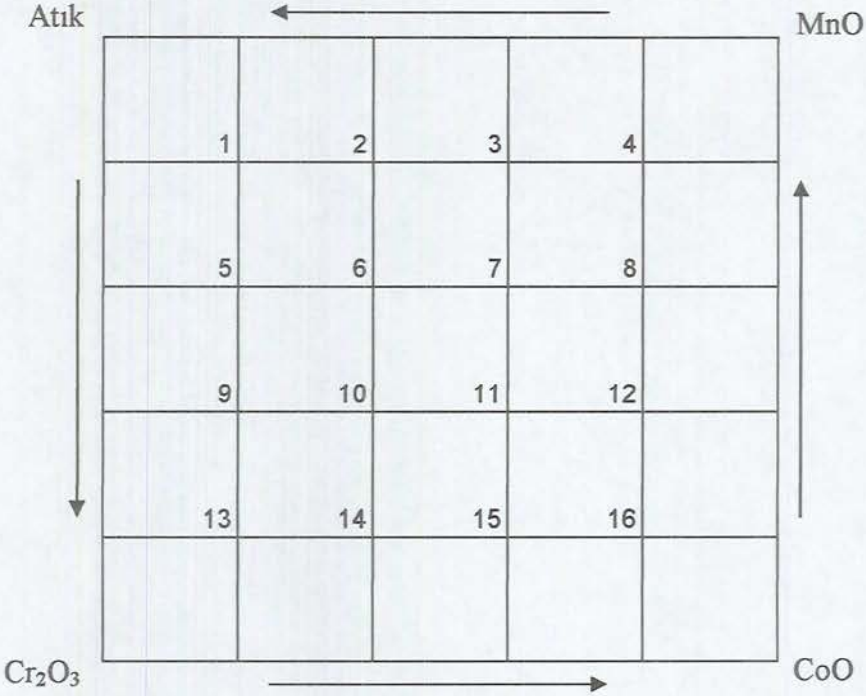
Sinterlenmiş pigment sert bir yapıya sahiptir. Bu nedenle ikinci bir öğütme süreci gerektirmektedir. İlk öğütme işleminde olduğu gibi malzeme, porselen laboratuvar değirmenlerinde 30 dk süreyle tekrar öğütülmüştür. Öğütme sulu yapılmış ve sonrasında çamur 150 meşlik (100 µm) elekten geçirilmiştir. Değirmenden çıkarılan pigment suyu uzaklaştırılmak üzere etüve konmuştur. Etüvde 110 °C' de sabit tartıma gelinceye kadar bekletilen pigmentler havanda, el ile öğütülerek kullanıma hazır hâle getirilmiştir.

Uygun tane boyutlu pigmentler Eskişehir Toprak Seramik Karo Fabrikası' nda kullanılmakta olan duvar karosu, yarı şeffaf, opak ve mat sırlar ile yer karosu, parlak opak ve mat sırlarına % 3 ve % 5 oranlarında ilâve edilmiştir. Pigment sırlar harmanı homojen bir karışım için porselen laboratuvar değirmenlerinde 10 dakika süre ile karıştırılmıştır. % 3 ve % 5' lik harmanlar daha önceden astar uygulaması yapılmış yer ve duvar karolarına püskürtme yöntemi ile uygulanmıştır.

Hazırlanan pigmentleri içeren sırların uygulandığı ham karolar, Eskişehir Toprak Seramik Karo Fabrikası' nda bulunan Sacmi markalı duvar ve yer karosu fırınlarına verilmiştir. Duvar karoları için 1130 °C tepe sıcaklığı ve toplam 38 dk , yer karoları içinse 1190 °C tepe sıcaklığı ve toplam 36 dk ile çalışılmıştır.

4.4. Porselen Karo Bünyesi İçin Pigment Hazırlama ve Uygulama Süreci

Bu aşamada, yer ve duvar karosu çalışmalarından farklı bir yol izlenmiştir. Kırmızı çamur demir oksit kaynağı olarak kullanılmıştır. Şekil 4.1. ve Çizelge 4.4’ de görüldüğü gibi bir sistem ile harman hazırlanmıştır. 16 farklı karışım oranı ile pigment hazırlanmıştır.



Şekil 4.1. Kırmızı çamur-metal oksit sisteminde hazırlanan pigment harmanları.

Bu diyagramdaki noktaların bileşimi Çizelge 4.4.’ te verilmiştir

Çizelge 4.4. Şekil 4.1.' de numaralandırılan noktadaki % atık-metal oksit bileşimleri

	Atık	MnO	Cr ₂ O ₃	CoO
1	40	10	40	10
2	40	20	30	10
3	40	30	20	10
4	40	40	10	10
5	30	10	40	20
6	30	20	30	20
7	30	30	20	20
8	30	40	10	20
9	20	10	40	30
10	20	20	30	30
11	20	30	20	30
12	20	40	10	30
13	10	10	40	40
14	10	20	30	40
15	10	30	20	40
16	10	40	10	40

Yukarıda sözü edilen reçetelerdeki oranlara bağlı kalınarak hazırlanan pigment harmanları porselen laboratuvar değirmenlerinde, 100' er gram halinde 30 dakika süre ile yaş öğütülmüş ve çamur 150 meşlik (100 µm) elekten geçirilmiştir. Çıkan çamur rutubeti alınmak üzere 110 °C' de etüve konulmuş ve sabit tartıma gelinceye kadar etüvede bekletilmiştir.

Rutubeti alınan karışımlar, duvar ve yer karosu sırları için pigment hazırlama sürecinde olduğu gibi 10 °C/dk sıcaklık artış hızıyla 1200 °C' ye çıkarılarak 6 saat sinterlenmiş ve sonrasında fırın içinde oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Pişirim sonrası pigmentler ikinci bir sulu öğütme işlemine tâbi tutulmuştur. Öğütme sonrasında 150 meşlik (100 µm) elekten geçirilen çamur sabit tartıma gelinceye kadar 110 °C' deki etüvede bekletilmiştir. Rutubeti alınan karışım havanda el ile öğütüldükten sonra kullanıma hazır hâle getirilmiştir.

Beyaz pişme rengine sahip porselen karo bünyesine % 3 ve % 5 oranlarında karıştırılan pigmentler, laboratuvar preslerinde 200 bar basınçta pelet formunda preslenmişlerdir.

Preslenen porselen karo bünye ve pigment harmanı, Eskişehir Toprak Seramik Karo Fabrikası' ndaki porselen karo fırınlarında 1200 °C tepe sıcaklığında ve toplam 60 dakikada pişirilmiştir.

4.5. Sırlı Duvar ve Yer Karolarına Uygulanan Testler ve Analizler

4.5.1. Harkort Testi

Pigmentli sırların ısıl şoka dayanımını belirlemek için karolara TS-EN 10545-9 standart metoduna göre Harkort testi uygulanmıştır [12]. İlk olarak karolar etüv içinde 125 °C' de 2 saat bekletilip 15 ± 5 °C' deki şoklama banyosuna bırakılmıştır. Akabinde, yüzeylerine malahit yeşili sürülmüştür. Malahit yeşili boyama özelliği çok yüksek bir malzeme olduğundan yüzeyde oluşabilecek çatlakların kolayca görülebilmesini sağlar. Bu işlem sırasıyla 150 °C, 175 °C ve 185 °C' lere çıkılarak ta yapılmıştır.

4.5.2. Otoklav Testi

Testin amacı, sırlın çatlama dayanımını belirlemektir. TS-EN 10545-11 standart metoduna göre uygulanan testte numuneler birbirlerine değmeyecek şekilde otoklav cihazına yerleştirilmiş ve 5 atm basınçta 2 saat süreyle buhar basıncı uygulanmıştır [13]. Cihazdan çıkartılan numunelere Harkort testinde olduğu gibi malahit yeşili sürülerek yüzeyde çatlak oluşup oluşmadığına bakılmıştır.

4.5.3. Sırlı Yüzey Aşınma Testi

TS-EN 10545-7 standart test metoduna göre sırlı yüzeyler, bir platform içerisine korund, çelik bilye, su koyarak ve platformu belli devirlerde döndürerek aşındırılmışlardır. Yüzeyde oluşan aşınma 300 lüks' lük aydınlatma altında gözle görülebilir hâle geldiğinde, aşınmaya neden olan devir sayısı numunenin yüzey sertliğini yani PEI değerini verir [14]. Skala Çizelge 4.5.' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Sırlı yüzeylerin aşındıkları devir sayısına göre sınıflandırılması [14]

Aşındırmanın yapıldığı devir sayıları	Sınıf
100	0
150	1
600	2
750, 1500	3
2100, 6000, 12000	4
>12000	5

4.5.4. Sırlı Yüzeyin Sertlik Derecesinin Belirlenmesi

TS-EN 101 standart test metoduna göre, Mohs skalasındaki sertlik değeri bilinen mineraller kullanılarak sırlı yüzeyin sertliği belirlenmiştir. Testte, sırlı yüzey Mohs mineralleri ile sırası ile çizilir. Yüzeyi çizen mineralin bir alt sırasında yer alan mineralin numarası o yüzeyin sertlik derecesini verir (Çizelge 4.6.) [15].

Çizelge 4.6. Mohs sertlik skalası [15]

Mohs mineralleri	Sertlik derecesi
Talk	1
Gips	2
Kalsit	3
Florit	4
Apatit	5
Feldispat	6
Kuvars	7
Topaz	8
Korund	9
Elmas	10

4.5.5. Renk Değerlerinin Ölçülmesi

Burada ‘Rengin Ölçülmesi ve Renk Oluşumunu Etkileyen Faktörler’ ana başlığında da belirtildiği gibi L, a, b ölçüm sistemi kullanılmıştır. Bu, kısa sürede sonuç alınabilen pratik bir ölçüm sistemidir. Ölçüm cihazına yüzeyin üç farklı yerinden L, a, b değeri okutulmuş ve ortalama değer alınmıştır. Burada L,

beyazlığı a, kırmızılığı (+) ve yeşilliği (-), b ise sarılığı (+) ve maviliği (-) ifade etmektedir.

4.6. Pigmentli Porselen Karo Bünyelere Uygulanan İşlemler

4.6.1. Derin Aşınma Testi

TS-EN 10545-6 test metoduna göre derin aşınma testi yapılmıştır. Testte 100 devir/dk hızla dönen bir disk ile deney numunesi arasına 100 gr/dk hız ile korund tozu dökülerek aşındırma sağlanmıştır. Testte, standarda göre 1,5 dakikalık aşındırma yapılmıştır [16]. Test sonunda aşınan bölgenin genişliği ölçülerek aşınan miktar hacim olarak belirlenmiştir.

4.6.2. Yüzeyin Sertlik Derecesinin Belirlenmesi

Duvar ve yer karosu sırlı yüzeylerine yapılan testle aynı yol izlenmiştir [15].

4.6.3. Su Emme Testi

TS-EN 10545-3 test metodu izlenerek su emme değerleri belirlenmiştir [17]. Testte, numuneler metotta belirtildiği gibi etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletildikten sonra 2 saat kaynatılmış ve 4 saat su içerisinde bekletilmiştir. Su emdirilmiş numunelerin üzerindeki su hafif nemli bir bezle uzaklaştırıldıktan sonra tartımları alınmış ve su emme değeri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır;

$$\% \text{ su emme} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

Burada;

m_1 = Deney numunesinin kuru ağırlığı (gr)

m_2 = Deney numunesinin su emmiş ağırlığı (gr).

4.6.4. Üç Noktalı Eğme Testi

TS-EN 10545-4 test metoduna göre ölçüm yapılmıştır [18]. Testte eğilme mukavemeti ölçülecek numune, cihazın iki mesneti üzerine kenarlarda 1' er cm boşluk kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu iki mesneti ortalayacak şekilde üçüncü

mesnet numune üzerine yük uygulamış ve bu yük değeri cihazın ekranında okunmuştur. Eğilme dayanımı şu şekilde hesaplanmıştır:

$$M = \frac{3.P.L}{2.b^2.d}$$

Burada;

M = Eğilme mukavemeti (kg/cm²)

P = Numune kırıldığı anda okunan yük değeri (kg)

L = Mesnet aralığı (cm)

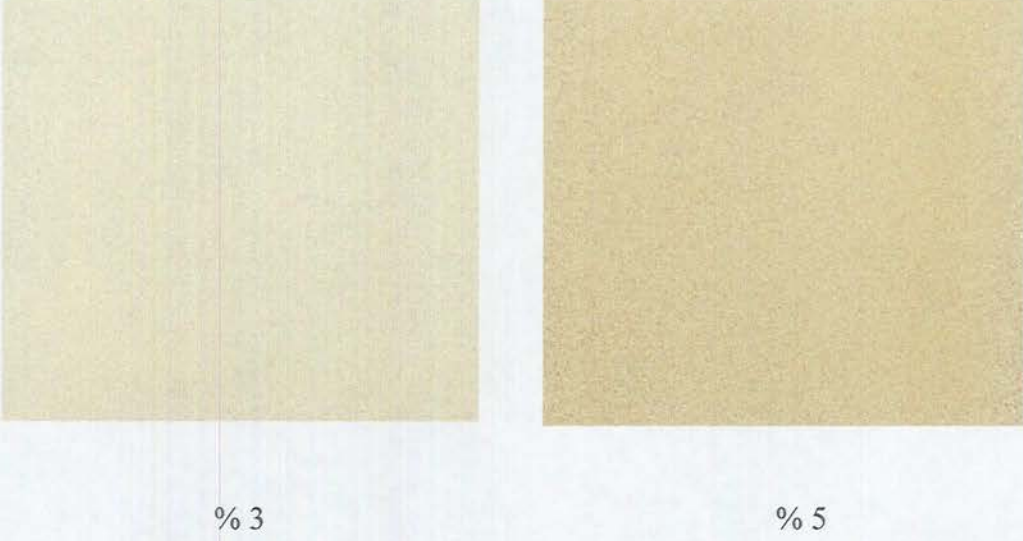
b = Numunenin kırıldığı yerdeki ortalama kalınlık (cm)

d = Numunenin kırıldığı yerdeki genişlik (cm)

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Hazırlık Çalışması

Atık kırmızı çamurun herhangi bir katkı içermeden kalsine edilmiş formu ilgili duvar ve yer karosu sırlarında kirli sarı ve bu rengin açık tonlarını üretmiştir (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. Atık kırmızı çamurun herhangi bir işleminden geçirilmeden yer karosu mat sır harmanına % 3 ve % 5 oranlarında katılması sonucu elde edilen renkler

Yüzeyde iğne başı ve oyuk gibi hatalar gözlenmemiştir. Ancak, sırlı yüzeyin genelinde görülen ince siyah noktalar seramik üretiminde istenmemektedir. Sonuç olarak, herhangi bir işleminden geçirilmeden sır harmanına katılan kırmızı çamurun bu şekilde değerlendirilemeyeceği belirlenmiştir.

Daha sonraki kademede, kırmızı çamuru farklı metal oksitlerle belli oranda harmanlayıp, pigment formunda sıra katarak istenen renklerin eldesi yoluna gidilmiştir. Pigment formuna getirilen kırmızı çamur-metal oksit harmanlarının sinterleme sonrası görüntüleri Şekil 5.2.' de verilmiştir.



Şekil 5.2. Çizelge 4.3.' te verilen kırmızı çamur-metal oksit harmanlarının (1, 2, 3 ve 4 no' lu reçeteler) pigment formuna getirildikten sonraki görüntüleri

5.2. Sırlı Duvar ve Yer Karolarına Uygulanan Harkort Testi Sonuçları

Sırlı duvar karolarına uygulanan Harkort test sonuçları Çizelge 5.1.' de sunulmuştur. 150 °C' yi geçen karolara sırasıyla 165 °C, 175 °C ve 185 °C' de test uygulanmıştır. (+) ifadesi, ilgili sıcaklıktaki testi geçtiğini, (-) ifadesi ise testi geçemediğini belirtmektedir. İlgili standartta [20] numunelerin minimum 145 ± 5 °C' yi geçmesi gerektiği belirtilmektedir. Pigmentli sırla kaplı duvar karoları, standartlarda istenen koşullara göre Harkort testini başarıyla geçmiştir. Yer karolarına uygulanan Harkort test sonuçları Çizelge 5.2.' de verilmiştir. Bu grup numunelerin de 185 °C gibi yüksek sıcaklık test şartlarında dayanıklı oldukları görülmektedir.

Çizelge 5.1. Sırlı duvar karolarına uygulanan Harkort testi sonuçları [19]

Kullanılan Sır-Reçete No	Harkort Testi Sonuçları	
	% 3	% 5
Yarı Şeffaf (1)	185 +	185 +
Yarı Şeffaf (2)	185 +	185 +
Yarı Şeffaf (3)	185 +	185 +
Yarı Şeffaf (4)	185 +	185 +
Opak (1)	185 +	185 +
Opak (2)	185 +	185 +
Opak (3)	185 +	185 +
Opak (4)	185 +	185 +
Mat (1)	185 -, 165 +	185 +
Mat (2)	185 -, 165 +	185 -, 165 +
Mat (3)	185 -, 165 +	185 -, 165 +
Mat (4)	185 -, 165 +	185 -, 165 +

Çizelge 5.2. Sırlı yer karolarına uygulanan Harkort testi sonuçları [19]

Kullanılan Sır-Reçete No	Harkort Testi Sonuçları	
	% 3	% 5
Parlak Opak (1)	185 +	185 +
Parlak Opak (2)	185 +	185 +
Parlak Opak (3)	185 +	185 +
Parlak Opak (4)	185 +	185 +
Mat (1)	185 +	185 +
Mat (2)	185 +	185 +
Mat (3)	185 +	185 +
Mat (4)	185 +	185 +

5.3. Sırlı Duvar ve Yer Karolarına Uygulanan Otoklav Testi Sonuçları

Sırlı duvar ve yer karolarına uygulanan otoklav testi sonuçları Çizelge 5.3. ve 5.4.' te verilmiştir. Standart test metoduna göre [13] 5 atm basınçta 2 saat bekletildikten sonra karo yüzeylerinde çatlak oluşumuna bakılmıştır. (+) işareti karoların testi geçtiğini göstermektedir. Çizelgelerden de anlaşılacağı gibi duvar ve yer karolarına yapılan otoklav testleri başarılı sonuçlar vermiştir.

Çizelge 5.3. Sırlı duvar karolarına uygulanan Otoklav testi sonuçları [19]

Kullanılan Sır-Reçete No	Otoklav Testi Sonuçları	
	% 3	% 5
Yarı Şeffaf (1)	+	+
Yarı Şeffaf (2)	+	+
Yarı Şeffaf (3)	+	+
Yarı Şeffaf (4)	+	+
Opak (1)	+	+
Opak (2)	+	+
Opak (3)	+	+
Opak (4)	+	+
Mat (1)	+	+
Mat (2)	+	+
Mat (3)	+	+
Mat (4)	+	+

Çizelge 5.4. Sırlı yer karolarına uygulanan Otoklav testi sonuçları

Kullanılan Sır-Reçete No	Otoklav Testi Sonuçları	
	% 3	% 5
Parlak Opak (1)	+	+
Parlak Opak (2)	+	+
Parlak Opak (3)	+	+
Parlak Opak (4)	+	+
Mat (1)	+	+
Mat (2)	+	+
Mat (3)	+	+
Mat (4)	+	+

5.4. Pigmentli Sırların Uygulandığı Yer Karolarına Yapılan Yüzey Aşınma Testi Sonuçları

Standart test metoduna göre [14] sırlı yer karolarına yapılan test sonuçları Çizelge 5.5.' te verilmiştir. Çizelgede, pigment ilâvesi yapılmamış referans sırların değerleri de görülmektedir. Yapılan testte pigment katkısının, sırların aşınma değerine olumlu veya olumsuz bir etki yapmadığı gözlenmiştir. Sırlı yüzeylerde genel olarak 3 değeri trafiğin çok yoğun olmadığı, çoğunlukla ev kullanımları için önerilir. 4 değeri ise trafiğin kısmen daha yoğun olduğu mağaza ve restoran gibi yerler için kullanıma uygundur. Standartta [21] belli bir değer verilmemiş olup imalatçı tarafından beyan edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Çizelge 5.5. Pigment içeren sırla kaplı yer karoları ile pigment içermeyen referans sırn uygulandığı yer karolarının yüzey aşınma testi sonuçları

Kullanılan Sır- Reçete No	Yüzey Aşınma Testi Sonuçları		Pigmentsiz Referans Sır
	% 3	% 5	
Parlak Opak (1)	3	3	3
Parlak Opak (2)	3	3	
Parlak Opak (3)	3	3	
Parlak Opak (4)	3	3	
Mat (1)	4	4	4
Mat (2)	4	4	
Mat (3)	4	4	
Mat (4)	4	4	

5.5. Pigmentli Sırların Uygulandığı Yer Karolarına Yapılan Yüzey Sertliği Testi Sonuçları

Pigmentli sır uygulanmış yer karosu yüzeylerinin standartta [15] belirtilen Mohs mineralleriyle çizilerek sertlik dereceleri belirlenmiştir. Aynı uygulama, referans olması için pigment ilâve edilmemiş sırlara da yapılmıştır. Standartta [21] yüzey sertliğinin Mohs skalasına göre minimum 5 olması gerektiği belirtilmiştir. Belirlenen sertlik değerleri Çizelge 5.6.' da verilmiştir. Yüzey aşınma testinde olduğu gibi pigment ilâvesinin, yüzey sertliğine olumlu yada olumsuz bir etkisi olmamıştır. Test sonucunda bulunan değerler standardı sağlamaktadır.

Çizelge 5.6. Pigment içeren sırla kaplı yer karoları ile pigment içermeyen referans sırn uygulandığı yer karolarının yüzey sertliği testi sonuçları

Kullanılan Sır- Reçete No	Yüzey Sertliği Testi Sonuçları		Pigmentsiz Referans Sır
	% 3	% 5	
Parlak Opak (1)	5	5	5
Parlak Opak (2)	5	5	
Parlak Opak (3)	5	5	
Parlak Opak (4)	5	5	
Mat (1)	6	6	6
Mat (2)	6	6	
Mat (3)	6	6	
Mat (4)	6	6	

5.6. Pigmentli Sır Uygulaması Gerçekleştirilen Duvar ve Yer Karolarının Renk Değerleri

Pigment içeren sırların uygulandığı duvar ve yer karolarında yapılan renk değeri ölçüm sonuçları ve görsel olarak tespit edilen renkler sırasıyla Çizelge 5.7. - 5.13.' ten izlenebilir.

Çizelge 5.7. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen yarı şeffaf duvar karosu sırlarının optik değerleri [19]

Reçete No	Yarı Şeffaf Sır					
	% 3			% 5		
	L	a	b	L	a	b
1	45,32	16,25	22,87	39,88	13,53	18,80
2	35,62	5,56	11,24	32,66	4,58	9,72
3	55,78	21,43	34,65	51,23	22,65	32,13
4	61,59	15,67	33,37	52,05	18,60	28,62

Çizelge 5.8. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen opak duvar karosu sırlarının optik değerleri [19]

Reçete No	Opak Sır					
	% 3			% 5		
	L	a	b	L	a	b
1	57,17	9,49	16,70	51,33	10,43	17,09
2	50,82	3,76	10,40	45,39	3,83	9,96
3	74,04	3,65	18,22	62,21	14,13	14,13
4	70,82	19,19	20,66	65,05	10,57	21,90

Çizelge 5.9. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen mat duvar karosu sırlarının optik değerleri [19]

Reçete No	Mat Sır					
	% 3			% 5		
	L	a	b	L	a	b
1	58,60	1,62	12,48	52,25	3,50	12,42
2	54,45	0,49	9,55	47,60	1,36	10,04
3	73,41	3,25	18,87	65,89	8,28	22,58
4	72,17	1,01	17,45	65,03	4,88	19,35

Çizelge 5.10. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen parlak opak yer karosu sırlarının optik değerleri [19]

Reçete No	Parlak Opak Sır					
	% 3			% 5		
	L	a	b	L	a	b
1	56,28	3,13	7,67	48,98	3,66	7,14
2	58,47	-2,07	6,48	51,47	-2,74	7,13
3	72,80	5,69	19,66	66,99	9,23	23,38
4	73,68	1,45	12,99	67,86	3,98	15,34

Çizelge 5.11. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boyaların kullanımıyla elde edilen mat yer karosu sırlarının optik değerleri [19]

Reçete No	Mat Sır					
	% 3			% 5		
	L	a	b	L	a	b
1	62,78	8,20	17,22	56,77	9,73	18,56
2	54,07	2,14	8,94	48,48	2,15	9,43
3	69,33	9,76	22,13	64,33	12,17	24,17
4	73,01	5,77	16,96	67,59	8,22	19,98

Çizelge 5.12. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boya ların kullanım ıyla elde edilen duvar karosu sırlarında oluş an renkler [19]

Reçete No	Yarı Şeffaf Sır		Mat Sır		Opak Sır	
	% 3	% 5	% 3	% 5	% 3	% 5
1	Açık kahve	Koyu kahve	Yeşilimsi kahve	Mat yeşil kahve	Açık kakao	Kakao
2	Kahve	Siyahımsı kahve	Açık gri kahve	Koyu gri kahve	Açık gri kahve	Gri kahve
3	Açık kızıl kahve	Kızıl kahve	Sarımsı kahve	Devetüyü	Toprak	Açık kahve
4	Açık kızıl kahve	Kızıl kahve	Yeşilimsi kahve	Kahve	Açık kahve	Kahve

Çizelge 5.13. Kırmızı çamur-metal oksit kombinasyonlu boya ların kullanım ıyla elde edilen yer karosu sırlarında oluş an renkler [19]

Reçete No	Parlak Opak Sır		Mat Sır	
	% 3	% 5	% 3	% 5
1	Açık gri kahve	Gri kahve	Açık kahve	Orta kahve
2	Açık bozkır yeşili	Bozkır yeşili	Açık donuk yeşil	Donuk yeşil
3	Devetüyü	Koyu devetüyü	Açık kahve	Açık kahve
4	Mat gri	Açık malt	Sepia tint	Zencefil kurusu

Pigmentin sıra % 3'lük katkısı açık, % 5'lik ilâvesi ise koyu renkler oluşturmaktadır. 1 no. lu pigment yarı şeffaf duvar karosu sırlarında ve mat yer karosu sırlarında açık ve koyu kahve renklerini verirken, mat duvar karosu sırlarında yeşilimsi kahve, parlak opak yer karosu sırlarında ise gri-kahve tonunu sağlamaktadır. 2 no. lu pigment ile duvar karosu sırlarında gri-kahve, kahve ve siyahımsı kahve, yer karosu sırlarında yeşil rengin tonları elde edilmiştir.

3 ve 4 no. lu pigmentlerin daha çok açık kahve, kızıl kahve, sarımsı ve yeşilimsi kahve renklerinin ortaya çıkmasına yol açtığı belirlenmiştir. Pigmentler kullanıldıkları sırlarda herhangi bir sır hatasına neden olmamakta, hızlı pişirim

fırınlarında sırtın kısa süre içinde olgunlaşmasını negatif yönde etkilememektedirler [19].

5.7. Pigmentli Granit Bünyelere Uygulanan Derin Aşınma Testi Sonuçları

Granit karoları, yer karolarından ayıran önemli özelliklerden biri de aşınmaya karşı dirençli olmalarıdır. Çalışmanın bu bölümünde pigmentlerin granit bünyenin aşınma değerlerine etkileri incelenmiştir. Referans olması açısından pigment içermeyen granit bünyelerin aşınmasına da bakılmıştır. Standart test metoduna göre [16] yapılan testin sonuçları Çizelge 8.14’ te verilmiştir. Standartta, maksimum aşınma miktarı 205 mm^3 olarak belirtilmiştir [21].

Çizelge 5.14. Pigmentli ve referans granitlerin derin aşınma test sonuçları

Test Yapılan Numune No	Pigmentli Granitlerdeki Aşınma Miktarı (mm^3)	Referans Granitlerdeki Aşınma Miktarı (mm^3)
1	205	3 adet numunenin ortalaması 174’ tür
2	205	
3	205	
4	205	
5	205	
6	194	
7	194	
8	194	
9	194	
10	184	
11	194	
12	194	
13	184	
14	174	
15	184	
16	184	

5.8. Pigmentli Granit Bünyelerdeki Su Emme Test Sonuçları

Granit karoları, yer karolarından ayıran diğer bir özellikte düşük su emme değerleridir. Bu yönüyle granit karolar özellikle dış zemin uygulamalarında tercih edilir. Dona dayanım açısından düşük su emme tercih edilen bir özelliktir. Granit bünyeye ilâve edilen pigmentler su emme değerlerini değiştirmemiştir (Çizelge 5.15.).

Çizelge 5.15. Pigmentli ve referans granitlerdeki % su emme miktarları

Test Yapılan Numune No	Pigmentli Granitlerdeki Su Emme Miktarı (%)	Referans Granitlerdeki Su Emme Miktarı (%)
1	0,03	3 adet numunenin ortalaması 0,04' tür
2	0,03	
3	0,02	
4	0,03	
5	0,04	
6	0,03	
7	0,04	
8	0,04	
9	0,03	
10	0,05	
11	0,05	
12	0,04	
13	0,05	
14	0,05	
15	0,05	
16	0,04	

5.9. Pigmentli Granit Bünyelerdeki Üç Noktalı Eğme Testi Sonuçları

Granit bünyelerin düşük gözeneklilikleri beraberinde yer karolarına göre yüksek mukavemeti de getirmektedir. Standart test metoduna [18] göre yapılan ölçümler pigmentli granitlerin de referansla hemen hemen aynı değerleri yakaladığını göstermektedir. Bu yönüyle de pigment içeren granit bünyeler başarılı sonuçlar vermiştir (Çizelge 5.16.).

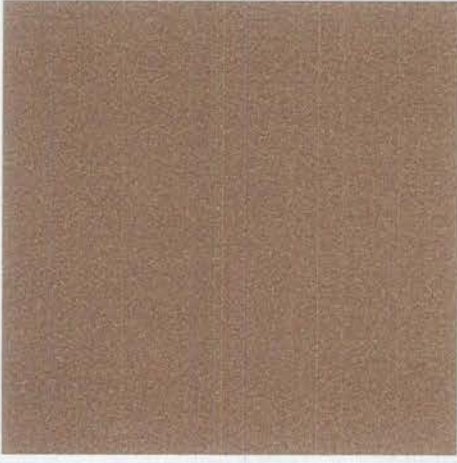
Çizelge 5.16. Pigmentli ve referans granit bünyelerin üç noktalı eğme testi sonuçları

Test Yapılan Numune No	Pigmentli Granitlerdeki Eğilme Dayanımı (kg/cm ²)	Referans Granitlerdeki Eğilme Dayanımı (kg/cm ²)
1	602	3 adet numunenin ortalaması 588' dir
2	608	
3	600	
4	608	
5	592	
6	602	
7	580	
8	580	
9	596	
10	606	
11	600	
12	598	
13	588	
14	574	
15	596	
16	582	

5.10. Pigment İçeren Granit Bünyelerdeki Yüzey Sertlik Değerleri

Yüzey sertliği değeri standartta, sırlı karolar için 5 iken sırsız karolarda 6' dır [21]. Buradan da anlaşılacağı gibi sır uygulaması yapılmamış karolar genelde trafiğin yoğun olduğu hava alanları, terminal gibi yerlerde kullanılmaktadır. Dolayısıyla, yüzey sertliği önem kazanmaktadır. Pigment içerikli granitlere Mohs mineralleriyle yapılan test sonucunda tüm numunelerde 6 değeri bulunmuştur. Bu, referans olarak alınan ve pigment içermeyen numunenin değerine eşittir.

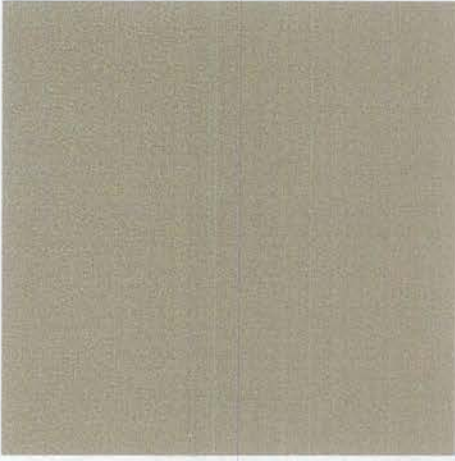
Pigmentlerin ilâve edildiği, duvar kerosu yarı şeffaf, opak ve mat, yer kerosu parlak opak ve mat sırlar ile granit bünyelerde elde edilen etkiler Şekil 5.17. - 5.24.' te verilmiştir.



a



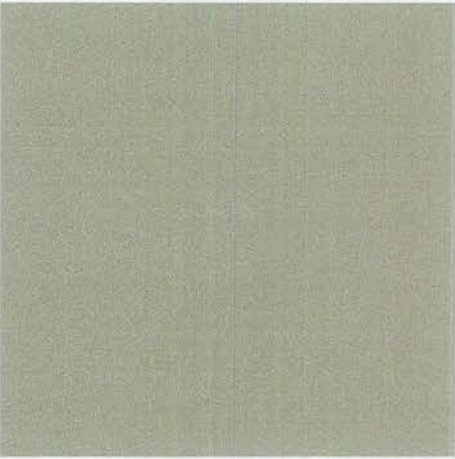
b



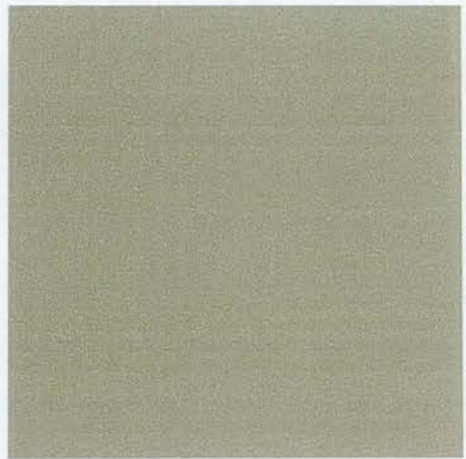
c



d



e



f

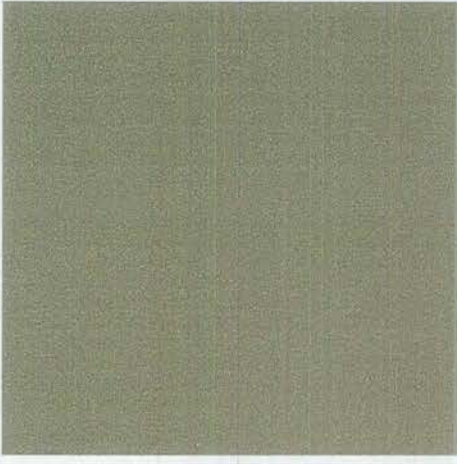
Şekil 5.3. 1 no⁷ lu reçetenin duvar karosu yarı şeffaf (a, b), opak (c, d) ve mat (e, f) sırlarına sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler



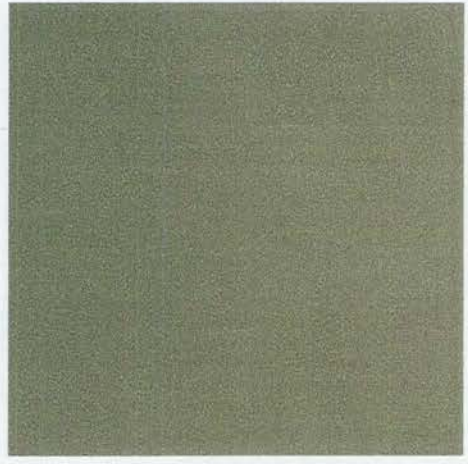
a



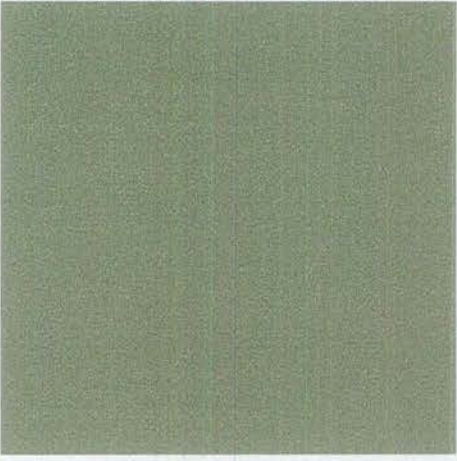
b



c



d

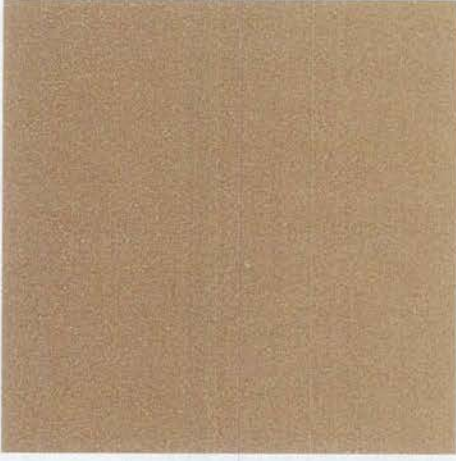


e



f

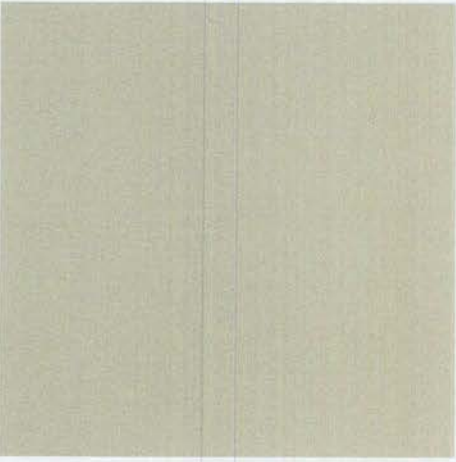
Şekil 5.4. 2 no⁷ lu reçetenin duvar karosu yarı şeffaf (a, b), opak (c, d) ve mat (e, f) sırlarına sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler



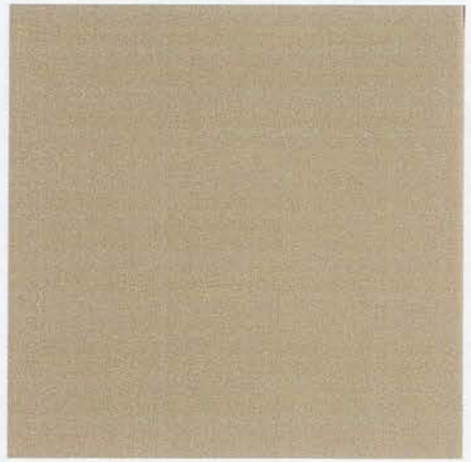
a



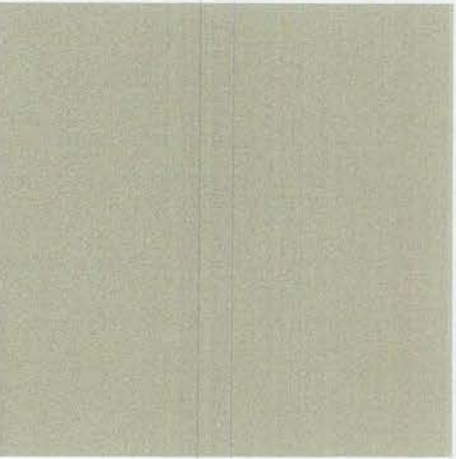
b



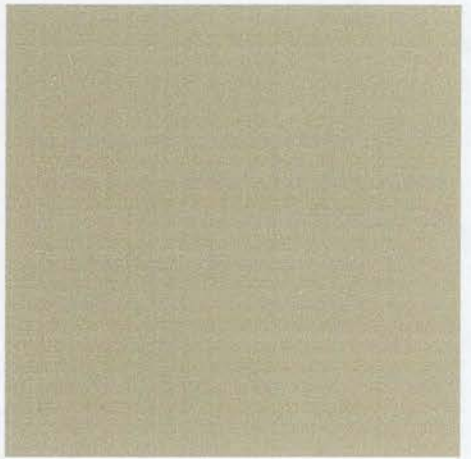
c



d

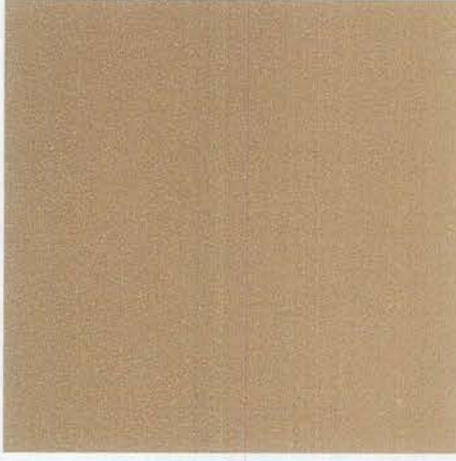


e

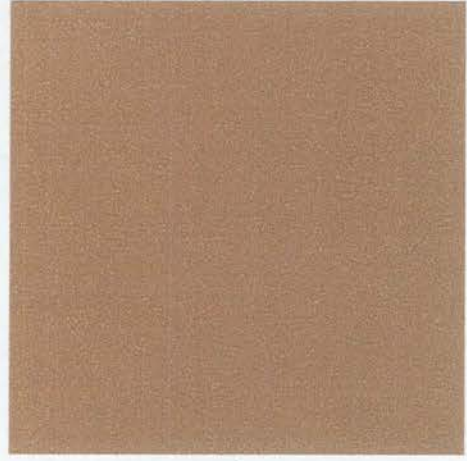


f

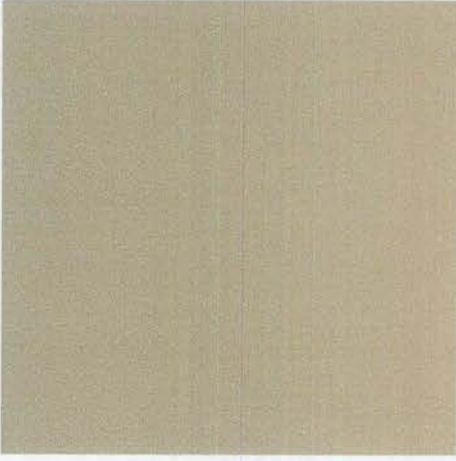
Şekil 5.5. 3 no' lu reçetenin duvar kerosu yarı şeffaf (a, b), opak (c, d) ve mat (e, f) sırlarına sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler



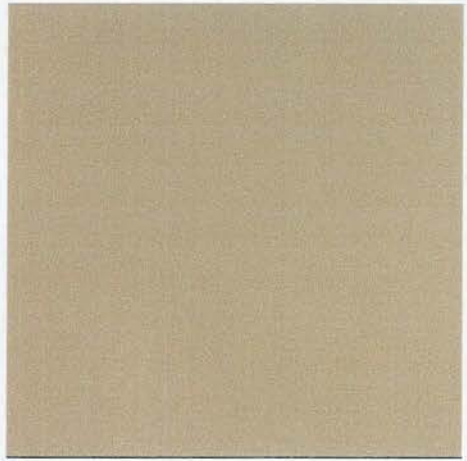
a



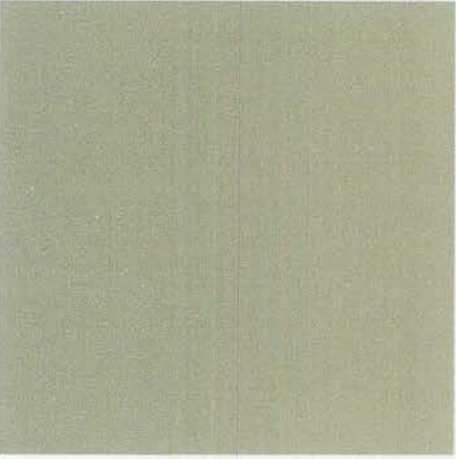
b



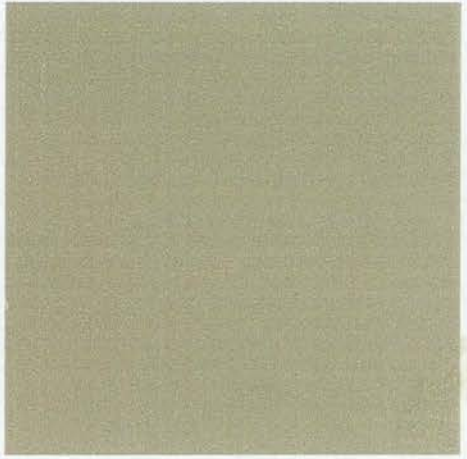
c



d

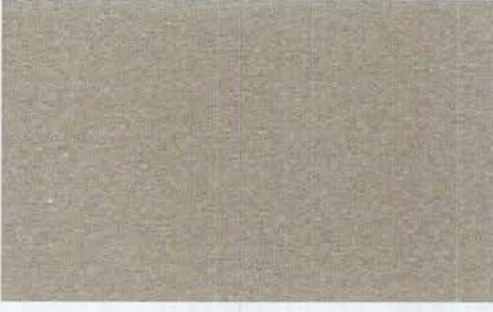


e



f

Şekil 5.6. 4 no' lu reçetenin duvar karosu yarı şeffaf (a, b), opak (c, d) ve mat (e, f) sırlarına sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler



a



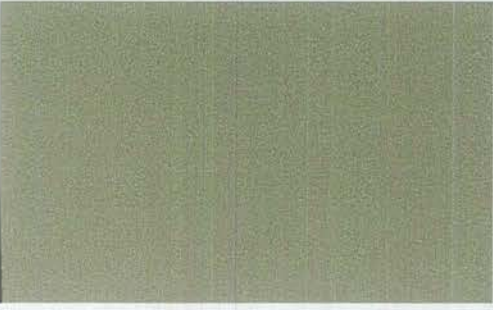
b



c



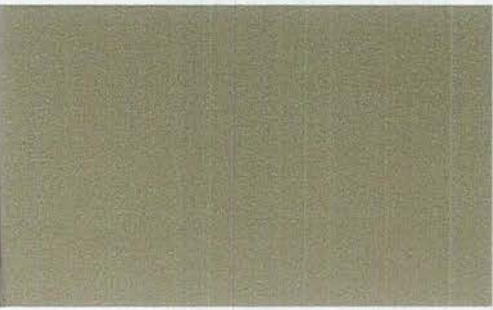
d



e



f

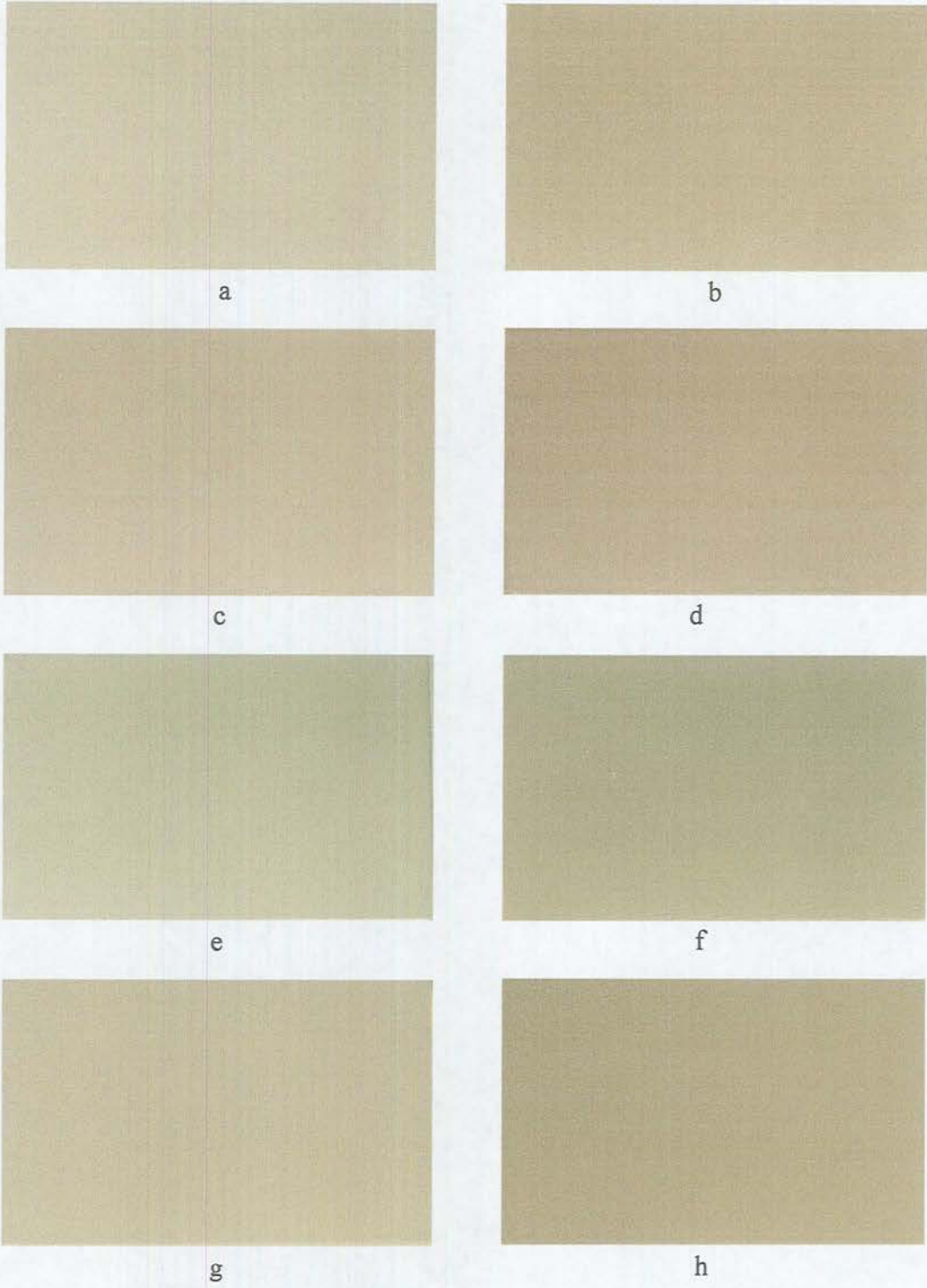


g

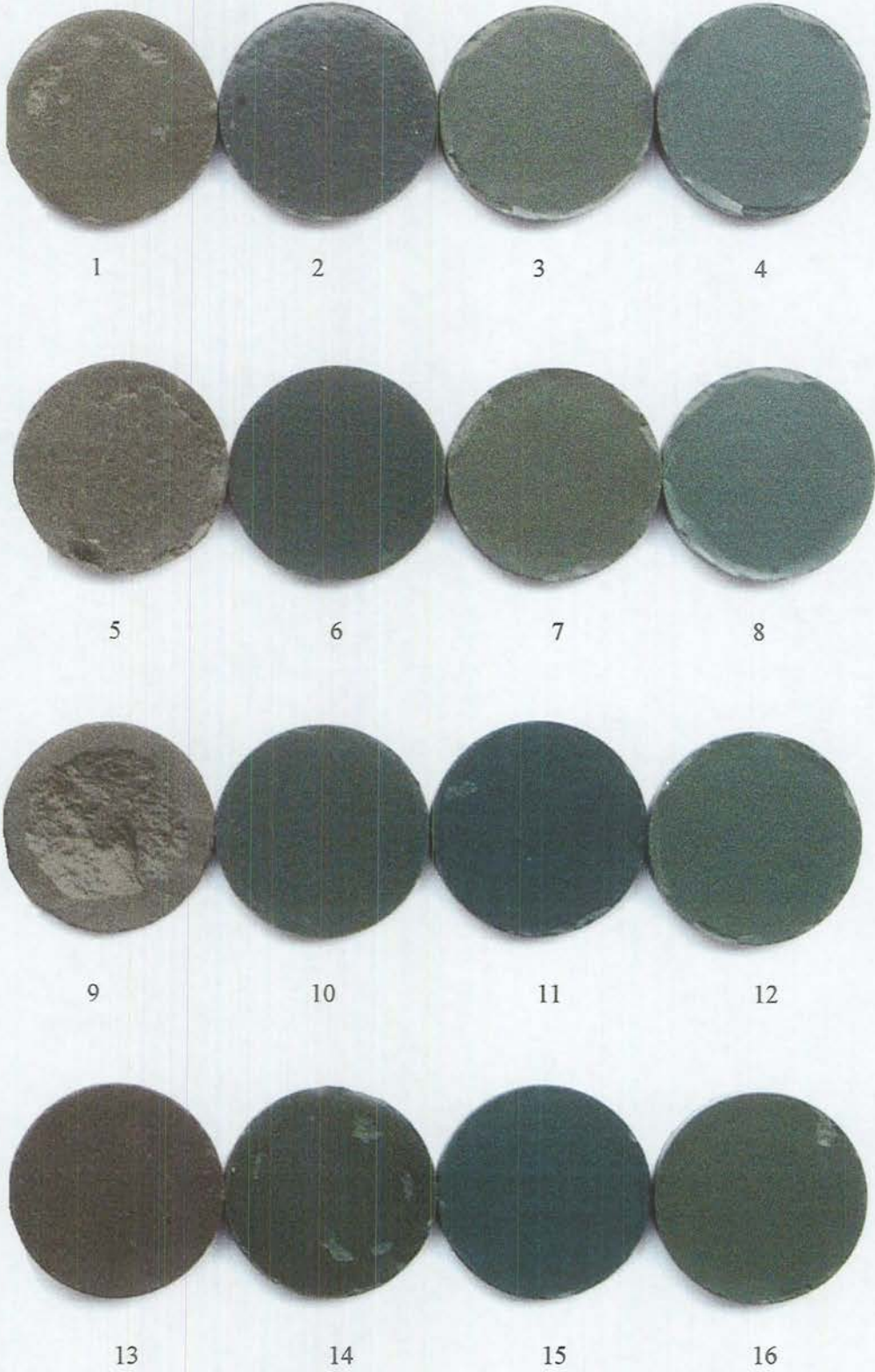


h

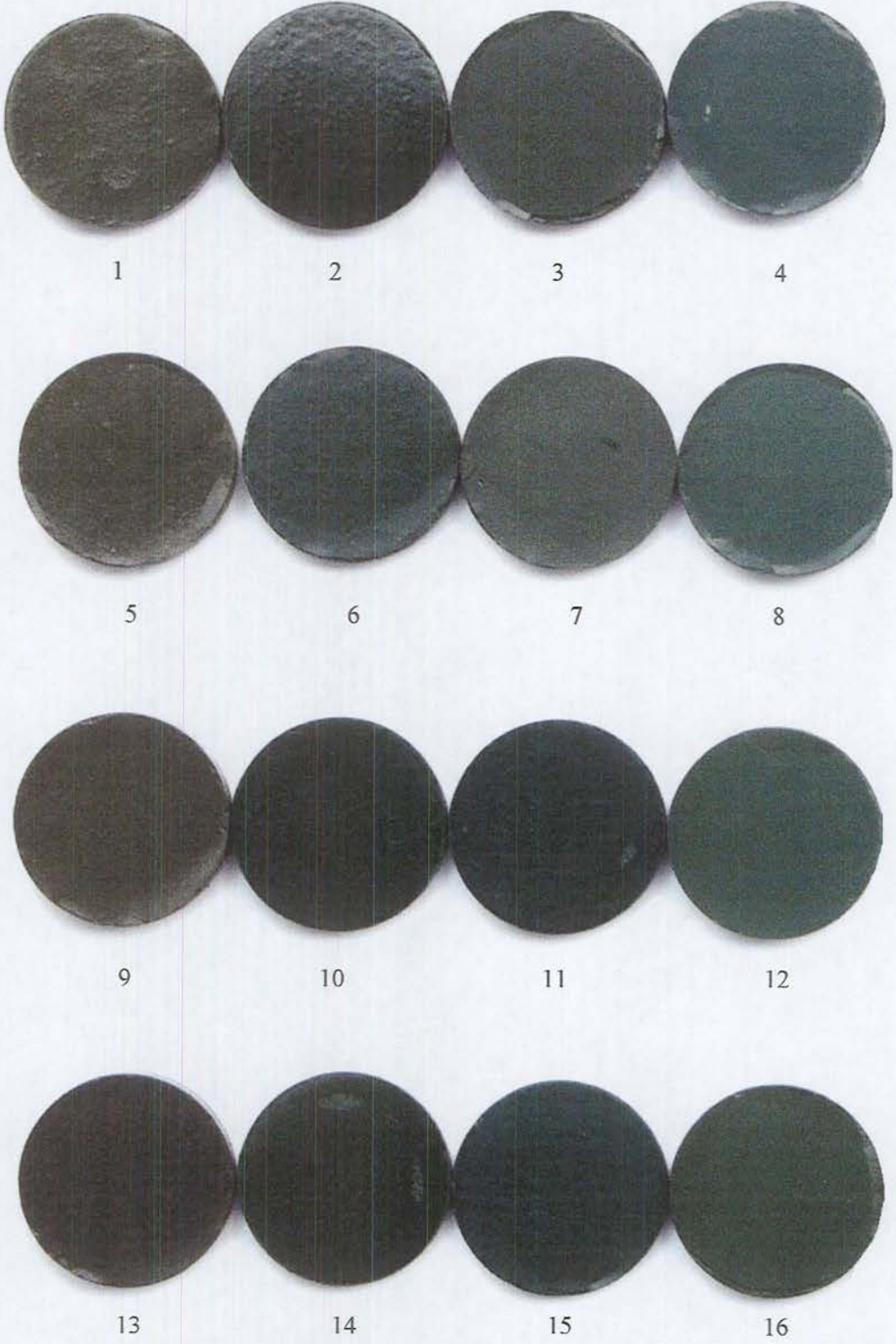
Şekil 5.7. 1 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak (a, b) ve mat (c, d) ile 2 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak (e, f) ve mat (g, h) sırlara sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler



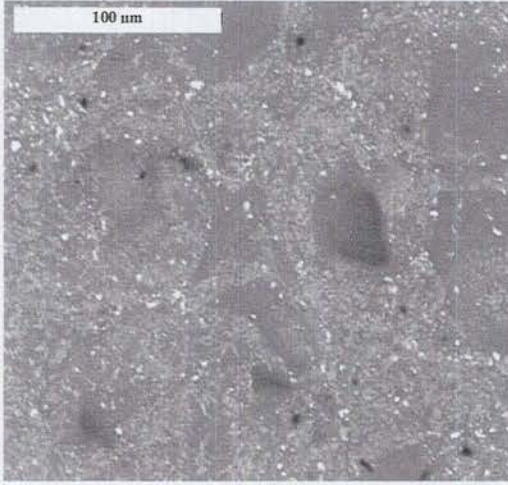
Şekil 5.8. 3 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak (a, b) ve mat (c, d) ile 4 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak (e, f) ve mat (g, h) sırlara sırasıyla % 3 ve % 5 oranlarında ilâvesiyle elde edilen görüntüler



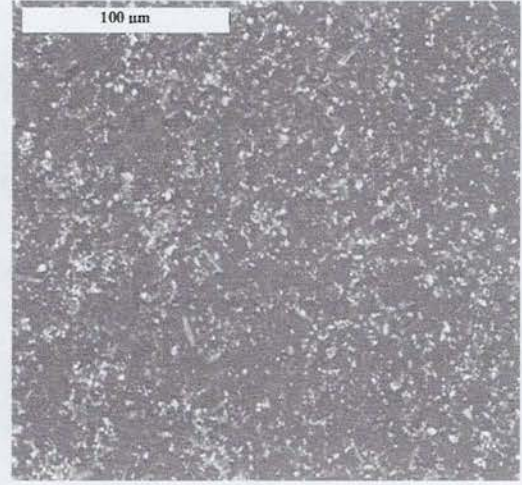
Şekil 5.9. Çizelge 4.4.' te verilen oranlarla hazırlanan pigmentlerin granit bünyeye % 3 oranında ilâvesiyle elde edilen renkler



Şekil 5.10. Çizelge 4.4.' te verilen oranlarla hazırlanan pigmentlerin granit bünyeye % 5 oranında ilâvesiyle elde edilen renkler

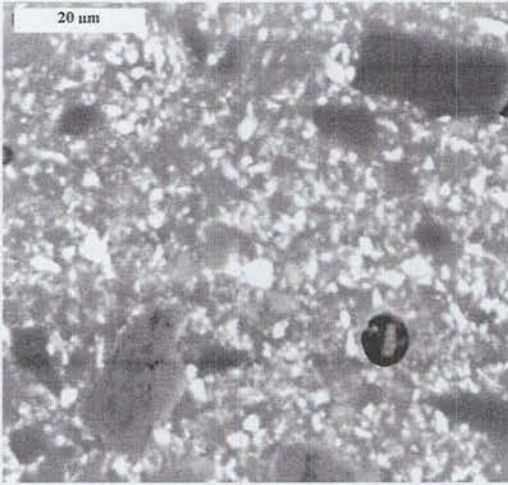


1

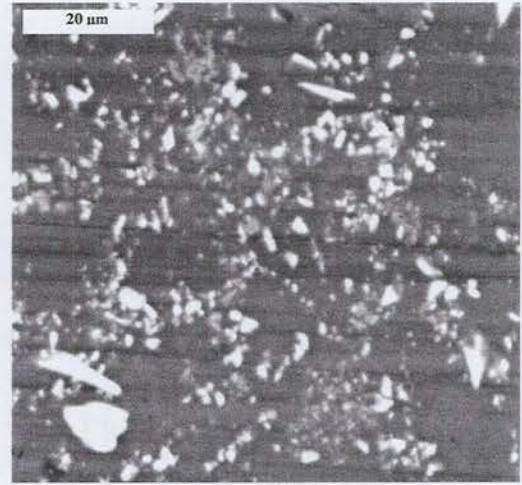


2

Şekil 5.11. 3 no' lu reçetenin duvar karoşu opak sıra (1) ve 4 no' lu reçetenin duvar karoşu mat sıra (2) ilâvesiyle elde edilen SEM görüntüleri

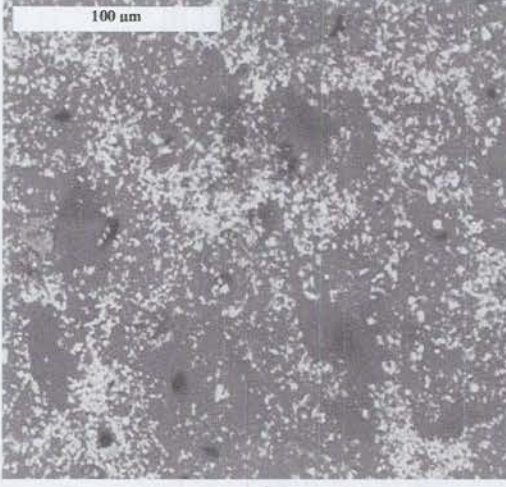


1

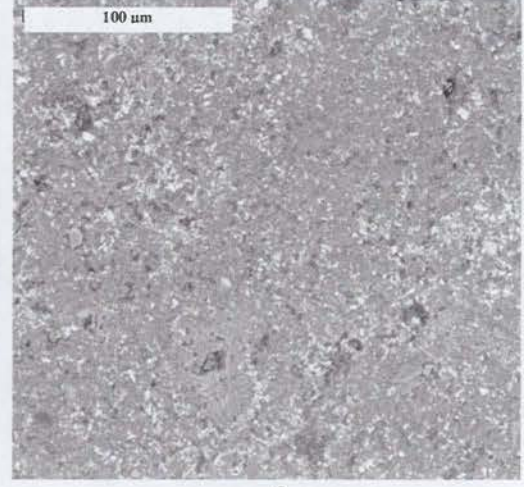


2

Şekil 5.12. 3 no' lu reçetenin duvar karoşu opak sıra (1) ve 4 no' lu reçetenin duvar karoşu mat sıra (2) ilâvesiyle elde edilen sırların kesitlerinden alınan yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri

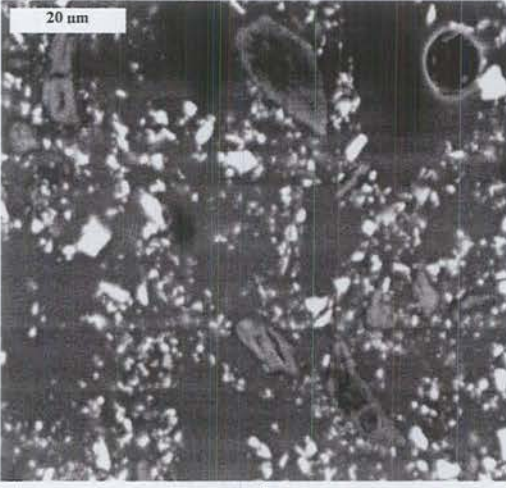


1

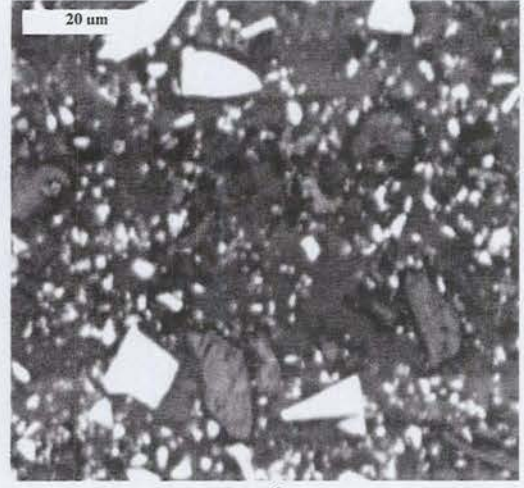


2

Şekil 5.13. 3 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak sıra (1) ve 4 no' lu reçetenin yer karosu mat sıra (2) ilâvesiyle elde edilen SEM görüntüleri

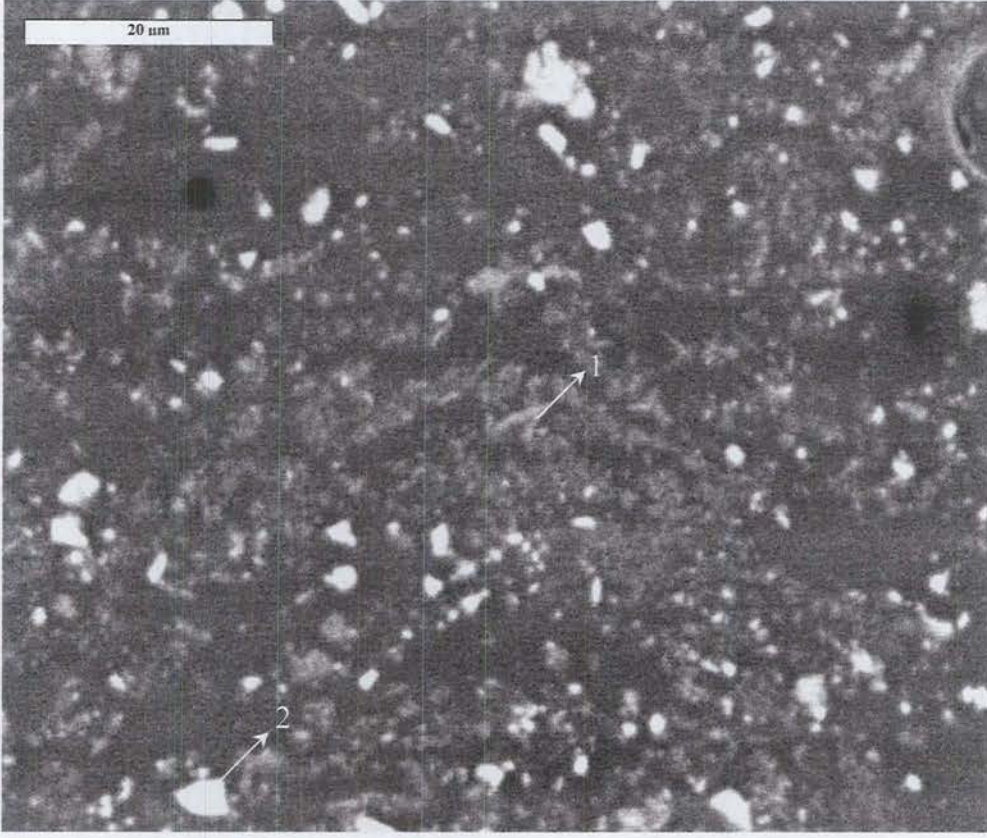


1

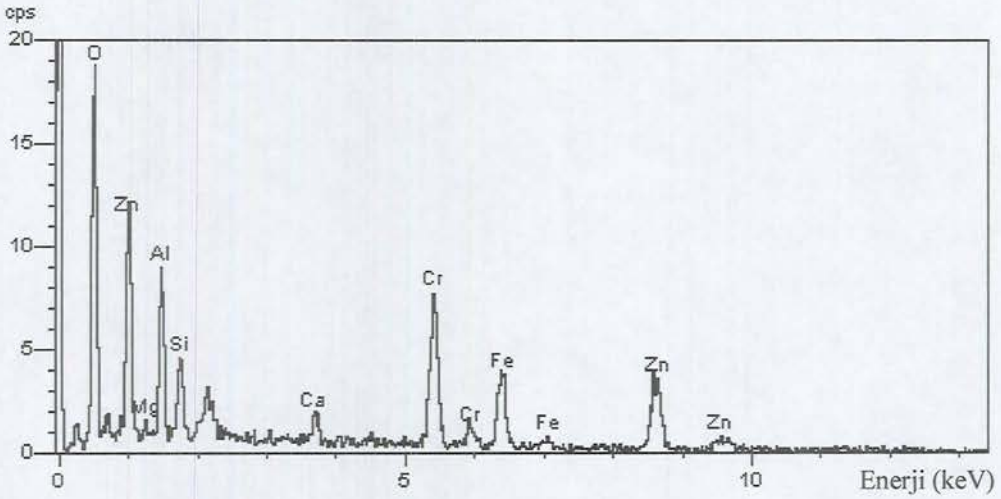


2

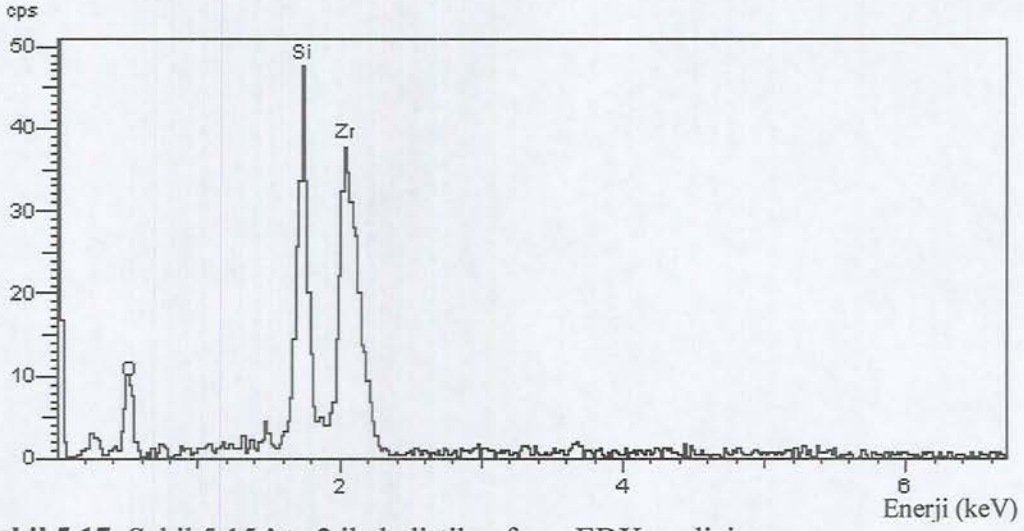
Şekil 5.14. 3 no' lu reçetenin yer karosu parlak opak sıra (1) ve 4 no' lu reçetenin yer karosu mat sıra (2) ilâvesiyle elde edilen sırların kesitlerinden alınan yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri



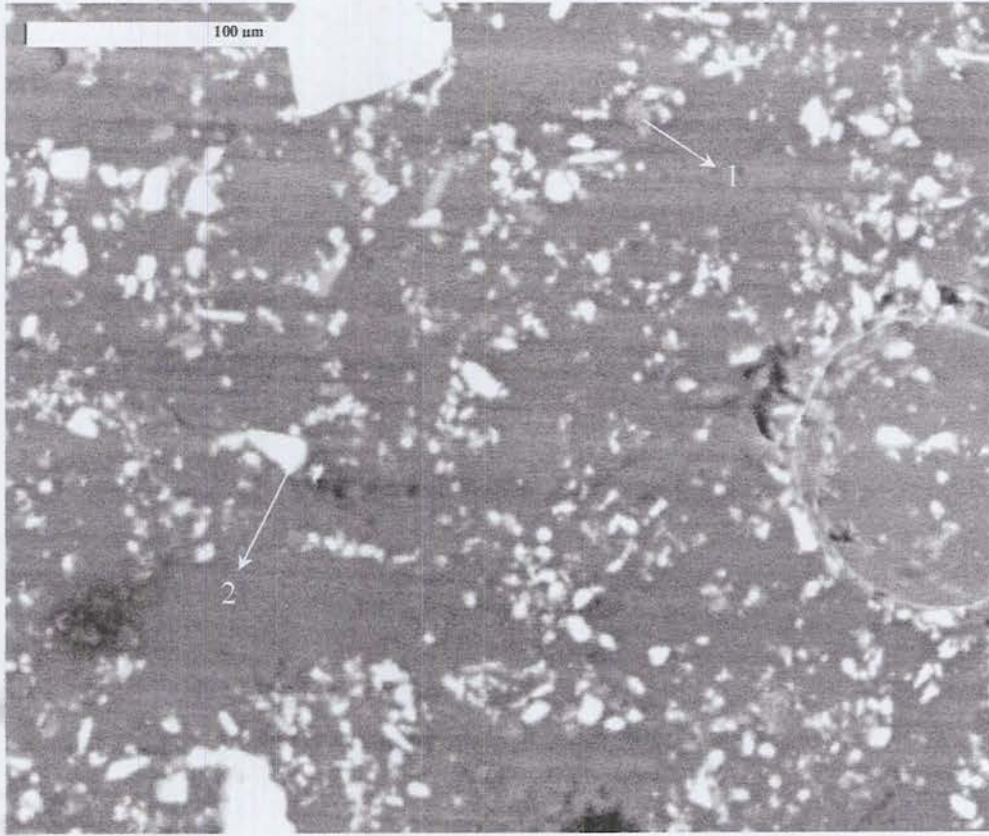
Şekil 5.15. 3 no' lu pigmenti içeren duvar karosu opak sır kesitinden alınan SEM görüntüsü



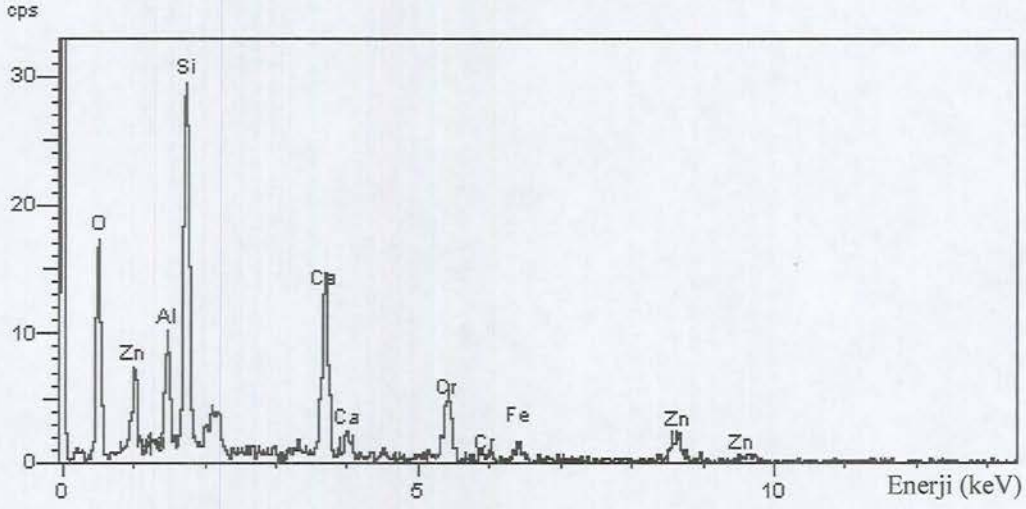
Şekil 5.16. Şekil 5.15.' te 1 ile belirtilen fazın pigmente ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



Şekil 5.17. Şekil 5.15.' te 2 ile belirtilen fazın EDX analizi sonucu

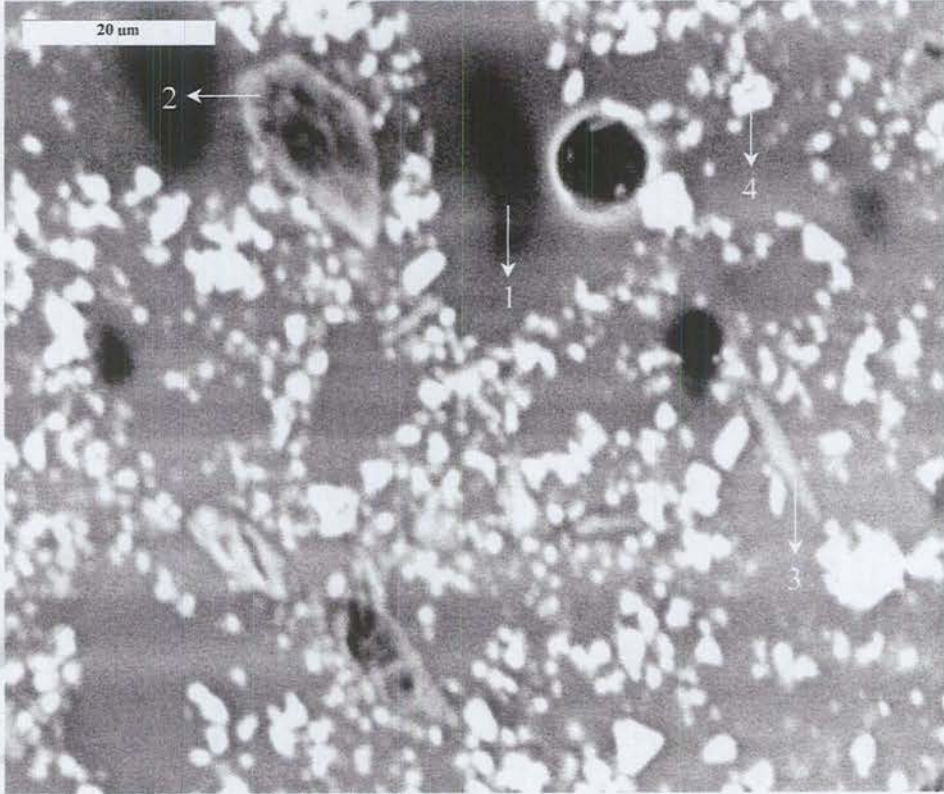


Şekil 5.18. 4 no' lu pigmenti içeren duvar karosu mat sır kesitinden alınan SEM görüntüsü

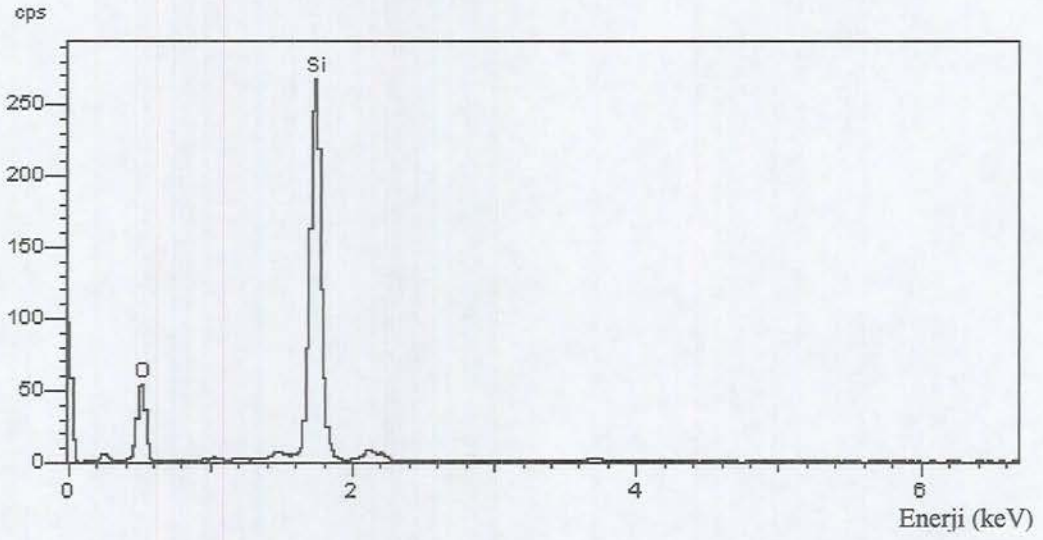


Şekil 5.19. Şekil 5.18.' de 1 ile belirtilen fazın pigmente ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu

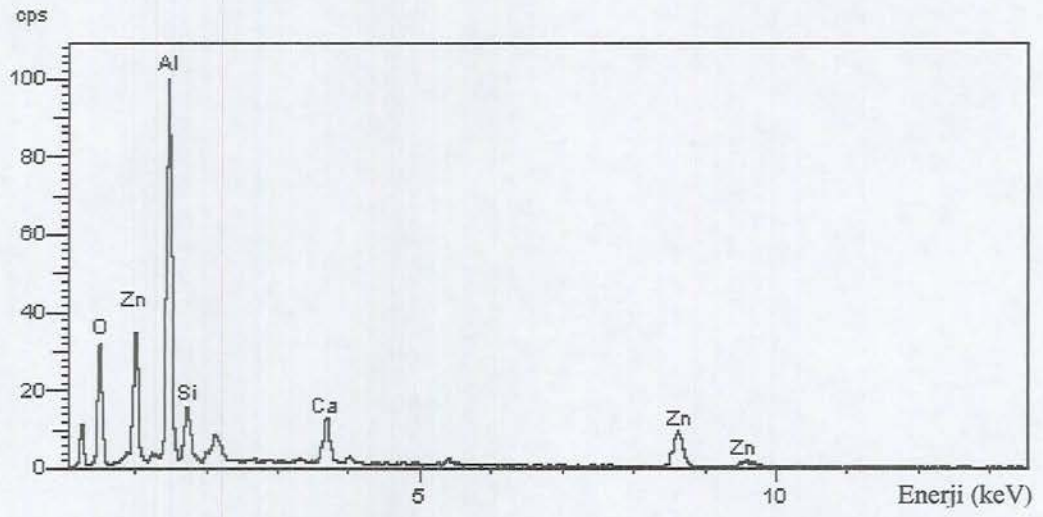
Şekil 5.18.' de 2 ile belirtilen fazın EDX analizi Şekil 5.17.' de verilen analizle aynıdır.



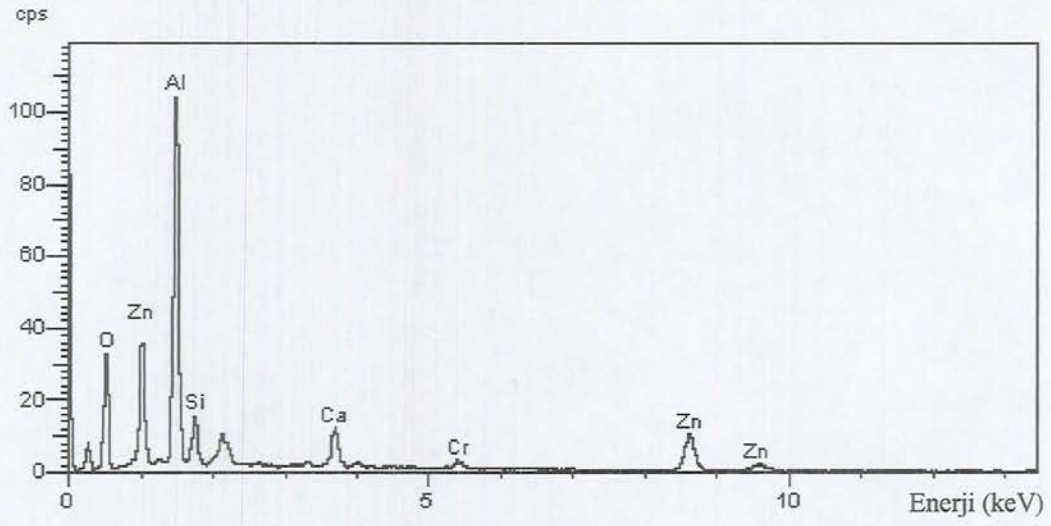
Şekil 5.20. 3 no' lu pigmenti içeren yer karosu parlak opak sır kesitinden alınan SEM görüntüsü



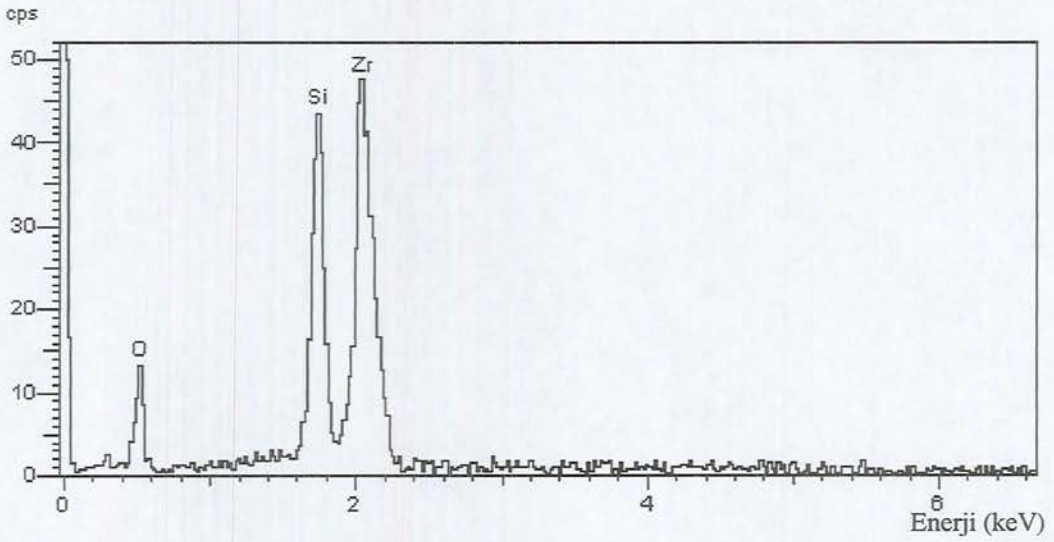
Şekil 5.21. Şekil 5.20.' de 1 ile belirtilen fazın EDX analizi sonucu



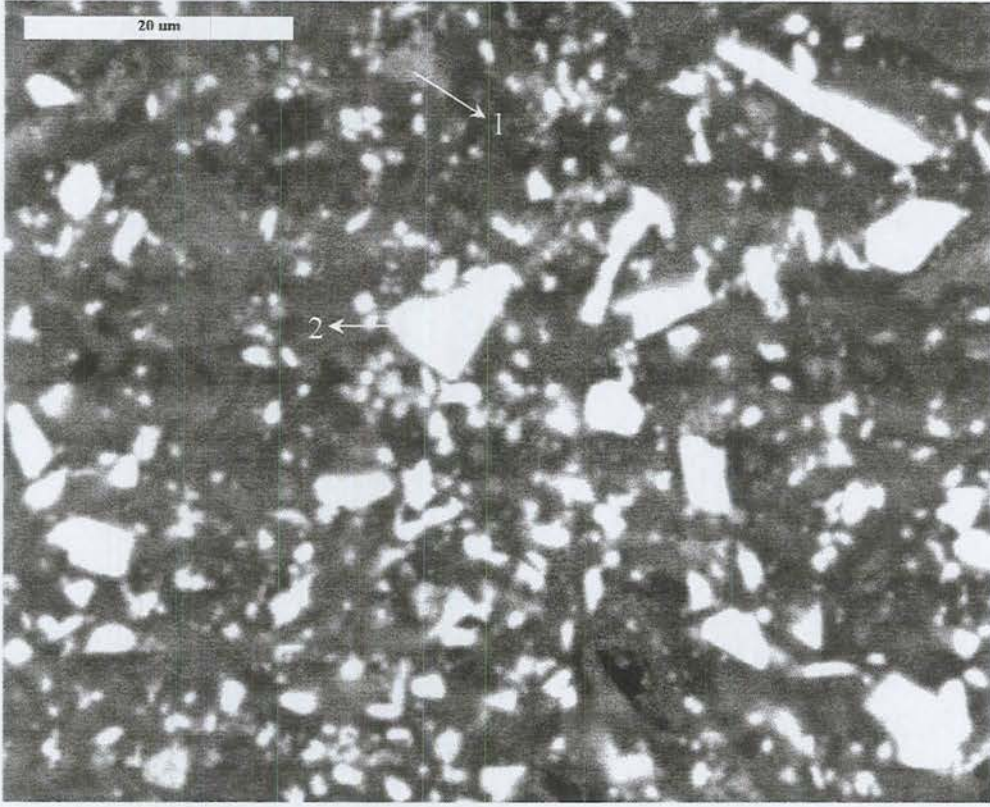
Şekil 5.22. Şekil 5.20.' de 2 ile belirtilen fazın EDX analizi sonucu



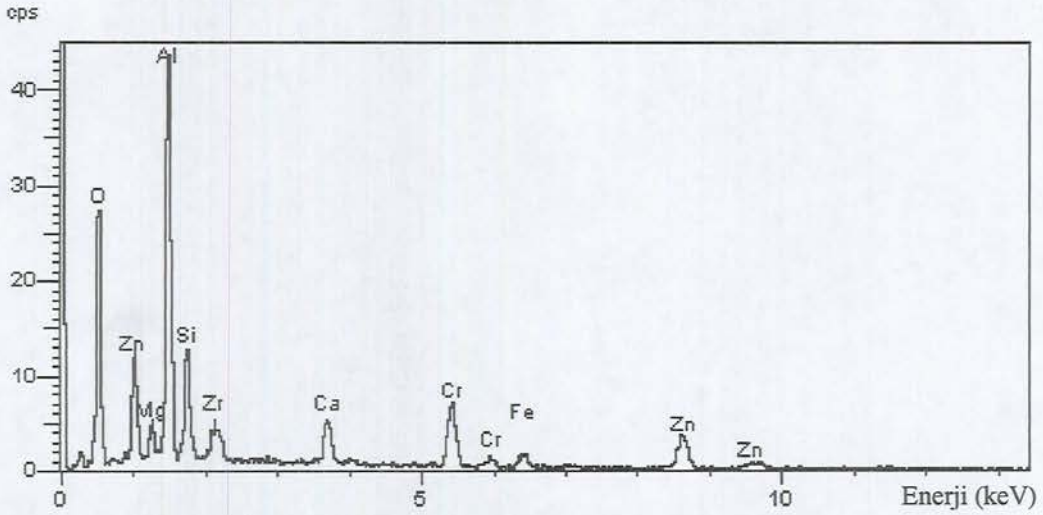
Şekil 5.23. Şekil 5.20.' de 3 ile belirtilen fazın pigmente ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



Şekil 5.24. Şekil 5.20.' de 4 ile belirtilen fazın EDX analizi sonucu



Şekil 5.25. 4 no' lu pigmenti içeren yer karosu mat sır kesitinden alınan SEM görüntüsü [24]



Şekil 5.26. Şekil 5.25.' te 1 ile belirtilen pigmente ait fazın EDX analizi sonucu

Şekil 5.25.' te 2 ile belirtilen faz zirkonyum silikata ait olup Şekil 5.24.' deki ile benzerdir.

6. GENEL SONUÇLAR

Çalışmada, Seydişehir Alüminyum Fabrikası atığı kırmızı çamur, demir oksit kaynağı olarak kullanılarak pigment üretimi yoluna gidilmiştir. Farklı oksitlerle harmanlanan kırmızı çamur, pigment üretim sürecine uyularak, duvar ve yer karosu sırları ile granit bünyede renklendirici olarak kullanılabilir ürün formuna getirilmiştir.

Pigmentli sırla kaplı karolar ile pigment içeren granit karolara standart testler uygulanmış ve karolar testleri başarıyla geçmiştir. Renk ve yüzey kalitesi olarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Duvar ve yer karosu sırlarında pigment kendi rengini koruyamamış, özellikle mat sırlarda renk yeşilin tonlarına doğru değişmiştir [25]. Opak ve transparant sırlarda ise genel olarak kahverenginin tonları elde edilmiştir. Granit bünyelerde ise pigmentler kendi renklerini korumuştur. Granit bünye için hazırlanan pigment harmanında, krom oksit oranı arttıkça renk siyaha, mangan oksit oranı arttıkça yeşile kaymıştır. Bununla birlikte atık ve kobalt oksit oranları arttıkça siyahın tonları elde edilmiştir (Şekil 5.23. – 5.24.)

Duvar ve yer karosu sırlarının SEM görüntüleri ve EDX analizlerinde genel olarak iki faz görülmektedir. SEM fotoğraflarındaki beyaz ve köşeli taneler zirkonyum silikata aittir. Duvar karosu opak ve mat sırlara ilâve edilen 3 ve 4 no' lu pigmentlerin EDX analizlerinde, pigmentin kendi yapısından gelen alümina, çinko oksit ve krom oksidi koruduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte atıktan gelen demir oksit ve silika da analizde görülmektedir. Yer karosu sırlarında, bunlara ek olarak serbest silika da belirlenmiştir. Yapılan EDX analizlerinin yanı sıra XRD analizlerinin de yapılması uygun olacaktır. Bununla birlikte sektörel kullanılabilirliğinin belirlenmesi açısından, özellikle atığın yoğun kullanıldığı reçetelerde maliyet analizinin belirlenmesi ayrı bir konu olarak incelenebilir.

Seramik renklendiricilerinde dışarıya bağımlı olan ülkemiz için sektörel kullanım alanı bulabilecek sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] HOPPER, R., *'The Ceramic Spectrum'*, Chilton Book Co., Radnor, Pennsylvania, 132-133, (1984).
- [2] KALAFAT, Z., *'Seramik Boyaları; Üretim ve Sırlar ile Uyumu'*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No: 7, 124-128, (1993).
- [3] EPPLER, R.A. ve EPPLER, D.R., *Glazes and Ceramic Coatings*, Am. Ceram. Soc. Pub. (2000).
- [4] SHAW, K., *Ceramics Colors and Pottery Decoration*, Maclaren, London, U.K. (1973).
- [5] EMRULLAHOĞLU, Ö.F., ATEŞOK, G., KARA, M. ve DEMİRALP, S.; *'Seydişehir Kırmızı Çamurunun Değerlendirilmesi Olanaklarının Araştırılması'*, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Cilt I., TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara (1993).
- [6] GÖZMEN T., YÜZER H., KALAFATOĞLU E. ve BALKAŞ T., *'Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi'*, Tübitak M.A.M. Kimya Araştırma Bölümü, Proje No. 07.1801.8203, Gebze (1983).
- [7] TÜMER C., ÇELİK Ö. ve BÜYÜKÇINAR O.; *'Alüminyum Üretiminden Gelen Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi'*, MTA Enstitüsü Teknolojik Daire Başkanlığı, Proje No: 1/04.0.00.00, Ankara (1983).
- [8] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. ve UHLMANN, D.R., *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons, USA (1976).
- [9] PEKKAN, A., KARAYAZICI, F.İ. ve MÜFTÜOĞLU, T., *'Alüminyum'*, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., Kimya Sektör Araştırması, Yayın No:10, İstanbul (1979).
- [10] ÖZDEMİR, S.; *'Etibank Alüminyum Tesisleri Alümina Fabrikası Teknolojik Tanıtımı'*, Etibank Alüminyum Tesisleri Grup Başkanlığı, Seydişehir (1974).
- [11] NORTON, F. H. *'Fine Ceramics, Technology and Applications'*, Robert E. Kriger Publishing Co., Malabar, Florida, 203-215, (1978).

KAYNAKLAR (DEVAM)

- [12] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 10545-9, Sırlı Karolarda Isıl Şoka Dayanıklılık Tayini (Aralık 1997).
- [13] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 10545-11, Sırlı Karolarda Sırın Çatlama Dayanımının Tayini (Aralık 1997).
- [14] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 10545-7, Sırlı Karolarda Yüzey Aşınmasına Dayanıklılık Tayini (Nisan 2001).
- [15] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 101, Mohs Yüzey Sertliğinin Çizerek Tayini (Nisan 1995).
- [16] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 10545-6, Sırsız Karolarda Derin Aşınma Dayanımının Tayini (Nisan 2000).
- [17] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 10545-3, Seramik Karolarda Su Emme, Görünür Gözeneklilik, Görünen Bağlı Yoğunluk ve Hacim Kütlesinin Hesaplanması (Nisan 2000).
- [18] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 10545-4, Seramik Karolarda Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini (Nisan 2000).
- [19] KARASU, B., ÇAKI, M. ve AKGÜN, E., *Seydişehir Alüminyum Tesisi Atığı Kırmızı Çamurdan Üretilen Pigmentlerin Yer ve Duvar Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi*, II. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Eskişehir, 138-144 (2002).
- [20] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 159, Toz Halinde Preslenmiş Su Emmesi $E > \%10$ (BIII Grubu) Seramik Karolar (Mart 1997).
- [21] Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 176, Toz Halinde Preslenmiş – Düşük Su Emmeli $E \leq \%3$ (BI Grubu) Seramik Karolar (Mart 1997).

KAYNAKLAR (DEVAM)

- [22] KARASU, B., ÇAKI, M. ve AKGÜN, E., *The Use of the Pigments Based on the Bayer Process Solid Wastes in Porcelain Tile Bodies*, Proceeding Book of the International Ceramic Conference and Exhibition, Australasian Ceramic Society, 109-110, (2002).
- [23] KARASU, B., ÇAKI, M., AKGÜN, E. ve KAYA, G., *Effect of the Red Mud Pigment Addition on the Physical and Microstructural Properties of Porcelain Tiles*, Key Engineering Materials (2003) (incelemede).
- [24] KARASU, B., ÇAKI, M., AKGÜN, E. ve KAYA, G., *Colouring Effects of Red Mud Based Pigments on Wall and Floor Tiles Glazes and Porcelain Tile Bodies*, Ceramic International Forum, 2003 (hazırlanmakta).

EK.1 BAYER SÜRECİ VE KIRMIZI ÇAMURUN AÇIĞA ÇIKIŞI

Alümina üretiminde en çok kullanılan yöntemleri üç ana grupta toplamak mümkündür.

Asidik Yöntemler

Bu yöntemle elde edilen alümina saf değildir. Ayrıca, çok pahalı cihazlar gerektirdiğinden ve kullanılan asidin geri kazanımı çok zor olduğundan ekonomik değildir.

Elektrotermik Yöntemler

Çok fazla elektrik enerjisi tüketimi söz konusudur. Alüminanın yeterli saflıkta olmaması nedeniyle henüz uygulama alanı yoktur.

Bazik Yöntemler

Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu yöntemde boksit, ısı ve basınç altında NaOH veya Na₂CO₃ ile reaksiyona sokulur ve sodyum alüminat çözeltisi elde edilir. Cevherdeki demir, titanyum ve kalsiyum oksitler bazik çözelti ile reaksiyona girmezler ve kalıntı olarak kalırlar. Silika ise kısmen reaksiyona girerek sodyum alümino silikat bileşiği oluşturur. Dolayısıyla, cevherin silika içeriğine bağlı olarak bir miktar alkali ve alümina kaybı söz konusudur. Bu nedenle bazik yöntemlerde cevherin silis modülü yani % Al₂O₃ / SiO₂ değeri çok önemlidir [9].

Hammadde Hazırlama Bölümü

Bayer sürecinin (Şekil 5.1.) ekonomik olabilmesi için boksitin silis modülü ya 7 yada 7' den büyük olmalıdır. Bu modüle göre hazırlanmış boksit cevheri kırıldıktan sonra yaş öğütme bunkerlerine gönderilir. Bilyeli değirmenlerde, hazırlanmış taze NaOH çözeltisiyle birlikte öğütmeye tabi tutulur.

Otoklav ve Kırmızı Çamur Bölümü

Karıştırıcılar, ısıtıcılar ve seyreltme karıştırıcılarından oluşan bu bölümün amacı, boksitteki Al₂O₃' ü sodyumla sıvı faza geçirmektir. İstenilen saflıktaki sodyum alüminat çözeltisi dekompozisyon bölümüne alınır. Katı faza ise (kırmızı çamur) yıkama işlemi uygulanarak atık barajına nakledilir.

Çamur, ön ısıtıcılarda ısıtıldıktan sonra otoklavda basınç altında (36 atm) ve indirekt buharla (235 °C) ısıtılarak reaksiyona sokulur. Burada boksitteki

Al_2O_3 , sodyum alüminat olarak sıvı faza geçer ve diğer bileşikler (demir, titanyum ve kalsiyum oksitler) katı hâlde kalır. Daha sonra ayrıştırıcılarda çözeltilinin sıcaklığı ve basıncı düşürülür. Seyreltme karıştırıcılarında ise çözeltilinin konsantrasyonu, çökmeyi kolaylaştıracak değere ayarlanır ve çözelti kırmızı çamur çöktürme tanklarına alınır. Çöktürme işleminden sonra alt kısımda kalan kırmızı çamur yıkanarak atık barajına pompalanır.

Ayrışma ve Hidrat Filtrasyonu Bölümü

Bu bölümde, işleme hazır hâle getirilen alüminat çözeltisi aşılama hidratıyla $[Al(OH)_3]$ karıştırılır. Oluşan hidroliz sonucu alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir. Bu ürün, çöktürülüp filtre edildikten sonra kalsinasyon bölümüne sevk edilir.

Buharlaştırma Bölümü

Burada sürece zorunlu olarak suların çözeltilerden ayrılması işlemi yapılır. Ayrıca, buharlaştırma sırasında ortaya çıkan sıcak sular kazan dairelerinde ve çeşitli evrelerde kullanılmak üzere diğer bölümlere beslenir.

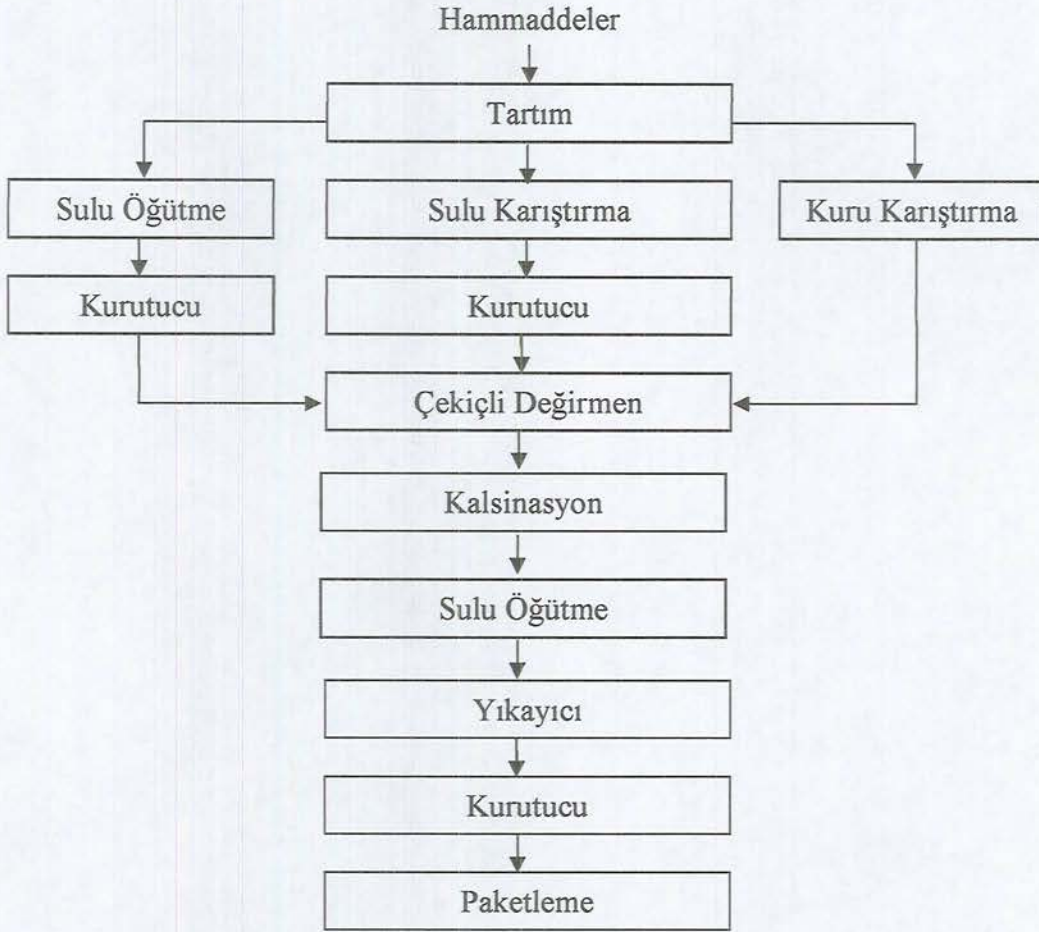
Kalsinasyon Bölümü

Yıkanmış hidrat döner fırında $1250\text{ }^{\circ}C$ ' de ısı işleme tâbi tutulur. Sistemdeki su uzaklaştırılır ve alümina $1000\text{ }^{\circ}C$ ' de fırından çıkar. Döner soğutucularda soğutulduktan sonra alümina depolarına sevk edilir [9-10].

Üretilen 1 ton alümina veya 0,5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak 1 ton kırmızı çamur açığa çıkar. Başka bir deyişle Bayer Prosesi ile işlenen her 1 ton boksitin yaklaşık olarak % 40' ı kırmızı çamur olarak atık formuna gelmektedir. Giderek artan alüminyum metali üretiminde kırmızı çamur bu endüstrinin en önemli problemidir. Bu atık kostik soda ve alüminyum kaybına neden olduğu gibi, güneş ışığında kuruyup rüzgarla uçarak havayı kirletme ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Büyük miktarlarda açığa çıkan çamurun depolanması da ayrı bir sorundur [6].

EK.2 PİGMENT ÜRETİM SÜRECİ

Genel pigment üretim akım şeması Şekil 2.' de verilmiştir.



Şekil Ek 2.1. Pigment üretimi genel akım şeması [2]

Hammaddenin Hazırlanması

Pigment eldesinde belirli saflıkta oksit, karbonat, tuz, doğal mineral gibi hammaddeler kullanılır. Hammaddelerin çok iyi bir şekilde karışması gerekir. İyi bir karışım elde etmek için bilyeli değirmenlerde öğütme yapılır. Homojen bir karışım sulu öğütme ile gerçekleştirilir. Ancak, oluşan karışımdan suyun uzaklaştırılması gerekir [2]. Cam ve sır içerisinde renklenmeyi sağlayan geçiş metal oksitleri ergime esnasında çözünerek camsı yapıya geçerler. Pigmentler ise

erimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler hâlinde matris içinde yer alırlar. Değişik pigmentler karıştırılarak her renkte ve tonda dekor boya elde edilebilmektedir [3]. Pigmentler, değişik metal bileşenli karışımların 800-1200 °C arasında bir ısı işleminden geçirilmesi ve bu esnada gerçekleşen katı hâl reaksiyonları ile ortaya çıkan bir nevi renklendirilmiş sentetik minerallerdir. Bu işlemin amacı tek başına kararlı olmayan renk verici iyonları kararlı kristal yapılara dönüştürerek pişme koşullarında hem renk verici özelliğini hem de kararlılığını artırmaktır. Kristal ve tane boyutu gibi fiziksel parametreler önemlidir [2].

Çöktürme

Spinel bileşenlerin içerisindeki çözünmeyen tuzları uzaklaştırmak amacıyla çöktürme yapılır ve kompozisyona göre sürecin bu adımı farklılık arz eder. Bu işlem için sulu karışım belli bir süre bekletilir. Kırmızı çamur bu süreçte çöktürülür [8].

Kalsinasyon

Son ürünün oluşturulması için, hammaddelerden hazırlanan karışımlar kalsine edilebilir, firileştirilebilir veya ergitilebilirler. Bazı durumlarda herhangi bir bileşenin ergime sıcaklığının altında katı hâl reaksiyonu ile de kalsinasyon yapılabilir. Kalsinasyon sıcaklığı çok iyi kontrol edilmelidir. Sıcaklık çok düşük olduğunda reaksiyon tamamlanmaz. Ters durumda ise ürün ayrışabilir. Atmosfer koşulları da etkilidir [2]. Spinel pigment sistemleri içinde en geniş kullanıma sahip olanıdır. AB_2O_4 genel formülüne sahiptir. 2 bağlı iyonlar, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinkodur. 3 bağlı iyonlar da alüminyum, krom, demir ve daha az olarak kobalt ve vanadyumdur. Bunlar aralarında karışık kristaller oluşturarak çok çeşitli spinel yapılar meydana getirebilirler [8].

Öğütme ve Boyut Kontrolü

Kalsine ürün genellikle uygun boyuta indirgenmek için öğütülür. Büyük miktarlar söz konusu olduğunda sıran öğütülmesi aşamasında bu işlem gerçekleştirilebilir. Yüksek yoğunluğa sahip bilyelerle ve değirmen dizaynıyla

sürecin bu adımımda öğütme süresi azaltılabilir. Renklendirici tanelerin boyutu 1-5 mikron aralığında tutulmaya çalışılır. Bazı renklendiriciler 1 mikron boyutunda bazıları da 3-5 mikron aralığında daha etkilidirler [11].

Yıkama

Öğütme sonrası toz hâldeki renklendiriciyi çözünen tuzlardan arındırmak amacıyla yıkama işlemi gerçekleştirilir. Çözünen tuzların uzaklaştırılması durumunda sır yüzeyinde lekelenme, küresel çukurluklar gibi hatalar görülebilir. Yıkama işlemi için bazı durumlarda sıcak su kullanıldığı gibi seyreltik HCl çözeltisinden de faydalanılabilir.

Bütün bu aşamaları pigmentlerin püskürtmeli kurutucularda neminin alınarak kullanıma hazır hâle getirilmesi takip eder [2].