Mermer Atıklarının Porselen Bünyede Kullanımının Değerlendirilmesi

Mehmet Behlül Kayalı¹, Duygu Candar², Oğuz Caner Candoğan³, Elif Ubay⁴, Yusuf Karaca^{5*}

¹ Seranit Granit Seramik A.Ş., Türkiye, (ORCID: 0000-0003-2503-236X), behlul.kayali@seranit.com.tr

² Eskişehir Teknik Üniversitesi, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-0848-5332), duygu.candar@seranit.com.tr

³ Seranit Granit Seramik A.Ş., Türkiye, (ORCID: 0000-0003-3477-1332), oguz.candogan@seranit.com.tr

⁴ Seranit Granit Seramik A.Ş., Türkiye, (ORCID: 0000-0001-8008-7772), elif.ubay@seranit.com.tr

⁵ Seranit Granit Seramik A.Ş., Türkiye, (ORCID: 0000-0002-4885-6612), yusuf.karaca@seranit.com.tr

(İlk geliş tarihi: 20.12.2021 ve Kabul tarihi: 25.01.2022)

(DOI: 10.29228/JCHAR.55038)

Sorumlu Yazar : Yusuf Karaca, Seranit Granit Seramik A.Ş., Türkiye, yusuf.karaca@seranit.com.tr, Tel:902282140100

Referans : M.B. Kayalı, D. Candar, O.C. Candoğan, E. Ubay, Y. Karaca, “Mermer Atıklarının Porselen Bünyede Kullanımının Değerlendirilmesi” *J Characterization*, Cilt. 2, no. 1, 15-21, Ocak, 2022, doi:10.29228/JCHAR.

Özet

Son zamanlarda sanayi kuruluşlarının gelişmesi ve nüfusun artması ile paralel olarak endüstriyel atık maddelerde artış gözlenmektedir. Bu yüzden atıkların minimizasyonu ve alternatif hammadde olarak kullanılması zorunlu bir hal almıştır. Seramik ve porselen karo fabrikaları üretim miktarları olarak en yüksek hacme sahip endüstriyel faaliyet gösteren sektörler arasındadır. Seramik karo bileşiminde % 30-40 kil, % 10-15 kuvars, % 40-45 oranında feldspat vardır. Bu çalışmada, Bilecik Organize Sanayi Bölgesinde bir firmadan tedarik edilen mermer atıklarının porselen karo bünye içerisinde kullanımı ve porselen karo özelliklerine etkisi incelenmiştir. Porselen karo üretiminde kullanılan standart bünye reçetelerindeki farklı hammaddelerin yerine farklı oranlarda mermer atığı ilavesi ile yeni reçeteler oluşturulup porselen karo numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin fiziksel ve mekanik testleri yapılmış, standart numune ile sonuçları kıyaslanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda endüstriyel simbiyoz kapsamında mermer atıklarının porselen karo bünyesinde, istenen özellikleri bozmadan kullanılabileceği gibi alternatif bir hammadde olarak da değerlendirilebileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Porselen Karo, Seramik Karo, Mermer Atığı, Endüstriyel Simbiyoz

Evaluation of Usage of Marble Wastes in Porcelain Body

Abstract

Recently, there has been an increase in industrial waste materials in parallel with the development of industrial establishments and the increase in population. Therefore, the minimization of wastes and their use as alternative raw materials have become mandatory. Ceramic and porcelain tile factories are among the industrial sectors with the highest volume of production. There are 30-40% clay, 10-15% quartz, 40-45% feldspar in the composition of ceramic tiles. In this study, the use of marble wastes supplied from a company in Bilecik Organized Industrial Zone in the porcelain tile body and its effect on the porcelain tile properties were investigated. In place of the different raw materials in the standard body recipes used in porcelain tile production, new recipes were created by adding marble waste at different rates and porcelain tile samples were prepared. The physical and mechanical tests of the prepared samples were carried out and the results were compared with the standard sample. As a result of the study, it has been understood that within the scope of industrial symbiosis, marble wastes can be used within the body of porcelain tile without destroying the desired properties, or it can be evaluated as an alternative raw material.

Keywords: Porcelain Tile, Ceramic Tile, Marble Waste, Industrial Symbiosis

1. Giriş

Mermer, CaCO_3 (Kalker) ve $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Dolomit) bileşenlerine sahip kayaçların basınç ve ısı altında değişime uğrayıp, yeniden kristalleşmesinden sonra yeni bir yapı oluşturmaları ile meydana gelen kayaç türleridir [1]. Uygun boyutlarda blok verebilen, kesilip parlatılan veya yüzeyi işlenebilen ve taş özellikleri kaplama taşı normlarına uygun olan her türden taş örnek olarak kalker, traverten, kumtaşı gibi tortul; gnays, mermer, kuvarsit gibi metamorfik; granit, siyenit, serpantin, andezit, bazalt gibi magmatik taşlar da mermer olarak isimlendirilmektedir [2]. Mermer imalatı yapan fabrikalarda, mermerin çıkarılması ve işlenmesi aşamalarında üretimin %40-60'ını oluşturacak oranda parça ve toz halinde olmak üzere atıklar oluşmaktadır [3]. Bu atıklar, fabrika içerisinde toplanıp atık sahasında biriktirilmektedir. Mermer imalatlarının fazla olduğu alanlarda bu atıkların biriktirilmesi ile çevre ve ekonomik olumsuzluklar oluşmaktadır [4]. Günümüzde farklı sektörlerde değerlendirilen bu atık malzemeler, hali hazırda kullanılan malzemelerin yerine kullanıldıklarında ve üretilen ürünlerin özellikleri ile aynı sonuçlar alan işletmeler için önemli ekonomik fayda sağlayacaktır [5].

Literatürde çimento bileşimi [6-7], karoyolu inşaatı [8], jeoteknik mühendisliği uygulamaları [9] gibi farklı sektörlerde mermer atıklarının geri dönüşümü ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu atıkların kullanım alanlarından biri de seramik sektörüdür. Seramik alanında, mermer atıkları %5-6 aralığında kullanılmaktadır. Seramik bünye ve sırlarında CaO olarak bünyeye alınan hammadde kaynakları genel olarak; kalsit, dolomit ve mermerdir. Bünyede bulunan CaO , sır içerisindeki SiO_2 ile tepkimeye girerek ara tabaka meydana getirir. Meydana gelen ara tabaka, gerilimleri önleyerek çatlaklardan kurtulmayı sağlar [10-11].

Porselen karolar, düşük su emme ve yüksek mukavemet, aşınma, donma ve kimyasal direnç gibi yüksek teknolojik özelliklere ve geliştirilmiş estetik görünüme sahip olan karolardır. [12-13]. Araştırmalarımıza göre mermer atıklarının porselen karo bünyelerde kullanımına ilişkin çalışma bulunmamaktadır. Yapılan bu çalışma ile mermer atıklarının porselen karo bileşiminde kullanımı değerlendirilecektir. Bu çalışmada, Bilecik Organize Sanayi Bölgesinden (OSB) tedarik edilen mermer atıklarının porselen bünye içerisinde kullanımı ve aynı zamanda porselen karo teknik özelliklerini bozmadan, ithal kil miktarının azaltılması amaçlanmıştır. Böylece hem atığın alternatif hammadde olarak kullanımı sağlanacak, hem de ithal kil kullanım miktarı azaltılacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Mermer Atığı İlavesi

Bilecik OSB'den temin edilen mermer atığına 150°C 'de etüvde kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutma işlemi yapılan mermer atıkları Ar-Ge merkezi laboratuvarında bulunan 1 kg'lık jet değirmenlerde 20 dk boyunca öğütme işlemine tabi tutulmuş olup, çamur elek bakiyesi %0,5 olarak belirlenmiştir. Daha sonra tekrar etüvde kurumaya bırakılmıştır. Atık tozun fiziksel ve kimyasal analizi yapılmıştır. Mermer atıklarının etkisini görebilmek için standart reçete içerisine farklı oranlarda mermer atığı ilavesi yapılmış olup, en uygununun %4 ve %5 oranlarda olduğu anlaşılmıştır. Karışım oranları Tablo 3'de gösterilmektedir.

2.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

İlk olarak mevcut porselen bünyesindeki kullanılan masse reçetesi, aynı oranlar ile hassas terazide tartım işlemi yapılarak jet değirmenlerde öğütülmüştür. Hazırlanan reçete 300 gr üzerinden tartılarak 20 dk boyunca öğütülmüştür. Öğütülen karışımlar etüvde 150°C 'de kurutulmuştur. Kurutulan numuneler porselen seramik havan yardımı ile toz haline gelerek, %5 oranında nemlendirme işlemi yapılmıştır. Toz numuneler, laboratuvarında bulunan $55 \times 110 \text{ mm}$ ölçülere sahip kalıpta preslenerek 1210°C ve 57 dk' da endüstriyel pişirme fırınında (Sacmi Marka) pişirilmiştir. Pişirme sonrası numunelerin pişme renkleri, mukavemetleri, su emmeleri, pişme küçülmeleri, spesifik yoğunlukları, eğilme dayanımı ve kırılma yükü analizleri yapılarak kıyaslama gerçekleştirilmiştir. Reçetelerde kullanılan hammadde kimyasal içerikleri Tablo 1'de gösterilmektedir.

Numunelerin viskozite, yoğunluk ve spesifik yoğunlukları standart ile kıyaslanmıştır (Tablo 4). Kıyaslama sonucunda ilave edilen mermer atıklarının viskozite değerlerinde önemli bir farklılık oluşturmazken, yoğunluk ve spesifik yoğunluk değerlerini ve pişme küçülmesinin düştüğü tespit edilmiştir. Bilecik OSB'den temin edilen mermer atıklarının Seramik Araştırma Merkezi'nde (Eskişehir Teknik Üniversitesi) yapılan analizlerin fiziksel analiz sonuçları Tablo 2'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Reçetelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal içerikleri (%)

	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	A.Z.
--	----------------	-------------------------	----------------------	-----------------------	--------------	--------------	-------------------------	----------------	------------------------	------

Mermer Atığı	1,05	0,73	0,043	0,01	52,03	2,31	0,07	0,02	0,02	43,74
Yerli Kil-1	77,90	12,60	4,75	0,48	0,29	0,26	1,06	-	-	2,52
Yerli Kil-2	64,80	21,00	2,19	0,40	0,18	0,49	1,89	0,98	0,07	8,00
İthal Kil-1	62,10	23,80	1,95	0,71	0,40	0,46	0,98	1,36		8,05
Yerli Kaolen-1	79,80	12,10	0,57	-	0,20	0,16	0,81	0,36	0,10	5,59
Silis Kumu	91,90	4,63	0,27	0,82	0,21	0	0,49	-	-	1,64
Sodyum Feldspat	73,40	15,00	0,19	9,10	0,66	0,27	0,64	0,23	0,18	0,26

Tablo 2. Mermer Atığının Fiziksel Analiz Sonuçları

Fiziksel Analiz	Sonuçlar
Nem	% 1 max.
Beyazlık	% 95 min.
Sarılık	% 4 max.
Viskozite (sn)	700 max.
Tane Boyutu < 2 µ	% 80 min.
>10 µ	% 2 max.
>45 µ	-
Aşındırma (mg)	25 max

Tablo 3. Karışım oranları (%)

Hammadde/Reçete	Standart	Deneme 1	Deneme 2
Yerli Kil-1	4	4	4
İthal kil-1	17	17	17
Yerli Kil-2	17	17	17
Yerli Kaolen-1	11	11	11
Silis Kumu	9	9	9
Sodyum Feldspat	42	42	42
Mermer Atığı	-	5	4

Tablo 4 .Viskozite, Yoğunluk,, Spesifik yoğunluk ve Pişme Küçülme(%) Sonuçları

Reçete/Özellik	Çamur	Çamur	Pişmiş	Pişme
Standart	31	1660	2.41	7.96
Deneme 1	28	1647	2.25	7.45
Deneme 2	32	1658	2.26	7.49

Manyezitin yüksek termal kararlılığı ve sinterlemeyi iyileştirici özelliği bilinmektedir [14]. Bu nedenle yoğunluk değerlerini ve sinterlemeyi iyileştirmek için manyezit ile birlikte mermer atıklarının bileşimi oluşturan hammaddeler ile farklı kombinasyonları incelenmiştir. Hazırlanan karışım oranları Tablo 5’de sunulmuştur. Atık ve manyezit bileşimde kullanılan killeri, silis kumu ve feldspat yerine değişen oranlarda ilave edilmiştir.

Tablo 5. Standart, Deneme 3, Deneme 4, Deneme 5 (%)

	Standart	Deneme 3	Deneme 4	Deneme 5
Yerli Kil-1	4	5	5	5
İthal Kil-1	17	15	15	15
Yerli Kil-2	17	18	18	18
Yerli Kaolen-1	11	8	8	8
Silis Kumu	9	9	9	10
Sodyum Feldspat	42	39	40	39
Mermer Atığı	-	6	5	5
Manyezit	-	2	1	1.5

Manyezit ve mermer atığı ilaveli reçetelerde manyezit oranının yükselmesi ile viskozitenin de artış gösterdiği tespit edilmiştir. Manyezit ilavesi ile viskozite arasındaki ilişki incelendiğinde reolojik açıdan %1,5'a kadar manyezit kullanımının standart ile uyumlu davranış sergilediği tespit edilmiştir. Numunelerin endüstriyel pişirim süreci, süre-sıcaklık grafiği Şekil 1'de gösterilmektedir. Elde edilen grafikte 25 dk ile 35 dk arasında, 10 dk süre boyunca 1210°C' de bekletme işlemi yapılmıştır. Şekillendirilen numunelerin fırın giriş-çıkış toplam süresi 57 dk sürdüğü gözlemlenmiştir. Fırından çıkış sıcaklığı 80°C, ön ısıtma sıcaklığı 300 °C' dir.

Şekil 1. Pişirme rejim grafiği

3. Bulgular

3.1. Manyezit ve Mermer Atığı İlaveli Numunelerin Analiz Sonuçları

Endüstriyel pişirim sonrası manyezit ve mermer atığı ilaveli numunelerin fiziksel test sonuçları Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Manyezit ve Mermer Atığı İlaveli Numunelerin Analiz Sonuçları

	Çamur Yoğunluk (kg/m ³)	Pişmiş Spesifik Yoğunluk (kg/m ³)	Pişmiş Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	Pişmiş Max. Kırılma Yüğü (N)	Pişme Küçülmesi(%)	Pişmiş Su Emme (%)
Standart	1660	2.41	44.5	805,66	7.59	0.018
Deneme 3	1704	2.37	41.23	733,33	7.75	0.005
Deneme 4	1703	2.38	42.12	752,84	7.86	0.003
Deneme 5	1670	2.40	43.23	769,59	7.91	0.003

Standart ile kıyaslama yapıldığında spesifik yoğunluk, eğilme mukavemeti, kırılma yükü, su emme değerleri ve pişme küçülmesi açısından Deneme 3-4-5 kodlu numunelerinden olumlu sonuçlar alındığı tespit edilmiştir. Deneme 5 numunesinde ithal kilin %2, yerli kaolen ve Na-feldspatın % 3 oranında azaltılması ile yerine %5 mermer atığı ve %1,5 manyezit ilavesi ile standarda benzer sonuçlar alındığı tespit edilmiştir.

Standart porselen karo bünye ile deneme 5 kodlu numunenin pişme rengi kontrolü Konica Minolta renk ölçüm cihazı ile yapılmış, standart numune ile 5 kodlu numunenin karşılaştırılması Tablo 7’de verilmiştir. Numunelerin görüntüleri Şekil 2’de gösterilmektedir.

Tablo 7. Standart porselen karo bünyesi ile Deneme 5 kodlu numune kıyaslamaları

5x10 Lab Numunesi	Standart	Deneme 5
L*	71.82	72.13
a*	1.59	0.91
b*	13.55	12.78
ΔE		0.85
Su Emme(%)	0.018	0.030

Şekil 2. Standart ve Deneme 5 numuneleri

3.2. XRF Sonuçları

Standart numunenin ve standart numuneye en yakın olan deneme 5 kodlu numunenin X-ışını floresansı (XRF) ile belirlenen analiz sonuçları Tablo 8’de gösterilmektedir.

Tablo 8. XRF analiz sonuçları (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	A.Z.
Standart	69,76	19,12	1,120	4,25	0,42	0,20	0,85	0,58	0,12	3,55
Deneme 5	65,27	18,31	1,060	3,59	3,06	0,83	0,81	0,51	0,12	6,33

XRF sonuçları incelendiğinde Deneme 5 kodlu numunenin kimyasal içeriği standart numuneye çok yaklaşmıştır. SiO₂, Al₂O₃ ve Na₂O değerleri birbirine oldukça yakındır. Kimyasal içeriğinin birbirine yakın olması fiziksel ve mekanik dayanımlarının yakın performansı sergileyeceği anlaşılmaktadır.

3.3. X-ışını kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

Standart numune ile manyezit ve mermer atığı ilaveli deneme 5 kodlu numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 3 ve 4’de gösterilmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde numunelerde, kuvars, albit, kaolinit ve illit fazların oluştuğu tespit edilmiştir.

Şekil 3. Standart numunenin XRD analiz sonucu

Şekil 4. Deneme 5 kodlu numunenin XRD analiz sonucu

4. Sonuçlar ve Tartışma

Yapılan bu çalışma kapsamında standart reçetede bulunan ithal kil, yerli kaolen ve sodyum feldspatın %2-3 oranında azaltılması ile mermer atığının %5 oranında porselen karo reçetesinde kullanılabileceği belirlenmiştir. Manyezit ve mermer atığı ilaveli numunenin mekanik ve fiziksel özellikleri bozmadan standarttan daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

- Reçeteye girilen maksimum mermer oranı %5 olarak belirlenmiştir.
- Atığın manyezit ile birlikte kullanımı çamur reolojisi ve pişme sonrası yoğunluklarda avantaj sağlamıştır.
- Masse reçetesindeki manyezit oranı maksimum %1.5 olarak belirlenmiştir. Manyezit oranı arttıkça çamur viskozitesi artmıştır.
- Pişme rengi açısından ΔE değeri 0,85 çıkmıştır, beyazlık değeri daha yüksek olduğu için kullanımı uygundur.
- Spesifik yoğunluk porselen karo standartları dâhilindedir.
- Mekanik özellikleri (eğilme dayanımı, kırılma yükü) fiziksel özellik (su emme, viskozite, yoğunluk, özgül yoğunluk) testleri standarda yakındır.
- Reçete içerisine %5 mermer atık kullanılması ile ithal kil yaklaşık %12 düşmüş ve birim maliyeti %10 azalmıştır.

Kaynaklar

- [1] Onargan T, Köse H ve Deliormanlı A H., *Mermer üretimi kesme teknolojisi, ekonomisi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, İzmir, 1992.
- [2] “Mermer (Doğal Taş)” *mta.gov.tr*, 3, Aralık, 2021 [Online] <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/mermer>
- [3] Ceylan, H., Mahça, S., “Mermer Parça Atıklarının Beton Agregası Olarak Değerlendirilmesi”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Bilimler Dergisi*, 3(2), 21-25, 2013.
- [4] Çelik, M.Y., Emrullahoğlu, Ö.F., “Mermer Atıklarından Polyester Bağlayıcı Suni Mermer Blok ve Levha Üretiminin Araştırılması”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 1(1), 35-50, 1999.
- [5] Bilensoy, M., “Mermer fabrikaları toz atıklarının değerlendirilmesi.” Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [6] Kavas, T., Kibici, Y. “Afyon bölgesi mermer atıklarının portland kompoze çimentosu üretiminde katkı maddesi olarak kullanım olanakları”, *Bildiriler Kitabı, Türkiye III. Mermer Sempozyumu (MERSEM'2001)*, 2001, s.327-335.
- [7] Prosek Z., Trejbal J., Topic J., Plachy T., Tesarek P., “Utilization of the waste from the marble industry for application in transport infrastructure: mechanical properties of cement pastes”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 236, 012092, 2017.
- [8] Yılmaz, A., “Sürdürülebilirlik Açısından Mermer Atıklarının Karayolu İnşaatında Değerlendirilmesi: Ekonomik Analiz Örneği”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24 (2), 402-410, 2020.
- [9] Ural N., “Evaluation of Energy Conservation with Utilization of Marble Waste in Geotechnical Engineering”, *International Journal of Waste Resources*, 5(4), 1000189, 2015.
- [10] Kayacı K., Köstebekçi N., Küçükler A.S., Uzun M., Kara A., “Mermer Kesim Ve Frit Atıklarının Porselen Karo Bünyelerinde Beraber Kullanımı”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(3), 1-8, 2009.
- [11] Yeşilay, S., “Mermer atığı ilavesi ile mat sır bileşimlerinin üretimi”, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi* 26(3), 123-131, 2018.
- [12] Sacmi, “*Applied Ceramic Technology*,” Volume 1–2, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy, 2002.
- [13] Bayer Ozturk, Z., “Microstructural characterization of mullite and anorthite-based Porcelain tile using regional clay”, *Journal of Ceramic Processing Research*, 17 (6), 555-559, 2016.
- [14] Sadek, H.E.H., Hessien, M.A., Abd El-Shakour, Z.A., Taha, M.A., Khattab, R.M., “The Effect of Sintering on the Properties of Magnesite-Granite Sludge Ceramics Shaped by Temperature-Induced Forming”, *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 264-267, 2021.