

173.363

**ETİBOR KIRKA BORAKS ATIĞININ  
DUVAR KAROSU SIRLARINDA  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Ruhiye KOZULU  
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ağustos, 2003**

**Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphane**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ruhiye Kozulu'nun " Etibor Kırka Boraks Atığının Duvar Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi ~~02.09.2003~~ tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Bekir KARASU	
Üye	: Prof. Dr. Nuran AY	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~03.09.2003~~.. tarih ve ~~28/2~~... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

(Enstitü Müdürü)  
Prof. Dr. Öfhan ÖZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Müdürü

Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphane

**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****ETİBOR KIRKA BORAKS ATIĞININ DUVAR KAROSU SIRLARINDA  
DEĞERLENDİRİLMESİ****RUHIYE KOZULU****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Bekir KARASU****2003, 38 sayfa**

Bu çalışmada Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantratör atığının geleneksel duvar karosu opak sır reçetelerinde, sır bileşimindeki ergitici eleman potasyum feldispatın yerine kullanılıp kullanılmayacağı ve opak firit reçetelerinde  $B_2O_3$  sağlayan asit boriğin yerini alıp alamayacağı araştırılmıştır. Oluşturulan yeni reçetelerden elde edilen sırların gerek olgunlaşma açısından gerekse duvar karosu bünyelerine uygulanıp pişirilmelerinden sonra yapılan standart testler bakımından tatminkar olduğu dolayısıyla, boraks konsantratör atığının duvar karosu sır reçetesinde K-feldispatın ve firit reçetesindeki asit boriğin yerini alabileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Boraks atığı, Duvar karosu opak sırrı, Opak firit, Değerlendirme

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****EVALUATION OF ETIBOR KIRKA BORAX SOLID WASTES IN WALL  
TILE GLAZES****RUHIYE KOZULU****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Ceramic Engineering Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bekir KARASU****2003, 38 pages**

In the present study it was searched to determine that whether the borax wastes of Etibor Kirka Borax Company could replace K feldspar used as a fluxing agent in the conventional wall tile opaque glaze recipes and also acid boric employed for  $B_2O_3$  source in the opaque frit recipes. The results showed that the wastes could be incorporated into the glaze recipes as a replacement of K feldspar and into the opaque frit recipes as an alternative to acid boric.

**Keywords:** Borax waste, Wall tile opaque glaze, Opaque frit, Evaluation

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde emeği geçen, kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Bekir KARASU'ya, çalışmam sırasında teorik ve pratik yardımlarından ve desteklerinden dolayı Arař. Gör. Güray KAYA'ya, tüm Seramik Mühendisliği bölümü hocalarıma, araştırma görevlileri ve personeline göstermiş oldukları sabır ve ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi her türlü desteği benden esirgemeyen, beni hiç yalnız bırakmayan aileme sonsuz teşekkürler.

Ruhiye KOZULU

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. BORUN TARİHÇESİ.....	2
2.1. Bor Rezervleri.....	4
2.2. Dünya Bor Yataklarının Jeolojisi.....	5
2.3. Türkiye'de Bor.....	6
2.4. Bor Mineralleri.....	7
2.4.1. Boraks.....	8
2.4.2. Kemit.....	8
2.4.3. Üleksit.....	8
2.4.4. Probertit.....	9
2.4.5. Kolemanit.....	9
2.4.6. Pandemit.....	9
2.4.7. Szaybelit.....	9
2.4.8. Hidroborasit.....	9
2.5. Kullanım Alanları.....	10
2.5.1. Cam ve Seramik Sanayi.....	10
2.5.2. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler.....	11
2.5.3. Sabun ve Deterjan Sanayi.....	11
2.5.4. Metalurji.....	12
2.5.5. Tarım.....	12
2.5.6. Nükleer Sanayii.....	12

	<u>Sayfa No</u>
2.5.7. Diğer Kullanım Alanları.....	13
<b>3. ETİBOR KIRKA BORAKS İŞLETMESİ.....</b>	<b>15</b>
3.1. Tesisler Hakkında Bilgi.....	15
3.1.1. Konsantratör Tesisi.....	15
3.1.2. Bor Türevleri Tesisi.....	17
3.1.3 İşletmede Oluşan Atıklar.....	18
<b>4. SIRIN TANIMI ve ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>19</b>
4.1. Duvar Karosu Sırları.....	19
4.1.1. Opak Sırlar.....	20
4.1.2. Şeffaf Sırlar.....	22
4.1.3. Mat Sırlar.....	23
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>25</b>
5.1. Amaç.....	25
5.2. Sır Hazırlama.....	25
5.3. Firit Hazırlama.....	26
5.4. Uygulanan Testler.....	29
5.4.1. Harkort Testi.....	29
5.4.2. Otoklav Testi.....	29
5.4.3. Lekelenme Testi.....	30
5.4.4. Asit Baz Testi.....	30
5.4.5. Renk Testi.....	30
5.4.6. XRD Analizi.....	31
<b>6 .SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>32</b>
6.1. Harkort Testi.....	32
6.2.Otoklav Testi.....	32
6.3. Lekelenme Testi.....	33

	<u>Sayfa No</u>
6.4.Asit Baz Testi.....	34
6.5.Renk Testi.....	35
<b>7. GENEL SONUÇLAR.....</b>	<b>36</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>37</b>



**ŞEKİLLER DİZİNİ****Sayfa No**

5.1. Konsantre boraks atığının XRD sonucu.....27

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Türkiye bor hammaddeleri rezervleri.....	5
2.2. Türkiye bor tuzu rezervlerinin ve B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bazında rezervlerinin havzalara dağılımları .....	7
2.3. Ticari önemi olan bor mineralleri .....	8
5.1. Konsantre katı boraks atığının ve kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri .....	26
5.2. Atıkla birlikte firit reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	27
5.3. Başlangıç firit reçetesinin kimyasal analizi .....	27
5.4. Boraks atığının opak sır reçetelerinde % 10 oranında kullanılmasıyla hazırlanan sır reçeteleri.....	28
5.5. Boraks atığının opak sır reçetelerinde % 15 oranında kullanılmasıyla hazırlanan sır reçeteleri.....	28
5.6. Boraks atığının potasyum feldspatın yerine kullanılmasıyla hazırlanan sır reçeteleri .....	28
5.7. Hazırlanan firit reçeteleri.....	29
6.1. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin Harkort test sonuçları.....	32
6.2. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin otoklav test sonuçları .....	33
6.3. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin lekelenme test sonuçları .....	34
6.4. Lekelenme testi sınıflandırma sistemi .....	34
6.5. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin asit-baz test sonuçları.....	34
6.6. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin pişme sonrası renk parametreleri .....	35
6.7. Firit esaslı son ürünlere uygulanan parlaklık test sonuçları.....	35

## 1. GİRİŞ

Bor, temizlik maddelerin üretiminden uzay teknolojisine kadar uzanan ve çok geniş bir kullanım alanına sahip olmasının yanısıra, dünyanın en büyük bor rezervlerinin Türkiye’de bulunması (% 63) açısından da büyük ulusal önem taşımaktadır. Borun öneminin ileri teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda kullanılmasının gittikçe arttığı görülmektedir. Dünyadaki toplam bor rezervlerinin  $B_2O_3$  bazında 1,2 milyar ton olduğu tahmin edilmekte olup mevcut dünya üretiminin değişmeyeceği ön görülür ise, Türkiye’deki bor rezervlerinin dünya bor talebini 400 yıl karşılayabilecek kapasiteye sahip olduğu bildirilmektedir. Türkiye’nin 800 milyon ton dolayında olan rezervinin, % 64,4’ünü kolemanit, % 31,8’ini tinkal, % 3,7’sini de üleksit mineralleri oluşturmaktadır [1].

Dünya bor pazarında önemli bir yeri olan Etibor Kırka Boraks İşletmesi bor tesisleri içinde ocaklara, konsantratör ve rafinasyon tesislerine sahip tek kuruluştur. İşletilen tinkal yatağı ülkemizin tek, dünyadaki benzerlerinin ise en büyüğüdür. Cevher üretimi açık işletme yöntemi ile yapılmakta ve ocaklardan çıkarılan tüvenan tinkalden konsantre tinkal, boraks dekahidrat, susuz boraks üretilmektedir. Kırka Boraks İşletmesi 520 milyon ton rezerve sahiptir. Konsantratör ve bor türevleri tesislerinden toplam 400,000 ton/yıl atık açığa çıkmaktadır. Bunların 250,000 tonu konsantratör, 150,000 tonu da bor türevi ünitelerinden gelmektedir. Eti Holding Kırka Boraks İşletmesinde oluşan atık miktarının büyük boyutlara ulaşması, depolanma alanlarının darlığı, çevre kirliliği sorunları nedeniyle bu atıkların farklı formlarda değerlendirilmeleri giderek zorunlu bir hal almaktadır. Dolayısıyla, bu atıkların kullanılabilmesi ile ilgili pek çok araştırma yapılmaya başlanmıştır [2-6].

Bu çalışmada, Etibor Kırka Boraks İşletmesinden elde edilen konsantratör katı boraks atığının duvar karosu opak sırlarında kullanım kapasitesi araştırılmıştır.

## 2. BORUN TARİHÇESİ

Bor saf element halinde bulunmamakta, bor bileşikleri olan boratlar eski çağlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadırlar. Örneğin; Mısırlılar ve Mezopotamya uygarlıkları tedavi amacıyla yada ölü mumyalamak için boraksdan yararlanmışlardır. Çinliler ise M.Ö. 800 yıllarında porselen cilası olarak boraks kullanmışlardır. Babillilerin Himalaya' lardan getirip, altın işlemede kullandıkları kristallerin de boraks olduğu sanılmaktadır. M.Ö. 1. yüzyılda ise, Roma'da gladyatör savaşlarının yapıldığı arenaların zeminine antiseptik görevi yapması amacıyla boraks serpilmiştir. Burada kullanılan boraksın Bandırma yakınlarındaki, Pandemit yataklarından getirilen kalsiyum borat (kolemanit) olduğu tahmin edilmekte ve Bandırma sözcüğünün Pandemit'den türemiş bir isim olduğu savunulmaktadır.

13. yüzyılda Marko Polo Tibet'den Avrupa'ya ilk boraks kristallerini getirdiğinde, bor bileşiklerinin ticareti Avrupa içinde başlamış oldu. O zamanlar bu maddeye, sanskritçe bir isim olan "tinkana" denildi; günümüze de değişerek "tinkal" şeklinde taşındı.

Avrupa'da bulunan ilk bor minerali sasolit ( $H_3BO_3$ ) olmuştur. Bir çeşit doğal borik asit olan bu mineral, İtalya'nın Toskana yöresindeki sıcak membalarda keşfedilmiştir. Buralardan üretilen bor, 1827-1872 yılları arasında boraks ve tabi borik asit olarak Avrupa pazarlarına sunulmuştur.

19. yüzyılın başlarında ise Fransız Gay-Lussac ve Louis Jacques Thenard'la İngiliz Sir Humphrey Davy elementel boru tesadüfen keşfetmişlerdir.

Güney Amerika'da ise ilk bor minerali 1852 yılında Şili'de keşfedilmiştir. Şili yaptığı üretimle 19. yüzyılın ikinci yarısını en büyük dünya üreticisi olarak geçirmiştir [7].

Eski çağlardan bu yana işletilmelerine rağmen Türkiye rezervleri ancak 19. yüzyılın ikinci yarısında modern anlamda ele alınmıştır. Ülkemizdeki bor yataklarına ilk olarak Balıkesir ve Susurluk-Sultançayı yörelerinde rastlanmıştır. Madencilik faaliyetlerinde ilk ciddi gelişme 1865 yılında Fransız kuruluşu olan Desmases'in bölgeye yerleşmesiyle başlamıştır. Bu şirketin arkasından bir İtalyan-İngiliz ortaklığı olan Cove-Hansun şirketi madencilik faaliyetlerine

başlamıştır. 1887 yılında ise İngiliz kuruluşu olan Borax Consolidated Ltd. Şirketi Türk boraklarını işletmeye başlamıştır. 1927 yılına kadar Türkiye’de bor madenciliği yapmak için imtiyaz hakkı olan şirket sayısı 624’dür. 1944 yılında bu şirketlerinin çoğunun millileştirilmesinden sonra yabancı sermayeye yeni işletme hakkı verilmiştir. Daha sonra Desmond Abel Smith’e ait Susurluk Madeni işletme imtiyazı Borax Consolidated Ltd. şirketi tarafından alınmış ve bir süre sonra değişiklik geçirilerek Türk Boraks A.Ş. haline getirilmiştir. Bu şirketin hisselerinin % 94’ü Borax Consolidated Ltd., % 4’ü İngiliz ortaklara, % 2’si de Türk ortaklara aittir. 1935’de Maden Tetkik Arama (MTA) ve Etibank’ın kurulması, II. Dünya savaşından sonra arama faaliyetlerinin yoğunlaşmasıyla, önce 1950’de Bigadiç’te, sonra 1952’de Mustafa Kemal Paşa’da ve nihayet 1956’da Emet’te kolemanit yatakları bulunmuştur. Bu arada ilk olarak 1958’de Emet kolemanit yataklarının işletme hakkı Etibank’a geçmiştir. Bugün Türkiye’de bor yataklarını işletme imtiyazına sahip olan yabancı şirket bulunmamaktadır. Mevcut yatakların büyük çoğunluğu da Etibank tarafından işletilmektedir [7].

A.B.D.’de bor açısından başlıca dört büyük evre vardır. Bunlardan birincisi 1864’de San Fransisko’nun kuzeyindeki göllerden ve mineral membalarından boraks kristalinin elde edilmesiyle başlanmıştır. 1870 ve 1880’lerde yoğunlaşan arama faaliyetleri sonucunda Kaliforniya çöllerindeki playalar (tuz tabakaları) keşfedilmiştir. Araştırmacılar beyaz kristaller üzerine sülfürik asit ve alkol dökmüşler ve yataklarında izledikleri yeşil alev sayesinde boru tayin etmişlerdir. İlk ticari ve karlı boraks oluşumu tinkal 1872’de Nevada’da Teels bataklığında keşfedilmiş ve hemen arkasından diğer bir bor minerali üleksit bulunmuştur. Kaliforniya’daki Searles gölünde de benzer yüzeysel boraks oluşumlarına rastlanmış ve işletilmeye başlanmıştır. Calico dağı yöresinde kolemanit yataklarının bulunuşu ise üçüncü devreyi başlatmıştır. A.B.D. buralardan yaptığı üretimle 1887’den 1907’ye kadar dünya borat üretimini elinde tutmuştur. 1913 yılında Kaliforniya’da Kern ilinde kolemanit cevheri bulunmuş ve daha sonra yapılan sondajlar sonucunda Kramer yöresinde masif bir sodyum borat oluşumu ortaya çıkarılmıştır. Şimdiki döneme, Kaliforniya’da bugün “boron” olarak adlandırılan bölgede kramer tinkal-kernit yataklarının yer

altı madenciligi işletilmeye başlanmasıyla girilmiştir. 30 yıl sonra burada açık ocak işletmeciliğine dönmüştür.

Bugün A.B.D. ve Türkiye yaptıkları üretimlerle ve bor mamulleriyle dünya bor pazarında rekabet eden iki dev üreticidir [7].

## 2.1. Bor Rezervleri

Doğal kaynakların üretim olanakları hiç şüphesiz mevcut potansiyelin bilinmesine bağlıdır. Türkiye’de bilinen ve şu an işletilmekte olan borat yatakları Batı Anadolu’da, özellikle Kırka (Eskişehir), Emet (Kütahya), Bigadiç (Balıkesir) ve Mustafa Kemal Paşa (Bursa) yörelerinde bulunmaktadır. Bu yörelerde şimdiye kadar yapılan araştırmalarda saptanan rezervler asla küçümsenmemesi ve üzerinde özenle durulması gereken sevindirici rakamlara ulaşmıştır. Türkiye’deki bor rezervleri hakkında kesin bulgular bilinmemekle beraber Çizelge 2.1’de derlenen veriler durumu genel hatlarıyla yansıtmaktadır. Bu rakamların Türkiye lehine daha da artma olasılığı kuvvetle olasıdır. Örneğin; M.T.A. Enstitüsü tarafından yapılan sondajlı araştırmacılar sonucu Kırka’da 520,000,000 ton boraks rezervi bulunmuştur. Aynı şekilde, 1971 yılı sonu itibariyle Etibank Emet (Hisarcık ve Espey) sahalarında 59,984,846 ton görünür, 43,721,807 ton muhtemel olmak üzere toplam 104,171,783 ton kolemanit rezervi saptanmıştır. Kırka’daki rezervler dışında Kütahya, Balıkesir ve Bursa yörelerindeki toplam kolemanit potansiyelinin 300-400 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir.

Bütün bu verilerin ışığı altında ve en objektif bir görünüşle dünyadaki bor hammadde rezervlerinin yaklaşık % 70’inin Türkiye’de bulunduğu bildirilmiştir. Bu rakamın daha da yükselmesi mümkündür. Bilinen rezerve göre Türkiye dünya tüketimini tek başına en az 200-250 yıl gibi uzun süre karşılayacak kapasitededir [8].

Çizelge 2.1. Türkiye bor hammaddeleri rezervleri [8]

Bölge	Görünür Rezerv (Ton)	Müm.+Muh. Rezerv (Ton)	Toplam Rezerv (Ton)	Ortalama Tenör	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rezerv (Ton)
Bigadiç/Balıkesir	4,700,000	3,100,000	7,800,000	% 40	3,120,000
M.K. Paşa/Bursa	50,000	80,000	130,000	% 40	52,000
Emet/Kütahya	15,140,000	22,500,000	37,640,000	% 40	15,056,000
Kırka/Eskişehir	12,110,000	402,000,000	414,110,000	% 30	124,233,000
Toplam	32,000,000	427,680,000	459,680,000		142,461,000

## 2.2. Dünya Bor Yataklarının Jeolisi

Türkiye kolemanit ve tinkal yataklarının jeolojisi bölgeden bölgeye değişmektedir. Bigadiç yatağı tersiyer volkanik hareketleriyle birlikte borca zengin gazlar, Emet ve Kırka'daki yataklar ise, şeylerle birlikte borca zengin doygun sular tarafından oluşturulmuş olabilir. Emet bölgesinde kolemanit için öne sürülen bir teoride önce üleksit ve boraksın çökelediği, yeter derecede örtülüp ısı ve basınç gibi koşulların değişmesiyle ve tuzlu suların bu yataklarda dolaşması sonucu üleksit ve boraksın kolemanite dönüştüğü savunulmaktadır. Fakat son araştırmalarda, üleksitle birlikte büyümüş yada üleksitin yerine almış kolemanite hiçbir yerde rastlanmamıştır. Dolayısıyla, Emet'deki yataklanmanın Death Walley'deki ile aynı olduğu ve üleksit ve tinkalin kolemanite dönüştüğünü savunan teori reddedilmektedir. Ca-borat nodüllerinin (kolemanit), göller ve termal kaynaklarla yer üstü suları tarafından beslenen, sismik bakımdan aktif bölgelerde olduğu sanılmaktadır. Yatağın içindeki bor, arsenik ve kükürtün kaynağı tersiyer volkanik hareketlerine ait olan ayrışım ürünleridir ve bu alanlara akarsular tarafından taşınmışlardır [7].

A.B.D. yatakları genellikle tuz göllerinde oluşmuşlardır. Bugün üretimde, çökelmiş bulunan cevher mostraları işlendiği gibi göllerdeki tuzlu suların kendileri de kullanılabilirlerdir.

Boron'daki masif kramer yatağı yüksek tenörlü karnit üzerini kaplayan kristal tinkal cevherinden ibarettir ve bunlar bir üleksit halesiyle çevrelenmişlerdir. Oluşum, düzensiz yayılan 3,2 km uzunluğunda 0,8 km

genişliğinde ve 24,4-76 m kalınlığında yassı bir küttedir. Yatak termal akıntılarla beslenen bir miosen gölünde oluşmuştur. Nispeten saf boraks ve alüvyon taşları ardarda çökemişlerdir. Örtü tabakası şeyl, kumtaşı, konglomeralar ve tuf tabakalarından ibarettir.

Searles gölü yatakları pleistosen zamanında oluşmuştur ve çamurlarla kaplı yüzeyde 106 km<sup>2</sup> alan kaplar. Çamur tabakasının altında 23 m üst tuz tabakası, 3,5 m su geçirmez çamur, 10,6 m alt tuz tabakası yer alır. Yatağın beşte ikisini tabakalara göre değişen oranlarda ve boşluklara nüfuz etmiş doymun sular oluşturmuştur. Bu suların kimyasal analizi % 1-2 boraks, % 3-4 soda külü, % 3-4 sodyum sülfat ve % 16-17 sodyum klorürdür.

Death Walley'deki Furnace Creek yatağı birincil mineral olarak sodyum ve kalsiyum borat içeren üleksit-probertit cevherinden oluşmuştur. Sodyumun çözündürülmesi sonucu geride kalan kalsiyum borat kolemaniti meydana getirmiştir. Bu da yataktaki ikincil mineraldir. Çok sayıda fay olmasından dolayı madenin durumu karmaşıklaşmaktadır. Yatağın dalımı 10<sup>0</sup>-70<sup>0</sup> arasındadır ve 450 m'ye kadar olan derinliklerde cevhere rastlanabilir.

Eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği (SSCB)'ndeki Inder yatakları mozaik ve sedimanter kayaçlarınca oluşturulan basınçla 259 km<sup>2</sup>'lik permiyen tuz kubbesi üzerindeki kırık bir zon boyunca oluşmuştur. Boratlar tuzun üzerinde yataklanmıştır ve jibs ile kumun yerini almıştır. Ülke aynı zamanda volkaniklerle birlikte ortaya çıkan göl ve skarn tip yataklara da sahiptir.

Arjantin, Şili, Boliviya ve Peru'nun ortak sınırlarının 885 km'lik bölümü boyunca 40'dan fazla borat yatağı oluşmuştur. "Salares" olarak da bilinen playalarla (tuz tabakaları) doldurulan küvetlerden oluşturulan bu yataklar üleksit ve az miktarda çamurlar, siltler ve halitle jiblerle birlikte oluşmuş tinkal mineralinden ibarettir. Hala sıcak gazlarla suların çıktığı volkanik bacalar, bor kaynakları olarak göze çarparlar [7].

### 2.3. Türkiye'de Bor

Türkiye'deki bilinen başlıca borat yatakları Zonguldak- Mersin hattının batısında kalan bölgelerde yer almaktadır. Yani, Türkiye'nin en önemli ihraç madeni olan bor, Batı Anadolu bölgesinde yataklanmıştır. Bunlar karasal ortamda



depolanmış killere, bazen kireçtaşları ile ara katlı olarak miyosen pliyosen tortul serileri içinde oluşmuştur.

Ülkemizdeki bor rezervleri dört bölgede yığılım göstermektedir: Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek bölgeleri. Kırka'da tinkal, Emet'te kolemanit, Bigadiç ve Kestelek'te kolemanit ve üleksit oluşumları vardır.

Etibank'ın son yıllarda yaptığı çalışmalarla Türkiye'nin bor rezervleri yaklaşık 800 milyon tona; görünür, muhtemel ve mümkün rezervlerin toplamı ise 2,443,142,000 tona ulaşmıştır. Emet, Kestelek ve Kırka havzaları için Etibank'ın resmi rakamları kullanılmış, Bigadiç havzasında ise devam eden arama çalışmalarında ortaya çıkan yeni rezervlerde eklenerek toplam rezerv 765,068,000 ton yerine 1,029,722,000 ton olarak gösterilmiştir [9].

**Çizelge 2.2.** Türkiye bor tuzu rezervlerinin ve  $B_2O_3$  bazında rezervlerin havzalara dağılımı [9]

Yeri	Rezerv	Tenör % $B_2O_3$	$B_2O_3$ Bazında Rezerv	Toplam Rezerv % Oranı
Emet	886,743	35	310,360	38,64
Bigadiç	1,029,722	35	360,403	44,86
Kestelek	8,142	35	2,850	0,36
Kırka	518,535	25	129,634	16,14
Toplam	2,443,142	-	803,247	100,00

#### 2.4. Bor Mineralleri

Doğada 200'e yakın bilinen bor bileşikleri içinde ticari öneme sahip mineraller Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Ticari önemi olan bor mineralleri [10]

Mineral	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	% 36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D.
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 4H <sub>2</sub> O	% 51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> · 8H <sub>2</sub> O	% 43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Probertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> · 5H <sub>2</sub> O	% 49,6	Kestelek, Emet, A.B.D.
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> · 5H <sub>2</sub> O	% 50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D.
Pandermit (Priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> · 7H <sub>2</sub> O	% 49,8	Sultançayır, Bigadiç
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	% 41,4	B.D.T.(Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	CaMgB <sub>4</sub> O <sub>11</sub> · 6H <sub>2</sub> O	% 50,5	Emet

#### 2.4.1. Boraks

Kimyasal bileşimi Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O'dur. Renksiz ve saydamdır. İçindeki çeşitli karışımlarla pembe, sarımsı, gri renklerde bulunabilir. Sertliği Mohs skalasına göre 2-2,5, özgül ağırlığı 1,7'dir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 36,5'dir. Tinkal çabuk bozunarak suyunu kaybetmekte ve tinkalkonite dönüşmektedir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye'de Eskişehir-Kırka yatağında mevcuttur [11].

#### 2.4.2. Kernit

Kimyasal bileşimi Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O'dur. Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristal halinde bulunur. Sertliği Mohs skalasına göre 3, özgül ağırlığı 1,95'dir. Atmosferik koşullarda tinkalkonite dönüşür. Soğuk suda yavaş çözünür. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 51,0'dır. Kırka'da Na-borat kütesinin derin kısımlarında, dünyada ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur [11].

#### 2.4.3. Üleksit

Kimyasal bileşimi NaCaB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>·8H<sub>2</sub>O'dur. Masif karnabahar, lifsi ve sütun şeklindedir. Saf halde beyaz olup gri renk tonlarında da bulunur. İpek parlaklığındakiler de vardır. Kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği 43,0'dür. Türkiye'de Kırka, Bigadiç, Emet'te ve dünyada da Arjantin'de bulunmaktadır [11].

#### 2.4.4. Probertit

Kimyasal bileşimi  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifimsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksite ikincil mineral olarak rastlanır. Ancak, Emet'te tek düze tabakalı birincil, Doğanlar-İğdeköy bölgesinde ise kalın tabakalı olarak bulunur [11].

#### 2.4.5. Kolemanit

Kimyasal bileşimi  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği Mohs skalasına göre 4-4,5 özgül ağırlığı ise 2,42'dir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50,8'dir. Suda yavaş, HCl asitle hızlı çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Killerde cevher boşluklarında iri, parlak, saydam kristaller halindedir. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek, dünyada A.B.D.'de bulunur [12].

#### 2.4.6. Pandemit

Kimyasal bileşimi  $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Beyaz renkte ve yekpare olarak gözükmektedir. Kireç taşına benzemektedir. Sulltançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. Kolemanit ve kalsite dönüşmektedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49,8'dir [11].

#### 2.4.7. Szaybelit

Kimyasal bileşimi  $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 'dır. Rombohedraldir. Paralel lifli veya ince iğnemsî daha çok gevşek yığınlar halinde bulunmaktadır. Beyaz renkli, cam parıltılıdır. Üfleteçte eriyerek emay şeklini alır ve alevi kuvvetle yeşile boyar. Tuz kapsayan borat yataklarında bulunan sekonder bir mineraldir. Sertliği Mohs skalasına göre 3-3,5, özgül ağırlığı 2,65'dir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 41,4'dir [11].

#### 2.4.8. Hidroborasit

Kimyasal bileşimi  $\text{CaMgB}_4\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeleri halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 50,5'dir. Beyaz renkte, bazen

içerisindeki maddeye bağlı olarak sarı veya kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) ve kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Türkiye’de en çok Emet Doğanlar- İğdeköy sahasında ve Kestelek’te rastlanır [10-11].

## 2.5. Kullanım Alanları

Bor mineral ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10’a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünlerin eldesinde değerlendirilmektedir. Borun genel hatlarıyla bağlantılı olduğu mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayii dallarını şu ana gruplarda toplamak mümkündür:

### 2.5.1. Cam ve Seramik Sanayii

#### a) Cam Elyafı

Ergimiş cama % 7 bor oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Kullanılan bor oksidin % 24’ü A.B.D.’de, % 14’ü Batı Avrupa’da yalıtım cam elyafı üretiminde tüketilmektedir. Binalarda asbestin yerine kullanılmaya başlanmıştır.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf vb. lastik ve kağıtta yer edinmiş cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayiilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Trafik işaretleri ve karayolu onarımı gibi alanlar en son bulunan kullanım alanlarıdır. Bu gibi ürünlerde saflaştırılmış kolemanit tercih edilmektedir.

Optik cam elyafı ışık fotonların etkin bir biçimde transferlerini sağlamaktadır. İngiliz Felecon’un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit içermektedir. Philips’in Hollanda fabrikasında bu lifler üretilmektedir [11].

### b) Borosilikat Camlar

Camın ısıya dayanımını, cam üretimi sırasında çabuk ergimesini ve kristalleşmesinin önlenmesini sağlayan bor yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizelmeye karşı korur. Cam criğinin % 0,5 ile % 0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Payreks'de % 13,5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinası vb. inde bu tür camlar tercih edilir. A.B.D.'de böylesi cam üreten 100'e yakın firma vardır [11].

### c) Emaye ve Sırlar

Emayelerin viskozitesini ve doygunlaşma ısını azaltan bor oksit % 20'ye kadar kullanılmaktadır. Sulu boraks ve bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da tercih edilir. Mutfak aletleri, banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar vb. alanlarda da emaye kaplama kullanılır [11].

### 2.5.2. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler

Bu alanda en önemlileri plastikler, tekstil ve kağıttır. Binalarda katları ayıran zeminlere ve duvarlara enjekte edilen kağıt yünü günümüzde kamyona monte edilen makinelerde de üretilmektedir.

Alev engelleyicilerin % 85'i plastik sanayiinde kullanılır. Çinko borat, boraks, amonyum floroborat ürünler olup antimumantrioksit ile birlikte kullanılır. Çinko borat rakiplerinden (Alümina trihidrat, magnezyum hidroksit) daha pahalıdır. Ancak dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastıracağı için üstün bir üründür. Önemli imalatçıları Alleid Corp, Morcus Hook Cabot Corp ve Harshaw Chemical Corp'dur.

İngiltere'de çocukların gecelik ve pijamalarında alev önleyici maddeler kullanılması yasa ile zorunlu tutulmuştur [11].

### 2.5.3. Sabun ve Deterjan Sanayii

Temizleyici maddeler ya klorinli ya da peroksitli bileşiklerdir. Deterjanların ağırlığının % 20-25'i sodyum perborattır. Bunun en önemli rakipleri mallar sodyum hidroksit hipoklorür ve hidrojen peroksittir. Bulaşıktan çok

çamaşırdaki tercih edilmektedir. Yıkama ısı enerji maliyetine bağlı olarak azaldığı için Na-hidroklorür talebi artmaktadır, çünkü en etkili olduğu ısı 40-60 °C'dir. Perborat ürününün % 90'ı deterjan üretiminde kullanılmaktadır [11].

#### 2.5.4. Metalurji

Kolemanit ve borik asit en çok kullanılan minerallerdir. Ferrobor borat konsantresinin alüminotermik redüklenmesi ile elde edilir. Yüksek borlu ( % 5 ) çelikler nükleer reaktörlerde nötron emilmesini sağlayan önemli bir alaşımdır. Yeni geliştirilen bazı borlu bileşikler soğuk çekme, inşaat, tarım makineleri, vinçler, yaylar, grayder bıçakları, vitesler gibi yerlerde tercih edilen çelik türleridir. Çelik yapımında florür yerine kolemanit veya üleksitten de faydalanılmaktadır. Elektro kaplama sanayiinde kaplama banyosuna borik asit veya serbest floroborat ilave edilir.

Camsı metaller konusunda araştırmalar henüz sonuçlanmamıştır. Fakat demir, bor, karbon ve silisyumda deneysel üretimler başarılı olmuştur. Transformatörlerdeki enerji kaybını 1/3'e indiren bu metaller gelecekte hızlı bir gelişme gösterecektir [11].

#### 2.5.5. Tarım

Bitkinin beslenmesi için az miktarda bora ihtiyaç vardır. Çünkü bor şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırır. Yeni üretilen, keresteyi böceklerden korumak için borik asit veya boraks pentahidrat banyosu kullanılmaktadır. Karınca ve hamam böceği için de etkili bir öldürücüdür [11].

#### 2.5.6. Nükleer Sanayii

Tüketim miktarı yönünden önemli olmamasına rağmen teknolojik ilerleme açısından büyük önem arz eden bir kullanım alanıdır. Bor mineral ve bileşikleri B<sup>10</sup> ve B<sup>11</sup> izotoplarını içerirler. B<sup>10</sup>'un nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına imkan verdiği gibi, dimetil eter, elementel bor, zenginleştirilmiş borik asit veya ferrobor haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar % 2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlarıdır. B<sup>10</sup> nükleer

reaktörlerde koruyucu kabuk olarak işe yaramaktadır. Bor karpitler Phenix reaktörlerinde koruyucu kabuk olarak da kullanılmaktadır. Bor 304 adı verilen yeni bir paslanmaz çelik atılmış nükleer yakıtı taşıırken onun içine konulduğu kapların yapımında kullanılır. Nükleer sanayide borun en yakın rakibi gadolinyum ve samaryumdur. Kaliforniya Üniversitesi'ndeki araştırmalarda B<sup>11</sup>'in proton fizyonlanması sırasında radyoaktivitesiz enerji açığa çıkmıştır. Böylece temiz nükleer enerji elde edilmektedir [11].

### 2.5.7. Diğer Kullanım Alanları

Bor ve bileşikleri yeni bir çok alanda kullanım imkanı bulmakta ve konuyla ilgili yoğun araştırmalar sürmektedir. Herkes gelecekte şaşırtıcı bir çok kullanım alanının bulunacağı fikrinde birleşmektedir.

- Oto antifirizlerinde kullanılan boraks, demirli metallerin eriyikte korozyona uğramasını önlemektedir.
- Borun katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hidrokarbonların havadan oksitlenmesindeki katalizör borik asittir.
- Bor triflorür (BF<sub>3</sub>), gaz halinde asidik bir katalisttir. Alkol, asit ve ketonların sudan arındırılmasında, halojenasyonda, aromatik hidrokarbonların kükürtten kurtarılmasında, karbon monoksidin katıldığı reaksiyonlarda, polyesterin boyanmasında kullanılır.
- TiB<sub>2</sub> ve ZrB<sub>2</sub> gibi metal borürler jet motoru parçaları, elektrik kontakları, kesici aletler yapımında kullanılır.
- Silisyum borür (Si<sub>3</sub>B<sub>4</sub>), oksitlenmeye karşı çok dirençli, ısıya karşı aşırı mukavemetli ve kolay işlenebilir olduğundan bor nitrür ile bor karpidin kullanılmadığı oksijenli ortamlarda refrakter olarak görev yapar.
- Lantanyum ve seryum hekzaboritlerin katot yapımında, lantanyum borür elektron mikroskopunun termiyonik katotuna elverişli olup uzun süre dayanabilir ve elektron ışınında kararlılığa sahiptir. Elmadan biraz daha az sert olan bor karbür elektriği çok iyi geçirir, 1450 °C'de ergir, sıkıştırılmaya çok dayanıklıdır, kimyasal değişimlere uğramaz. Sadece ani ısı şoklarında dengesini yitirir, havada 800 °C'de oksitlenir.

- Jet ve roket motorlarının iç parçalarında, askeri zırhlı teçhizatın seramik zırh olarak kullanılır.
- Bor nitür yüksek sıcaklıkta elektrik ve ısı izolasyonunun sağlanması için kullanılır. Hekzagonal bor nitür 3500 °C ısıya dayanır, ıslanmaz, dielektrik sabiti Al'un 4 katıdır.
  - Kübik bor nitür elmasın sonraki en sert maddedir ve 1370 °C'ye kadar kararlıdır. Kesici aletlerde kullanılır. Amborit çok hızlı makine parçalarında tercih edilir.
  - (APBN) Anisotropik pirolitik bor nitür mikrodalga lambalarında kullanılır.
  - Borlu elyaf kompozitleri tekniğin en son harikaları olarak kabul edilir. Ti, Al ve Mg'un bor lifleri ile güçlendirilmeleri sonucunda elde edilen kompozit mm<sup>2</sup>'de 360 kg'lık basınca dayanır. Karbon lifli kompozitten daha pahalıdır. Ti ve Tungsten tel üzerine bor buharı deposite edilerek bu liflerin fiyatı 400-570 \$/kg olup, F-16 savaş uçağında % 2,1 oranında, F-18'de % 10 kadar ve uzay araçlarında kullanılır.
  - Lazer uygulamalarında askeri amaçla kullanılır.
  - Talk pudrasında, bebe pudrasında, traş pudrasında borik asit % 5-10 arasında tüketilir.
  - Na-borohidrit jet, bomba uçaklarının yakıtlarında redükleyici eleman olarak kullanılır.
  - B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>'ın Lewis bazı içinde asetilen ile reaksiyona girmesi ile üretilen karbonlar olan N-hekzil karborana geleceğin jet yakıtı gözü ile bakılmaktadır.
  - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> su ve boraks dekahidrattan oluşan bir bileşik oda döşemesindeki malzemeye entegre edilip, gündüz saatlerinde pencereden geçen güneş enerjisini absorbe ederek, geceleyin soğuma başlayınca bu enerjiyi açığa çıkararak odayı kendiliğinden ısıtmaktadır.
  - Siemens, AG borik asitle amanyum pentaborattan elektrolitik kapasitör imal etmiştir.
  - Kozmetik ve ilaç sanayiilerinde bor bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır [11].



### 3. ETİBOR KIRKA BORAKS İŞLETMESİ

ETİBOR Kırka Boraks İşletmesi, Eskişehir-Afyon karayolunun 73. km'sinde, Kırka ilçesinin 4 km batısındadır.

Yataklardaki cevherleşme, boraks kristalleri ve killerin değişimine göre üç tiptedir.

a) **Camsı cevher:** Yeniden kristalleşmeye uğrayarak saflaşmış cevher cinsinde olup, suda çözünmeyen madde içeriği çok azdır. Ancak bu tür cevher çok az olup, gelişigüzel dağılım göstermektedir.

b) **Tabakalı cevher:** Yatağın yaklaşık % 10'unun ait olduğu bu cevher, tinkal ve suda çözünmeyen maddelerin katmanlar halinde dizilmesi ile oluşmuştur. Camsı cevher hariç tutulursa yatağın en kaliteli kısmıdır ve % 27-29  $B_2O_3$  içermektedir.

c) **Bileşik cevher:** Yatağın yaklaşık % 90'ını oluşturan bu cevher daha düşük tenörlüdür ve genelde % 23-25  $B_2O_3$  içermektedir. Bileşik cevherde, tinkal minerali ile gang minerali iyice karışmış olup, suda çözünmeyen maddeler genelde yüksek silikatlı yapıdaki kil esaslı kısımlardır.

#### 3.1. Tesisler Hakkında Bilgi

Kırka Boraks İşletmesi'nde cevher üretimi açık işletme yöntemi ile yapılmakta ve ocaklardan çıkarılan tüvenan tinkalden konsantre tinkal, boraks dekahidrat, susuz boraks ürünleri talebe göre üretilmektedir.

##### 3.1.1. Konsantratör Ünitesi

Kırka konsantratörü 1975 yılında devreye girmiş ve % 32-34  $B_2O_3$  tenörlü tinkal konsantresi üretecek şekilde projelendirilmiştir.

Konsantratör tesisinde; ocaktan gelen ortalama % 26  $B_2O_3$  tenörlü, % 5-7 nem içerikli tüvenan tinkal cevheri zenginleştirilerek, % 32-34  $B_2O_3$  tenörlü, % 7-8 nem içerikli ve (-6) mm tane boyutlu konsantre tinkal üretilmektedir. Konsantratör tesisinde kırma, eleme ve yıkama birimleri bulunmaktadır.

Açık ocaktan gelen cevher 400x400 mm ızgaralardan geçirilerek cevher silosuna alınmaktadır. Tüvenan cevher, 250 ton/saat kapasiteli silodan çelik paletli besleyici aracılığıyla 100 mm açıklıklı titreşimli eleğe, elek üstü şoklu kırıcıya, şoklu kırıcıdan 100 mm'ye kırılan cevher elek altı ile beraber bant konveyör vasıtasıyla 25 mm açıklıklı titreşimli eleğe verilmektedir. +25 mm elek üstü çekiçli kırıcıya beslenmekte, elek altı ve çekiçli kırıcıda kırılan cevher bant konveyör ile ara stok binasına alınmaktadır. Bu binada stoklanan -25 mm cevher, bant konveyör ile yıkama ünitesine beslenir. Yıkama ünitesine giren cevher önce 6 mm'lik bir elekte ön elemeye tabi tutulur. +6 mm elek üstü, eski tesiste merdaneli kırıcıdan geçirilerek oluşan kil pestilleri 15 mm'lik bir elekten elendikten sonra atılmaktadır. Atılan bu kil pestilleri tüvenan cevherin yaklaşık % 2'si kadar olmakta ve ortalama % 12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. Tevsii tesiste ise merdaneli kırıcı yerine darbeli kırıcı bulunmakta ve bu kırıcı daha homojen bir kırma ile kırma sırasında cevher tenörünün artmasını sağlamaktadır.

6 mm'lik elek altı bunkerinde cevherin yaklaşık 1/1 oranında boraksa doymuş su ile karıştırılması sonucu elde edilen karışım ve kırıcı çıkışı cevher skraberlere beslenmektedir. Eski tesiste her biri 6,5 m<sup>3</sup> hacimli 6 adet her birine seri bağlı skraber, tevsii tesiste ise aynı hacimde 12 adet birbirine seri bağlı skraber bulunmaktadır. Eski tesiste yıkama süresi 15 dakika iken, tevsii tesiste 30 dakika olmaktadır. Skraberlerde, yumuşak ve dağılılabılır yapıdaki safsızlıklar, ana çözeltide dağıtılarak cevher zenginleştirilmektedir. Çözeltide dağıtma işleminde ana etki, partiküllerin karıştırıcı eleman ve cidarla çarpışmasıdır.

Skraber çıkışı pül, sulu sistemle çalışan 1 mm açıklıklı eleğe verilmekte, elek üstü (+1mm) cevher kaba konsantre olarak alınmakta ve santrifüjlü kurutuculara gönderilmektedir. Skraber çıkışının yaklaşık % 65 ve % 70'i katı konsantre olarak alınmaktadır. Cevher elek altı bunkerinde toplandıktan sonra, pompalar ile birincil hidrosiklon grubuna beslenmektedir. Hidrosiklon alt akımı ise pompa ile ikincil hidrosiklon grubuna verilmektedir. İkinci hidrosiklon alt akımı her iki üniteye klasifikatörlere beslenmektedir. Birincil ve ikincil hidrosiklon üst akımları ile klasifikatör alt akımları bir kanal ile gölete gönderilmektedir. Klasifikatör üst akımları, kaba konsantre ile birleşerek santrifüj kurutuculara verilmektedir. Santrifüj kurutucularda nemi % 9'a düşürülen

konsantre bor türevleri tesisi ara stok binasına veya nihai stok sahasına dökülmektedir.

Klasifikatörlerde tutulan ince konsantre tanecikleri, kaba konsantre ile birleşerek santrifüjlü kurutuculara gönderilmektedir. Her biri 25 ton kapasiteli, 250 devir/dakika'lık sepetlerden oluşan beş adet kurutucudan çıkan % 7-8 nemli konsantre tinkal, ya bor türevleri tesisi ara stok binasına, yada son stok sahasına dökülmektedir. 40.000 ton/yıl kapasiteli stok sahasında konsantre tinkal stoklamanın amacı; mevsim şartlarına göre meydana gelebilecek üretim düşüklüğünde, her hangi bir arıza durumunda veya aşırı konsantre tinkal talebi olduğunda ihtiyaçları karşılamaktır [12].

### 3.1.2. Bor Türevleri Tesisi

Bor türevleri tesisinde konsantre tinkalden pentahidrat, boraks, dekahidrat ve susuz boraks üretilmektedir. Genelde boraks pentahidrat üretimi yapılmakta, diğer ürünler ise arz/talep durumuna göre üretilmektedir.

Bor türevleri tesisi hammadde hazırlama ve çözme, tiknerler, filtreler, kristalizatör, hidrosiklonlar, kurutma ve kalsinasyon, toz tutma ve susuz boraks üretimi ünitelerinden oluşmaktadır.

Konsantre tinkal 98 °C'de çözünmektedir. Bu çözelti DSM eleklerinden geçirilip (+1) mm üstündeki kil ve çözünmeyen maddeler ayrıldıktan sonra tiknerlere beslenmektedir. Tiknerlere ayrıca flokülant çözeltisi de eklenmektedir. Tikner üst taşarları bir tankta toplanmakta ve filtrelerden geçirildikten sonra doygun çözelti tankına verilmektedir. Buradan vakum tipi boraks pentahidrat kristalizatörüne beslenmektedir. Kristalizatörde çözelti 66 °C'ye soğutularak boraks pentahidrat kristalleri elde edilmektedir.

Kristalizatörden alınan çözelti, hidrosiklonlardan geçirilerek santrifüjlü kurutuculara beslenmektedir. Santrifüj kurutuculardan alınan ortalama % 5 nem içerikli tek vidalı konveyörle döner kurutuculara verilmektedir. Kurutucularda kurutma LPG brülörleri ile sağlanmaktadır. Kurutuculardan çıkan boraks pentahidrat, asansörlerle çift katlı son ürün eleklerine beslenmektedir. Son ürün elek ortası katı, satış ürünü olarak silolara gönderilmektedir. Elek üstü ve elek altı ise, bunkerde toplanarak zayıf çözelti ile birlikte tekrar sisteme geri verilmektedir

(ÇED Raporu, 1996). Elde edilen temiz çözelti dekahidrat kristalizatörüne beslenip, tek kademede 46 °C'ye soğutulursa boraks dekahidrat kristalleri elde edilmektedir. Kurutulan bu kristaller elenerek belirli bir tane aralığında satışa sunulmaktadır. Penta ve dekahidrat eleklerinin artıkları, susuz boraks fırınında dehidrasyona tabi tutularak susuz boraks elde edilmekte, daha sonra bu ürün kırılıp elenerek satışa sunulmaktadır [12].

### 3.1.3. İşletmede Oluşan Atıklar

Kırka Boraks İşletmesi'nde açık işletme yöntemi ile çalışan ocaklardan çıkarılan örtü toprak ile konsantratör ve bor türevleri tesisinden kaynaklanan katı atıklar, tesiste bulunan, yüksekliği 50-70 m arasında değişen iki tumba sahasına dökülmektedir. Tumba sahaları Lebçek deresi yakınındadır.

İşletmede ayrıca bor içerikli katı proses atıkları bulunmaktadır. Bor türevleri tesisindeki atığın yaklaşık 50.000 ton'u DSM elek üstü atık. 100.000 ton'u da ikinci kademeye ait atık (tikner altı) şeklindedir. DSM elek üstü atık çözündürme tankından sonra DSM eleğine beslenen ve çözünmeyen kısımlardan oluşan elek üstünden alınan atıklardır. İkinci kademe alt atık ise, ikinci kademe tiknerde çöken malzemedir. DSM elek üstü atığın boyutları 6 mm'nin altındadır. İkinci kademe alt atığın boyutları ise, 1 mm'nin altındadır.

Konsantratör tesisinde ise yıkama ünitesine giren cevher önce 6 mm'lik bir elekte ön elemeye tabi tutulur. +6 mm elek üstü cevher, eski tesiste merdaneli kırıcıdan geçirilmekte, oluşan kil pestilleri 15 mm'lik bir elekte elendikten sonra atılmaktadır. Atılan bu kil pestilleri tüvenan cevherin yaklaşık % 2'si kadar olmakta ve yaklaşık % 12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir.

Konsantratör ve bor türevleri tesislerinden kaynaklanan atık sular, bir kanalda birleşerek tesis yakınındaki gölete doğal akış ile atılmaktadır. Yüksek miktarda katı madde içeren atık sular gölette dinlendirilir. Çökmeleri sağlandıktan sonra proste tekrar kullanılmaktadır.

Açık ocakta düşük debide yer altı suyu çıkmakta, ancak bu su ocak için önemli drenaj problemi yaratmaktadır. Drenajın büyük bir kısmını yüzey suları oluşturmaktadır. Bu sular, gravite ve borular vasıtasıyla ocak tabanında

birleştirilerek, konsantratöre yıkama suyu olarak pompalanmaktadır. Konsantratör tesisinden kaynaklanan artık suların özellikleri şöyledir:

- Debi : 400-450 m<sup>3</sup>/saat,
- Katı miktar : % 7 (ağırlıkça)
- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı : % 15 (katı kısmında) 15 g/lit (sıvı kısmında) [12].

#### 4. SIRIN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Toz yada sıvı süspansiyonlar halinde hazırlanabilen daldırma veya spreyleme metodlarıyla seramik bünyelere uygulanan, söz konusu altlığa yapışma geçirgenlik, opaklık, matlık verme gerekli ısıl genişleme, kimyasal dayanım, yüzey yapısı gibi belli başlı özellikleri sağlayan camsı yüzeye sır denir.

Seramik sırası olarak adlandırdığımız bu camların erime noktaları genellikle üzerine çekildiği bünyeden daha düşüktür. Sırda aranan en büyük özellik bünye ile iyi bir etkileşim sağlayabilmesi, fiziksel ve kimyasal bağları oluşturmaktır. Bu bağların çeşitli nedenler ile iyi veya zayıf olmaları sonucu, sıranın başarı oranı da belirlenmiş olur [13].

Seramik mamulleri sırlamanın iki ana gayesi vardır. Bunlardan birincisi genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yüzeye sahip seramik bünyeyi dışta gözeneksiz ve düz yüzeyli cam tabakasıyla kaplayarak daha hijyenik, daha rahat temizlenebilir bir duruma getirmektir. Sırlamanın ikinci nedeni ise estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak ve yüzeyin dekorlama olanaklarını arttırmaktır. Sırlı seramik yüzeyi seramik boyalar ve çeşitli dekor teknikleri uygulayarak çok değişik şekillerde süslemek mümkündür. Sır aynı zamanda ürünün mukavemetini ve çoğu zaman yüzey sertliğini artırıcı bir rol de oynar. Kimyasal dış etkilere karşı dayanımı artırır. Yüzeyin kullanım koşullarına dayanıklılığı uygun bileşimde sır reçetesi yapılarak ayarlanabilir [14].

##### 4.1. Duvar Karosu Sırları

Sır tabakası bileşimine bağlı olarak parlak, şeffaf, mat veya parlak opak özellik taşıyabilir. Seramik bünyenin tamamen örtülerek kapatılması arzu

edildiğinde opak veya mat görüntüyü oluşturabilecek sır bileşimleri, alt bünye veya desenin görülmesi istendiğinde ise şeffaflık sağlayabilecek bileşimler seçilir. Bu görüntüler yüzeye gelen ışınların sır tabakasının bileşiminden kaynaklanan etkilere bağlı olarak ortaya çıkar [13].

#### 4.1.1. Opak Sırlar

Opaklık, ışının sır içindeki partiküller veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen yansıması, soğutulması, saçılması ve kırılmasının bir sonucudur. Saçılım sırda bulunan ve camsı fazdan farklı kırınım indisi değerlerine sahip partiküllerden dolayı ortaya çıkar. Pişmiş sıran opaklığı sırdaki opaklaştırıcı fazın konsantrasyonuna, partikül boyuna, camsı ve opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkına ve sır kalınlığına bağlıdır. Kırınım indisi farkı arttıkça, opaklaştırıcı partiküllerin boyu ışın dalga boyuna yaklaştıkça opaklıkta o kadar artacaktır. Farklı camsı fazlar ve gaz kabarcıkları opaklığa pozitif etkide bulunurlar. Bünyenin istenmeyen renginin örtülmesinde ve estetik görünüm sağlanmasında opak sırlar kullanılır.

Sırı opaklaştıran malzemeler tiplerine göre gruplandırılabilirler. Bunlar;

- Ergimiş sırda hiç çözünmeyen yada kolayca çözünmeyen, değirmene ilave edilip diğer bileşenlerle öğütülen kristaller ( $TiO_2$ ,  $ZrSiO_4$  veya  $SnO_2$ , vb.)
- Sırın kontrollü ısı işleminde oluşan kristaller (vollastonit, vb.)
- Sırdaki gaz inklüzyonları
- Cam matrisindeki sıvı/sıvı faz ayrışımı

#### **Sırda kullanılan opaklaştırıcı malzemeler ve kırınım indisleri;**

Zirkonyum silikat, zirkon	1,96
Zirkonyum oksit, zirkonya	2,35
Kalay oksit	2,04
Titanyum di oksit	2,52
Seryum oksit	2,30
Antimuan oksit	2,25
Kalsiyum fosfat	1,63

Kalsiyum flüorür	1,43
Hava	1

şeklinde. Bir kurşunsuz sırın ürettiği temiz camı fazın kırınım indisi 1,5-1,6 arasındadır. Kurşunlu sırda bu değer 1,6-1,8'dir [15].

Yer ve duvar karosu sırlarında opaklaştırıcı olarak zirkon kullanılır. Bu madde zirkonyum silikat şeklinde hazırlanmakta olup "zirkopak ve opaks" ticari isimleriyle bilinir. Ayrıca zirkon kalay oksit gibi fırın atmosferindeki renklendiricilerle reaksiyona girmez. Opaklaştırıcı zirkon, atmosferde bulunan uçucu krom bileşikleri yüzünden beyaz kalay sırlarında rastlanan pembeleşmeyi göstermez [13]. Bileşime bağlı olarak zirkonya monoklinik ve tetragonal formlarda olabilir. Zirkon sırları kalay sırlarına göre daha refrakter karakterlidir ve yüksek firitleşme sıcaklıkları ile fırında bekleme zamanı gerekir. Firitli opak sırlarda %10 zirkon içeriği tipik değerdir.

Günümüzde opaklaştırıcı karakterdeki SnO<sub>2</sub> yerini zirkona bırakmıştır. Kullanımı genellikle özel düşük sıcaklık sırları ve atölye seramik sırlarıyla sınırlanmıştır. Eğer SnO<sub>2</sub> değirmen ilavesi şeklinde tercih edilecekse normal sır sistemlerindeki düşük çözünürlüğünden dolayı tam bir opaklık açısından % 5'den fazla kullanılmaz.

Zirkon, sırlarda SnO<sub>2</sub>'den daha fazla çözünürlüğe sahiptir ve SnO<sub>2</sub> sırlarının opaklığına eşdeğer bir opaklık için daha fazla zirkona ihtiyaç vardır. SnO<sub>2</sub> yerine artan miktarda zirkon kullanımı aynı opaklığı sağlamaz. Bu yüzden zirkon çözünürlüğünü azaltan modifikasyonların yapılması gerekir. Yüksek SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile zirkon sırlarının opaklığı artırılır. Fakat her ikisi de sır viskozitesini yükseltir. 10:1 moleküler SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı ve 2,5-3,5 mol SiO<sub>2</sub> seviyesiyle olgunlaşma sıcaklığına da bağlı olarak tatminkar zirkon opak sırları üretilir. Alkali metal oksitler (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O) nihai pürüzsüz yüzey eldesi için gerekli olup akışkanlık sağlarlar. Ancak sırda zirkon çözünürlüğünü arttırdıklarında dolayı çok düşük seviyelerde (toplam 0,3 mol) kullanılmaktadır.

Zirkon sırlarında opaklık, ince öğütülmüş zirkonu değirmen ilavesi yada firitleşeni şeklinde veya her iki metodun kombinasyonu ile sisteme vererek sağlanabilir. Zirkon tane boyu ne kadar ince ise o derece yüksek opaklıkta sır üretilir. 0,3 µm tane boyuyla optimum opaklaşma oluşur. Zirkon içerikli firitleş

üretiminde camsı matris içinde zirkonun çözünürlüğü gerçekleşir. Firitli sırın daha sonra pişirimi ile zirkon camsı fazdan atılarak çok ince dağılımla opaklığa yüksek etkide bulunur.

Rutil formunda ilave edilen  $TiO_2$  cam emaye ve camsı emayelerin opaklaştırılmasında yaygın bir biçimde kullanıldığı halde yüksek sıcaklarda olgunlaşan sırlarda opaklaştırıcı faz olarak pek fazla uygulanmaz. Zira büyük rutil kristallerinin kolayca oluşması sıra sarı renk verir. Uygun firit bileşimine  $TiO_2$  ilavesiyle beyaz opak sırlar elde edilir. Bu sırlarda, sfen ( $CaTiSiO_5$ ) sır pişirimi esnasında kristalleşir. Sırda % 6-7  $TiO_2$  ile sfen kristalleşmesi sonucu iyi bir opaklaşma elde edilir.

Sır içerisinde kolayca kabarcık oluşturduğu için kalsiyum fosfatın opaklaştırıcı şeklinde kullanımı nadirdir. Sır ve opaklaştırıcı arasındaki etkileşimin göz ardı edilebilir olduğu düşük sıcaklık sırları için uygundur.

Antimuan oksit camsı emayelerde kullanıldığı halde normal sır pişiriminin yüksek sıcaklıklardaki kararsızlığı yüzünden sırda opaklaştırıcı olarak uygulanmaz [15].

#### 4.1.2. Şeffaf Sırlar

Şeffaf bir sır tabakası oluşabilmesi için seçilen bileşimin üretim pişirim sıcaklıklarında tamamen eriyebilmesi, düşük bir viskoziteye ve düşük bir yüzey gerilimine sahip olması, kabarcıkların bünyeyi tamamen terketmesine uygun olması ve soğuma esnasında hiçbir şekilde kristalleşmemesi gerekir. Sıcaklığın yüksek tutulması ve bu sıcaklıkta fazla bekletilmesi bütün bileşenlerin erimesini, kabarcıkların çıkmasını ve düz bir yüzey oluşmasını olumlu etkiler. Çabuk soğutma yapılarak kristalleşme engellenir. Ayrıca sır tabakasının mümkün olduğu kadar ince olması gerekmektedir. Erimesi zor ve kristalleşme eğilimi yüksek olan  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  ve  $TiO_2$  bu sır bileşimlerinde yer almamalıdır.  $B_2O_3$  miktarının bor ayrışmalarına sebep olmayacak miktarlarda olmasına dikkat edilmesi gerekir.  $MgO$  ve  $Al_2O_3$  yüzey gerilimini arttırdıkları için şeffaflık özelliğini olumsuz etkilerler.  $ZnO$ ,  $CaO$  ve yüksek oranda  $SiO_2$  sırın kristalleşme eğilimini arttırdıklarından benzer olumsuz etki sergileyebilirler. Şeffaf bir sır en rahat şekilde şeffaf bir firitin kullanılmasıyla elde edilebilir [14].



### 4.1.3. Mat Sırlar

İnce partikül boyutlu ve pişirim çevrimi sırasında gelişen kristallerde ya da ana sıra büyük oranda kristalin malzeme ilavesi yapılarak üretilir.

Kalsiyum matı ve çinko matları iki yaygın mat sır tipidir. Ca-matları pişmiş sırdaki vollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ), Zn-matları ise villemmit ( $\text{ZnSiO}_4$ ) varlığıyla sağlanır. Zn-matlarında alümina, ince çinko silikat kristallerinin oluşumunu kolaylaştırır.

Matlığın ergimiş sırdan soğutma çevrimi esnasında kristalleşme sonucu elde edildiği koşullarda soğutma kontrolü gayet önemlidir. Hızlı soğutma yeterince kristalleşmenin gerçekleşmesi için zaman bırakmadığından parlak görüntünün korunmasına yol açar. Bazı durumlarda bünye karakteristikleri sır-bünye reaksiyonlarının düzenlenmesinden dolayı matlık doğasını etkiler. Sırın pişirim kalınlığı da önemlidir. Kalınlık arttıkça matlık etkisi de artacaktır.

Mat yüzeyler değirmene yapılacak yüksek alümina yada kemik külü ilavesiyle de elde edilebilir. Az pişirimli sırların da matlık gösterdiği bilinmektedir. Fakat sır yeterince olgunlaşmadığından diğer özelliklerin optimum seviyede olmaması bu metodun kullanımını pratik kılmaz. Mat sırlar parlak sırlara nazaran yüksek derecede yüzey kabalığı gösterirler. Bileşime bağlı olarak parlak sırlar genelde daha az fiziksel ve kimyasal dayanıma sahiptirler. Ayrıca uzaklaştırılması zor olan metal kir ve lekelerine karşı da hassastırlar [15].

En basit biçimle mat sır elde etmek için Seger formülünde bir bazik oksit oluşacak şekilde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  azaltılıp  $\text{SiO}_2$  yükseltilir.  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 1/3-1/6$  arasında olmalıdır.

$\text{ZnO}$ , mat sırların elde edilmesinde en çok kullanılan katkı maddelerinden biridir. Sırın türüne ve akıcılığına göre % 5-25  $\text{ZnO}$  katkısı ile mat, camsı ve çok az akışkan geçirgenliği olan sır elde edilebilir. Hemen hemen her Seger sır formülünde,  $\text{ZnO}$ 'ün 0,55 molün üzerinde olması ile mat sırlar üretilir.

$\text{CaCO}_3$ 'ün normal katkı oranlarının giderek aşılması ile sır yüzeyinde oluşturulan mat doku, sert ve üzerine çizildiği zaman iz kalabilen anlamda "taş matı" olarak tanımlanır. Alkalili sırlar kalsiyum bileşikleri ile matlaştırıldıklarında daha beyaz görümlü mat sırlar elde edilebilir.

BaO'in baryum karbonattan %15-30 seviyesinde alınması ile mat sırlar yapılabilir.

SrO ile de ( $\text{SrCO}_3$  olarak) hemen her türlü sırda, % 20-30 katkı ile mat sırlar üretilebilir. Bileşimlerinde belirli miktarının üzerinde CaO, MgO, ZnO ve BaO içeren silikat eriyikleri uygun bir şekilde soğutuldukları zaman sır tabakasına matlık özelliği kazandıran anortit ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), vollastonit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), gehlenit ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), villemmit ( $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ ), selsian ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) gibi kristal fazlar oluşabilir [13].

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Amaç

Üretim maliyetlerini düşürmeye çalışırken aynı zamanda çevre dostu da kalabilmek için atık malzemelerin yaygın bir biçimde kullanılmaya çalışıldığı günümüzde ülkemiz bor atıklarının seramik bünye ve sırlarında değerlendirilebilmesi kapsamında, bu çalışmada Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantre atıklarının duvar karosu sır harmanında değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

### 5.2. Sır Hazırlama

Etibor Kırka Boraks İşletmesi'nden sağlanan konsantre katı boraks atığının ve sır harmanlarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.1'de, firit reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri ise Çizelge 5.2'de verilmiştir. Atığa ait X-ışını kırınım (XRD) analiz sonucu ise Şekil 5.1'de görülmektedir.

Yaklaşık 3 saat 105 °C'lik etüvde kurutulan atığın, tane boyutu halkalı öğütücüde 63–150 µm'ye indirilmiş ve bu haliyle A<sub>6</sub>, A<sub>7</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> ve C<sub>5</sub> reçetelerinde kullanılmıştır. A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, B, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> ve B<sub>4</sub> reçetelerine ise öğütülmeden ilave edilmiştir. Bu çalışmada, boraks atığı duvar karosu opak sır reçetelerinde % 10 (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub>, A<sub>7</sub>) (Çizelge 5.4) ve % 15 (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>) (Çizelge 5.5), K- feldispatın yerine C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> ve C<sub>5</sub> reçetelerinde de sırasıyla % 5, 10, 15, 20 ve 25 oranlarında kullanılmıştır (Çizelge 5.6). Duvar karosu opak firit reçetelerinde firitin Seger formülü (Çizelge 5.3) değiştirilmeden asit boriğin yerine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaynağı olarak atık kullanılmış ve yeni reçeteler (F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub>) elde edilmiştir (Çizelge 5.7). Atığın firitleştirilmeden değerlendirildiği reçeteler (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub>, A<sub>7</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>) uygun miktarda su ilâvesiyle alümina bilyeli hızlı değirmenlerde 20 dk., atığın opak firit bileşiminde asit borik yerine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaynağı olarak kullanıldığı F, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub> reçeteleri % 95 firit, % 5 kaolen ve 40 cm<sup>3</sup> su katkısıyla 40 dk öğütülmüştür. Daha sonra nihai sır çamuru 100 meşlik (150 µm) elekten geçirilmiş ve astarlı duvar karosu bünyelerinin üzerine püskürtme yöntemiyle uygulanmıştır. Bünyeler 1 saat etüvde

kurutulup 1130 °C'de pişirilmiştir. Pişmiş ürünlere standard Harkort, otoklav, lekelenme, asit-baz ve renk ölçüm testleri yapılmıştır [16-19].

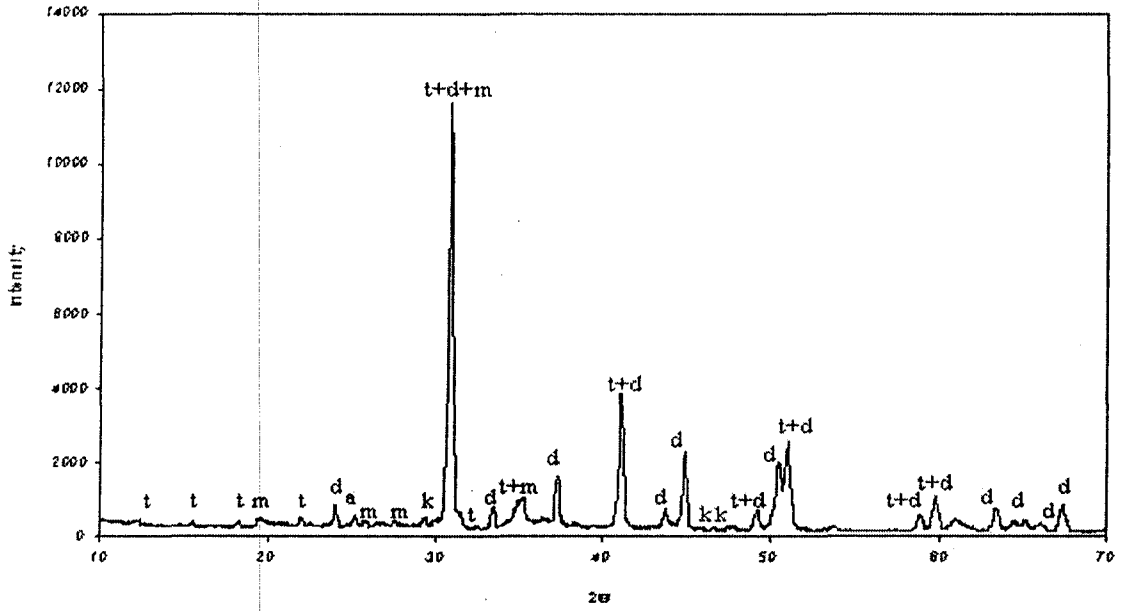
### 5.3. Firit Hazırlama

Öğütülmüş atık ve diğer hammaddeler reçetelerdeki miktarlara göre hassas olarak tartılmıştır. Tartım sonrası harmanlar karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Porselen krozelere yüklenen yığınlar Protherm marka elektrikli fırında 1450 °C'de 1 saat ergitilmiş ve eriyik soğuk su içerisine dökülmüştür.

Çizelge 5.1. Konsantre katı boraks atığının ve kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Oksitler	Hammaddeler (% ağırlıkça)						
	Opak Firit	Kuvars	Kalsit	Alümina	Kaolen	Potasyum Feldispat	Boraks Atığı
SiO <sub>2</sub>	52,01	99,25	-	0,02	50,73	69,21	27,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,96	0,24	-	99,65	35,41	17,50	4,58
Na <sub>2</sub> O	1,18	0,11	-	0,30	0,47	2,69	7,52
K <sub>2</sub> O	4,90	0,13	-	-	2,44	9,34	2,77
CaO	7,99	0,15	56,03	-	0,31	0,50	8,95
MgO	2,05	0,12	-	-	0,51	0,20	12,45
ZnO	10,16	-	-	-	-	-	0,04
ZrO <sub>2</sub>	6,65	-	-	-	-	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,01	-	-	-	-	-	14,28
TiO <sub>2</sub>	0,02	-	-	0,01	-	-	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	-	0,05	0,02	0,63	0,16	0,96
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	0,04
PbO	-	-	-	-	-	-	0,02
*A.K	-	-	43,92	-	9,50	0,40	20,63

\*A.K: Ateş kaybı



Şekil 5.1. Konsantre boraks atığının XRD sonucu (t: tinkalkonit, d: dolomit, k: kalsit, m: montmorillonit, a: ansim)

Çizelge 5.2. Atıkla birlikte firit reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Oksitler	Hammaddeler (% ağırlıkça)								
	Asit Borik	Ham Manyezit	Zirkonyum Oksit	Çinko Oksit	Potasyum Nitrat	Alümina	Kalsit	Kuvars	Potasyum Feldispat
SiO <sub>2</sub>	-	0,81	34,10	-	-	-	-	98,20	71,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,50	-	-	99,90	-	0,43	15,89
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	0,04	2,62
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	44,24	-	-	0,25	9,41
CaO	-	0,57	-	-	-	-	55,16	0,05	0,58
MgO	-	47,60	-	-	-	-	0,20	0,08	0,07
ZnO	-	-	-	100	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	64,50	-	-	-	-	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,30	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,14	-
*A.K	43,70	51,02	0,90	-	55,76	0,10	44,64	0,81	0,32

\*A.K: Ateş kaybı

Çizelge 5.3. Başlangıç firit reçetesinin kimyasal analizi

Oksitler	%	Oksitler	%
K <sub>2</sub> O	3,69	SiO <sub>2</sub>	53,64
Na <sub>2</sub> O	1,02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,24
CaO	9,97	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,60
MgO	4,26	ZrO <sub>2</sub>	7,34
ZnO	8,20		

**Çizelge 5.4.** Boraks atığının opak sır reçetelerinde % 10 oranında kullanılmasıyla hazırlanan sır reçeteleri

Reçeteler	Hammaddeler (% ağırlıkça)						
	Opak Firit	Kuvars	Kalsit	Alümina	Kaolen	Potasyum Feldispat	Boraks Atığı
Standart	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	28,00	-
*A <sub>1</sub>	25,04	15,00	8,95	7,92	5,16	27,93	10,00
*A <sub>2</sub>	25,04	15,00	8,95	5,85	5,16	30,00	10,00
*A <sub>3</sub>	30,04	13,00	8,95	4,92	5,16	27,93	10,00
*A <sub>4</sub>	30,04	15,00	8,95	2,92	5,16	27,93	10,00
*A <sub>5</sub>	35,04	10,00	8,95	2,92	5,16	27,93	10,00
A <sub>6</sub>	30,04	15,00	8,95	2,92	5,16	27,93	10,00
A <sub>7</sub>	35,04	10,00	8,95	2,92	5,16	27,93	10,00

\* Boraks atığının öğütülmeden ilave edildiği sır reçeteleri

**Çizelge 5.5.** Boraks atığının opak sır reçetelerinde % 15 oranında kullanılmasıyla hazırlanan sır reçeteleri

Reçeteler	Hammaddeler (% ağırlıkça)						
	Opak Firit	Kuvars	Kalsit	Alümina	Kaolen	Potasyum Feldispat	Boraks Atığı
Standart	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	28,00	-
*B <sub>1</sub>	20,02	16,16	7,93	7,87	5,15	27,87	15,00
*B <sub>2</sub>	20,02	16,16	7,93	5,74	5,15	30,00	15,00
*B <sub>3</sub>	25,02	14,16	7,93	4,87	5,15	27,87	15,00
*B <sub>4</sub>	25,02	16,16	7,93	2,87	5,15	27,87	15,00
*B <sub>5</sub>	30,02	11,16	7,93	2,87	5,15	27,87	15,00
B <sub>6</sub>	25,02	16,16	7,93	2,87	5,15	27,87	15,00
B <sub>7</sub>	30,02	11,16	7,93	2,87	5,15	27,87	15,00

\* Boraks atığının öğütülmeden ilave edildiği sır reçeteleri

**Çizelge 5.6.** Boraks atığının potasyum feldispatın yerine kullanılmasıyla hazırlanan sır reçeteleri

Reçeteler	Hammaddeler (% ağırlıkça)						
	Opak Firit	Kuvars	Kalsit	Alümina	Kaolen	Potasyum Feldispat	Boraks Atığı
Standart	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	28,00	-
C <sub>1</sub>	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	23,00	5,00
C <sub>2</sub>	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	18,00	10,00
C <sub>3</sub>	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	13,00	15,00
C <sub>4</sub>	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	8,00	20,00
C <sub>5</sub>	35,12	12,64	11,04	8,02	5,18	3,00	25,00

Çizelge 5.7. Hazırlanan firin reçeteleri

Hammaddeler	F (%)	F <sub>1</sub> (%)	F <sub>2</sub> (%)	F <sub>3</sub> (%)	F <sub>4</sub> (%)
Asit Borik	8,8	7,5	6,4	5,6	4,8
Ham Manyezit	7,5	6,6	5,6	4,5	3,7
Zirkon	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
ZnO	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
KNO <sub>3</sub>	-	2,7	3,5	4,6	5,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,0	2,7	3,8	4,4
Kalsit	15,0	14,2	13,8	13,3	12,5
Kuvars	19,5	27,7	30,7	35,2	38,6
K-Feldispat	33,0	19,5	14,0	6,2	-
Boraks Atığı	-	3,5	7,0	10,5	14,0

## 5.4. Uygulanan Testler

### 5.4.1. Harkort Testi

Sırlanmış karoların ısı şoka karşı dayanıklılığını ölçmek için uygulanan bu testde, karolar 125 °C'de 2 saat etüvde bekletildikten sonra soğuk su içerisine daldırılmıştır. Daha sonra karoların yüzeyine mürekkep sürülerek çatlak olup olmadığına bakılmıştır. Çatlak meydana gelmemişse sırasıyla 150 °C ve 175 °C içinde aynı işlem tekrar edilmiştir.

### 5.4.2. Otoklav Testi

Sırlı karoların nem genişlemesinden kaynaklanan sır çatlaklarına karşı dayanıklılığı kısa bir süre içinde, basınç altındaki su buharı etkisine maruz bırakılmasıyla belirlenebilir. Numuneler otoklava aralarında hava boşluğu kalacak şekilde yerleştirilip basınç bir saat içinde 500 ± 1 kPa'a 159 ± 1 °C'a ulaşıncaya kadar yavaş yavaş yükseltilmiştir. Bu koşullar altında 2 saat beklenip buhar basıncı kesilmiştir. Daha sonra basınç mümkün olduğu kadar çabuk biçimde atmosfer seviyesine düşürülmüş ve numuneler soğumaya bırakılmıştır. Otoklavdan çıkartılan örnekler düz bir yüzey üzerine tek tek yerleştirilip üzerlerine metilen mavisi sürülerek çatlak meydana gelip gelmediği gözlemlenmiş ve böylece karoların buhar basınç dayanımları test edilmiştir.

### 5.4.3. Lekelenme Testi

Lekelenme testinde sırlı karoların üzerine pasta formunda bir miktar  $Cr_2O_3$ , 4'er damla zeytinyağı ve çözelti hâlinde iyot (alkolde ki 13 gr/lit çözeltisi) damlatılmış ve 24 saat bekleme süresi sonunda temizleme işlemine geçilmiştir. Son ürünlerin yüzeyi etüvde kurutulup 25-30 cm mesafeden gün ışığında veya yaklaşık 300/x yapay ışık altında görsel olarak kontrol edilmiştir. Bu testte eğer numuneler ilk temizleme işleminde su ile lekelerinden arındırılabilirse 5. derece, leke çıkmamışsa bir zayıf temizleyici (pH = 6,5-7,5 olan deterjan) ve yumuşak sünger ile temizlenmekte, kirlerin uzaklaştırılması durumunda 4. derece olarak sınıflandırılmaktadırlar. Leke hâlâ duruyorsa bir güçlü temizleyici (pH = 9-10) ve sert temizleme yüzeyi ile işlem gerçekleştirilmektedir. Leke giderilmişse 3. derece grubuna dahil edilmekte, çıkmamışsa numuneler % 3'lük bir asit çözeltisi içinde 24 saat bekletilmektedirler. Bu işlemin başarılı olmasıyla 2. derece, aksi durumda 1. derece olarak gruplandırılmaktadırlar.

### 5.4.4. Asit-Baz Testi

Asit-baz testinde karoların yüzeyi alkol ile iyice temizlendikten sonra bir silindir dik şekilde karo üzerine yerleştirilmiş ve sızma meydana gelmemesi için karo ile silindirin temas yüzeyi gres yağı ile kaplanmıştır. Silindir içerisine asit testi için 40 ml % 18'lik HCl, baz testi için ise 40 ml % 10'luk KOH konulmuştur. Silindirin üzeri kapatılmış ve  $\pm 20$  °C'de 4 gün bekletilmiştir. Günde bir defa deney düzeneği çalkalanarak sıvı seviyesinin değişmemesi sağlanmıştır. 2. günün sonunda deney çözeltisi değiştirilmiş ve 4. günün sonunda silindir içerisindeki çözelti boşaltılmıştır. Karoların yüzeyi su ile yıkandıktan sonra alkol ile iyice temizlenmiş ve numuneler başlangıç hâlleriyle görsel olarak karşılaştırılmıştır.

### 5.4.5. Renk Testi

Minolta CR-300 marka renk ölçüm cihazı numunenin üzerine konularak, renk ölçümü değerleri ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) belirlenmiştir.



#### 5.4.6. XRD Analizi

X-ışını difraktometresiyle çok kısa dalga boyuna sahip x ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin farklı difraksiyonlar vermesi sayesinde edinilen sonuçlar analiz edilerek faz tespiti yapılır.

Duvar karosu sırasında değişik oranlarda kullanılan konsantratör boraks atığının ve pişirim sıcaklıklarının ne gibi faz oluşumlarına yol açtıklarının tespiti için her numune Rigaku Rint 2000 serisi XRD cihazı ile incelenmiştir.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Harkort Testi

Isısal genişleme seramik bünye ile sırmın uyumunu belirleyen en önemli faktördür. Her iki malzemenin de değişik bileşimlere sahip olmalarından dolayı ısısal genişleme katsayıları genelde farklılık arz eder. Önemli olan bu farkın tolere edilebilir bir aralıkta olmasıdır. Sır tabakasının çekme gerilmelerine karşı dayanımı basma gerilmelerine oranla çok düşüktür. Bu nedenle sırnın bünyeye göre basma gerilmelerine maruz kalabilmesi için genişleme katsayısının bünyeden daha küçük olması istenir. Sırda gerilmelerden kaynaklanan hatalar üretimden uzun bir süre sonra dış etkiler sebebiyle ortaya çıkar. Bu tür hatalarla karşılaşmamak için son ürünlere Harkort testi uygulanır. Üzerinde çalışılmış reçetelerden sadece A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>6</sub>, B<sub>2</sub> ve B<sub>6</sub>'da Çizelge 6.1'de gösterilen sıcaklıklardaki işlem sonrası çatlak izine rastlanmış, diğer reçetelerde ise çatlak izine rastlanılmamıştır.

Çizelge 6.1. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin Harkort test sonuçları

Reçeteler	Harkort Testi	Reçeteler	Harkort Testi
Standard	175°C (+)	B <sub>6</sub>	175°C (-)
A <sub>1</sub>	125°C (-)	B <sub>7</sub>	175°C (+)
A <sub>2</sub>	175°C (-)	C <sub>1</sub>	175°C (+)
A <sub>3</sub>	175°C (+)	C <sub>2</sub>	175°C (+)
A <sub>4</sub>	125°C (-)	C <sub>3</sub>	175°C (+)
A <sub>5</sub>	175°C (+)	C <sub>4</sub>	175°C (+)
A <sub>6</sub>	125°C (-)	C <sub>5</sub>	175°C (+)
A <sub>7</sub>	175°C (+)	*F	175°C (+)
B <sub>1</sub>	175°C (+)	F <sub>1</sub>	175°C (+)
B <sub>2</sub>	125°C (-)	F <sub>2</sub>	175°C (+)
B <sub>3</sub>	175°C (+)	F <sub>3</sub>	175°C (+)
B <sub>4</sub>	175°C (+)	F <sub>4</sub>	175°C (+)
B <sub>5</sub>	175°C (+)		

\*F: Atığın opak firit reçetelerinde asit borik yerine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaynağı olarak kullanıldığı başlangıç reçetesi

### 6.2. Otoklav Testi

Duvar karosu yüzeyinde sır çatlak oluşumunda sır ve bünyenin ısısal genişleme farklılığının yanı sıra servis koşullarında ortam neminin de bünye genişlemesine yol açması yüzünden önemli bir rolü vardır. Bu olayın gerçekleşmesi ve etkisini göstermesi oldukça uzun zaman aldığı için çatlaklarda çok geç ortaya çıkar. Mamulün nem genişlemesinden kaynaklanan sır çatlaklarına

karşı dayanıklılığı kısa bir süre içinde numunelerin basınç altındaki su buharı etkisine maruz bırakılmasıyla tespit edilebilir. Bu nedenle son ürünlere otoklav testi uygulanmıştır (Çizelge 6.2) . Harkort testindeki sonuçlara benzer biçimde A<sub>2</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>6</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>, B<sub>6</sub> reçetelerinde çatlak belirlenmiştir, diğer reçetelerde ise herhangi bir çatlak izine rastlanmamıştır.

Çizelge 6.2. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin otoklav test sonuçları

Reçeteled	Otoklav Testi	Reçeteler	Otoklav Testi
Standart	+	B <sub>6</sub>	-
A <sub>1</sub>	+	B <sub>7</sub>	+
A <sub>2</sub>	-	C <sub>1</sub>	+
A <sub>3</sub>	+	C <sub>2</sub>	+
A <sub>4</sub>	-	C <sub>3</sub>	+
A <sub>5</sub>	+	C <sub>4</sub>	+
A <sub>6</sub>	-	C <sub>5</sub>	+
A <sub>7</sub>	+	*F	+
B <sub>1</sub>	+	F <sub>1</sub>	+
B <sub>2</sub>	-	F <sub>2</sub>	+
B <sub>3</sub>	+	F <sub>3</sub>	+
B <sub>4</sub>	-	F <sub>4</sub>	+
B <sub>5</sub>	+		

\*F: Atığın opak firit reçetelerinde asit borik yerine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaynağı olarak kullanıldığı başlangıç reçetesi

### 6.3. Lekelenme Testi

Lekelenme test sonuçları Çizelge 6.3'de, lekelenme testi sınıflandırma sistemi ise Çizelge 6.4'de verilmiştir. Başlangıç ve bor atığı katkılı son ürünlerin üzerine zeytinyağı, iyot çözeltisi ve pasta formunda C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> damlatılmıştır. 24 saat bekleme sonucunda A<sub>4</sub>, B<sub>6</sub> ve B<sub>7</sub> reçetelerinde zayıf temizleyici ve yumuşak sünger ile leke giderilmiştir ve 4. derece olarak sınıflandırılmıştır. Diğer reçetelerde ise leke su ile kolayca çıkarılmış ve bunlar en iyi derece olan 5. derece şeklinde sınıflandırılmışlardır.

Çizelge 6.3. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin lekelenme test sonuçları

Reçeteler	Lekelenme Testi	Reçeteler	Lekelenme Testi
Standard	5. Derece	B <sub>6</sub>	4. Derece
A <sub>1</sub>	5. Derece	B <sub>7</sub>	4. Derece
A <sub>2</sub>	5. Derece	C <sub>1</sub>	5. Derece
A <sub>3</sub>	5. Derece	C <sub>2</sub>	5. Derece
A <sub>4</sub>	4. Derece	C <sub>3</sub>	5. Derece
A <sub>5</sub>	5. Derece	C <sub>4</sub>	5. Derece
A <sub>6</sub>	5. Derece	C <sub>5</sub>	5. Derece
A <sub>7</sub>	5. Derece	*F	5. Derece
B <sub>1</sub>	5. Derece	F <sub>1</sub>	5. Derece
B <sub>2</sub>	5. Derece	F <sub>2</sub>	5. Derece
B <sub>3</sub>	5. Derece	F <sub>3</sub>	5. Derece
B <sub>4</sub>	5. Derece	F <sub>4</sub>	5. Derece
B <sub>5</sub>	5. Derece		

\*F: Atığın opak firit reçetelerinde asit borik yerine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaynağı olarak kullanıldığı başlangıç reçetesi

Çizelge 6.4. Lekelendirme testi sınıflandırma sistemi [18]

Leke su ile çıktığında	5. Derece
Zayıf temizleyici ve yumuşak sünger ile çıktığında	4. Derece
Güçlü temizleyici ve sert temizleme yüzeyi ile çıktığında	3. Derece
% 3'lük asit çözeltisi ile çıktığında	2. Derece
Giderilememişse	1. Derece

#### 6.4. Asit-Baz Testi

Asit-baz testi sonuçları Çizelge 6.5'de verilmiştir. Atık miktarının artmasıyla asite karşı dayanım genelde azalmıştır.

Çizelge 6.5. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin asit-baz testi sonuçları

Reçeteler	Asit-Baz Testi		Reçeteler	Asit-Baz Testi	
	Asit	Baz		Asit	Baz
Standard	*GHA	GHA	B <sub>6</sub>	GHB	GHB
A <sub>1</sub>	*GHB	GHA	B <sub>7</sub>	GHB	GHA
A <sub>2</sub>	GHB	GHA	C <sub>1</sub>	GHA	GHA
A <sub>3</sub>	GHA	GHA	C <sub>2</sub>	GHA	GHA
A <sub>4</sub>	GHA	GHA	C <sub>3</sub>	GHA	GHA
A <sub>5</sub>	GHA	GHA	C <sub>4</sub>	GHA	GHA
A <sub>6</sub>	GHA	GHA	C <sub>5</sub>	GHA	GHB
A <sub>7</sub>	GHA	GHA	*F	GHA	GHA
B <sub>1</sub>	GHB	GHA	F <sub>1</sub>	GHA	GHA
B <sub>2</sub>	GHB	GHA	F <sub>2</sub>	GHA	GHA
B <sub>3</sub>	GHB	GHA	F <sub>3</sub>	GHA	GHA
B <sub>4</sub>	GHB	GHA	F <sub>4</sub>	GHA	GHA
B <sub>5</sub>	GHB	GHA			

\*F: Atığın opak firit reçetelerinde asit borik yerine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaynağı olarak kullanıldığı başlangıç reçetesi, G: Sırlı karo, H: Yüksek konsantrasyon (% 18 HCl, % 10 KOH), A: İyi, B: Orta

### 6.5. Renk Testi

Renk analizi sonucuna göre, artan atık miktarıyla genelde renk gözle tespit edilemeyecek ölçüde kırmızılığa doğru kaymıştır. Bu değişikliğin atık içerisinde bulunan  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  safsızlıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pişme sonrası renk değişim test sonuçları Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Opak firit reçetelerinde asit borik yerine  $B_2O_3$  kaynağı olarak atığın kullanılmasıyla son ürünlerin parlaklık değerleri azalmış (Çizelge 6.7) ve mat bir yüzey eldesi sağlanmıştır. Bu sonuç atık kullanımıyla yeni kristal fazların oluşumlarının ortaya çıkmış olabileceği fikrini doğurmaktadır.

Çizelge 6.6. Başlangıç ve bor atığı ilaveli son ürünlerin pişme sonrası renk parametreleri

Reçeteler	Renk Parametreleri			Reçeteler	Renk Parametreleri		
	L*	a*	b*		L*	a*	b*
Standard	91,66	+0,06	+2,70	B <sub>6</sub>	91,71	+0,05	+3,58
A <sub>1</sub>	91,01	+0,14	+2,16	B <sub>7</sub>	91,94	-0,06	+3,41
A <sub>2</sub>	91,33	+0,07	+2,58	C <sub>1</sub>	89,94	+0,08	+2,51
A <sub>3</sub>	90,75	+0,18	+1,79	C <sub>2</sub>	90,06	+0,21	+2,33
A <sub>4</sub>	91,97	-0,08	+3,40	C <sub>3</sub>	89,94	+0,08	+2,51
A <sub>5</sub>	91,92	±0,00	+2,83	C <sub>4</sub>	90,06	+0,21	+2,33
A <sub>6</sub>	91,47	-0,07	+3,56	C <sub>5</sub>	90,21	+0,22	+2,24
A <sub>7</sub>	91,87	+0,13	+3,10	*F	93,76	-0,11	+1,98
B <sub>1</sub>	91,08	+0,25	+2,08	F <sub>1</sub>	94,44	-0,11	+1,38
B <sub>2</sub>	90,29	-0,15	+3,07	F <sub>2</sub>	94,03	-0,14	+1,96
B <sub>3</sub>	90,75	+0,16	+2,11	F <sub>3</sub>	93,80	-0,13	+2,03
B <sub>4</sub>	91,42	-0,01	+3,11	F <sub>4</sub>	93,43	-0,01	+2,20
B <sub>5</sub>	91,48	-0,03	+30,48				

\*F: Atığın opak firit reçetelerinde asit borik yerine  $B_2O_3$  kaynağı olarak kullanıldığı başlangıç reçetesi, L\*: Beyazlık, a\*: + a kırmızı, - a yeşil, b\*: + b sarı, - b mavi

Çizelge 6.7. Firit esaslı son ürünlere uygulanan parlaklık test sonuçları

Reçeteler	Parlaklık	
	20°	60°
*F	49,2	84,0
F <sub>1</sub>	24,3	72,7
F <sub>2</sub>	23,3	69,9
F <sub>3</sub>	18,8	65,4
F <sub>4</sub>	5,2	26,2

\*F: Başlangıç reçetesi

## 7. GENEL SONUÇLAR

Karolara uygulanan standart testler sonucunda, Etibor Kırka boraks konsantratör atığının duvar karosu sırlarında % 15 oranında değerlendirilebileceği saptanmıştır.

K-feldispatın yaklaşık % 89'unun yerine alternatif ergitici olarak kullanılabilceği görülmüştür. Aynı zamanda duvar karosu opak firit reçetelerinde Seger formülü sabit kalmak suretiyle, başlangıç firitinin kimyasal analizindeki toplam  $B_2O_3$  miktarının maksimum % 35,7'sinin boraks atığından sağlanabileceği saptanmıştır.

Boraks atığının artmasıyla, sır hazırlama aşamasında kullanılan su miktarı da artmıştır. Bu, boraks atığının montmorillonit grubu kil içeriğinden kaynaklanıyor olabilir.

Parlaklık test sonuçlarına göre artan atık miktarıyla numunelerin parlaklık değerleri azalmış ve mat bir yüzey eldesi sağlanmıştır. Bu sonuç atık kullanımıyla yeni kristal fazların oluşmuş olabileceği fikrini doğurmaktadır.

Etibor Kırka Boraks konsantre atığının endüstride kullanılmasıyla maliyette önemli bir düşüşün meydana geleceği beklenmektedir.

## KAYNAKLAR

1. ACARKAN, N., *Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı*, Kütahya, 1-6 (2002)
2. KARASU, B., KAYA G. ve KOZULU, R., *Evaluation of Etibank-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey in Wall Tile Glazes, Abstract Book of the 104. Annual Meeting, The American Ceramic Society, St. Louis, 275 (2002)*
3. KARASU, B., KAYA, G. ve KOZULU, R., *Characterization of Wall Tile Glazes Containing Etibor-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey, Proceeding Book of the International Ceramic Congress, Australasian Ceramic Society, Perth, Australia, 171-172 (2002).*
4. KARASU, B., KAYA G. ve KOZULU, R., *Konsantre Boraks Atığının Duvar Karasu Sırlarında K-Feldispat Yerine Kullanımı, I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı*, Kütahya, 193-197 (2002)
5. KARASU, B., KAYA G., YURDAKUL, H. ve TOPKAYA, A., *Utilization of Borax Solid Wastes in Wall Tile Bodies, Abstract Book of the 104. Annual Meeting, The American Ceramic Society, St. Louis, p. 274 (2002)*
6. KARASU, B., GEREDİ, E., TAŞBAŞI, Ş., *Etibor Kırka Boraks Konsantre Atıklarının Firitleştirilerek Yer Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi, Bor Sempozyumu Özetler Kitabı*, Balıkesir, 17 (2002)
7. POLAT, M., *Türkiye'de ve Dünya'da Bor ve Bor Teknolojisi Uygulamalarının Araştırılması, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği, Araştırma Raporları, İzmir, 1-4 (1987)*
8. BAYSAL, O., *Türkiye Bor Hammadde Üretim Politikası, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 4. Kongresi, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara, 107-112 (1975)*
9. *Devlet Planlama Teşkilatı (D.P.T.) Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri Çalışma Raporları*, Ankara, 159-162 (1996)
10. SARIİZ, K. ve NUHOĞLU, I., *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Basım Evi, Eskişehir, 58-61 (1992)

**KAYNAKLAR (DEVAMI)**

11. *Devlet Planlama Teşkilatı (D.P.T.) Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu Bor Madenleri Çalışma Grubu Raporu*, Ankara, 2-20 (1988)
12. YURDAKUL, H. ve TOPKAYA, A., *Etibor Kırka Boraks Atığının Duvar Karosu Bünyelerinde Değerlendirilmesi*, Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya (2001)
13. GÖNÜL, A., *Albit Triyaj Atığının Yer Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir (2000)
14. KARTAL, A., *Sır ve Sırlama Tekniği*, Çizgi Matbacılık, Ankara (1998)
15. KARASU, B., *Sır ve Emaye Ders Notları*, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir (2003) (yayınlanmamış)
16. *Türk Standartları Enstitüsü*, ICS 91.100.20, Bölüm 9, TS EN ISO 10545-9, 1997
17. *Türk Standartları Enstitüsü*, ICS 91.100.20, Bölüm 11, TS EN ISO 10545-11, 1997
18. *Türk Standartları Enstitüsü*, ICS 91.100.20;81.060.20, TS EN 122, 1995
19. *Türk Standartları Enstitüsü*, TS EN ISO 10545-13, 2000