

YÜKSEK FIRIN CURUFUNUN SERAMİK SEKTÖRÜNDE KATMA DEĞERİ YÜKSEK ÜRÜNLERİN ELDESİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Gülay KAYA,
Servet TURAN *

Atıklar çevre sorununun yanısıra birçok durumda depolanma zorunluluğundan dolayı ilave maliyet getirmektedir. Bu nedenle, birçok atık içeriğine bakılmaksızın ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Ancak, atık malzemelerin de bir değeri vardır ve atıklar katma değeri yüksek ürünlerin eldesinde kullanılabilir. Bu çalışmada, yüksek fırın curufunun içerdiği pahalı oksitlerin üretiminde gerek duyulan ve seramik endüstrisinde kullanılan frit üretiminin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Tek ve çift pişirim duvar karolarına uygulanan opak, transparan ve angop sır reçetelerine uygun standart frit kompozisyonlarına değişik oranlarda yüksek fırın curufu ilave edilerek fritler üretilmiştir. Fritlerin ısı mikroskobunda ısıl davranışları incelendikten sonra duvar karosu ve granit bünyelerine uygulanmıştır. Denemeler sonucu elde edilen karoların renkleri L*a*b* değerleri olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada, ayrıca yüksek fırın curufunun kullanılabileceği alternatif alanlar olarak cam yünü ve cam fiber üretiminde de kullanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar sözcükler : Yüksek fırın curufu, frit, duvar karosu sırrı, cam yünü, cam fiber

Waste materials causes enviromental problems in addition to extra cost due to their high cost of safe keeping. Therefore, most of the wastes are used to get rid of them without considering their content. However, some of the wastes materials are valuable and they can be used in the production of value-added products. In this study, blast furnace slag is used to produce frit for the ceramic industry because blast furnace slag contains valuable oxides which are necessary for the frit production. Opaque and transparent frits for both single and double firing glazes are produced by adding blast furnace slag at different ratios. Thermal behaviour of frits are investigated by using heat stage microscope. After applying the glazes onto ceramic bodies their L*a*b* values are measured. Additionally, in this study, utilisation of blast furnace slag in the production of value-added products such as glass wool and glass fiber was also successfully undertaken.

Keywords : Blast furnace slag, frit, wall tile glaze, glass fiber and glass wool

* Anadolu Üniversitesi Müh. - Mim. Fak. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

GİRİŞ

Gün geçtikçe daralan rezervler nedeniyle seramik endüstrisinde yüksek kaliteli hammaddelerin temini ve dolayısıyla kullanımı giderek zorlaşmaktadır veya kalitesiz hammaddeler kullanılmaktadır. Kalitesiz hammadde kullanımı yerine, üretim sonucunda elde edilen atık malzemeleri ya da diğer endüstri kollarından gelen ikincil hammadde olarak adlandırılan hammaddelerin yeniden kullanılabileceği yeni yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar durmadan artmaktadır [1-27].

Atıkların en verimli şekilde ekonomiye tekrar kazandırılması ve miktarlarının azaltılması hem ekonomik hem de çevre sorunları açısından oldukça önemlidir. Ancak, atıklar değerlendirilirken sadece ortadan kaldırılması düşünülmemeli aynı zamanda katma değeri yüksek olan alanlarda kullanılmalıdır. Örneğin; atık camların (cam şişeler, bardaklar, vb.) tek değerlendirme alanı tekrar cam üretiminde kullanılmasıdır. Bu tip bir geri dönüşüm bu atığın önemli bir özelliğinin gözardı edilmesidir. Cam üretiminde hammadde olarak kullanımının dışında faydası olmadığı gibi bazı atık camların renkli olmasından dolayı dezavantajı da vardır. Oysa, atık camlar yer karosu üretiminde kullanılırsa üretim sıcaklığı 1200°C'lerden 1000-1100°C'ye düşürülerek % 25 civarında bir enerji kazancı sağlanabilmektedir ki enerji tasarrufu cam üretiminde ucuz hammadde olan kuvars yerine kullanımından çok daha avantajlıdır [10,11]. Bir diğer örnek dökme demir endüstrisinden verilebilir. Dökümlerin yüzeyini temizlemek üzere püskürtülen çelik bilyaların döküm yüzeyinde oluşan çapak ve benzeri Fe içeren kısımları döküm kumu ile birlikte atık olarak açığa çıkmakta ve hiçbir şekilde değerlendirilmemektedir. Ancak bu atık % 70 civarında Fe içermekte ve tonu yaklaşık 1500-2000 dolar civarında olan ve seramik endüstrisinde kullanılan siyah ve kahverengi pigment üretiminde başarılı bir şekilde hematit hammaddesi yerine kullanılabilir [13].

Son yıllarda teknolojik gelişmelere paralel olarak, artan endüstriyel atıkların neden olduğu çevre kirliliğini önlemek ve aynı zamanda ucuz

bir malzeme kaynağı olarak kullanmak amacıyla endüstriyel atıkların (demir-çelik curufları [1-9,14-18], bor atıkları [19-27], termik santral külleri [14]) çeşitli alanlarda değerlendirilmesine yönelik çalışmalar da hız kazanmıştır.

Farklı içeriğe sahip curuflar, birçok değerli teknik özelliklere sahip değişik mikroyapılı ve minerolojik bileşimli kristalin cam malzemelerin [14-18] ve yer-duvar karolarının üretiminde kullanılmaktadır [2-4,6,7]. Seramik ürünlerin üretiminde demir çelik curufu, bakır curufu, silisyumlu manganez curufu gibi atık malzemelerin kullanılabilmesi için kimyasal kompozisyonun uygun özellikte olması ve maliyeti düşürecek özelliklere sahip olması yapılacak çalışma için önemlidir.

Yüksek fırın curufları genelde metal filizlerinin fırınlarda arıtılması işleminin bir yan ürünü olarak ortaya çıkarlar. Demir cevheri yüksek sıcaklıkta eriyerek dökme (pik) demire dönüşürken demir çelik yüksek fırın curufları eriyik üzerinden sıyrılarak alınan suyla soğutulmuş atık maddelerdir [7]. Hava ile soğutulan curuflar, düşük soğuma oranı ile üretilen curuflardır. Bu curuflar bir çukur içerisinde katılaştırılır ve sık sık su spreyları ile soğutulur. Bu tür curufların en geniş kullanım alanları yol yapımları, demir yolu ballastlarıdır. Topaklama veya granüle curuflar, yüksek soğuma oranıyla üretilen curuflardır. Topaklama curuflar döner tambur üzerine sıvı curuf boşaltımı ile üretilirler (çoğu zaman su ile birlikte). Granüle curuf geniş su çukurunun içerisine direk sıvı curufun boşaltımı ile ya da curuf damlacıkları üzerine curufu kırarak şekilde basınçlı su spreyi yapılarak üretilirler. Hızlı soğuyan curuflar hava soğutmalı curufların kullanım alanlarına benzer alanlarda kullanılmasının yanı sıra çimento ve cam hammadesi olarak kullanılmaktadır [14,16-18]. Yüksek fırın curuflarının bileşimi farklı üreticiler için geniş bir aralıkta değişmektedir. Genel olarak, bileşimindeki ana bileşenler büyük oranda SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve MgO gibi cam yapıcı oksitlerdir.

Endüstriyel atıklar içerisinde büyük gruplar oluşturan yüksek fırın curuflarının ekonomik değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gelişmiş Batı ülkelerinde uzun yıllardan

beri sürmektedir [16]. Amerika Birleşik Devletleri'nde 12 milyon m^3 'den daha fazla curufdan cam seramik üretilmiş ve kullanılmıştır. Bu durumda, bir milyon dolardan daha yüksek değere sahip geleneksel hammaddelerin yerine endüstriye curufun girmesi ekonomik katkı sağlamaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde demir ve çelik endüstrisi her yıl yaklaşık olarak 18 milyon m^3 curuf üretmektedir [5]. Buna karşılık, ülkemizde ise sadece Ereğli Demir Çelik'te yaklaşık 550.000 ton/yıl yüksek fırın curufu oluşmakta ve her yıl on binlerce ton curuf atığı demir çelik fabrikalarının içerisindeki ve/veya civarındaki alanlarda stoklanmasına rağmen curufların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar istenilen düzeyde yapılmamıştır.

Yüksek fırın curufları kimyasal kompozisyonlarından dolayı fazlasıyla cama benzediğinden cam yığnında kullanıldıklarında cam oluşturma prosesinin etkisini artırmaktadır [5]. Ancak curuf içerdiği demir ve diğer kalıntı maddelerden dolayı koyu renkte ürünler vermektedir. Dolayısı ile renginin açılması ve kaliteli hammadde haline getirilmesi için uygun katkıları gerekmektedir [8,17]. Göktaş [17] demir çelik curufundan ZnO katkısı ile saydam cam ve ZnO ile beraber kuvars katkısı ile beyaz renk dahil açık renkte cam seramik üretimi yaparak atık maddesi olan curufu kaliteli hammadde haline getirmiştir. Ancak, ZnO 'in pahalı bir hammadde olduğu unutulmamalıdır.

Cam üretiminde kullanılan yüksek fırın curufunun içermiş olduğu Fe'in dışında başlıca dezavantajı bileşiminde kristalizasyonu artıran kirecin (CaO) yüksek miktarda bulunmasıdır. Aslında, öğütülmüş durumdaki granül yüksek fırın curufları içerdikleri kireçten dolayı, çok fazla olmasa da, kendi başlarına bir miktar bağlayıcılık özelliğine sahip malzemelerdir [15].

Bazı demir çelik üreticilerinin curufun kimyasal değişimlerinin üzerinde duramaması bir diğer dezavantajdır. Dolayısıyla, cam yapımında curuf malzemesinin herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmasını asıl engelleyen kimyasal kompozisyonlarının

sürekli olarak kontrol edilmemesi ve bundan dolayı sabit bir kompozisyona sahip olmamasıdır [5].

Curuf, diğer hammaddelerle karıştırılıp veya ilavesiz kullanılıp alümina veya platin krozelerde, 1300-1500 °C arasında ergitilerek elde edilen camın ısıtılmış kalıplar vasıtasıyla şekillendirilip termal şok olmaması için belirli bir sıcaklıktaki fırında ısıtılma işlemiyle kristalleşen cam seramik malzemelerde [16-18] oluşmaktadır.

Öveçoğlu [16] hammadde olarak seçtiği demir çelik curufuna, çekirdeklendirici katkı maddesi olarak çeşitli oranlarda TiO_2 katarak kristallendirdiği cam seramiklerin fiziksel özellikleri itibarıyla aşınmaya dayanıklı, yüksek sertlik ve mukavemet gerektiren uygulamalarda, özellikle sertlik değeri ile eğme dayanımı değerlerinin daha yüksek olmasından dolayı cam seramik malzemeleri kullanılan yer karosu malzemelerinin yerine geçebilecek aday malzemeler olarak belirlemiştir.

Ghosh ve ark. [6] sulu öğütme yöntemini kullanarak seramik karo yapmak amacıyla granül haldeki yüksek fırın curufunu ve genel olarak kullanılan kili 0.04'den 0.86'ya değişen CaO/SiO_2 oranlarına bağlı olarak karıştırmışlar ve sinterlenmiş ürünlerin mikroyapısına daha yüksek mekanik mukavemet sağlayan, termal şok direncini iyileştiren, düşük termal genleşme ve daha yüksek elektriksel özellikleri veren vollastonit fazının oluşumunu CaO/SiO_2 oranının 0.1-0.3 olduğu aralık da sağlamışlardır.

Curufun bir diğer kullanım alanı olan çimento üretiminde kullanımı 1880'lere kadar uzanmaktadır. O zamandan bu yana kullanımı da diğer ilavelerle (uçucu kül, silika köpüğü vb.) kıyaslandığında çeşitli avantajlara sahip olması nedeniyle gelişmektedir [19].

Çimento üretiminde yüksek fırın curufu, öncelikle kilin yerine geçebilecek hammaddelerden bir tanesidir [19]. Çimento kalitesini etkileyen etmenlerden bir tanesi inceliklidir. Curufun daha sert olması nedeniyle istenilen incelikten ziyade geniş boyut elde edilmektedir. Bu durumda curuf hidrasyona daha geç katılmaktadır ve mukavemeti düşürmektedir. Bu olayı önlemek için

klinkerin ve curufun ayrı ayrı öğütülmesi ve daha sonra uygun oranda karıştırılması ekonomik olarak uygun olmasa da son zamanlarda tercih edilen bir yöntemdir.

Fakat curuf her ne kadar çimento endüstrisinin temel hammaddelerinden olsa da, bu girdi atık curufların yaklaşık olarak % 40'ını tüketmektedir. Atık maddelerin çevreye zararsız hale getirilebilmeleri büyük maliyetler gerektirdiğinden dolayı asıl amaç yüksek fırın curuf atıklarının buldukları yerde değerlendirilerek katma değeri yüksek ürünler haline getirilmesidir [16]. Çimento diğer ürünlerle kıyaslandığında oldukça ucuz bir ürün olup satış fiyatı yaklaşık 35 USD civarındadır. Hammadde maliyeti satış fiyatının yaklaşık % 10'u kadar olup 3-4 USD/ton civarındadır [28].

Bir diğer endüstriyel atık olan ve % 20 civarında B_2O_3 içeren bor atıklarının firitleştirilerek veya firitleştirilmeden sır hammaddesi olarak veya diğer ürünlere katkı maddesi olarak kullanılabilmesi daha önceki çalışmalarda [21-27] belirlenmiştir. Bu çalışmalar değerlendirildiğinde, B_2O_3 gibi değerli ve pahalı bir bileşeni içeren bor atıklarının katma değeri yüksek sır üretiminde kullanılması normal şartlarda B_2O_3 içermeyen döküm çamurunda [24], tuğla [25] ve duvar karosu [26] üretiminde değerlendirilmesine göre avantajlıdır.

Bu çalışmada, tek ve çift pişirim duvar karolarına uygulanan opak, transparan ve angop sırlarının reçetelerinde kullanılan firit üretiminde pahalı oksitler olan Al_2O_3 ve B_2O_3 'ün yerini alacak şekilde belli oranlarda yüksek fırın curufu ve bor türevleri atıklarının ilavesiyle firit üretimi ve yüksek fırın curufunun yanı sıra gerekli hammaddeler kullanılarak cam yünü ve cam fiber üretimi yapılarak üretim maliyetinin düşürülmesi ve atıkların katma değeri yüksek olan firit, cam yünü, cam fiber gibi ürünlerin eldesinde değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Firit, cam yünü ve cam fiber denemeleri esnasında kullanılan sodyum feldispat, dolomit, mermer, kuvars, çinko oksit, potasyum nitrat, asit borik, zirkonyum silikat,

alümina, soda, üleksit gibi hammaddelerinin ve atık camın kimyasal analizleri Tablo 1'de verilmiştir.

hammadeler tartılarak, porselen havanda karıştırıldıktan sonra bir poşet içinde sallanarak

Tablo 1. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri (%)

Oksitler	Sodyum Feldispat	Dolomit	Kuvars	Mermer	Çinko Oksit	Potasyum Nitrat	Borik Asit	Zirkosil	Alümina	Soda	Üleksit	Atık Cam
SiO ₂	68.50	-	98.30	-	-	-	-	32.50	-	-	3.00	70.95
Al ₂ O ₃	18.90	-	0.30	-	-	-	-	-	98.50	-	-	2.70
CaO	1.00	30.50	-	54.80	-	-	-	-	-	-	17.00	7.95
MgO	-	21.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.30
Na ₂ O	10.85	-	-	-	-	44.80	-	-	-	62.00	5.50	14.80
K ₂ O	0.30	-	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-	0.30
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	55.95	-	-	-	39.00	-
ZnO	-	-	-	-	99.20	-	-	66.50	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0.05	-	0.05	0.02	-	-	-	-	0.03	-	0.05	-
*K.K.	0.25	46.50	0.10	43.20	-	52.00	42.40	-	1.00	38.00	35.45	-

*K.K.: Kızdırma Kaybı ve not: toplamlar %100 olmayabilir.

Firit Üretimi

Firitlerde, endüstriyel atıkların etkisini incelemek için uygun standart firit kompozisyonları belirlenerek hammadde kimyasal kompozisyonlarından faydalanarak firit reçetelerinin hesaplanması yapılmıştır. Öncelikle firitlerin standart kimyasal kompozisyonunu sağlayan reçeteler ve daha sonra endüstriyel atıklardan yüksek fırın curufunun ve bor türevlerinin kullanıma uygun olduğu firit reçeteleri firit hammaddelerinin kimyasal analizleri kullanılarak hesaplanmıştır. Yüksek fırın curufunu kullanmak için standart kimyasal kompozisyonlardaki MgO miktarının tamamını karşılayacak oranda ve bor türevleri atığından faydalanmak için de standart kimyasal kompozisyonlardaki Na₂O veya B₂O₃ miktarları baz alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Atık içeren firitlerin reçeteleri, standart firitlerin kimyasal kompozisyonlarında değişiklik yapılmadan hesaplanmıştır.

Yüksek fırın curufu ve bor türevleri endüstriyel atıkları Nüve FN 400 marka etüvünde kurutulduktan sonra halkalı öğütücüde öğütülerek homojenleştirilmiş ve tane boyutu düşürülmüştür.

Hesaplanmış firit reçetelerine uygun olarak

karışımın homojen hale gelmesi sağlanmıştır. Homojen hale getirilen harmanlar alüminyum silikat esaslı potalara konarak 1500 °C'lik Protherm marka laboratuvar fırınında yaklaşık 10 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 1450 °C'ye çıkarılarak ergitilmiştir. Ergiyen karışım hızlı bir şekilde direkt soğuk suya dökülmüştür. Elde edilen firitler Nüve FN 400 marka etüvde kurutulmuştur.

Ergitilen firitlerin ısıl davranışları Leica marka ısı mikroskopuyla incelenmiştir. Isı mikroskopu bir numunenin sıcaklığa bağlı olarak deformasyon ve erime davranışlarını göstermektedir. Bu davranışlar esnasında taban açısı, köşe açısı, genişlik değişimi, yükseklik değişimi ve alan değişimi verileri elde edilmekte ve bunlar sıcaklığın fonksiyonu olarak grafik haline dönüştürülmektedir.

Isı mikroskopu analizi için, firitler porselen havanda öğütülerek 63 µm'luk elekten geçirilmiştir. 63 µm altı toz numune, ısı mikroskopunun numune hazırlama kalıplarında şekillendirilmiştir. Şekillendirilen numune alümina altlık üzerinde fırın haznesine yerleştirilmiştir. Isı mikroskopunda, 1000 °C'ye 20 °C/dk ısıtma hızıyla ve daha sonra 1300 °C'ye 5 °C/dk ısıtma hızıyla çıkılmıştır.

Firitler, 200 gr kuru madde kapasiteli porselen sır değirmenlerinde alümina bilyeler ile yaklaşık 20'şer dakika süreyle sulu olarak öğütülmüşlerdir. Öğütülen sırda % 95 firit, tanelerin dibe çökmesini engelleyerek sırn dengede kalabilmesi için % 5 kaolen ve katı madde miktarının % 50'si kadar su kullanılmıştır. Bağlayıcılık özelliğinin yanı sıra sırda deflokülasyonu sağlamak için % 0.2 sodyum karbonsimetilselüloz (Na-CMC) ve akışkanlık için % 0.1 sodyum tripolifosfat (STPP) sıra ilave edilmiştir. Sırlar ragle yardımıyla duvar karosu bünyelerinin üzerine uygulandıktan sonra etüvde kurutulmuştur.

Kurutulan standart ve endüstriyel atık içeren ve sırla kaplanan tek pişirim duvar karosu denemeleri (TPO, TO, TPT, T ve TPA) 1125 °C'de ve çift pişirim denemeleri de (ÇPO) 1060 °C'de Nabertherm Ceramotherm LS 12/13 marka hızlı pişirim fırınında pişirilmiştir.

Pişirilen numunelerin parlaklık ve renk değişimlerinin belirlenmesi ve birbirleri ile karşılaştırılabilmesi için Minolta CM 3600d marka UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmüştür. Bu ölçüm sisteminde, L^* eksenini, $L^*=100$ için beyaz ve $L^*=0$ için siyah arasındaki renkleri, a^* eksenini $-a^*$ için yeşil ile $+a^*$ için kırmızı arasındaki renkleri ve b^* eksenini ise $-b^*$ için mavi ile $+b^*$ için sarı arasındaki renkleri göstermektedir.

Cam Yünü ve Cam Fiber Üretimi

Cam yünü ve cam fiber üretimi için standart kimyasal kompozisyonlar belirlenmiş ve bu kompozisyonlardan faydalanarak yüksek fırın curufu ilaveli reçeteler hazırlanarak yukarıda bahsedilen firit üretimine benzer bir proses ile cam yünü ve cam fiber üretilmiştir.

SONUÇLAR VE YORUM

Yüksek Fırın Curufu ve Bor Türevleri Atıklarının Karakterizasyonu

Hammaddelerin yanında bileşime katılan Erdemir Ereğli Demir Çelik'ten temin edilen yüksek fırın curufunun ve Etibor Kırka Boraks İşletmesi'nden temin

edilen bor türevleri atığının kimyasal analizleri Tablo 2'de verilmiştir.

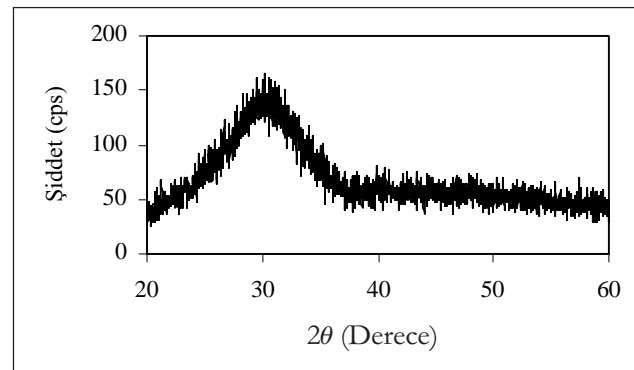
Tablo 2'de görüldüğü gibi yüksek fırın curufunun bileşimi genel olarak SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve MgO gibi oksitlerden oluşurken, bor türevleri atığının bileşimi de SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O ve B_2O_3 gibi oksitlerden oluşmaktadır. Atıkların kimyasal kompozisyonlarında Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , SO_3 ve SrO çok az miktarda bulunduğundan reçete hesaplamalarında dikkate alınmamıştır.

Tablo 2. Yüksek Fırın Curufunun ve Bor Türevleri Atığının Kimyasal Analizi

Oksitler	Yüksek Fırın Curufu	Bor Türevleri Atığı
SiO_2	41.00	9.20
Al_2O_3	17.70	0.35
CaO	28.65	7.60
MgO	9.25	9.70
Na_2O	0.35	13.65
K_2O	0.55	-
B_2O_3	-	23.90
Fe_2O_3	0.50	0.25
TiO_2	0.65	-
Cr_2O_3	0.20	-
SrO	-	0.50
SO_3	1.15	-
*K.K.	-	34.85

*K.K.: Kızdırma Kaybı

Yüksek fırın curufunun XRD analiz sonucu Şekil 1'de verilmiştir. XRD analiz sonucuna göre yüksek fırın



Şekil 1. Yüksek Fırın Curufunun XRD Analizi

curufunun amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Tek Pişirim Opak Firit Denemeleri

Özellikle tek pişirim fritlerinin üretiminde en önemli unsur ilavelerle elde edilen fritin ısıl özelliklerinin (deformasyon ve yayılma sıcaklığının) standart frit ile benzer olmasıdır, aksi takdirde bünyeden meydana gelen gaz çıkışı engelleneceği için sırda kabarma ve iğne deliği hatasına sebep olacaktır. Bu nedenle bu çalışmada, atıkların kullanımı birebir belli oksitlerle yer değiştirme ile sınırlı kalmıştır ve üretilen her kompozisyonun ısıl davranışı ve maliyeti belirlenerek standart ile karşılaştırılmıştır.

Reçetelerin maliyetleri hesaplanırken yüksek fırın curufunun ton başına maliyeti taşıma ücreti olarak 20 USD ve yaklaşık olarak % 23 oranında B₂O₃ içeren bor türevlerinin ton başına maliyeti ise 150 USD olarak alınmıştır. Yüksek fırın curufunun ve bor türevleri atığının değeri saf oksit fiyatları baz alınarak hesaplandığında sırasıyla yaklaşık 90 USD ve 215 USD olarak hesaplanmıştır.

TPO Kodlu Firit Denemeleri

Bu kategoride, TPO kodlu standart fritin kimyasal kompozisyonuna göre hazırlanan ve yaklaşık olarak % 17 yüksek fırın curufu içeren TPO2, TPO2a, TPO2b ve % 25 yüksek fırın curufu içeren TPO3 kodlu frit reçeteleri ve standart reçete ergitilmiştir.

Standart alınan tek pişirim opak fritin (TPO) ve yüksek fırın curufu içeren fritlerin (TPO2, TPO2a, TPO2b, TPO3) kimyasal kompozisyonları, maliyetleri ve renk değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

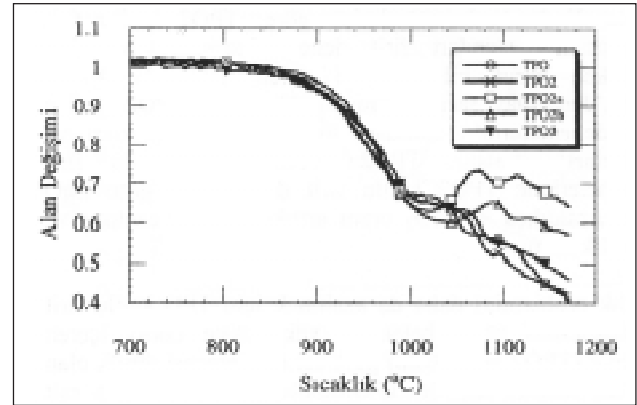
Tablo 3'te görüldüğü gibi TPO2 ve TPO3 kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonları standart fritle aynıdır ve standart fritte göre yüksek fırın curufu içeren fritlerin reçete maliyetleri azalmaktadır.

Yüksek fırın curufu içeren TPO kodlu fritlerin ve standart fritin erime davranışları Şekil 2'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 3. TPO Kodlu Firitlerin Kimyasal Kompozisyonları, Ton Başına Maliyetleri (USD/Ton) ve L*a*b* Değerleri

Oksitler	TPO	TPO2	TPO2a	TPO2b	TPO3	
SiO ₂	54.00	54.00	56.55	57.65	54.00	
Al ₂ O ₃	5.00	5.00	3.65	3.65	5.00	
CaO	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	
MgO	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	
K ₂ O	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
B ₂ O ₃	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40	
ZnO	12.40	12.40	11.20	10.10	12.40	
ZrO ₂	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80	
Maliyet	305	290	275	260	285	
Renk Değerleri	L*	94.22	93.31	94.61	94.86	-
	a*	0.07	-0.72	-0.98	-1.05	-
	b*	1.70	3.74	3.31	3.22	-

Şekil 2'deki grafiğe göre yüksek fırın curufu içeren fritlerin deformasyon ve sinterlenme sıcaklıkları birbirleriyle ve standart frit ile hemen hemen aynıdır.

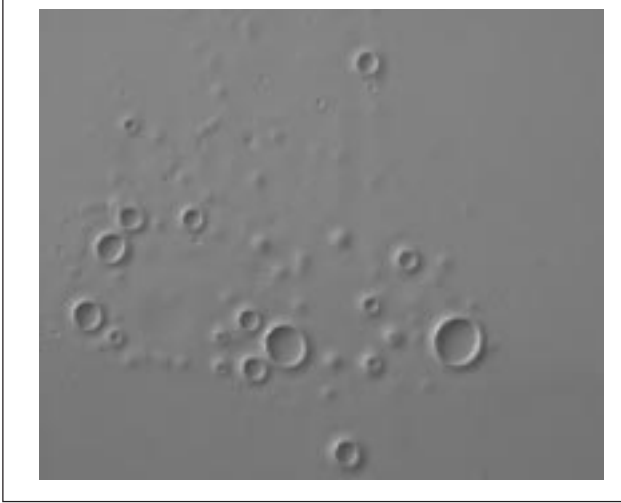


Şekil 2. TPO, TPO2, TPO2a, TPO2b ve TPO3 Kodlu Tek Pişirim Firitlerinin Sıcaklıkla Alan Değişimi

TPO2 ve TPO3 kodlu fritlerin karo üzerine uygulaması yapıldığında % 25 oranında curuf içeren denemede (TPO3) yüksek miktarda pinhol oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3). Pinhol oluşumunun yanı sıra burada karşılaşılan bir diğer problem; sır renginin sarı olmasıdır.

Bu problemleri azaltmak ve ortadan kaldırmak amacıyla Tablo 3'te gösterildiği üzere biraz daha düşük miktarda (%17) curuf içeren TPO2 kodlu fritin kimyasal

kompozisyonundaki Al_2O_3 ve ZnO miktarları azaltılıp aynı miktarda SiO_2 artırılarak yeni firit kompozisyonları (TPO2a ve TPO2b) dizayn edilmiştir.



Şekil 3. TPO3 Kodlu Firitten Elde Edilen Sırlı Yüzey Görüntüsü

Burada, TPO2a ve TPO2b kodlu firitlerin kimyasal kompozisyonlarında Al_2O_3 miktarının sabit, ZnO ve SiO_2 miktarlarının farklı olduğu görülmektedir. % 17 oranında yüksek fırın curufu içeren TPO2b kodlu firit reçetesinin TPO2 kodlu firit reçetesine göre pahalı bir hammadde olan ZnO oranı azaltılıp ucuz bir hammadde olan kuvars miktarı artırıldığı ve alümina hammaddesi kullanılmadığı için maliyeti % 10 oranında düşmüştür (Tablo 3). Daha önce yapılan bir çalışmada, Göktaş [17] yüksek fırın curufundan ZnO katkısı ile saydam cam ve ZnO ile beraber kuvars katkısı ile beyaz renk dahil açık renkte cam seramik üretimi yaparak atık maddesi olan curufu kaliteli hammadde haline getirmiştir. Yapılan çalışmada ağırlıkça % 1-5 ZnO ilavesi ile curufun rengi açılarak saydam cam ve bal köpüğü renginde ve tonlarında camlar elde edilmiştir, ancak ZnO 'in fiyatının 1100 USD/ton olduğu düşünüldüğünde % 1-5 ZnO ilavesinin ürün maliyetini 10-55 USD/ton artıracığı aşıkardır.

Tablo 3'teki renk değerlerine göre, TPO2 kodlu firit denemesinin standart firit denemesine göre beyazlığı azalırken curuf bileşiminden gelen TiO_2 , Fe_2O_3 ve

Cr_2O_3 'den dolayı sarılık artmıştır. TPO2a ve TPO2b kodlu firit denemelerinin standart frite göre beyazlıkları ve sarılıkları artmıştır. TPO2a ve TPO2b kodlu firit denemelerinde TPO2 kodlu firit denemesine göre ZnO oranı azaldıkça ve SiO_2 oranı arttıkça sarılık azalmış ve beyazlık artmıştır.

Sarılık problemini daha da azaltmak için TPO kodlu firit denemelerine göre, beyazlığı yüksek ve curuf içeren firitle (TPO2 ve TPO2a) göre sarılık derecesi düşük olan TPO2b kodlu firit ile TPO kodlu (Tablo 3) firit eşit miktarlarda karıştırılarak karo üzerine uygulanmıştır. Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen TPO, TPO2b ve aynı miktarda TPO ile TPO2b firitlerinden oluşan TPO + TPO2b kodlu firit denemelerine ait renk değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4'te verilen değerlere göre TPO + TPO2b kodlu firit denemesi TPO ve TPO2b kodlu firit

Tablo 4. TPO, TPO2b ve TPO + TPO2b Kodlu Firit Denemelerinin $L^*a^*b^*$ Değerleri

	L^*	a^*	b^*
TPO	94.22	0.07	1.70
TPO2b	94.86	-1.05	3.22
TPO + TPO2b	94.55	-0.64	1.98

denemeleri ile karşılaştırıldığında; denemelerin beyazlıkları birbirine yakın değerdedir, fakat TPO2b kodlu firit ile TPO kodlu firit birlikte kullanıldığında sarılık derecesi beklenildiği gibi düşmüştür. Bu nedenle yüksek fırın curufu içeren firitlerle standart firit karıştırılarak kullanılabilir.

TO Kodlu Firit Denemeleri

Turan ve Erkut [29] tarafından yapılan çalışmada standart TPO kodlu firitten yola çıkarak tek pişirim opak firitlerin maliyeti düşürülmüştür. Standart alınan tek pişirim opak firitin (TO) maliyetini daha da düşürmek için içerisine yüksek fırın curufu ilave edilerek TO1, TO1sa, TO1a ve TO1b firitleri dizayn edilmiştir. Bu firitlerin

kimyasal kompozisyonları, maliyetleri ve renk değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Tablo 3 ve 5'te görüldüğü gibi TPO kodlu ile TO kodlu opak fritlerin en önemli farkı CaO ve ZnO miktarları ve maliyetleridir. TO kodlu firitin TPO kodlu firite göre CaO miktarı daha yüksek, ZnO miktarı ve maliyeti daha düşüktür.

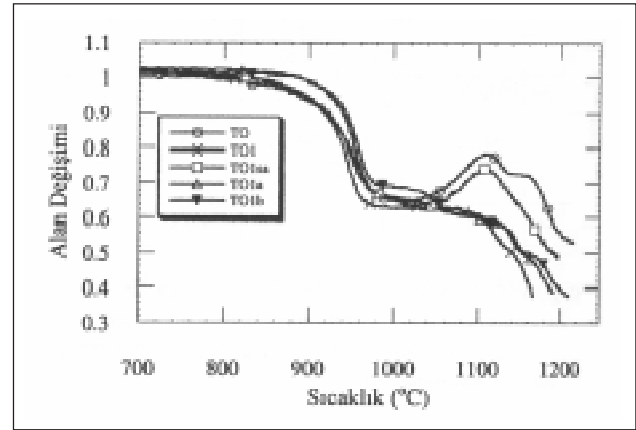
TO kodlu standart firitin kimyasal kompozisyonuna göre hazırlanan % 18 yüksek fırın curufu ilaveli TO1, TO1sa, TO1a ve TO1b kodlu frit reçeteleri ve standart reçete ergitilmiştir.

Tablo 5'te görüldüğü gibi TO1 ve TO1sa kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonları standart firitle aynıdır ve standart firite göre yüksek fırın curufu içeren fritlerin reçete maliyetleri azalmaktadır. TO1a ve TO1b kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonlarında Al₂O₃ miktarının sabit, ZnO ve SiO₂ miktarlarının farklı olduğu görülmektedir. % 18 oranında yüksek fırın curufu içeren TO1b kodlu frit reçetesinin TO1 kodlu frit reçetesine göre ZnO hammaddesinin oranı azaltılıp SiO₂ miktarı artırıldığı ve alümina hammaddesi kullanılmadığı için maliyet % 20 oranında düşmektedir.

Yüksek fırın curufu içeren TO kodlu fritlerin ve standart firitin erime davranışları Şekil 4'te verilmiştir.

Tablo 5. Tek Pişirim Opak Firitlerin Kimyasal Kompozisyonları, Ton Başına Maliyetleri (USD/Ton) ve Renk Değerleri

Oksitler	TO	TO1	TO1sa	TO1a	TO1b	
SiO ₂	55.30	55.30	55.30	57.70	58.85	
Al ₂ O ₃	5.20	5.20	5.20	4.00	4.00	
CaO	11.70	11.70	11.70	11.70	11.70	
MgO	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	
K ₂ O	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
B ₂ O ₃	5.35	5.35	5.35	5.35	5.35	
ZnO	6.95	6.95	6.95	5.75	4.60	
ZrO ₂	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	
Maliyet	250	230	230	215	200	
Renk Değerleri	L*	95.53	91.49	93.31	91.57	88.44
	a*	-0.56	-1.25	-1.08	-0.52	1.95
	b*	1.18	3.83	2.87	5.22	6.12



Şekil 4. TO, TO1, TO1sa, TO1a ve TO1b Kodlu Tek Pişirim Firitlerinin Sıcaklıkla Alan Değişimi

Şekil 4'teki grafiğe göre TO1 ve TO1sa kodlu fritlerin erime davranışları standart firite benzemektedir ve deformasyon sıcaklıkları aynıdır. TO1a ve TO1b kodlu fritlerin, standart ve TO1 kodlu firite göre SiO₂ miktarı yüksek, ZnO ve Al₂O₃ miktarları düşük olduğundan deformasyon ve sinterlenme sıcaklıkları az da olsa artmaktadır.

Tablo 5'teki renk değerlerine göre TPO kodlu fritlerdeki benzer şekilde, TO1, TO1a ve TO1b kodlu frit denemelerinin standart frit denemesine göre beyazlıkları azalırken curuf bileşiminden gelen TiO₂, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃'den dolayı sarılıkları artmıştır. TO1a ve TO1b kodlu frit denemelerinin TO1 kodlu frit denemesine göre ZnO oranı azaldıkça ve SiO₂ oranı arttıkça TPO1b kodlu frit denemesinin beyazlığı düşmüştür ve sarılığı artmıştır.

Çift Pişirim Opak Firit Denemeleri

Standart alınan çift pişirim opak firitin (ÇPO), yüksek fırın curufu ve bor türevleri atığı içeren fritlerin (ÇPO1, ÇPO3) kimyasal kompozisyonları, maliyetleri ve renk değerleri Tablo 6'da verilmiştir.

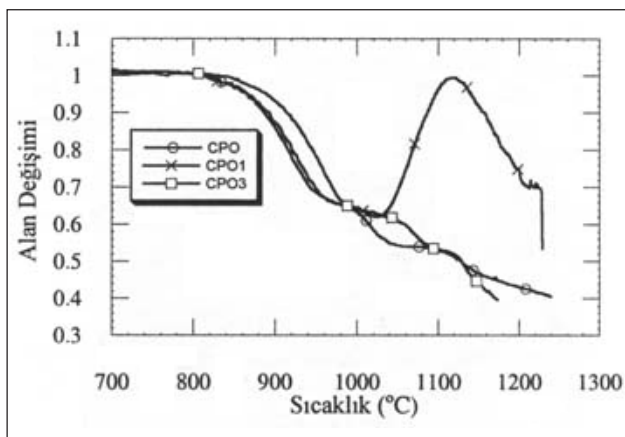
ÇPO kodlu standart firitin kimyasal kompozisyonuna göre hazırlanan yaklaşık olarak % 17 yüksek fırın curufu ilaveli ÇPO1 kodlu ve % 10 yüksek fırın curufu ile % 7 bor türevleri atığı içeren ÇPO3 kodlu frit reçeteleri ve standart reçete ergitilmiştir.

Tablo 6. Çift Pişirim Opak Firitlerin Kimyasal Kompozisyonları, Ton Başına Maliyetleri (USD/Ton) ve Renk Değerleri

Oksitler	ÇPO	ÇPO1	ÇPO3	
SiO ₂	56.40	56.40	56.40	
Al ₂ O ₃	6.35	6.35	6.35	
CaO	7.25	7.25	7.25	
MgO	1.85	1.85	1.85	
Na ₂ O	1.10	1.10	1.10	
K ₂ O	4.45	4.45	4.45	
B ₂ O ₃	7.30	7.30	7.30	
ZnO	9.25	9.25	9.25	
ZrO ₂	6.00	6.00	6.00	
Maliyet	305	288	289	
Renk Değerleri	L*	95.51	94.84	93.74
	a*	-0.58	-1.25	-0.42
	b*	0.43	2.61	2.63

Tablo 6'da görüldüğü gibi ÇPO1 ve ÇPO3 kodlu firitlerin kimyasal kompozisyonları standart firitle aynıdır ve standart firitte göre reçete maliyetleri azalmaktadır. Yüksek fırın curufu ÇPO1 ve ÇPO3 kodlu firitlerin ton başına maliyetlerini standart firitte göre sırasıyla % 5.5 ve % 3 oranlarında düşürmektedir.

Yüksek fırın curufu ve bor türevleri atığı içeren firitlerin ve standart firitin erime davranışları Şekil 5'te görülmektedir. Şekil 5'teki grafikte görüldüğü gibi ÇPO1 kodlu firitin standart firitte göre deformasyon sıcaklığı



Şekil 5. ÇPO, ÇPO1 ve ÇPO3 Kodlu Çift Pişirim Firitlerinin Sıcaklıkla Alan Değişimi

hemen hemen aynıdır. ÇPO3 kodlu firitin standart firitte göre deformasyon sıcaklığı yüksektir.

Tablo 6'daki renk değerlerine göre endüstriyel atık içeren denemeler standart firit denemesiyle karşılaştırıldığında; ÇPO1 ve ÇPO3 kodlu firit denemelerinin beyazlıkları azalırken sarılıkları artmaktadır. ÇPO3 kodlu firit denemesinin ÇPO1 kodlu firit denemesine göre beyazlığı azalmış ve sarılığı ise farklı miktarlarda curuf içermelerine rağmen birbirine yakın değerdedir.

Tek Pişirim Transparan Firit Denemeleri

Standart alınan tek pişirim transparan firitin (T) ve yüksek fırın curufu içeren firitin (T1) kimyasal kompozisyonları, maliyetleri ve renk değerleri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Tek Pişirim Transparan Firitlerin Kimyasal Kompozisyonları, Ton Başına Maliyetleri (USD/Ton) ve Renk Değerleri

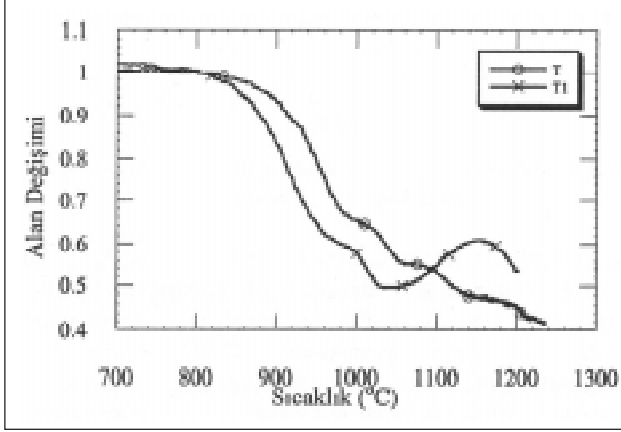
Oksitler	T	T1	
SiO ₂	61.15	61.15	
Al ₂ O ₃	6.90	6.90	
CaO	10.80	10.80	
MgO	2.10	2.10	
Na ₂ O	0.75	0.75	
K ₂ O	2.70	2.70	
B ₂ O ₃	8.60	8.60	
ZnO	6.80	6.80	
ZrO ₂	0.20	0.20	
Maliyet	210	190	
Renk Değerleri	L*	84.37	85.88
	a*	-0.12	-1.96
	b*	1.73	7.40

T kodlu standart firitin kimyasal kompozisyonuna göre hazırlanan yaklaşık olarak % 19 yüksek fırın curufu ilaveli T1 kodlu firit reçetesi ve standart reçete ergitilmiştir.

Tablo 7'de görüldüğü gibi T1 kodlu firitin kimyasal kompozisyonu standart firitle aynıdır ve standart firitte

göre reçete maliyeti curuftan dolayı düşüktür. Yüksek fırın curufu standart fritin ton başına maliyetini % 8 oranında düşürmektedir.

Yüksek fırın curufu içeren fritin ve standart fritin erime davranışları Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6. T ve T1 Kodlu Tek Pişirim Transparan Firitlerinin Sıcaklıkla Alan Değişimi

Şekil 6'daki grafikte görüldüğü gibi T1 kodlu fritin erime davranışı standart firitte benzerdir fakat deformasyon sıcaklığı biraz daha düşüktür.

Tablo 7'deki renk değerlerine göre, T1 kodlu frit denemesinin standarda göre beyazlığı biraz daha yüksek ve curufun bileşiminden gelen TiO_2 , Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 'den dolayı sarılığı çok yüksektir.

Tek Pişirim Angop Firit Denemeleri

Standart alınan tek pişirim angop fritin (TPA) ve yüksek fırın curufu içeren fritin (TPA2) kimyasal kompozisyonları, maliyetleri ve renk değerleri Tablo 8'de verilmiştir.

TPA kodlu standart fritin kimyasal kompozisyonundan CaO ve MgO miktarları farklı olarak hesaplanan % 15 yüksek fırın curufu ilaveli TPA2 kodlu frit reçetesi ve standart reçete ergitilmiştir.

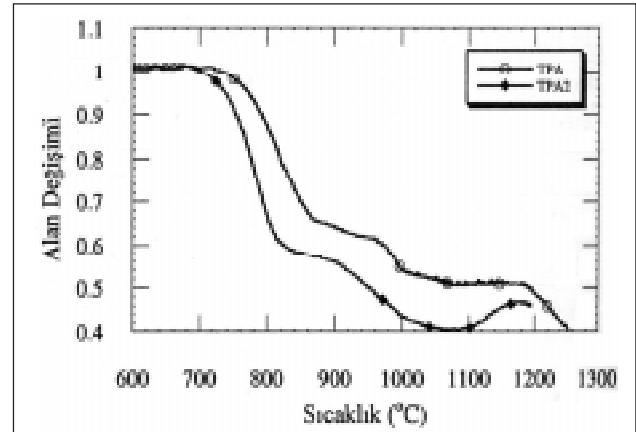
Tablo 8'de görüldüğü gibi TPA2 kodlu fritin kimyasal kompozisyonu standart firitte göre CaO miktarı düşük ve MgO miktarı yüksektir ve standart firitte göre reçete maliyeti curuftan dolayı düşüktür. Yüksek fırın curufu

Tablo 8. TPA ve TPA2 Kodlu Firitlerin Kimyasal Kompozisyonları ve Ton Başına Maliyetleri (USD/Ton)

Oksitler	TPA	TPA2
SiO_2	52.90	52.90
Al_2O_3	8.55	8.55
CaO	10.20	8.70
MgO	0.30	1.80
Na_2O	5.40	5.40
K_2O	6.20	6.20
B_2O_3	8.85	8.85
ZrO_2	7.60	7.60
Maliyet	220	205

standart fritin ton başına maliyetini % 7 oranında düşürmektedir.

Yüksek fırın curufu içeren fritin ve standart fritin erime davranışları Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 7. TPA ve TPA2 Kodlu Tek Pişirim Angop Firitlerinin Sıcaklıkla Alan Değişimi

Şekil 7'deki grafikte görüldüğü gibi standart firitte göre TPA2 kodlu fritin deformasyon sıcaklığı biraz düşüktür. Firitlerin deformasyon sıcaklıklarını CaO ve MgO miktarlarının farklı olması etkilemiş olabilir. Angop fritleri kimyasal kompozisyonlarına uygun angop reçetelerinde değerlendirilebilir.

Ayrıca, yüksek fırın curufu ilaveli mat frit üretimi yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar önceki çalışmalarda [30] verilmiştir.

Farklı frit türlerinde yapılan curuf ve bor atığı ilaveleri değerlendirildiğinde iki problem ortaya çıkmıştır: iğne deliği problemi (Şekil 3) ve sırtın renginin sarımsı olması (Tablo 3,5-7).

İğne deliği problemi curuf miktarı azaltılarak önlenmesine rağmen sarılık problemi yapılan çalışmalarla azaltılmasına rağmen tam olarak önlenememiştir. Sarılık probleminin curuftan gelen Fe veya demir oksitten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu nedenle, yüksek fırın curufunun içerdiği Fe₂O₃'i uzaklaştırmak için, %1 sülfirik asit (H₂SO₄) içeren sulu çözeltide curuf 2 saat bekletilmiştir. Süzülüp etüvde kurutulduktan sonra TO1sa kodlu numunenin reçetesinde kullanılmıştır. Curufun sulu sülfirik asit çözeltisi ile yıkanıp kurutulduktan sonra TO1sa kodlu fritin reçetesinde kullanılması sonucu aynı miktarda curuf içeren TO1 kodlu firitten sarılık derecesi düşük ve beyazlığı da yüksek çıkmıştır. Sülfirik asit ilavesi curuf bileşiminden gelerek sarılık derecesini etkileyen demirin, demir sülfat olarak uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Eğer curuf renkli frit üretiminde kullanılırsa sarılık problemi ortadan kaldırılabilir.

Cam Yünü ve Cam Fiber Denemeleri

Standart alınan cam yünü (CY) ile cam fiberin (CF), yüksek fırın curufu ve bor türevleri atığı içeren numunelerin (CY1, CY2, CF1) kimyasal kompozisyonları ve maliyetleri Tablo 9'da verilmiştir.

CY kodlu standart cam yününün kimyasal kompozisyonuna göre hazırlanan yaklaşık olarak % 20 yüksek fırın curufu ilaveli CY1 kodlu ve % 13 yüksek fırın curufu ile % 14 bor türevleri atığı içeren CY2 kodlu cam yünü reçeteleri ve standart reçete ve bunlara ilaveten, CF kodlu standart cam yününün kimyasal kompozisyonuna göre hazırlanan yaklaşık olarak % 43 yüksek fırın curufu ilaveli CF1 kodlu cam fiber reçetesi ve standart reçete ergitilmiştir.

Tablo 9'da görüldüğü gibi CY1 ve CY2 kodlu cam

Tablo 9. Cam Yününün ve Cam Fiberin Kimyasal Kompozisyonları ve Ton Başına Maliyetleri (USD/Ton)

Oksitler	Cam Yünü Kompozisyonları			Cam Fiber Kompozisyonları	
	CY	CY1	CY2	CF	CF1
SiO ₂	67.50	67.50	67.50	55.00	55.00
Al ₂ O ₃	2.85	4.35	3.00	15.00	15.00
CaO	8.55	8.55	8.55	16.00	16.00
MgO	1.90	2.20	3.05	4.40	4.50
B ₂ O ₃	4.00	4.00	4.00	10.00	10.00
Na ₂ O	14.25	14.25	14.25	-	0.15
K ₂ O	0.20	0.25	0.25	0.10	0.35
Maliyet	80	70	57	143	110

yünlerinin kimyasal kompozisyonlarında Al₂O₃, MgO ve K₂O miktarları standart cam yününden ve CF1 kodlu cam fiberin kimyasal kompozisyonunda da MgO, Na₂O ve K₂O miktarları standart cam fiberden farklı olarak hazırlanmıştır. Endüstriyel atık içeren kompozisyonların reçete maliyetlerinin standarda göre düştüğü görülmüştür.

Curuf ilavesi ile yapılan cam yünleri siyaha yakın bir renge sahiptir (Şekil 8). Normalde cam yünü içine katılan bağlayıcılardan dolayı sarı renge sahiptir. Bu nedenle frit üretiminde sarılık probleminin giderilmesine benzer şekilde curuf asit ile yıkanarak cam yünü üretiminde kullanılmış ve rengin siyahtan sarımsı kahverengiye dönüştüğü görülmüştür (Şekil 9).



Şekil 8. Yüksek Fırın Curufu İlaveli Cam Yünü



Şekil 9. Sülfirik Asit İle Yıkanmış Yüksek Fırın Curufu İlaveli Cam Yünü

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada ülkemizde yüksek miktarda açığa çıkan endüstriyel atıklardan SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve MgO 'i içeren yüksek fırın curufunun alternatif hammadde olarak kullanımı ile seramik karo üretimi [2,6,7] veya çimento [1,14,19] üretimi yerine katma değeri yüksek olan firit, cam yünü ve cam fiber üretiminde kullanılabilceği belirlenmiştir. Bu alanlarda kullanımı durumunda yüksek fırın curufunun değeri yaklaşık olarak 90 USD/ton olacaktır yani kullanıldığı üründe maliyet azalması sağlayacaktır. Ayrıca, firit, cam yünü veya cam fiber üretiminin hangisinde kullanılırsa kullanılsın geleneksel olarak kullanılan hammaddelere göre kızdırma kaybının düşük olması nedeniyle fırına daha fazla malzeme sarf edilebileceği için aynı miktarda enerji ile daha fazla ürün elde edilebilecek dolayısıyla belli bir ürün miktarı için daha az enerji kullanılacağı için enerjiden tasarruf sağlanacaktır. Daha da önemlisi, enerji tüketiminin azalması ve curufun CO_2 içermemesinden dolayı CO_2 emisyonu da önemli miktarlarda azalacaktır.

Curuf kullanımı bu avantajlarının yanı sıra dezavantajlara da sahiptir: içerdiği demir bazlı bileşiklerden dolayı kullanıldığı ürünün beyazlığını azaltarak sarımsı bir renk vermekte, ayrıca içermiş olduğu kükürtlü bileşiklerin yüksek sıcaklıkta parçalanarak gaz çıkışına sebep olması nedeniyle hatalı ürün elde edilmesine

neden olmaktadır. Bu problemleri ortadan kaldırmak için, kullanılan curuf miktarının azaltılması, curufun sülfirik asit çözeltisi ile yıkanması, curufun öğütülerek demirin manyetik yöntemlerle azaltılması (ancak öğütmenin maliyeti artıracığı unutulmamalı) ve curuf sıcakken kükürt giderme yöntemiyle miktarının azaltılması gerekir. Bu açıdan durum değerlendirilmesi yapıldığında özellikle cam yünü üretiminde bu dezavantajların problem yaratmayacağı düşünülebilir. Firit üretiminde, sarılık derecesini etkileyen demiri, sülfirik asit çözeltisi ile veya manyetik yöntemlerle uzaklaştırarak veya yüksek fırın curufu içeren firitlerden elde edilen sırlara boya ilavesi yapılarak renkli sır üretiminde kullanmak daha avantajlı olabilir.

Bu çalışmada, ayrıca ülkemizin önemli cevherlerinden olan bor minerallerinden bor oksit eldesi esnasında açığa çıkan ve B_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , CaO ve MgO ' içeren bor türevlerinin alternatif hammadde olarak kullanımı ile katma değeri yüksek olan firit, cam yünü ve cam fiber üretiminde kullanılabilceği belirlenmiştir.

Son olarak, atıklar değerlendirilirken atıkların her ne şekilde olursa olsun ortadan kaldırılması gereken malzemeler olarak düşünülmesi yerine atıklarında belli bir değerinin olduğu ve katma değeri yüksek olan ürünlerin eldesinde kullanılabilceği düşünülmelidir.

KAYNAKÇA

1. **D.D., Higgins**, "Ground Granulated Blast Furnace Slag" World Cement,, 6, 1995, s 51-52
2. **N.F., Youssef, M.F.**, Abadir "Utilization of Blast Furnace Slag in the Manufacture of Wall and Floor Tiles" Ceramic Transactions, 27 , 2001, s 101-112
3. **F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, T. Manfredini**, "Utilisation of Municipal Incinerator Grate Slag for Manufacturing Porcelainized Stoneware Tiles Manufacturing" J. of Euro. Ceram. Soc., 22, 2002, s 1457-1462
4. **V.K. Marghussian, A. Maghsoodipoor**, "Fabrication of Unglazed Floor Tiles Containing Iranian Copper Slags", Ceramics International, 25, 1999, s 617-622

5. **G.A. Khater**, "The Use of Saudi Slag for The Production of Glass-Ceramic Materials", *Ceramics International*, 28, 2002, s 59-67
6. **S. Ghosh, M. Das, S. Chakrabarti, S. Ghatak**, "Development of Ceramics Tiles from Common Clay and Blast Furnace Slag" *Ceramics International*, 28, 2002, s 393-400
7. **S. Baycık** "Granüle Yüksek Fırın Curuflarının Karo Sektöründe Kullanılabilirliğinin Araştırılması" Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003
8. **M.W. Davies, B. Kerrison, W.E. Gross, M.J. Robson, D.F. Wichall**, "Slagceram: A Glass Ceramic From Blast-Furnace Slag" *Journal of Iron and Steel Institute*, 2, 1970, s 666
9. **M.V. Folgueras, A.P. Novaes De Oliveira, O.E. Alarcon**, "Quantitative Phase Analysis in Sintered Glass-Ceramics Obtained from Industrial Wastes" *Qualicer VII. World Congress on Ceramic Tile Quality, P.GI*, 2002, s 191-200
10. **H.Ö. Kara, S. Turan**, "Production of Floor Tiles by Using Waste Glass Bottles to Replace Na-Feldspar" *Key Engineering Materials Dergisine* sunuldu
11. **N.F. Youssef, M.F. Abadir, M.A.O. Shater**, "Utilization of Soda Glass (Cullet) in The Manufacture of Wall and Floor Tiles" *J. of Euro. Ceram. Soc.*, 18, 1998, s 1721-1727
12. **M. Nicolescu, L. Boroica, I. Boroica, D. Ursu**, "Mosaic and Granite Type Products from Glass Cullet and Other Industrial Wastes" *International Ceramics Journal*, 2001, s 71-74
13. **S. Turan, Y. İnceefe, E. Özel**, "Production and Characterisation of Pigments Produced Using Grinding Waste from Cast Iron Foundry" *Key Engineering Materials Dergisine* Kabul Edildi
14. **T.Y., ERDOĞAN**, "Atık Malzemelerin İnşaat Sektöründe Kullanımı-Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Curufu. Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ankara 1993 s1.
15. **B. Kavaklı, A. Arcasoy**, "Yüksek Fırın Curufları ile Gencer Alüminyum Atıksu Arıtma Çamurlarının Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi" *Türk Seramik Derneği Yayınları* No: 20, 1998, s 103-110
16. **M.L. Öveçoğlu**, "Karabük Yüksek Fırın Curuflarından Geliştirilen Cam-Seramiklerin Fiziksel Özellikleri" *Türk Seramik Derneği Yayınları* No:10, 1994, s 393-404
17. **A.A. Göktaş**, "Curuf Bazlı Saydam Cam ve Açık Renkte Cam Seramik Üretimi ve Özellikleri" *Türk Seramik Derneği Yayınları* No:10, 1994, s 405-413
18. **M.L. Öveçoğlu, S. Kınıkoğlu, M.S. Taşar**, "Development and Characterization Investigations of Titania Nucleated Slag Based Glass-Ceramics" *Türk Seramik Derneği Yayınları* No:5, 1992, s 108-118
19. **M. Öner, K. Erdoğan, A. Günlü**, "Effect of Components Fineness on Strength of Blast Furnace Slag Cement" *Cement and Concrete Research*, 32, 2002, s 1-7
20. **E. Monfort, J. Garcia-Ten, M. Monro, E. Bou**, "Feasibility of Recycling Fired Tile Waste" *Qualicer VII. World Congress on Ceramic Tile Quality, POS*, 2002, s 99-101
21. **S. Genç, V. Sevinç, A. Özşeker, M. Çakı**, "Etibank Kırka-Boraks İşletmesi Konsantratör Atığının Sır Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi" *Türk Seramik Derneği Yayınları* No: 20, 1998, s 119-124
22. **B. Karasu, G. Kaya, R. Kozulu**, "Konsantre Boraks Atığının Duvar Karosu Sırlarında K-Feldispat Yerine Kullanımı" 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı 2002, s 193-197
23. **B. Karasu, E. Gerede**, "Firitleştirilmiş Boraks Konsantre Atığının Yer Karosu Sırlarının Özelliklerine Etkisi" 1. Uluslararası Bor Sempozyumu 2002, s 198-201
24. **K. Köseoğlu, S.U. Bayça**, "Döküm Çamuruna %10 ve %20 Kolemanit ve Üleksit Atıkları İlavesinin Viskozite ve Mukavemet Özellikleri Üzerine Etkileri" 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 2002, s 207-212
25. **T. Kavas, G. Önce**, "Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantratör Atıklarının Pres Tuğla Üretiminde Ergitici Eleman Olarak Kullanılabilirliği" 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı 2002, s 219-223
26. **B. Karasu, G. Kaya, H. Yurdakul**, "Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantre ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi" 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı 2002, s 224-228
27. **İ. Bentli, O. Özdemir, M.S. Çelik, N. Ediz**, "Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri" 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı 2002, s 250-258
28. **T. Kavas**, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Özel Görüşme
29. **S. Turan, M. Erkut**, "Sır Bileşiminde Bulunan Oksitlerin Sırn Termal ve Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi" *Tübitak Seramik Araştırma Merkezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir*, 2002
30. **G. Kaya**, "Yüksek Fırın Curufu ve Bor Atıklarının Firit Üretiminde Değerlendirilmesi" Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003