



Pişirime Uygun Duvar Karosu Üretiminde Şeker Sanayii Atıklarının Değerlendirilmesi

Evaluation of Sugar Industry Waste in Production of Suitable for Double-Fired Wall Tile

Nihan ERCİOĞLU AKDOĞAN^{1,*} , Elif UBAY² 

¹ Kimya Mühendisliği, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-1528-9914

² Seranit Seramik Fabrikası, ARGE Merkezi, Eskişehir, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-8008-7772

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 19/06/2022

Kabul Tarihi : 31/08/2022

Araştırma Kelimeleri

Kalsit
Atık Yönetimi
Şeker Pancarı Atığı
Döngüsel Ekonomi

Özet

Bu çalışmada, kalsit yerine kalsiyum oksit içeriği yüksek olan (%45,84) şeker pancarı filtre pres atıklarının duvar karosu üretimindeki kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu sayede, şeker üretimi sonrası açığa çıkan ve yığınlar oluşturarak çevreyi kirleten şeker üretim atıklarının, ticari ürünlerin üretilirken kullanılması sağlanarak atık malzemelerin çevreye zararları önenebilmektedir. Aynı zamanda kalsit hammadde rezervlerindeki azalmanın önüne geçmek için alternatif oluşturabilecek potansiyele sahiptir. Daha önce herhangi bir seramik fabrikası tarafından duvar karosu üretimi için böylesine kritik bir hammaddenin, bir atıktan karşılanmaması çalışmanın özgün ve yenilikçi yönünü ortaya koymaktadır. Bu amaç doğrultusunda, Eskişehir Şeker Fabrikası'ndan, şeker üretim prosesinin ikincil kireçleme adımında atık olarak ortaya çıkan filtre pres keki kullanılmıştır. Atık malzemenin XRF, XRD, TGA, tane boyutu dağılımı ve rutubet analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ticari olarak kullanılan kalsit ile karşılaştırılmıştır. Bunlara ek olarak, standart duvar karosu reçetesine kalsit yerine kütlece %6-%12 oranları arasında atık pres keki ilavesiyle üretilmiş karoların, pişme küçülme, üç nokta eğme, su emme, küçük renk farklılıkları TSE standartlarına göre karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalara göre %6 atık içeriğine sahip olan duvar karolarının mukavemeti 182,48 kg/cm² olarak hesaplanmış olup diğer fiziksel testleri de olumlu sonuç vermiştir. Ayrıca atık malzemenin, sürekli üretim sistemine entegrasyonunun sağlanması için de atık malzemenin deşirmene şarj edilme yöntemleri araştırılmıştır.

Research Paper

Received Date : 19/06/2022

Accepted Date : 31/08/2022

Keywords

Calcite
Waste Management
Sugar Beet Pulp
Circular Economy

Abstract

In this study, the usability of sugar beet filter press waste with high calcium oxide content (45.84%) instead of calcite in wall tile production was investigated. Sugar production wastes occurring in the sugar production could pollute the environment by forming heaps. Therefore, the harm of the wastes on the environment could be prevented by using of the sugar production wastes instead of the commercial products. Also, the wastes have a potential for alternative calcite raw materials, and thereby the decreases in the calcite reserves could be prevented. In this study, these wastes were used in the first time for the production of wall tile for a ceramic factory. For these purposes, the wastes from the sugar factory, which is produced in the secondary calcination step of the sugar production process, were used. XRF, XRD, TGA, particle size distribution, and moisture analysis of the waste material were performed. The results obtained were compared with the commercial calcite. Moreover, the physical properties of the tiles produced by adding 6%-12% waste by mass instead of calcite in the standard wall tile recipe were compared according to TSE standards. According to the obtained results, the strength of the tiles with 6% waste content was found to be 182.48 kg/cm². In addition, the methods were researched to ensure the integration of waste material into the continuous production system.

1. Giriş

Seramik duvar karoları diğer kaplama malzemelerine göre yüksek poroziteye ve su emmeye sahip kaplama malzemeleri olarak karakterize edilmektedirler (Dana,

2002; Nihan Ercioğlu, 2019). %10'un üzerinde su emmeye sahip olan duvar karoları; tek veya çift pişirim yöntemi ile 1100-1150°C sıcaklık aralığında 35-45 dakikalık pişirim sürelerinde üretilmektedir (Amorós JL, 2010; Amorós JL, 2002). Seramik duvar karosu bünyeleri kil-kaolen, kalsit ve

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): nihanercioglu@gmail.com



kuvars hammaddelerinin belirli oranlarda karışımı ile hazırlanmaktadır. Duvar karosu bünyesinde kullanılan kil ve kaolen bünyeye plastiklik sağlarken, CaO kaynağı olarak %10-15 civarında kullanılan kalsit ise kil ve kaolenin dekompozisyonu sonucu oluşan alümina-silikat ile reaksiyona girerek anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşturmaktadır (Olokode, 2015; Sokolář, 2012). Duvar karosu üretiminde kullanılan kalsit, kalsiyum karbonat kaynağıdır. Kalsit (CaCO_3), seramik sektöründe 40-100 mikron boyutlarında öğütüldükten sonra reçetelere katılmaktadır. Seramik sektöründe de kalsit kullanımı son beş yılda hızlı bir artış göstermiştir. Kalsit bir mineral adı olup karbonatlı kayaçları oluşturan bu mineralin kimyasal yapısı CaCO_3 'tür (Sokolář, 2012; Javier Castellano, 2022). Çeşitli şekillerde kristal halde bulunan (rombaeder, skalenöeder şeklinde kristallenir) camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır (WMorse, 1986). Kolay öğütülür ve beyaz renkli bir toz elde edilir. Sertliği mohs skalasına göre 3, yoğunluğu ise 2,6-2,7 aralığındadır. Ülkemizde kalsit adı ile üretilen mineral, karbonatlı kayaçların (kireçtaşı, mermer, tebeşir) ana mineralidir (Javier Castellano, 2022; Remoroza, 2011).

Duvar karosu reçetesinde kompozisyonda feldispat gibi ergiticiler oldukça az miktarda kullanıldığından pişirim esnasında sinterleşme gerçekleşmez. Böylece, karbonatların dekompozisyonu ile duvar karosu bünyesi %30'un üzerinde porozite içeren ve dolayısıyla %10'un üzerinde su emme değeri olan bir yapıda oluşmaktadır (Swapan K.D., 2005; Escardino A., 2010). Oluşan poroz yapıdan dolayı, duvar karosu ürünlerde dikkat edilmesi gereken en önemli teknik özellik nem genleşmesi değeridir (Zvezdin, 2006). Nem genleşmesinin duvar karolarında ebatların büyümesi ile alakalı olarak %0,03'ü aşması durumunda sırda oluşan çekme gerilmelerinden dolayı sır çatlamalarını önlemek için sır basma gerilmesi bünye gerilme değerinin altında olacak şekilde üretim yapılmaktadır. Seramik duvar karoları reaksiyona girmemiş CaO, alkali oksitler, demir oksit, titan oksit gibi hammaddelerin oluşturduğu amorf camsı faz ve/veya reaksiyona girmeden kalan amorf aluminasilikattan dolayı nem genleşmesi gösterebilmektedirler (Zvezdin, 2006; Elimbi, 2014). Bu nedenle de bünye kompozisyonlarında feldispat, nefelin gibi ergiticiler oldukça düşük miktarlarda kullanılmaktadır (Zvezdin, 2006; V. I. Korkin, 1984; Nihan Ercioğlu, 2021).

Aynı etkiyi gösterebilecek seviyede CaO içeren şeker fabrikaları atıklarının (pres filter keki), kalsit yerine denenebileceği düşünülmektedir. Şeker fabrikası atıkları birçok farklı sektörde kullanılmaktadır (Erdem, M., Akdoğan, E., & Bekki, A., 2021). Şeker üretim endüstrisinde kireçtaşı; kok kömürü ile silindirik yapıya sahip olan kireç ocağına üst noktadan yüklenir ve yaklaşık 36 saat sonra kireç ocağının altından kireç olarak alınır. Elde edilen kireç, sıcak su ile söndürülerek süzülür ve şeker üretim

proseslerinde şerbet artımında kullanılır. Pancardan elde edilen belirli sıcaklıktaki ham şerbet ile kireç karıştırılır. Ham şerbet içindeki koloidal maddeler ile çökelti sağlanır (Kiliç). Şerbete ilave edilen fazla kireç, karbonatlama kazanlarında CO_2 ile şerbetten uzaklaştırılır. Buradan alınan çamurlu şerbetin çamur kısmı dekantörlerde çöktürülür. Çöken çamurlu kısım pres filtrelerin yardımı ile süzülür. Pres filtrelerden çıkan yaklaşık %70-80 kuru madde içeren atığa pres filtre keki (PFK) adı verilir (Kiliç; Bakanlık; Aydemir, 2017). PFK; katı atık yönetmeliği gereği bertaraf edilmesi veya açılacak çukurlarda depolanması gerekmektedir. Yeraltı suyunun kirlenmemesi için açılacak çukurların tabanlarına sızdırmazlık malzemesi döşenmesi zorunludur. Bu yasal prosedürler ışığında yıllık üretimde ortaya çıkan atığın çok fazla olması, şeker endüstrisine ek maliyetler getirmektedir. Eskişehir Şeker Fabrikası'nda 2015-2016 üretiminde, yaklaşık 50.000 ton pres filtre keki atık olarak ortaya çıkmıştır (Şeker).

İçerik olarak magnezyum kalsiyum karbonat olan bu atığın duvar karosu üretiminde kullanılmakta olan kalsit yerine kullanılması amaçlanmıştır. Böylece, PFK'nın seramik karo üretiminde değerlendirilmesi sonucunda çevresel ortama atılan şeker üretimi atıklarından yararlanarak hem ekonomik değeri yüksek olan bir ürünün üretilmesinin sağlanması hem de üretim sonrası açığa çıkarak yığınlar oluşturan şeker üretim atığının yararlı ürünlerin üretilmesinde kullanılarak, atıkların verdiği zararın minimize edilmesinin sağlanması amaçlanmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

Çalışma kapsamında, ürünün yapısal ve mekanik özelliklerinin korunarak, fırın proses optimizasyonu sağlanarak reçetelerde kullanılacak malzemelerin seçimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi planlanan duvar karosu seramik uygulamasında kullanılacak hammaddeler, farklı mevki/ocaklardan temin edilen kil, kalsit, pegmatit ve silis kumu, hammaddelerinden elde edilen harmanlar seçilerek reçeteler oluşturulmuştur. Reçetede kullanılmış olduğumuz hammaddelerden olan kil iki farklı firmadan tedarik edilmiştir. Bu firmalar, Türkiye'de İstanbul şehrinde, Şile bölgesinde bulunan Sörhaz ve Erel Madencilik firmalarıdır. ESAN firmasından silis kumu, Sibelco Firmasından albit, pegmatit hammaddesi Hasözçelik ve Kayıhan Madencilik firmalarından ve kalsit Şahin Mineral firmasından tedarik edilmiştir. Bunun yanı sıra reçetede atık olarak kullanılan, şeker pancarı ikinci kireçleme atığı olan PFK Eskişehir Şeker Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Çamur reçetesinin reolojisi için gerekli olan silikat Likit Kimya firmasından tedarik edilmiştir. Bu ürünlerde yüksek saflıkta toz elde edilmesi gerekli değildir. Değirmenler içerisinde kullanılan su; fabrikamız atık su tesisinden elde edilen arıtma sularındır.

2.1. Şeker Pancarı İkinci Kireçleme Atığı (Pres Filtre Keki) Üretimi

Şeker pancarı çiftçi tarafından traktör, kamyon, vb. araçlarla fabrikaya doğrudan getirilir. Kabule uygun bulunan pancarlar silolara alınır. Silolarda bulunan pancar, yüzdürme kanallarından fabrikaya genellikle su ile sevk edilir (Şeker). Pancar yüzdürme kanalları vasıtasıyla fabrikaya sevk edilen pancar içindeki otlar kanallar üzerinde bulunan ot tutucuda, taşlar ise taş tutucuda ayrıştırılır. Taşından, kumundan ve toprağından kısmen ayrılan pancar; döner kollu yıkama teknesinde 10-15 dakika döndürülerek yıkanır. Yıkama işlemi; ön yıkama, esas yıkama ve durulamayı içerir. Yıkanan pancarlar, kıyım makinelerinde tırtıklı çips şeklinde kıyılır. Kıyılan pancar nakil bandında sürekli otomatik kantarda tartılarak haşlama teknesine verilir. Kıyımlar silindirik bir kazan olan haşlama teknesine alınarak burada karıştırılır ve ısıtılır. Isıtma işlemi, Kule Difüzörü adı verilen dikey silindirik bir kazandan alınan sıcak sirkülasyon şerbeti ile yapılır. Haşlama teknesinde pancar kıyımları şerbetle karıştırılarak difüzyon kulesinin alt süzgecinin hemen üzerine basılır. Burada amaç kule içindeki sıcaklığın optimal difüzyon sıcaklığı olan 70-72 °C'ye getirilmesi ve pancarın hücrelerini denatüre ederek şeker çıkışının sağlanmasıdır. Kule içinde yatayla 30°'lik açı yapan dönen kanatlar vasıtasıyla kıyımlar kulenin altından tepesine doğru, ham şerbet ise kulenin alt kısmına doğru ilerler. Kulenin üstünden şekeri alınmış yaş pancar posası helezon vasıtasıyla pancar posası preselerine verilir. Kulenin alt ve yan süzgeçlerinden alınan sirkülasyon şerbeti tekrar haşlama teknesine verilir. Haşlama teknesine verilen şerbetin bir kısmı kıyım girişi tarafındaki süzgeç vasıtasıyla ham şerbet olarak çekilerek arıtıma verilir (Kiliç; Şeker).

Ham şerbet bir tekne içinde kireçlenerek kademeli olarak pH 11'e getirilir. Burada amaç şerbet içindeki şeker dışı maddeleri çöktürmektir. Difüzyondan alınan ham şerbetin kuru maddesi %12-17, şeker yüzdesi %11-15 ve saflığı yaklaşık 84-89 civarındadır. I. Kireçleme denilen bu işlem altı bölmeli, tabandan biraz yüksekte olan U şeklinde

levhalarla bölünmüş bir tekne içinde yapılır. I. Kireçleme pancara göre %0,2 CaO içerir ve kireçleme süresi 20 dakika, sıcaklığı 65 °C, son bölmenin pH'sı ise 11 civarındadır (Şeker).

I. ve II. Kireçlemeden geçen ham şerbet 80-82 °C'de I. Karbonatlamaya gelir. Karbonatlama kazanı silindirik bir kuleye benzemekte olup, ters akım prensibine göre çalışmaktadır. Kireçlenmiş şerbet üstten, karbondioksit gazı ise alt kısımdan verilir. Çökme işlemi tamamlanmış şerbet, karbonatlama kazanının alt kısmından alınır. I. Karbonatlamaya pH'ı 12 olarak gelen kireçli şerbet, I. Karbonatlamayı 10,8-11,2 arasındaki pH ile terk eder. I. Karbonatlama sonrası çamurlu şerbet, yoğunluk farkı dolayısıyla çamur parçacıklarının dibe çökmesi ilkesine dayanan bir dekantörde çöktürülür. Dekantörün üstünde berrak şerbet altında ise çamurlu şerbet birikir. Dekantör çamurlu şerbeti pompa vasıtasıyla pres filtrelelere veya döner filtrelelere göndererek şerbetin çamurdan ayrılması sağlar. Filtre sonrası elde edilen şerbet, dekantörün üstündeki berrak şerbet ile karıştırılarak ısıtıcılara gönderilir. Isıtıcılarda 94-96 °C'ye kadar ısıtılan şerbet II. Karbonatlamaya basılır. Açığa çıkan %70 kuru maddeli çamur 'Pres Filtre keki (PFK)' olarak tanımlanmaktadır (Şeker; Aydemir, 2017).

2.2. Reçetelerin Geliştirilmesi

PFK, içerik olarak %70-80 oranında kalsit (CaCO₃) ihtiva etmekte olduğundan seramik karo imalatında kullanılan ticari kalsit yerine geçebilecek alternatif malzeme olarak reçetede kullanılmıştır. Reçeteler bu kapsamda oluşturulmuştur. Tablo 1'de standart duvar karo reçetesinin bileşenlerinin kütlece oranları verilmiştir. Atık kullanımı amacıyla, Tablo 1'de verilen standart duvar karo reçetesi içerisine, standart reçetede bulunan miktar olan kütlece %12 oranından başlanılarak, farklı oranlarda PFK ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır.

Tablo 1. Standart duvar karo reçetesi bileşenlerinin kütlece oranları

Numune (%m)	Kil1	Kil2	Pegmatit	Silis	Kalsit	PFK
Standart	32	20	21	15	12	-
DB220	32	20	21	15	6	6
DB221	32	20	21	15	-	12

2.3. Laboratuvar Ölçekli Granül ve Seramik Üretim Prosesi

Geleneksel seramik ürünlerin üretiminde mekanik yöntemlerle toz üretimi yaygın olarak kullanılmaktadır. En

yaygın tane boyutu küçültme yöntemi bilyeli öğütmedir. Bilyeli değirmenler (ball milling), silindirik, küre ya da çubuk şeklindeki bir öğütme ortamı ve çözücü (su) ile dolu kendi eksenini etrafında dönerler. Böylece kullanılan hammaddeleri incelterek tane boyutunu küçültürler. Bu

amaçla, öğütme işlemlerimizde Ceramic Instrument markalı alümina bilyeli jet değirmenler kullanılmıştır. Değirmen içerisine konulan 500 gram malzemenin öğütme işlemi 25 dakika süresince 200 rpm hızla gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi tamamlandığında hazırlanan çamur tepsiler içerisine dökülerek etüv içerisinde 1000C sıcaklıkta kuruyana kadar bekletilmiştir. Kurutma işlemi tamamlanan çamur demir merdaneler yardımı ile ezilerek toz haline getirilmiştir. Toz tane boyutunu ayarlamak ve granül elde etmek için 325 µm boyutundaki eleklerden geçirilerek granül masse edilmiştir.

Toz malzeme Şekil 1'de gösterilen el presi kullanılarak 140 bar basınç ile 10x20cm2 boyutlarında preslenir. Böylece ham karolar elde edilmiş olur. Tüm reçeteler, duvar karosu pişiriminde kullanılan fırın rejimi olan, 1145 °C ve 41 dk fırın rejiminde pişirilmiştir. Elde edilen karolar kırılarak, atık malzemenin black core oluşumuna etki edip etmediği incelenmiştir.



Şekil 1. Laboratuvar ölçekli el presi

2.4. X-Işınları Floresans Spektrometresi ile Kimyasal Analiz

XRF sistemleri ile farklı formlardaki numunelerde bor-uranyum aralığındaki elementlerin analizleri numune matrisine bağlı olarak, ppt-% konsantrasyon mertebesinde, tahribatsız, hızlı ve güvenilir bir şekilde yapılmaktadır. Kaba olarak gelen numune tungsten karbür kobalt (WC-Co) hallkallı öğütücü ile ~63 µm altına gelecek şekilde öğütülmektedir. Daha sonra numune ~105±5°C etüvde 4 saat kurutulmak üzere bekletilmektedir. Ham numunelerin, ~1000°C'de kızdırma kaybına bakılmaktadır. XRF analizinin gerçekleştirilebilmesi için numuneler eritiş yöntemi ile hazırlanmıştır. XRF cihazı ile katı ve sıvı örneklerin elementel veya bileşik olarak kalitatif, yarı-kantitatif ve kantitatif analizleri yapılmaktadır. Platin kroze içerisinden çıkarılan camlaştırılmış numuneler XRF cihazına yerleştirilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Bor'dan Uranyum'a kadar olan elementler için tarama yapılmıştır. PFK ve kalsit, Seramik Araştırma Merkezi'nde

uygun metoda göre hazırlanıp Rigaku marka ZSX Primus model XRF cihazı ile ölçüme alınmıştır.

2.5. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi

X-Işınları Difraksiyonu (XRD) yöntemi ile katıların kristal yapıları incelenmekte ve içeriğindeki fazlar tespit edilmektedir. X-Işını Kırınım yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Kaba olarak gelen numuneler tungsten halkalı öğütücü ile ~63 µm altına gelecek şekilde öğütülmelidir. Daha sonra numune ~105±5°C etüvde 4 saat kurutulmak üzere bekletilmektedir. Numuneler, Seramik Araştırma Merkezi'nde uygun metoduna göre hazırlanarak Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazı kullanılarak standart tarama aralığında ($2\theta=5^\circ -70^\circ$) ölçüm yapılmıştır.

2.6. Termogravimetrik Analiz

Numunede sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Geliştirilen bünyelerin kalsinasyon sıcaklıkları TG-DTA Cihazı, STA 409PG LUXX marka ve model cihaz kullanılarak incelenmiştir. Kalsiyum karbonat bileşiğinin kalsine olduğu sıcaklık araştırılmıştır ve termal gravimetrik analiz cihazıyla kalsinasyon sıcaklığı ölçülmüştür ve kalsitin TGA sonucu ile karşılaştırılmıştır.

2.7. Tane Boyut Analizi

Kalsit ve PFK, uygun ortamlarda dağıtılarak (su) tane boyut ve dağılımı Malvern Mastersizer 2000 G marka cihazında lazer difraksiyon yöntemiyle ölçülmüştür. Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut ve dağılımı ölçülen solüsyonların d(0,1), d(0,5) ve d(0,9) değerleri belirlenmiştir. Burada, d(0,1); süspansiyon içerisindeki partiküllerin hacimce %10'unun küçük olduğu boyut değerini, d(0,5); solüsyonların içerisindeki partiküllerin hacimce %50'sinin küçük olduğu boyut değerini ve d(0,9); solüsyonların içerisindeki partiküllerin %90'ının küçük olduğu boyut değerini temsil etmektedir.

2.8. Su Emme Testi

Su emme testi için, Gabrielli markalı vakumlu su emme cihazı kullanılmaktadır. Duvar karolarında su emme değerinin $10\% < E \leq 20\%$ değerleri arasında olması beklenmektedir. 10x20 cm2 ebatlarında preslenip pişirilen numune iki

parçaya bölünür. Parçalardan bir tanesi su emme testi için ayrılır. Alınan parçaların kuru ağırlıkları tartılır (wk) kaydedilir. Parçalar dik olarak numune taşıyıcı kaba yerleştirilir. Vakum altında 45 dakika boyunca tamamı suya batmış olarak bekletilmiştir. Vakumdan çıkarılan numunelerin yüzeyindeki su bir havlu yardımı ile kurulmuştur. Parçalar tek tek tartılarak su emiş ağırlıkları (wd) kaydedilmiştir. Bulunan tartım sonuçları kullanılarak, su emme yüzdesi hesaplanmıştır.

2.9. Üç Nokta Eğme Testi

3 Nokta eğme testi, iki desteğe serbest olarak oturtulan, dikdörtgen kesitli düz bir numune parçasının yön değiştirmeksizin ortasına bir kuvvet uygulandığında oluşan biçim değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır. Numunelerin ham-kuru ve pişmiş mukavemetleri Ceramic Instruments marka MOR 3-E modeli 3 nokta eğme cihazında ölçülmüştür. Aşağıda verilen denklem yardımı ile hesaplanmıştır. Eğme deneyi sonucunda eğme momenti (P) cihazdan okunur. Böylece; çubuğun genişliği (b), numune kalınlığı (d) ve mesnetler arası mesafe (destek aralığı, L) değerleri yerine konularak mukavemet (σ) Eşitlik 1'deki gibi hesaplanır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

3. Bulgular ve Tartışma

Tüm reçeteler, 1145 °C-41 dakika fırın rejiminde pişirilmiştir. Yapılan testlerden kimyasal analiz, XRD, TGA ve tane boyutu analizi, elek bakiye ve rutubet oranı testleri kalsit ve pres filtre kekine uygulanırken; pişme küçülme, üç

nokta eğme, su emme, küçük renk farklılıkları testleri standart ve tasarlanan duvar karosu reçetelerine uygulanmıştır. Kalsit ve pres filtre kekinin elek bakiye ve rutubet değerleri kontrol edilmiştir. Elek bakiye oranları ve rutubet değerleri ise sırasıyla pres filtre kekinin %6,21 ve %27,54 iken kalsitin %0,74 ve %0,15'tir. Bu değerler, pres filtre kekinin sürekli üretim sistemine doğrudan şarj edilmesini engellemekte olup bu sorun süreç iyileştirme için teknik yaklaşımlar bölümünde ele alınmıştır.

3.1. Kimyasal ve Minerolojik Analizler

PFK'nin ve ticari kalsitin kompozisyon karakterizasyonu, XRF cihazıyla yapılmıştır. Standart duvar karosunda kullanılan ticari kalsit ve atık malzeme olan PFK'nin kimyasal analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'den de görülebileceği gibi, CaO oranının PFK atığında ~%46, ticari kalsitin içeriğinde ise ~%55 oranında bulunduğu tespit edilmiştir. PFK atığındaki MgO oranı, kalsit malzemesinin içeriğine kıyasla yaklaşık olarak 5,3 katı miktarda ölçülmüştür. MgO, yüksek sıcaklıklarda ergitici olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, düşük miktarda magnezyum termal genleşmeyi kontrol etmeye yardımcı olur. Kalsit hammaddesinin XRF analizinde, eser miktarda Mg içeriğine rastlanmıştır. Bunun yanı sıra, PFK atığında, ticari kalsite kıyasla Na₂O oranının ise 33 kat fazla olduğu XRF sonucundan hesaplanmıştır. Bünyelerde toplam alkali içeriğinin artması ile ergitici özellik de artmaktadır. Ateş zayılatı bünyedeki organik madde ve sudan ileri gelmekte olup kalsit ve PFK'de sırasıyla, ~%43 ve %46 olarak ölçülmüştür. Bunların dışındaki tespit edilen bileşiklerin benzer özellikte olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2. Ticari kalsit ve pres filtre kekinin kimyasal kompozisyonu (% ağırlıkça)

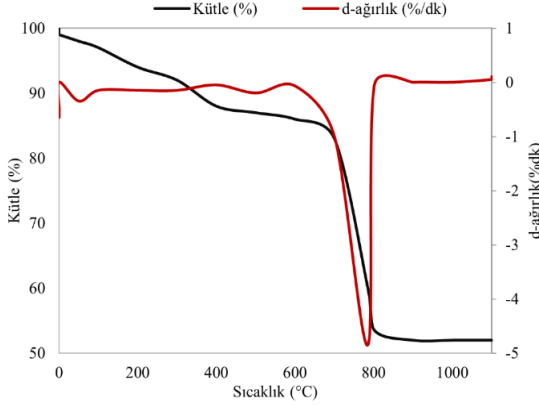
	Kızdırma Kaybı (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	FeO ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
Kalsit	42,67	0,81	0,21	0,01	0,08	55,48	0,63	0,05	0,02
PFK	46,00	0,70	0,45	0,02	0,25	45,84	3,36	1,64	0,00

Kalsit ve PFK atığını minerolojik olarak incelemek için XRD grafikleri oluşturulmuş olup, pres filtre kekinin minerolojik analizi sonucunda içeriğindeki %76 oranında kalsiyum karbonatı, MgCaCO₃ formunda bulundurduğu tespit edilmiştir. Ticari kalsit numunesinin XRD sonucu analiz edilmiş olup içeriğinde yüksek oranda kalsit (CaCO₃) fazının olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, kalsit içeriğindeki eser miktardaki Mg içeriğinden kaynaklı olarak, dolomit (CaMg(CO₃)₂) fazının da bulunduğu tespit edilmiştir.

3.2. Termal Gravimetrik Analiz

Numunenin kütlelerinde artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık değişimleri kantitatif olarak ölçülmüştür. İçeriğinde ~%46 oranında söndürülmemiş kireç (CaO) bulunduran pres filtre kekinin termal gravimetrik analizi ile kalsinasyon sıcaklığı incelenerek, CaMg(CO₃)₂ bileşiğinin kalsine olduğu sıcaklık tespit edilmiştir. Pres filtre kekinin TGA sonucu Şekil 2'de verilmiştir. Pres filtre kek atık malzemesinin TGA grafiği sonucuna göre içeriğinde bulunan CaMg(CO₃)₂ kalsinasyonu 727 °C ve 776°C aralığında gerçekleşmektedir. Pres filtre kek malzemesi,

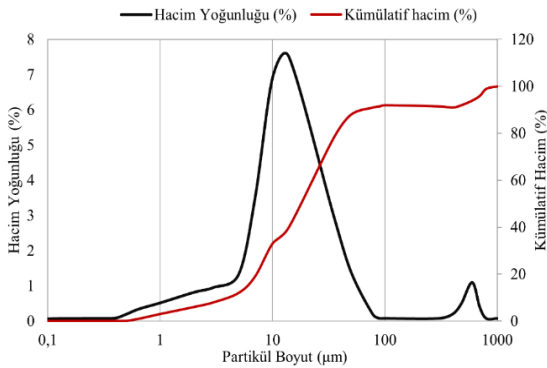
kalsinasyonu 700-800°C sıcaklık aralığında gerçekleşen kalsit ile bozunma sıcaklığı açısından benzerlik göstermektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, duvar karosu pişirim uygulaması sırasında PFK'nin, kalsitin reaksiyona girdiği sıcaklıkta reaksiyona gireceğinden dolayı pişirmede herhangi bir soruna neden olmayacağı anlaşılmıştır. Bu sonuca bağlı olarak atık malzeme ile üretilen ürünlerin pişme küçülme değerlerinin, standart duvar karosu pişme küçülme değerleri ile yakın sonuçlar elde edileceği ön görülmektedir.



Şekil 2. Pres filtre kekin TGA sonuç grafiği

3.3. Tane Boyut Dağılımı Analizi

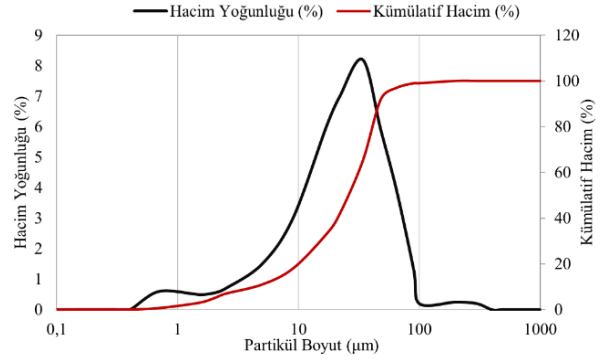
PFK ve kalsitin tane boyut dağılımının analizi yapılmıştır. Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut ve dağılımı ölçülen solüsyonların d(0,1), d(0,5) ve d(0,9) değerleri belirlenmiştir. Şekil 3'te bulunan grafiğe göre filter pres atığının d(0,5) değeri 40 µm olarak ölçülmüştür. Bu veriler incelendiğinde FPC atığının tane boyut dağılımının heterojen olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. Pres filtre atığı tane boyutu analizi

Firma bünyesinde kullanılan kalsit mikronize kalsit olup kalsitin tane boyut dağılımı analizine göre, d(0,5) değeri 15,6 µm olarak ölçülmüştür. Kalsit tane boyutu analizi Şekil 4'te gösterilmektedir. Tane boyutu ölçüm sonuçlarına göre

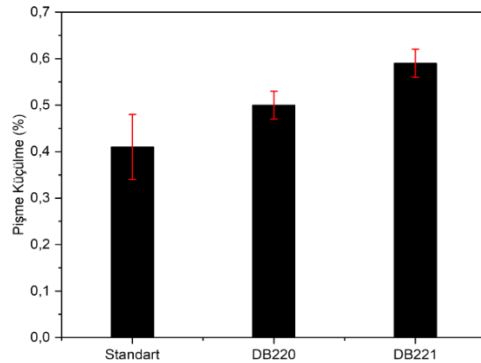
pres filtre kekinin tane boyutu, kalsitin tane boyutundan yaklaşık 2,5 kat daha büyük olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. Kalsit tane boyutu analizi

3.4. Pişme Küçülme Oranları

Şekillendirilen numuneler etüvde 100°C'de kurutulduktan sonra, 1145 °C ve 41 dakika fırın rejiminde pişirilmiştir. %6 kalsit ve %6 PFK içeren DB220 reçetesi ve %12 PFK içeren DB221 reçetesinin pişme küçülme değerleri sırasıyla %0,5 ve %0,59'dur. Kalsit ile PFK ilave edilen reçetenin pişme küçülmesi Reçete içerisinde %6 ve %12 PFK bulunan numunelerin pişme küçülme oranları Şekil 5'te verilmiştir. Sonuçların standarta yakın olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5). DB221 (%12 atık) numunesi hiç ticari kalsit içermemesine rağmen pişme küçülme değeri standarta göre önemli bir artış göstermemiştir ve bu özellik, pişme küçülme oranının düşük olması duvar karo üretiminde istenilen bir özelliktir. PFK kızdırma kaybının kalsitin kızdırma kaybından büyük olması ve %10 oranındaki CaO miktar farkı, atık içerikli olan numunelerin pişme küçülme oranlarının standart duvar karosu reçetesininkinden bir miktar fazla olmasına neden olmuştur. Gözlemlenen pişme küçülme değerleri açısından CaO içeriği yüksek olan pres filtre atığın duvar karosu üretiminde kalsit yerine kullanılmasında sakınca olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5. Duvar karosu pişme küçülme oranlarının karşılaştırılması

3.5. Üç Nokta Eğme Testi

Ceramic Instruments markalı üç nokta eğme cihazında yapılan eğme mukavemeti testi sonucunda DB221, DB220 numunelerinin eğilme mukavemetleri standarta göre zayıf olduğu tespit edilmiştir. DB221 numunesinin eğilme mukavemeti standarta göre %34, DB220 numunesinin eğilme mukavemeti ise standarta göre %13,7 azalmıştır. PFK girdisi mukavemeti düşürmüştür. TSE standartlarına göre duvar karosu minimum mukavemeti 175 kg/cm² olması gerekmektedir. Atık içerikli ürünlerden DB220 ürünü TSE standartını sağlamıştır. Eğme mukavemet değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Mukavemet testi sonuçları

	DB220	DB221	Standart
Mukavemet Değerleri (kg/cm ²)	182,48	139,44	211,33

3.6. Su Emme Testi

Numunelerin su emme testleri, vakumlu su emme cihazında vakum altında bekletilerek yapılmıştır. Numunelerin su emme değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4'de verilmiştir. Su emme değerlerine göre DB221 numunesi en yüksek su emme değerine sahiptir. DB220 numunesinin ise su emme değeri standartından daha düşük hesaplanmıştır. Sonuç olarak, düşük oranda PFK ilaveli DB220 numunesinin su emme değeri standarta göre düşüken, kalsitin tamamen çıkarılıp pres filtre kekinin ilave edildiği DB221 kodlu numunede su emme değerinde artışın olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4. Su emme testi sonuçları




	DB220	DB221	Standart
Su Emme Değerleri (%)	17,76	20,47	18,23

3.7. Küçük Renk Farklılıkları Tayini Testi

Pişirimi tamamlanan karoların renk değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Tablo 5'te değerler verilmiştir. Küçük renk farklılıkları testinin sonuçlarında, kalsit içerikli standart numune ile atık girdisiyle üretilen numunelerin L, a, b sonuçlarının birbirlerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak pres filtre kekinin kalsit yerine kullanımında, duvar karosu massesinin rengini standarda göre değiştirmedeği görülmüştür. Bu sayede pres filtre atığının

renk konusunda kalsitle benzer davranış gösterdiği kanıtlanmıştır. Tablo 5'te ürünlerin renk görünümü için görselleri paylaşılmıştır.

Tablo 5. Renk ölçüm değerleri

	DB220	DB221	Standart
L	69,80	70,87	70,01
a	8,43	7,73	8,74
b	19,61	18,70	19,03
Görsel			

3.8. Süreç İyileştirme İçin Teknik Yaklaşımlar

Pres filtre atığının değirmene şarj edilmesinin iki yolla mümkün olabileceği öngörülmüştür. Birinci yolda, rutubet değeri %27,54 olan pres filtre atığının hammadde sahasına serilerek doğal kurutma yöntemiyle rutubet oranının %16 ve altına kadar düşürülebilir. Sonraki adımda ise pres filtre atığının, duvar karosu standart reçetesinde varolan killer ile harman yapılması, kilin kırıcıdan geçirilmesi ve değirmene kil beşerleri aracılığıyla şarj edilirliliği öngörülmüştür; ancak bu yöntemin uygulanması sürekli üretim sisteminde sorunlar ortaya çıkarabilir. Bu sorunlardan ilki uygulanması planlanan doğal kurutmada dolayı yüksek alan ve süre gereksinimi olmuştur. İkinci ve en önemli sorun ise filtre pres atığı oranının sürekli değişkenlik göstermesidir. Bunun sebebi ise filtre atığının tane boyutlarının büyük olması ve harmanın kepçe ile gerekli hassasiyetten uzak yapılmasıdır. Bu sorun, duvar karosu için kritik öneme sahip olan CaO oranının reçeteye stabil olarak giremeyeceği anlamına gelmektedir. Ayrıca, atık malzemenin değirmende öğütüldükten sonra kalıntı (20-63 µm arası tane boyutu) halinde kalabilme ihtimali de vardır.

Atık malzemenin çamur içerisinde kalıntı halinde kalması (20-63 µm arası tane boyutu), bir başka deyişle, istenen tane boyutuna (yaklaşık 15 µm) indirilememesi, pişirme sonrasında, yapıda serbest CaO bileşiklerinin kalmasına neden olmaktadır. Bu durum, nihai ürünün kullanım esnasında rutubet ile karşılaşmasıyla yapıda kalan serbest CaO bileşiklerinin reaksiyon göstererek yapıyı çatlatma riskini ortaya çıkarmaktadır. Diğer taraftan, nihai ürünün içerisindeki atık malzeme oranı, harmanın karışım hassasiyetinin düşük olması sebebiyle, sürekli değişkenlik gösterebilir. Bunun sonucunda, CaO oranının kritik olduğu pişirme küçülme değerleri, pişirim süreleri, ham ve pişmiş ürün mukavemetleri, su emme değerleri büyük sapmalar gösterecektir. Tüm bu sorunlardan dolayı ilk yöntemin uygulanması reddedilmiştir.

İkinci yolda, pres filtre atığının değirmene pnömatik sistemle şarj edilmesi planlanmıştır. Bunun için pres filtre atığı kurutma fırınında kurutulur ve kuru öğütücüde öğütülür. Bu sayede atık malzeme, duvar karosu değirmenine girmeden önce istenilen elek bakiye ve nem değerlerine ulaştırılabilir. Bu işlemlerden sonra atık malzeme ve kalsit %50+%50 karışım yapılarak pnömatik sistemle değirmene dahil edilebilir. İşletmede tek pnömatik şarj sistemi olmasından dolayı, pres filtre atığının duvar karosu değirmenine şarjı ancak kalsitle karıştırılarak mümkün olabilmektedir. Bu yöntem ile pres filtre atığının tane boyutu ve elek bakiye oranındaki istenilen seviyeler, atığın duvar karosu değirmenine şarjından önce sağlanır. Bu sayede atık malzeme, duvar karosu karışımı içerisine sabit oranda ve gereken hassasiyette dahil edilebilmektedir. Aynı zamanda bu yöntem, atık malzemenin çamur içerisinde kalıntı olarak (20-63 µm arası tane boyutu) bulunma riskini ortadan kaldırmaktadır. Böylece nihai ürünün kalsit içeriğindeki değişimler ve pişme sonrası yapıda serbest CaO kalıntılarının bulunması engellenebilir. Ayrıca, kurutmanın kurutma fırınıyla yapılmasından dolayı hem zamandan hem de alandan tasarruf edilecektir. Tüm avantaj ve dezavantajlar gözönüne alındığında pres filtre kekinin ancak pnömatik sistemle %6 oranında kalsit yerine reçeteye beslenebileceği kanaatine varılmıştır.

4. Sonuçlar

XRF sonuçlarına göre pres filtre atığı, %45 CaO içeriğiyle, %55 CaO içeren kalsit yerine kullanılabilir alternatif bir malzeme olarak görülmüştür. TGA analizi ile kalsit ve pres filtre kekinin CaO oluşum sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar duvar karosu pişirimi sırasında oluşacak olan reaksiyonların başlangıç sıcaklıklarında sapma olmayacağını kanıtlanmıştır. Hammaddelere uygulanan diğer testler neticesinde pres filtre kekinin tane boyutu, elek bakiye ve rutubet değerlerinin kalsitin değerlerinden çok daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Pres filtre kekinin tane boyutu d(0,5):40 µm iken kalsitin d(0,5):15,6 µm'dir. Pres filtre kekinin elek bakiyesi ve rutubet değeri ise sırasıyla %6,21 ve %27,54 iken kalsitin %0,74 ve %0,15'tir. Bu değerler, pres filtre kekinin sürekli üretim sistemine doğrudan şarj edilmesini engellemektedir ve bu sorun süreç geliştirmede teknik yaklaşımlar bölümünde ele alınmıştır.

Pres filtre keki içeren ürünlerin pişme küçülme, su emme, L, a, b değerlerinin standart ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Reçetede, pres filtre keki oranının artmasıyla mukavemetin düştüğü tespit edilmiştir. Tüm kalsitin çıkarılıp yerine pres filtre kekinin kullanıldığı üründe mukavemet değeri TSE standartının altına düşmüştür (139,44 kg/cm²<175 kg/cm²). Bu sonuç, kalsitin

yerine tamamen pres filtre kekinin girilemeyeceğini göstermektedir; ancak hem kalsit hem de pres filtre kekinin reçeteye birlikte girilmiş olduğu DB220 numunesinin mukavemet değeri (182,48 kg/cm²>75 kg/cm²) standartları karşılamaktadır. Ayrıca, pres filtre keki içeren ürünlerin standart duvar karosu reçetesine göre pişme küçülme oranlarının daha yüksek olduğu görülmüştür; ancak gözlemlenen fark çok azdır. Yapılan deneysel çalışmalara göre kalsit yerine pres filtre keki ilavesiyle ile üretimi sağlanan ürünlerden, standarta en yakın özellik gösteren ürün DB220 (%6 kalsit + %6 pres filtre keki) reçetesi olmuştur.

Etik Standartlar Beyanı

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

Çıkar Çatışması

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

Teşekkür

Proje çalışmaları süresince finansal destek sağlayarak çalışmanın ortaya çıkmasına destek olan Seranit Grup yönetim kuruluna ve Seranit Seramik Fabrikası yönetim kuruluna teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Emre Akdoğan'a değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması Beyanı:

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması belirtilmemiştir.

Etik Standartlar Beyanı:

Yazarlar bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve yasal-özel izin gerektirmediğini beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Amorós JL, O. M.-T. 2010. Porous single-fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties. J. Eur. Ceram.Soc., 30, 17-28.

- [2] Amoros JL, S. E. 2002. Mechanical properties of green ceramic bodies. *Applied Ceramic Technology*, 2, 96-143.
- [3] Aydemir, K. 2017. Elazığ Şeker Fabrikasında Enerji ve Ekserji Analizi. Elazığ: Fırat Üniversitesi.
- [4] Bakanlığ, T. Ç. (n.d.). Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi. Retrieved from https://webdosya.csb.gov.tr/db/sanayihavarehberi/icerikler/24_seker-uret-m--20200103075114.pdf
- [5] Dana, K., 2002. Some Studies on Ceramic Body Compositions for Wall and Floor Tiles. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 61, 83-86.
- [6] Elimbi A. D., 2014. Effects of Alkaline Additives on the Thermal Behavior and Properties of Cameroonian Poorly Fluxing Clay Ceramics. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2, 484-501.
- [7] Erdem M., Akdogan E., Bekki, A., 2021. Optimization and characterization studies on ecopolyol production from solvothermal acid-catalyzed liquefaction of sugar beet pulp using response surface methodology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-16. doi:<https://doi.org/10.1007/S13399-021-01579-7>
- [8] Escardino A., G.-T. J., 2010. Calcium carbonate thermal decomposition in white-body wall tile during firing. I. Kinetic study. *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 1989-2001.
- [9] Javier Castellano V. S., 2022. Composición para baldosas de revestimiento escalable a nivel industrial basada en la economía circular. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.
- [10] Kiliç S. (n.d.). Dünya ve Türkiye'de şekerin Tarihçesi. Çanakkale: On Dokuz Mayıs Üniversitesi. Retrieved from <https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/serdar.kilic/133433/3-%20C5%9Eeker%20C3%9Cretimi.pdf>.
- [11] Nihan Ercioğlu E. U. 2021. An environmentally-friendly process for preparing commercial ceramic foam composites based on frit/glass wastes. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 18, 850-861. doi:[10.1111/ijac.13683](https://doi.org/10.1111/ijac.13683).
- [12] Nihan Ercioğlu E. U., 2019. Arıtma Tesisinden Geri Kazanılan Preslenmiş Atığın Seramik Yer Karosu Bünyesinde Alternatif Hammadde Olarak Kullanılması İçin Formülasyon ve Süreç Geliştirme. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19, (Özel sayı), 54-61.
- [13] Olokode O. S., 2015. Strength Characteristics of Nigerian Quartzitic and Kaolinitic Clays in Wall Tile Composition. *Journal of Natural Sciences Engineering and Technology*, 10, 116-126.
- [14] Remoroza A., (2011). Calcite Mineral Scaling Potentials of High-Temperature Geothermal Wells. *Geology*.
- [15] Sokolář R. V., 2012. Mechanical properties of ceramic bodies based on calcite waste. *Ceramics International*, 38, 6607-6612.
- [16] Swapan K. D., 2005. Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions. *Applied Clay Science*, 29, 137-143.
- [17] Şeker T., (n.d.). Şeker Üretim Teknolojisi. Retrieved from <https://www.turkseker.gov.tr/?ModulID=3&MenuID=55>.
- [18] Korkin V. I., Solnyshkina T. N., Mamchur N. I. , 1984. Natural diopside product as promising ceramic material. *Steklo Keram*, 3, 21-22.
- [19] Morse, J. W., 1986. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: An overview. *Marine Chemistry*, 20(1). doi:[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(86\)90068-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(86)90068-X).
- [20] Zvezdin D. K., 2006. Moisture expansion of ceramic tiles in double firing. *Glass Ceram*, 63, 20-21. doi:[10.1007/s10717-006-0025-9](https://doi.org/10.1007/s10717-006-0025-9).