

17 38 95

**YÜKSEK FIRIN CURUFU VE BOR ATIKLARININ  
FİRİT ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Gülşay KAYA  
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Şubat – 2003

Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphane

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülay Kaya'nın Yüksek Fırın Curufu ve Bor Atıklarının Firit Üretiminde Değerlendirilmesi başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 18.02.2003. tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Doç. Dr. Bekir KARASU	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Alpagut KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19.02.2003.. tarih ve ..6/4.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Orhan ÖZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
160604

Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphane

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **YÜKSEK FIRIN CURUFU VE BOR ATIKLARININ FİRİT ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

**GÜLAY KAYA**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Servet TURAN**

**2003, 58 sayfa**

Sırlı karolar için gerekli olan fritleri pahalı bileşenler oluşturmaktadır. Bundan dolayı, frit maliyetinin biraz azaltılması endüstri tarafından iyi karşılanmaktadır. Firit maliyetini azaltma genellikle daha ucuz hammaddeler kullanılarak başarılmıştır. Bu çalışmada, duvar karosu sır reçetelerinde kullanılan fritlerdeki alüminanın, kalsiyum oksitin ve magnezyum oksitin yerine yüksek fırın curufu ve bor oksitin yerine bor atığı kullanılmıştır. Yüksek fırın curufu, granit sır reçetelerinde kullanılan fritlerdeki alümina, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit yerinde kullanılmıştır. Farklı kompozisyonlara sahip fritlerin ısıl davranışları ısı mikroskobunda incelenmiştir. Sırlı karoların L, a, b değerleri spektrofotometre cihazıyla ölçülmüştür. Söz konusu fritlerin hem ısıl davranışları hem L, a, b değerleri endüstriyel uygulamalarda kullanılan standart fritlerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, endüstriyel fritlerle benzer ısıl özelliklere sahip daha ucuz fritler yüksek fırın curufu kullanılarak üretilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yüksek Fırın Curufu, Bor Atığı, Firit, Duvar Karosu Sırı, Granit Sırı

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **UTILISATION OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG AND BORON SOLID WASTES IN FRIT MANUFACTURING**

**GÜLAY KAYA**

**Anadolu University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Servet TURAN**

**2003, 58 pages**

Frits are necessary but expensive components of the glazed tiles. Therefore, any reduction on the cost of frit is welcomed by the industry. The cost reduction is generally achieved by using cheaper raw materials. In this work, the blast furnace slag was used to replace alumina, calcium oxide and magnesium oxide and boron solid waste was used to replace boron oxide in the frits used in wall tile glaze recipes. The blast furnace slag was also used to replace alumina, calcium oxide and magnesium oxide in the frits used in granite glaze recipes. The thermal behaviour of the frits having different compositions were determined using a heat-stage microscope. L, a, b values of these frits were measured using spectrophotometer. Both the thermal behaviour and L, a, b values of these frits were compared with the standart frits used in industrial applications. It was shown that cheaper frits with similar thermal properties to industrial frits can be made by using granulated blast furnace slag.

**Keywords:** Blast Furnace Slag, Boron Waste, Frit, Wall Tile Glaze,  
Granite Glaze

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince her zaman yardımcı olan ve çalıőmamı yűnlendirerek daha fazla konuda bilgi ve tecrűbe sahibi olmamı saęlayan deęerli hocam Doç. Dr. Servet TURAN'a,

Laboratuvar çalıőmam esnasında yardımlarını esirgemeyen Anadolu Ŭniversitesi Malzeme Bilimi ve Műhendislięi Bűlűmű Araőtırma Gűrevlilerine ve Tűbitak Seramik Araőtırma Merkezi personeline,

Her zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugűne gelmemi saęlayan anneme ve babama,

Tezimi yazmama yardımcı olan canım kardeőtım Alper KAYA'ya,

Sonsuz Teőtakkűrler....

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ENDÜSTRİYEL ATIKLAR</b> .....	<b>2</b>
2.1. Yüksek Fırın Curufu.....	2
2.1.1. Yüksek Fırın Curufunun Kullanım Alanları.....	4
2.1.1.1. Çimento Hammaddesi.....	4
2.1.1.2. Seramik Hammaddesi.....	5
2.1.1.3. Diğer Kullanım Alanları.....	6
2.2. Bor Atıkları.....	6
2.2.1. Bor.....	6
2.2.2. Bor Atıklarının Kullanım Alanları.....	7
2.2.2.1. Firit Hammaddesi.....	8
2.2.2.2. Sır Hammaddesi.....	10
2.2.2.3. Diğer Kullanım Alanları.....	10
<b>3. ÇALIŞMANIN AMACI</b> .....	<b>11</b>
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>13</b>
4.1. Kullanılan Hammaddeler.....	13
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	13
4.3. Firit Hazırlama Süreçleri.....	14
4.3.1. Reçete Hazırlama.....	14
4.3.2. Hammaddeleri Tartma ve Karıştırma.....	14

## İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
4.3.3. Ergitme.....	14
4.3.4. Öğütme ve Sırlama.....	15
4.3.5. Pişirme.....	15
4.4. Firitlere ve Sırlı Bünyelere Uygulanan Analizler.....	15
4.4.1. Isı Mikroskobu Analizi.....	15
4.4.2. Parlaklık ve Renk Değişim Analizi.....	15
<b>5. SONUÇLAR VE YORUM.....</b>	<b>16</b>
5.1. Yüksek Fırın Curufu ve Bor Türevleri Atıklarının Karakterizasyonu .....	16
5.2. Tek Pişirim Opak Firit Denemeleri.....	17
5.2.1. TPO Kodlu Firit Denemeleri.....	17
5.2.2. TO Kodlu Firit Denemeleri.....	21
5.3. Çift Pişirim Opak Firit Denemeleri.....	24
5.4. Tek Pişirim Transparan Firit Denemeleri.....	26
5.4.1. TPT Kodlu Firit Denemeleri.....	26
5.4.2. T Kodlu Firit Denemeleri.....	28
5.5. Tek Pişirim Angop Firit Denemeleri.....	30
5.6. Granit Bünyelere Uygulanan Firit Denemeleri.....	31
5.6.1. Granit Bünyelere Uygulanan Mat Firit Denemelerinin SEM Karakterizasyonu.....	40
<b>6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>54</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
3.1. Atıkların kullanıldığı fritler.....	...12
5.1. Yüksek fırın curufunun XRD analiz sonucu.....	...17
5.2. TPO, TPO1, TPO2 ve TPO3 kodlu tek pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	...18
5.3. TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu tek pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	...19
5.4. TO ve TO1 kodlu tek pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	...22
5.5. TO1, TO1a ve TO1b kodlu tek pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	...23
5.6. ÇPO, ÇPO1, ÇPO2 ve ÇPO3 kodlu çift pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	...25
5.7. TPT ve TPT1 kodlu tek pişirim transparan fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	...27
5.8. T ve T1 kodlu tek pişirim transparan fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	...29
5.9. TPA, TPA1 ve TPA2 kodlu tek pişirim angop fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	...31
5.10. B16, B33 ve B34 kodlu mat fritlerin sıcaklıkla alan değişimi.....	...32
5.11. B16 ve B16a kodlu fritlerin sıcaklıkla alan değişimi.....	...34
5.12. B33 ve B33a kodlu fritlerin sıcaklıkla alan değişimi.....	...35
5.13. B16, B33 ve B34 kodlu firit denemelerinin karşılaştırmalı XRD sonuçları.....	...36
5.14. CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sisteminin faz diyagramı.....	...37
5.15. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sisteminin faz diyagramı.....	...38
5.16. B16 ve B16a'nın karşılaştırmalı XRD sonuçları.....	...39
5.17. B33 ve B33a'nın karşılaştırmalı XRD sonuçları.....	...40
5.18. B16 kodlu denemenin farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş SEM görüntüleri	...42
5.19. B16a kodlu denemenin x350 büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü.....	...43
5.20. B33 kodlu denemenin farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş SEM görüntüleri	...44



## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

### Sayfa No

5.21. B33a kodlu denemenin farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.....	...45
5.22. B34 kodlu denemenin farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri	...46

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

2.1. Firit ve seramik sektörlerinde kullanılan toplam borlu ürün ve mineral miktarları.....	8
2.2. Bor oksitin ( $B_2O_3$ ) çeşitli fritlerdeki ağırlık oranları ve maliyete etki yüzdeleri.....	9
5.1. Yüksek fırın curufunun kimyasal analizi.....	16
5.2. Bor türevleri atığının kimyasal analizi.....	16
5.3. Tek pişirim opak fritin (TPO) standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti.....	17
5.4. TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonları ve ton başına maliyetleri.....	19
5.5. TPO, TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri.....	20
5.6. TPO, TPO2b ve TPO + TPO2b kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri.....	21
5.7. Tek pişirim opak fritin (TO) standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti.....	21
5.8. TO1, TO1a ve TO1b kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonları ve ton başına maliyetleri.....	23
5.9. TO, TO1, TO1a ve TO1b kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri...	24
5.10. Çift pişirim opak fritin standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti.....	25
5.11. ÇPO, ÇPO1, ÇPO2 ve ÇPO3 kodlu frit denemelerinin L, a, b, değerleri.....	26
5.12. Tek pişirim transparan fritin (TPT) standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti.....	27
5.13. TPT ve TPT1 kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri.....	28
5.14. Tek pişirim transparan fritin (T) standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti.....	29
5.15. T ve T1 kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri.....	30

## ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
5.16. TPA, TPA1 ve TPA2 kodlu tek pişirim angop fritlerin kimyasal kompozisyonları ve ton başına maliyetleri.....	...30
5.17. Mat frit denemelerinin standart kimyasal kompozisyonları ve ton başına maliyetleri.....	...32
5.18. B16, B33 ve B34 kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri.....	...33
5.19. B16 ve B16a kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri ve ton başına maliyetleri.....	...34
5.20. B33 ve B33a kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri ve ton başına maliyetleri.....	...35

## 1. GİRİŞ

Gün geçtikçe daralan rezervler nedeniyle seramik endüstrisinde yüksek kaliteli hammaddelerin temini ve dolayısıyla kullanımını giderek zorlaşmaktadır. Daha az kaliteli hammaddelerin kullanımına başvurmaktansa, üretim sonucunda elde edilen atık malzemeleri yada diğer endüstri kollarından gelen ikincil hammadde denen hammaddelerin yeniden kullanılacağı yeni yöntemlerin bulunmasına yönelik çalışmalar durmadan artmaktadır [1].

Atıkların en verimli şekilde ekonomiye tekrar kazandırılması ve miktarlarının azaltılması için ürünlerin üretiminde hammadde tüketimini minimuma indirilmesi hem ekonomik hem çevre sorunları ve hem de enerji tasarrufu açısından oldukça önemlidir [2-5].

Ayrıca atıkların uygun bir şekilde değerlendirilmesinde elde edilecek diğer avantajlar; atıkların stoklamadan doğan sorunlarının azalması, stoklama maliyetinin azalması, üretilen yeni ürünle ek bir kazancın elde edilmesi, atıkların yer altı ve yer üstü sularını kirletmesinin önlenmesi ve zehirli atıkların canlılara zararının engellenmesidir [5,6].

## 2. ENDÜSTRİYEL ATIKLAR

Atıklar genellikle bir ürünün üretilmesi esnasında ikinci bir ürün olarak (örneğin, sağlık gereçleri atıkları [7], pişmiş karo atıkları [8], pişmiş kiremit atıkları [9], cam atıkları [3,10]) veya ürünlerin kullanımından sonra atılması sonucu (örneğin, metal içecek kutuları, cam şişeler) ortaya çıkarlar [11].

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 (bor atıkları [6], demir-çelik curufları [2], termik santral külleri [1]) çeşitli alanlarda değerlendirilmesine yönelik çalışmalar da hız kazanmıştır [1,3,4,10,11].

### 2.1. Yüksek Fırın Curufu

Farklı içeriğe sahip curuflar, birçok değerli teknik özelliklere sahip değişik mikroyapılı ve minerolojik bileşimli kristalin cam malzemelerin ve yer-duvar karolarının üretiminde kullanılmaktadır. Mikroyapı ve kristalin fazların türü ve oluşumu malzemelerin teknik özelliklerini etkileyen çok önemli faktörlerdir.

Seramik ürünlerin üretiminde demir çelik curufu, bakır curufu, silisyumlu mangan curufu gibi atık malzemelerin kullanılabilmesi için kimyasal kompozisyonun uygun özellikte olması yapılacak çalışma için önemlidir [12,13].

Yüksek fırın curufları genelde metal filizlerinin fırınlarda arıtılması işleminin bir yan ürünü olarak çıkarlar. Demir cevheri yüksek sıcaklıkta eriyerek dökme (pik) demire dönüşürken demir çelik yüksek fırın curufları eriyik üzerinden sıyrılarak alınan suyla soğutulmuş atık maddelerdir [13-18].

Yüksek fırın curuflarının bileşimi geniş bir aralıkta değişmektedir. Bileşimindeki ana bileşenler genel olarak büyük oranda  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$  gibi cam yapıcı oksitlerden oluşmaktadır. Sistemde melilit, klinopiroksen, anortit, spinel, mervenit, vollastonit, rankinit, forsterit, periklas, oldhamit ve monticellit fazları bulunmaktadır. Bu fazların miktarları curuf bileşimine ve soğuma hızına göre değişmektedir [15,19].

Ayrıca yüksek oranda demir içeren çelik curufu ve çok düşük oranda demir içeren silisyumlu manganez curufu isimleri altında curuflarda bulunmaktadır [13].

Yüksek fırın curufları kimyasal kompozisyonlarından dolayı fazlasıyla cama benzediklerinden cam yığnında kullanıldıklarında cam oluşturma prosesinin etkisini artırmaktadır [13]. 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 [15,19]. Göktaş [15] 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.

Yüksek fırın curufunun başlıca dezavantajı bileşiminde büyük miktarda kirecin bulunmasıdır. Aslında, öğütülmüş durumdaki granül yüksek fırın curufları içerdikleri kireçten dolayı, çok fazla olmasa da, kendi başlarına bir miktar bağlayıcılık özelliğine sahip malzemelerdir [14,16].

Bazı demir çelik üreticilerinin curufun kimyasal değişimlerinin üzerinde durmaması 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 [13].

Endüstriyel atıklar içerisinde büyük gruplar oluşturan yüksek fırın curuflarının ekonomik değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gelişmiş Batı ülkelerinde uzun yıllardan beri sürmektedir [2]. Birleşik Devletlerde 12 milyon m<sup>3</sup>'den daha fazla curufdan cam seramik üretilmiş ve kullanılmıştır. Bu durumda bir milyon dolardan daha yüksek fiyatlı geleneksel malzemelerin yerine endüstriye curufun girmesi ekonomik katkı sağlamaktadır. Birleşik Devletlerde demir ve çelik endüstrisi her yıl yaklaşık olarak 18 milyon m<sup>3</sup> curuf üretmektedir [13].

Ülkemizde ise her yıl on binlerce ton curuf atığı demir çelik fabrikalarının içerisindeki ve/veya civarındaki alanlarda stoklanmasına rağmen çalışmalar istenilen düzeyde yapılmamaktadır.

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 [2].

## **2.1.1. Yüksek Fırın Curufunun Kullanım Alanları**

### **2.1.1.1.Çimento Hammaddesi**

Curufun 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 [18].

Silisli ve alüminalı yapıya sahip olan yüksek fırın curufları granüle curuf olarak amorf yapıya sahip şekilde üretildiklerinden, bu malzemeler ince taneli duruma getirildiklerinde puzolanik özellik göstermektedir; yani, kimyasal hidroksit ve su ile bir araya getirildiklerinde hidrasyon sonucu bağlayıcı özelliğe sahip C-S-H jellerinin oluşmasını sağlamaktadırlar. CSH'ler kalıcı metalik-iyon bağları kurduklarından potansiyel olarak metalleri kendi yapılarında bağlamaktadırlar [16].

Çimento üretiminde yüksek fırın curufu, öncelikle kilin yerine geçebilecek hammaddelerden bir tanesidir [14]. Çimento kalitesini etkileyen etmenlerden bir tanesi inceliklidir. Çimentonun inceliği arttıkça basma mukavemeti yükselmektedir. Dar tane boyut dağılımına sahip çimento geniş oranla daha iyi mukavemete sahiptir. Geleneksel olarak, yüksek fırın curuf çimentosu klinkerin curuf ile birlikte tüp değirmende öğütülmesiyle üretilmektedir. 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. Bu sayede spesifik enerji tüketimi azalmakta, üretim

kolaylığı, daha fazla curuf ilavesi ve üretim kalitesinde daha yüksek esneklik avantajları sağlanmaktadır. Aynı ayrı öğütme yapıldığında klinkere göre curufun daha ince tane boyutunda olması çimentonun mukavemetini daha fazla artırır.

Öncelikle; uçucu kül, silika köpüğü puzzolan ile kıyaslandığında curufun sabit bir kimyasal kompozisyona sahip olması çimentoda kullanılması için avantaj sağlamaktadır. Düşük hidrasyon ısı, yüksek sülfat ve asit dayanımı, daha iyi çalışılabilirlik ve yüksek nihai mukavemet sahip olduğu diğer avantajlardır. Bu özellikler nedeniyle curuf, hidroelektrik santral, büyük köprüler, güç santralleri, metro, karayolu ve liman yapımında tercih edilir [18].

Fakat curuf her ne kadar çimento endüstrisinin temel hammaddelerinden olsa da, bu girdi atık curufların yaklaşık olarak % 40'ını tüketmektedir [2].

#### **2.1.1.2.Seramik Hammaddesi**

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 sinterlenerek kristalleşen cam seramik malzemelerde [2,10,13,15,20] ve başka bir malzeme üretiminde de curuf diğer hammaddelerle sulu olarak öğütülüp granül hale getirildikten sonra kuru preslemeyle şekillendirilip sinterlenerek elde edilen seramik karo malzemelerde [14] seramik hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

Öveçoğlu [2] 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.

Cam seramikler özellikle metallere nazaran üstün aşınma ve korozyon dayanımı ve camlara göre üstün tokluk ve darbe dayanımı özelliklerinden dolayı,



dekoratif amaçlı bina iç ve dış yüzey kaplaması, sürtünmeye maruz yatak parçaları ile kimyasalların depolanması ve taşınması, pompa ve valf olarak uygulama alanları bulmuşlardır [21]. Ayrıca, bilimsel ve teknolojik olarak cam seramikler çok önem taşımaktadır ve son yıllarda mekanik, termal ve elektrik özelliklerinden dolayı teknik alanlardan, mutfak eşyalarına ve tıp alanlarına kadar çok geniş kullanım alanlarına sahiptir [15].

Ghosh ve ark. [14] 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> oranının 0.1-0.3 olduğu aralık da sağlamışlardır.

### **2.1.1.3. Diğer Kullanım Alanları**

- Aşınmaya dayanıklı madeni levhalar
- Mineral hazırlama tesisleri
- Kanalizasyon borularını içeren kanallar [14]
- Yüksek sıcaklık ve voltaj izolatörleri [14,22]
- Kimya endüstrisinde kapların içini kaplama ve tüplerin üretimi
- Binaların dış yüzeyinde betondan yapılmış paneller [22]
- Yol döşeme (asfalt) malzemesi (yol taşı, demiryolu çakılı vb.) [13,20]
- Tamir işlemleri (çatı kaplama yada ayrılmış duvarların yapımı)[17,20,22]

## **2.2. Bor Atıkları**

### **2.2.1. Bor**

Bor, çok geniş kullanım alanlarıyla, insanlığın bugün ve gelecekteki yaşantısında, vazgeçilmez bir endüstriyel hammadde olarak önemini gittikçe arttırmaktadır. Türkiye dünya bor rezervleri açısından şanslı bir konumdadır. Kalitesi ve mineral çeşitleri yönünden dünyada birinci sırayı almaktadır. Dolayısıyla bor cevherinin verimli bir şekilde işlenmesi ülkemiz açısından çok fazla önem arz etmektedir.

Bor ürünleri, hafiflik, gerilmeye, ısıya ve kimyasal etkilere dayanıklılıklarıyla cam laboratuvar gereçlerinin üretiminde, tarımda, nükleer enerji santrallerinde, sert çelik üretiminde, emaye ve porselen sırlarının eldesinde, ilaç, kimya ve kozmetik sanayiinde, fotoğrafçılıkta, boya, dericilik ve çimento sanayiinde kullanılmaktadır. Sertleşmiş plastik formunda otomotiv sanayiinde, fiber optik olarak haberleşmede, deterjan sanayiinde, jet motoru parçalarının üretiminde, elektrik ve ısı izolasyonlarında, mikro dalga lambalarında, lazer ile savaş teknolojisinde, nükleer füzyonda ve ayrıca yakıt olarak savaş jetlerinde ve uzay teknolojisinde kullanılması nedeniyle büyük bir stratejik öneme sahiptir. Ülkemizde ise ancak cam ve çok az miktarda deterjan sanayilerinde değerlendirilirken, ABD’de en fazla kullanım izolasyon fiberlerinde, Avrupa’da deterjan sanayiinde, Japonya’da ise tekstil fiberlerindedir [23].

### **2.2.2. Bor Atıklarının Kullanım Alanları**

Bor minerallerinin işlenmesi sırasında ve topraktan çıkarılması esnasında atıklar çıkmaktadır. Bor atıklarında bulunan önemli bileşenler CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’tür. Bu atıklarda, suda çözünen bor bileşikleri bulunmaktadır. Yağmur suları ile ıslanan atıklarda, bor bileşikleri suya geçerek göl ve akarsulara karışmaktadır. Bor suda 3 ppm’i geçerse, su kirlenmiş kabul edilmektedir. Bor, içme suyunda 1 ppm’i geçmemelidir [24].

Türkiye’nin en önemli boraks firması Etibor Kırka Boraks İşletmesi 500 milyon ton rezerve sahip olup eğer günün koşulları ile üretimine devam ederse, 200 yıllık bir üretim kapasitesi göstermektedir. Bu durum, bor cevherlerinin işlenmesi esnasında açığa çıkan atık malzeme miktarının da gün geçtikçe artacağını vurgulamaktadır. Böyle bir malzemeyi değerlendirmek için çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiş, inşaat sektöründe tuğla-kiremit üretiminde ve seramik sanayiinde değerlendirilebileceği görülmüştür [23].

### 2.2.2.1.Firit Hammaddesi

Bor atıkları kimyasal bileşimlerine bağlı olarak nispeten düşük sıcaklıklarda camlaşma kabiliyetine sahip olduklarından 1400 °C'de ergitildikten sonra direkt olarak soğuk suyla şoklandırılarak firit haline getirilip sırlanmasında kullanılabilir [25,26].

Yer ve duvar seramikleri gibi 1200 °C'nin altında pişirilen ürünlerin sırlarının yapımında ana hammadde frittir. Firit, uygun seramik hammaddeleri ile oluşturulan karışımların eritildikten sonra eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması ile elde edilen partiküle cam üründür. Karışımın erimesini ve eridikten sonra rahat akabilmesini sağlayabilmek için bor içeren çeşitli bileşenler firitin önemli hammaddeleridir [27,28].

Türkiye'de seramik ve emaye firit üretiminde kullanılan bor miktarları Çizelge 2.1'de verilmektedir [27].

**Çizelge 2.1.** Firit ve seramik sektörlerinde kullanılan toplam borlu ürün ve mineral miktarları [27]

	<b>Bor Ürünleri (Ton/Yıl)</b>	<b>Bor Mineralleri (Ton/Yıl)</b>
Seramik firit üretiminde	10.500	-
Emaye firit üretiminde	2.500	3.500
Seramik kaplama malzemesi üretiminde	-	2.000
<b>Toplam</b>	<b>13.000</b>	<b>5.500</b>

Seramik firit üretiminde değişik amaçlara hizmet eden çok sayıda ve özellikle firit üretilmektedir. Çizelge 2.2'de söz konusu firitlerin firit içindeki bor oksit ağırlık oranları ile bor oksidin toplam maliyetteki etki oranları minimum ve maksimum değerler olarak özetlenmiştir.

Borik asit ve boraks şu anda firit üretiminde hem kalite hem de uygulanan fiyat politikası sebebiyle alternatifsiz hammaddeler durumundadır. 203.000 ton olan firit kapasitesinin yaklaşık 108.000 tonu (% 53) tek pişirim, 95.000 tonu (%47) çift pişirim için kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi özellikle çift pişirim firitlerinde bor oksidin maliyete etkisi % 41’lere kadar çıkabilmektedir. Özel nitelikli firitler ise miktar bazında az gibi görünseler de hem fiyatlarının yüksekliği hem de özel kullanım yerleri sebebiyle kritik etkileri olan bu firitler de bor oksitlerin maliyete etkileri % 67’lere yükselebilmektedir [27].

**Çizelge 2.2.** Bor oksitin ( $B_2O_3$ ) çeşitli firitlerdeki ağırlık oranları ve maliyete etki yüzdeleri [27]

Proses/Tip	$B_2O_3$ Ağırlık Oranları		$B_2O_3$ 'ün Maliyetteki Yüzdeleri	
	Min.	Max.	Min.	Max.
Tek pişirim firitleri	3	15	5	19
Çift pişirim firitleri	5	35	7	41
Mat firitler	10	18	13	19
Özel firitler	0	40	0	67

Karasu ve Gerede [26] boraks konsantre atığını firitleştirerek yer karosu sırlarının hazırlanmasında kullanılan ticari firitlere belli oranlarda (% 3, % 5, % 7, % 10, % 12 ve % 13.5) ilave ederek standart firit reçetesinde sodyum feldispat, dolomit ve  $B_2O_3$  kaynağı olarak kullanılan borik asit hammaddesinin miktarını azaltmışlardır. Yaptıkları çalışmada artan bor atığı ilavesi ile birlikte CaO, MgO ve  $Al_2O_3$  miktarlarının artmasından dolayı opaklık artmış ve sarı renk tonuna doğru bir geçiş meydana gelmesinin yanı sıra herhangi bir sır hatası olmamıştır.

Genç ve ark. [25] firitleştirdikleri konsantratör bor atığını, sırların termal genleşme katsayılarının yüksek olmasından dolayı fayans sırında direkt olarak kullanılamayacağını fakat genleşme katsayısını düşürecek şekilde reçete düzenlenmesi ile atıkların fayans ürünlerinde sır olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

#### **2.2.2.2.Sır Hammaddesi**

Bor atıkları bazı sır hammaddelerinin yerine belli oranlarda ilave edilerek sır üretiminde kullanılmaktadır [23,29,30].

Karasu ve ark. [23] boraks konsantre atığını endüstriyel koşullarda duvar karosu sırlarında potasyum feldispatın yaklaşık % 89'unun yerine alternatif ergitici olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada standart sır reçetesindeki potasyum feldispatın yerine % 15, % 20 ve % 25 oranlarında boraks konsantre atığını kullanmışlar ve artan atık miktarıyla standart reçeteye göre beyazlık az da olsa azalarak renk gözle tespit edilemeyecek ölçüde kırmızılığa doğru kaymıştır. Ayrıca ısı mikroskobu analizlerine göre, hazırladıkları reçetelerin deformasyon sıcaklığı genelde artmış ve akma sıcaklığı azalmıştır.

#### **2.2.2.3.Diğer Kullanım Alanları**

- Duvar ve yer karosu bünyeleri [31,32]
- Döküm ve çini çamuru üretimi [6,33]
- Borosilikat camı üretimi
- Emaye ve silika astarları [24]
- Yapı tuğlası ve beyaz tuğla üretimi [34,35]
- Kiremit üretimi [6]
- Çimento üretimi [36]

### 3. ÇALIŞMANIN AMACI

Atıkların en verimli şekilde ekonomiye tekrar kazandırılması ve miktarlarının azaltılması hem ekonomik hem de çevre sorunları açısından oldukça önemlidir.

Bir ürünün üretilmesi esnasında ikinci bir ürün olarak açığa çıkan veya ürünlerin kullanımı sonucu elde edilen atık camların (cam şişeler, bardaklar, vb.) tek değerlendirme alanı tekrar cam üretiminde kullanılmasıdır. Japonya, Amerika ve İngiltere gibi gelişmiş ülkelerde bazı firmalar atık camları yer karosu üretiminde kullanmaktadırlar. Japonya’da bulunan “Crystal Clay Corporation” isimli şirket % 70 atık cam, % 30 diğer seramik hammaddeleri ve renklendirici kullanarak iyi fiziksel özelliklere sahip yer karoları elde etmişlerdir. Bu şekilde yer karosu pişirim sıcaklığını 1170-1200 °C’den 1000-1100 °C’ye düşürerek % 26 civarında bir enerji kazancı sağlamışlardır [11].

Atık camların kullanıldıkları alanlara göre değerlendirilmesi yapıldığında, cam üretimi yerine yer karosu üretiminde kullanılması daha avantajlıdır. Kumbaralarda toplanan atık camlar renk ayırımına tabi tutulmadan kullanıldığı için üretilen yeni cam üründe renk açısından problem olabilir, bunun yanı sıra cam haldeki bir atığın öğütülüp diğer cam hammaddeleri ile yeniden ergitilmesi ergime sıcaklığında çok fazla düşme yapmayacağından dolayı enerji tasarrufu açısından önemli bir etki göstermeyebilir. Bu dezavantajlar haricinde cam şişeler üzerindeki kağıtlar ve metal kapaklar üretilen yeni cam ürünün homojenliğini bozabilir. Atık cam içeren yer karosu üretimi için şekillendirme aşamasında farklı bir kalıba ihtiyaç duyulmazken atık camların renklerine göre sınıflandırılmasına da gerek kalmamaktadır. Ayrıca yeni ürünün pişirim sıcaklığının düşürülmesi enerji tasarrufunun yanı sıra fırının ömrü açısından da avantajlıdır.

Bu örnekten görüleceği gibi atıklar değerlendirilirken sadece ortadan kaldırılması düşünülmemeli aynı zamanda katma değeri yüksek olan alanlarda kullanılmalıdır.

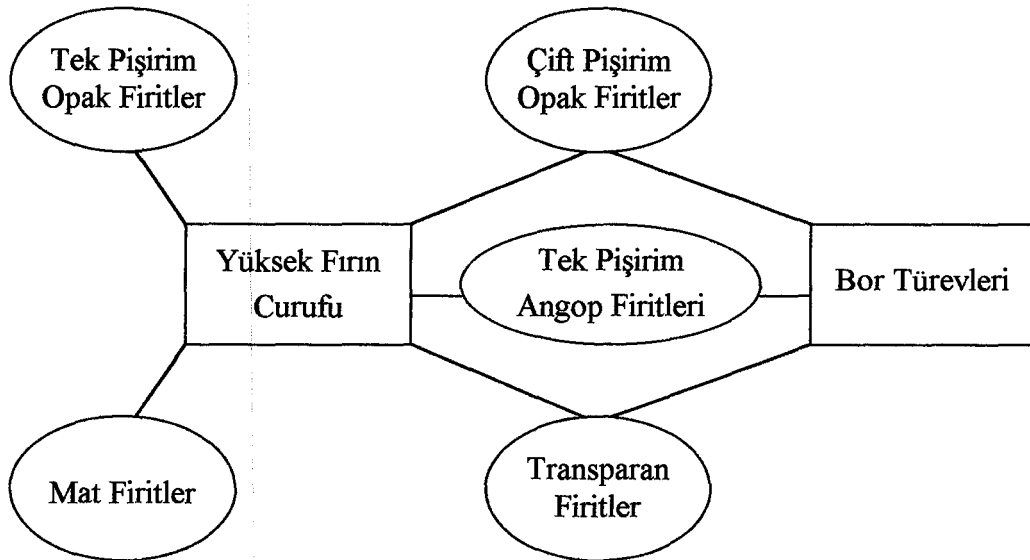
Endüstriyel atıklardan  $B_2O_3$ 'ce zengin olan bor atıklarının firtleştirilerek veya firtleştirilmeden sır hammaddesi olarak kullanılabilceği daha önceki çalışmalarda [23,26] belirlenmiştir.

Bu çalışmalar değerlendirildiğinde,  $B_2O_3$  gibi değerli ve pahalı bir bileşeni içeren bor atıklarının katma değerli yüksek sır üretiminde kullanılması normal şartlarda  $B_2O_3$  içermeyen döküm çamurunda, tuğla ve duvar karosu ürünlerinde değerlendirilmesine göre avantajlıdır.

Yapılan çalışmaların değerlendirilmesi sonucu camlaşabilme kabiliyetine sahip yüksek fırın curufu ve bor atıklarının karo sektörü için ilave bir maliyet getiren firt üretiminde kullanılmasının daha avantajlı olacağı düşünölmüştür.

Endüstriyel atıklardan yüksek fırın curufu ve bor türevleri atıklarının firtlerin içerdeği bazı pahalı oksitleri ( $Al_2O_3$  ve  $B_2O_3$ ) kısmen karşılaması nedeniyle firt hammaddesi olarak kullanılması sonucu yüksek fırın curufunun firt üretim maliyetini düşürmesi ve bor türevleri atıklarının da katma değerli yüksek olan firt üretiminde değerlendirilmesi düşünölmüştür.

Bu çalışmada tek ve çift pişirim duvar karolarına uygulanan opak, transparan ve angop sırlarının reçetelerinde kullanılan firtlere ve granitlere uygulanan mat sır reçetelerine uygun firtlere belli oranlarda  $Al_2O_3$  ve  $B_2O_3$ 'ün yerini alacak şekilde endüstriyel atıkların ilavesiyle firt üretimi amaçlanmıştır.



Şekil 3.1. Atıkların kullandığı firtler

## **4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **4.1. Kullanılan Hammaddeler**

Firit denemeleri esnasında Bozüyük Eczacıbaşı Karo Seramikten temin edilen potasyum feldispat, sodyum feldispat, dolomit, mermer, kuvars, çinko oksit, potasyum nitrat, asit borik, zirkonyum silikat, alümina, baryum karbonat ve manyezit hammaddeleri kullanılmıştır. Bu hammaddelerin kimyasal analizleri daha önceki çalışmalarda [37] verilmiştir.

### **4.2. Kullanılan Cihazlar**

Yüksek fırın curufu ve bor türevleri endüstriyel atıkları Nüve FN 400 marka etüvünde kurutulduktan sonra halkalı öğütücüde öğütülerek homojenleştirilmiş ve tane boyutu düşürülmüştür. Endüstriyel atıklardan yüksek fırın curufunun ve sırlı granitlerin yapısında bulunan fazların belirlenmesi amacıyla Rigaku Rint 2000 serisi X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ve mikroyapı incelemesi için Camscan S4 serisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve kimyasal analiz için SEM'na bağlı olan Oxford Instrument Firması'nın ürettiği 5108 model enerji saçılımlı X-ışınları spektrometre (EDX) cihazı kullanılmıştır. Firit denemelerinin reçetelerine göre tartımları yapıldıktan sonra harmanların ergitilmesinde 1500 °C'lik Protherm marka laboratuvar fırını kullanılmıştır. Ergitilen fritlerin ısı davranışları Leica marka ısı mikroskobuyla incelenmiştir. Firitler 200 gr kuru madde kapasiteli porselen sır değirmenleriyle sulu olarak öğütüldükten sonra karo bünyelerine uygulanmış ve denemeler Nabertherm Ceramotherm LS 12/13 marka hızlı pişirim fırınında sinterlenmiştir. Sinterlenen denemelerin parlaklık ve renk değişimlerinin belirlenmesi ve birbirleri ile karşılaştırılabilmesi için Minolta CM 3600 d marka spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.



### **4.3. Firit Hazırlama Süreçleri**

#### **4.3.1. Reçete Hazırlama**

Firitlerde endüstriyel atıkların etkisini incelemek için standart frit kompozisyonları belirlenmiştir. Kimyasal kompozisyonlardan faydalanarak tüm reçetelerin hesaplanması yapılmıştır. Öncelikle fritlerin standart kimyasal kompozisyonunu sağlayan reçeteler frit hammaddelerinin kimyasal analizleri kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra endüstriyel atıklardan yüksek fırın curufunun ve bor türevlerinin kullanılabileceği fritlerin standart kimyasal kompozisyonlarından uygun olanları tespit edilmiştir. Yüksek fırın curuf atığını kullanmak için standart kimyasal kompozisyonlardaki MgO miktarının tamamını karşılayacak oranda ve bor türevleri atığından faydalanmak için de standart kimyasal kompozisyonlardaki Na<sub>2</sub>O veya B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları baz alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Atık içeren fritlerin reçeteleri, standart fritlerin kimyasal kompozisyonlarında değişiklik yapılmadan hesaplanmıştır.

Reçetelerin maliyetleri hesaplanırken yüksek fırın curufunun ton başına maliyeti 20 dolar ve yaklaşık olarak % 23 oranında B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren bor türevlerinin ton başına maliyeti de 150 dolar olarak alınmıştır.

#### **4.3.2. Hammaddeleri Tartma ve Karıştırma**

Hesaplanmış frit reçetelerine uygun olarak hammaddeler tartılmıştır. Tartılan hammaddeler porselen havanda karıştırıldıktan sonra bir poşet içinde sallanarak karışımın homojen hale gelmesi sağlanmıştır.

#### **4.3.3. Ergitme**

Homojen hale getirilen harmanlar alüminyum silikat esaslı potalara konarak laboratuvar fırınında yaklaşık 10 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 1450 °C'ye çıkarılarak ergitilmiştir. Ergiyen karışım hızlı bir şekilde direkt soğuk suya dökülmüştür.

#### **4.3.4. Öğütme ve Sırlama**

Elde edilen fritler etüvde kurutulduktan sonra 200 gr kuru madde kapasiteli alümina bilyeli porselen sır değirmenlerinde 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 karboksimetilselüloz (Na-CMC) ve akışkanlık için % 0.1 sodyum tripolifosfat (STPP) sıra ilave edilmiştir. Duvar karosu sırları ragle yardımıyla, granit sırları ise püskürtme yöntemiyle bünyelerin üzerine uygulandıktan sonra etüvde kurutulmuştur.

#### **4.3.5. Pişirme**

Kurutulan standart ve endüstriyel atık içeren duvar karosu tek pişirim denemeleri (TPO, TO, TPT, T ve TPA) 1125 °C'de, çift pişirim denemeleri (ÇPO) 1060 °C'de ve granit bünyeye uygulanan mat firit denemeleri de (B16, B33 ve B34) 1205 °C'de hızlı pişirim fırınında sinterlenmişlerdir.

### **4.4. Firitlere ve Sırlı Bünyelere Uygulanan Analizler**

#### **4.4.1. Isı Mikroskobu Analizi**

Isı mikroskobu 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 dönüşmektedir.

Isı mikroskobu analizi için firit porselen havanda öğütülmüş ve sonra 63 µm'luk elekten geçirilmiştir. 63 µm altı toz numune, ısı mikroskobunun numune hazırlama kalıplarında şekillendirilmiştir. Şekillendirilen numune alümina altlık yardımıyla fırın haznesine yerleştirilmiştir. Isı mikroskobu fırın rejimi olarak 20 °C/dk ısıtma hızıyla 1000 °C'ye ve sonra 5 °C/dk ısıtma hızıyla da 1300 °C'ye çıkılmıştır.

#### **4.4.2. Parlaklık ve Renk Değişim Analizi**

Sinterlenen sırlı bünyelerin parlaklık ve renk değişimlerinin belirlenmesi ve birbirleri ile karşılaştırılabilmesi için spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

## 5. SONUÇLAR VE YORUM

### 5.1. Yüksek Fırın Curufu ve Bor Türevleri Atıklarının Karakterizasyonu

Firit hammaddelerinin 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 sırasıyla Çizelge 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Yüksek fırın curufunun kimyasal analizi

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	41.00	17.70	28.65	9.25	0.55	0.35	0.50	0.65	1.15	0.20

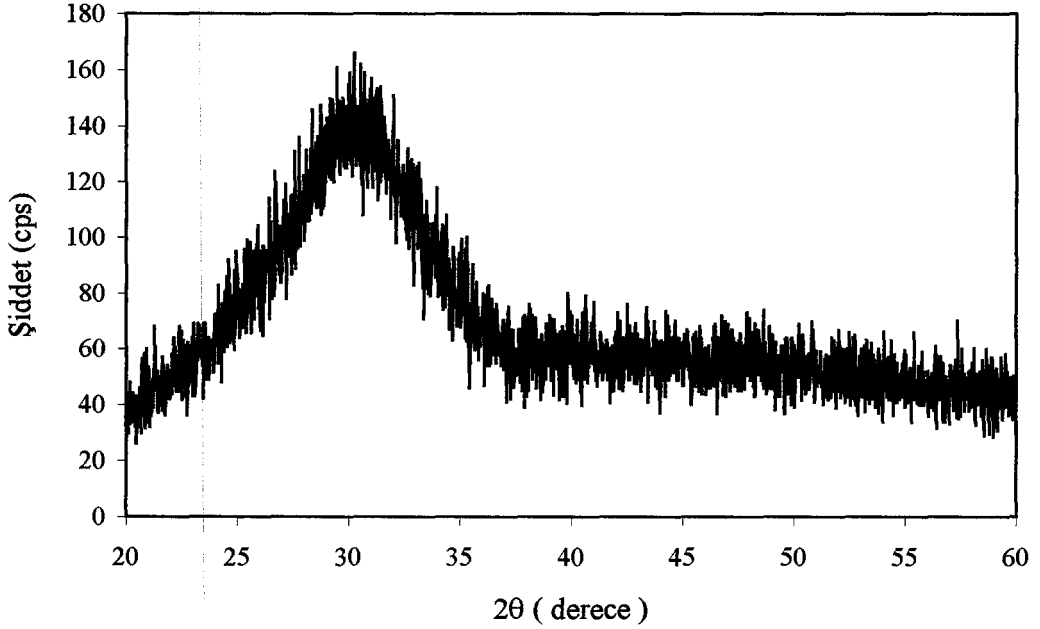
Çizelge 5.2. Bor türevleri atığının kimyasal analizi

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	*K.K.
%	9.20	0.35	7.60	9.70	13.65	23.90	0.25	0.50	34.85

\*K.K.: Kızdırma Kaybı

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi yüksek fırın curufunun bileşimi genel olarak SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve MgO gibi oksitlerden oluşurken, bor türevleri atığının bileşimi (Çizelge 5.2) de SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi oksitlerden oluşmaktadır.

Yüksek fırın curufunun XRD analiz sonucu Şekil 5.1'de verilmiştir. XRD analiz sonucuna göre yüksek fırın curufunun amorf bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 5.1. Yüksek fırın curufunun XRD analiz sonucu

## 5.2. Tek Pişirim Opak Firit Denemeleri

### 5.2.1. TPO Kodlu Firit Denemeleri

Bu çalışmada standart alınan tek pişirim opak firitin (TPO) kimyasal kompozisyonu ile maliyeti Çizelge 5.3’de verilmiştir.

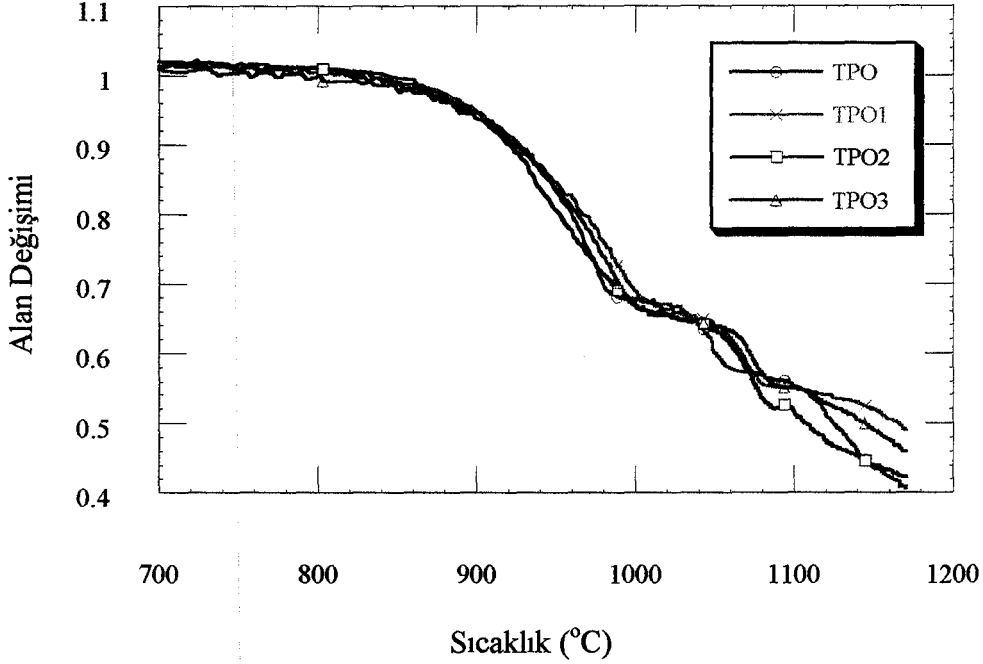
TPO kodlu standart firit reçetesine uygun yaklaşık olarak % 12, % 17 ve % 25 yüksek fırın curuf atığı ilaveli sırasıyla TPO1, TPO2 ve TPO3 kodlu tasarlanan firit reçeteleri ve standart reçete ergitilmiştir.

Standart kimyasal kompozisyona göre hazırlanan yüksek fırın curufu içeren TPO1, TPO2 ve TPO3 kodlu firitlerin ton başına maliyetleri sırasıyla 295, 290 ve 285 dolardır ve curuf miktarı arttıkça reçete maliyetleri azalmaktadır.

Çizelge 5.3. Tek pişirim opak firitin standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti (USD/Ton)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
TPO	54.00	5.00	8.75	2.60	-	4.00	5.40	12.40	7.80	305

Yüksek fırın curufu içeren TPO kodlu fritlerin ve standart fritin erime davranışları Şekil 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.2. TPO, TPO1, TPO2 ve TPO3 kodlu tek pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.2’deki grafiğe göre fritlerin erime davranışları birbirine ve standart fritte benzemektedir. Yüksek fırın curufunun miktarı arttıkça fritlerin deformasyon ve sinterlenme sıcaklıkları birbirleriyle ve standart ile hemen hemen aynı olmasına rağmen maliyet düşmüştür. TPO2 ve TPO3 kodlu fritlerin karo üzerine uygulaması yapıldığında yüksek miktarda curuf içeren denemede (TPO3) yüksek miktarda pinhol oluşumu gözlenmiştir.

TPO kodlu fritler karo üzerine uygulandıktan sonra sırlı yüzeylerin kimyasal analizi EDX ile yapılmıştır. Bu analiz sonucuna göre TPO3 kodlu friti içeren denemede standarta oranla ZnO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı yüksek ve SiO<sub>2</sub> miktarı düşük çıkmıştır.

TPO3 kodlu frit denemesinin karo üzerinde pinhol yapmasından dolayı daha düşük miktarda curuf içeren TPO2 kodlu fritin kimyasal kompozisyonundaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO miktarı azaltılarak SiO<sub>2</sub>’e eklenmiştir.

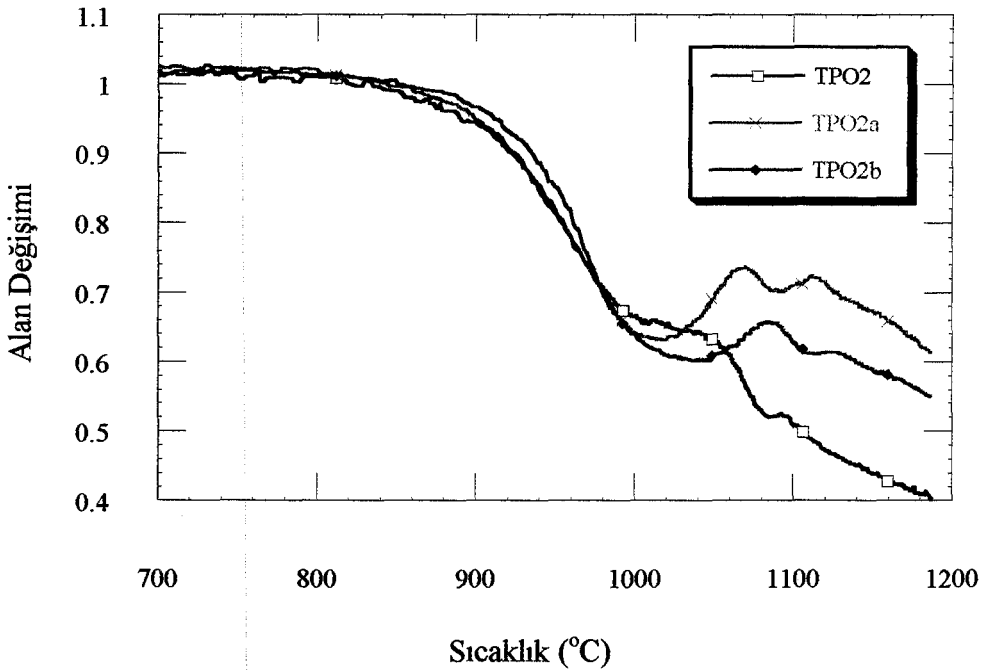
Denemeleri yapılan TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonları ile maliyetleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4’de TPO2a ve TPO2b kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonlarında  $Al_2O_3$  miktarının sabit, ZnO ve  $SiO_2$  miktarlarının farklı olduğu görülmektedir.

**Çizelge 5.4.** TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonları ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	$K_2O$	$B_2O_3$	ZnO	$ZrO_2$	Maliyet
TPO2	54.00	5.00	8.75	2.60	4.00	5.40	12.40	7.80	290
TPO2a	56.55	3.65	8.75	2.60	4.00	5.40	11.20	7.80	275
TPO2b	57.65	3.65	8.75	2.60	4.00	5.40	10.10	7.80	260

TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu fritlerin erime davranışları Şekil 5.3’de görülmektedir.



**Şekil 5.3.** TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu tek pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.3'deki grafiğe göre SiO<sub>2</sub> miktarı arttıkça ve ZnO miktarı azaldıkça deformasyon ve sinterlenme sıcaklıkları az da olsa artmaktadır. TPO2b kodlu firitin maliyeti TPO kodlu standart frite göre çok düşüktür.

Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen TPO, TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu frit denemelerine ait L, a, b değerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. TPO, TPO2, TPO2a ve TPO2b kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri

	L	a	b
TPO	94.22	0.07	1.70
TPO2	93.31	-0.72	3.74
TPO2a	94.61	-0.98	3.31
TPO2b	94.86	-1.05	3.22

Çizelge 5.5'de görüldüğü gibi, TPO2 kodlu frit denemesinin standart frit denemesine göre beyazlığı azalırken curuf bileşiminden gelen TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den dolayı sarılık artmıştır. TPO2a ve TPO2b kodlu frit denemelerinin standart frite göre beyazlıkları ve sarılıkları artmıştır. TPO2a ve TPO2b kodlu frit denemeleri TPO2 kodlu frit denemesine göre ZnO oranı azaldıkça ve SiO<sub>2</sub> oranı arttıkça sarılık azalmış ve beyazlık artmıştır.

TPO kodlu frit denemesine göre beyazlığı yüksek ve atık içeren diğer frit denemelerine göre (TPO2 ve TPO2a) sarılık derecesi düşük olan (Çizelge 5.5) TPO2b kodlu frit ile TPO kodlu frit aynı oranda karıştırılarak karo üzerine uygulanmıştır.

Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen TPO, TPO2b ve aynı miktarda TPO ile TPO2b fritlerinden oluşan TPO + TPO2b kodlu frit denemelerine ait L, a, b değerleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.

**Çizelge 5.6.** TPO, TPO2b ve TPO + TPO2b kodlu firit denemelerinin L, a, b değerleri

	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
TPO	94.22	0.07	1.70
TPO2b	94.86	-1.05	3.22
TPO + TPO2b	94.55	-0.64	1.98

Çizelge 5.6’da verilen değerlere göre TPO + TPO2b kodlu firit denemesi TPO ve TPO2b kodlu firit denemeleri ile karşılaştırıldığında; denemelerin beyazlıkları birbirine yakın değerdedir, fakat TPO2b kodlu firit denemesinin sarılık derecesi TPO kodlu firit ile birlikte kullanıldığında düşmüştür.

### **5.2.2. TO Kodlu Firit Denemeleri**

Bu çalışmada standart alınan tek pişirim opak firitin (TO) kimyasal kompozisyonu ile maliyeti Çizelge 5.7’de verilmiştir. Çizelge 5.3 ve 5.7’de görüldüğü gibi TPO kodlu ile TO kodlu opak firitlerin en önemli farkı CaO ve ZnO miktarlarıdır. TO kodlu firitin TPO kodlu firitte göre CaO miktarı daha yüksek ve ZnO miktarı daha düşüktür.

TO kodlu standart firit reçetesine uygun yaklaşık olarak % 18 yüksek fırın curufu ilaveli TO1 kodlu tasarlanan firit reçetesi ve standart reçete ergitilmiştir.

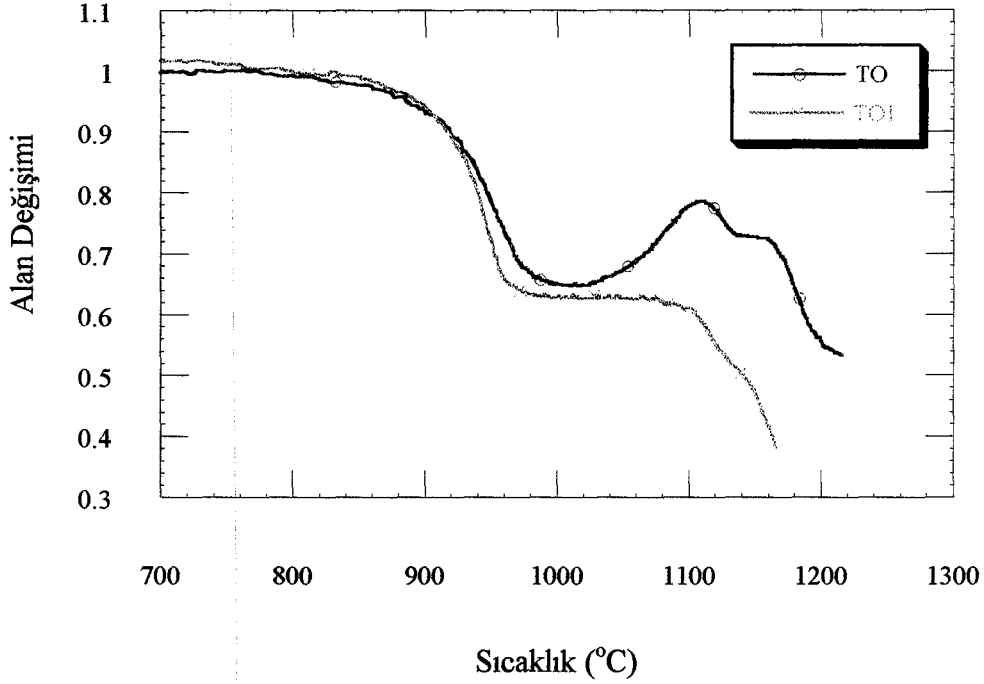
Standart kimyasal kompozisyona göre hazırlanan yüksek fırın curufu içeren TO1 kodlu firitin ton başına maliyeti 230 dolardır.

**Çizelge 5.7.** Tek pişirim opak firitin standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti (USD/Ton)

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Maliyet</b>
TO	55.30	5.20	11.70	3.60	-	4.00	5.35	6.95	8.00	250



Yüksek fırın curufu içeren TO1 kodlu fritin ve standart fritin erime davranışları Şekil 5.4'te görülmektedir.



Şekil 5.4. TO ve TO1 kodlu tek pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.4'teki grafiğe göre yüksek fırın curufu içeren TO1 kodlu fritin erime davranışı standart fritte benzemektedir ve deformasyon sıcaklıkları aynıdır.

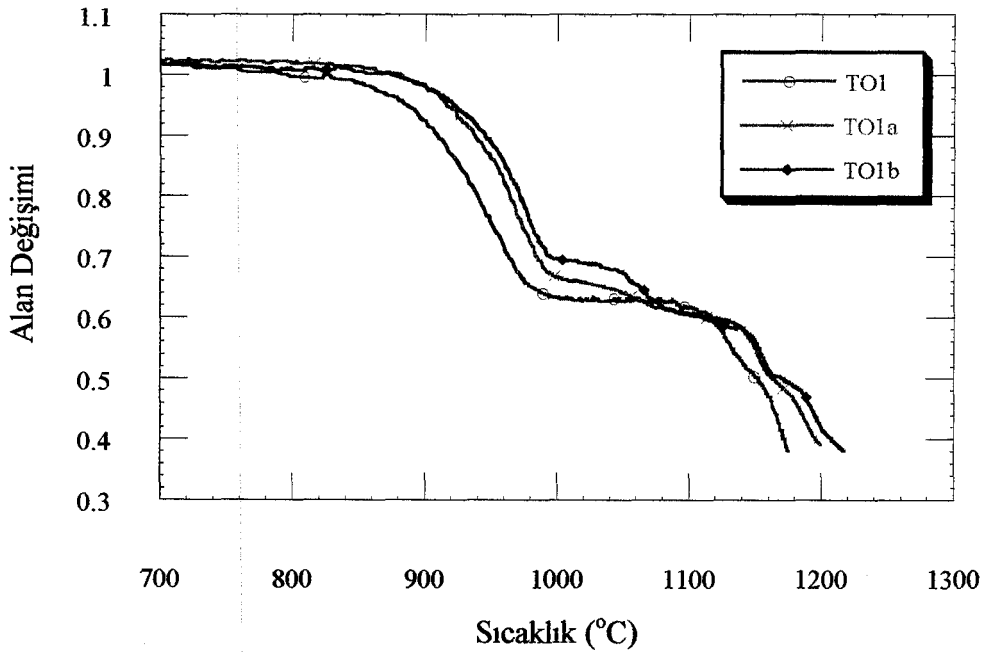
TPO2 kodlu fritin kimyasal kompozisyonundaki  $Al_2O_3$  ve  $ZnO$  miktarı azaltılarak  $SiO_2$ 'e eklenerek yapılan değişiklik (Çizelge 5.4), TO1 kodlu fritin kimyasal kompozisyonunda da yapılmıştır. Denemeleri yapılan TO1, TO1a ve TO1b kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonları ile maliyetleri Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8'de TO1a ve TO1b kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonlarında  $Al_2O_3$  miktarının sabit,  $ZnO$  ve  $SiO_2$  miktarlarının farklı olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.8. TO1, TO1a ve TO1b kodlu firitlerin kimyasal kompozisyonları ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
TO1	55.30	5.20	11.70	3.60	4.00	5.35	6.95	8.00	230
TO1a	57.70	4.00	11.70	3.60	4.00	5.35	5.75	8.00	215
TO1b	58.85	4.00	11.70	3.60	4.00	5.35	4.60	8.00	200

TPO1, TPO1a ve TPO1b kodlu firitlerin erime davranışları Şekil 5.5’de görülmektedir.



Şekil 5.5. TO1, TO1a ve TO1b kodlu tek pişirim firitlerinin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.5’deki grafiğe göre SiO<sub>2</sub> miktarı arttıkça ve ZnO miktarı azaldıkça deformasyon ve sinterlenme sıcaklıkları az da olsa artmaktadır.

Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen TO, TO1, TO1a ve TO1b kodlu firit denemelerine ait L, a, b değerleri Çizelge 5.9’da verilmiştir.

**Çizelge 5.9.** TO, TO1, TO1a ve TO1b kodlu firit denemelerinin L, a, b değerleri

	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
TO	95.53	-0.56	1.18
TO1	91.49	-1.25	3.83
TO1a	91.57	-0.52	5.22
TO1b	88.44	1.95	6.12

Çizelge 5.9'da görüldüğü gibi, TO1 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. TO1a ve TO1b kodlu firit denemelerinin standart firitte göre beyazlıkları azalmış ve sarılıkları artmıştır. TO1a ve TO1b kodlu firit denemelerinin TO1 kodlu firit denemesine göre ZnO oranı azaldıkça ve  $SiO_2$  oranı arttıkça TPO1b kodlu firit denemesinin beyazlığı düşmüştür ve sarılık artmıştır.

### **5.3. Çift Pişirim Opak Firit Denemeleri**

Bu çalışmada standart alınan çift pişirim opak firitin (ÇPO) kimyasal kompozisyonu ile maliyeti Çizelge 5.10'da verilmiştir.

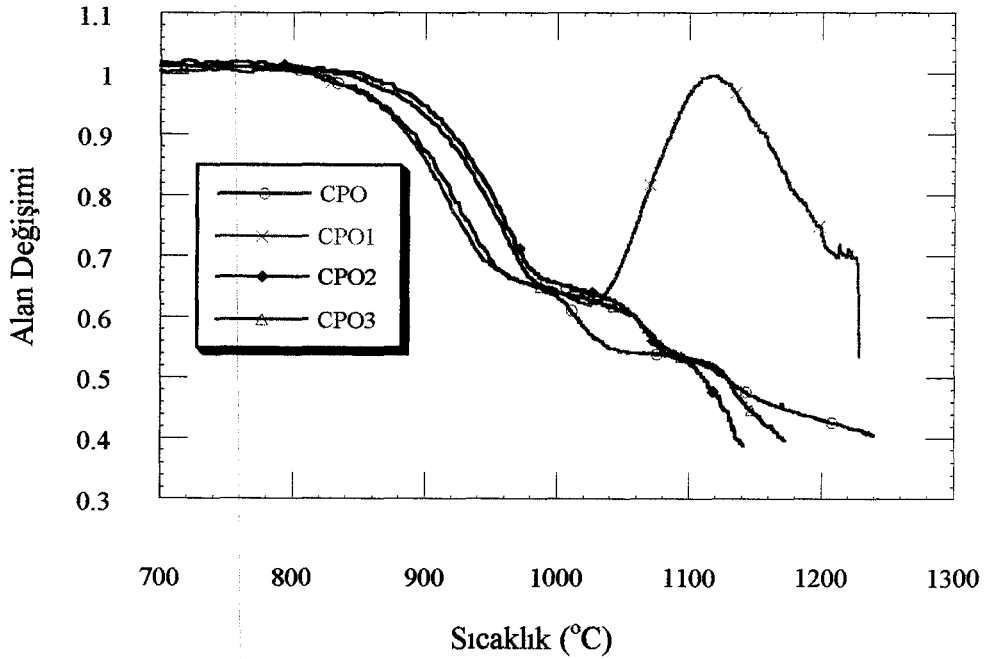
ÇPO kodlu firit denemesinin standart reçetesine uygun yaklaşık olarak % 17 yüksek fırın curufu içeren ÇPO1 kodlu, ~ % 7 bor türevleri atığı içeren ÇPO2 kodlu ve hem % 10 yüksek fırın curufu hem de % 7 bor türevleri atığı içeren ÇPO3 kodlu tasarlanan firit reçeteleri ve standart reçete ergitilmiştir.

Standart kimyasal kompozisyona göre hazırlanan ÇPO1, ÇPO2 ve ÇPO3 kodlu firitlerin ton başına maliyetleri sırasıyla 288, 305 ve 289 dolardır. Curuf içeren ve hem curuf hem bor atığı içeren (ÇPO1 ve ÇPO3) reçetelerin maliyetleri düşmüş ve sadece bor atığı içeren (ÇPO2) reçetenin maliyeti standart reçete ile aynı olmuştur.

**Çizelge 5.10.** Çift pişirim opak firitin standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti (USD/Ton)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
ÇPO	56.40	6.35	7.25	1.85	1.10	4.45	7.30	9.25	6.00	305

Yüksek fırın curufu ve/veya bor türevleri atığı içeren fritlerin ve standart firitin erime davranışları Şekil 5.6’da görülmektedir.



**Şekil 5.6.** ÇPO, ÇPO1, ÇPO2 ve ÇPO3 kodlu çift pişirim fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.6’daki grafikte görüldüğü gibi ÇPO1 kodlu firitin standart frite göre deformasyon sıcaklığı hemen hemen aynıdır. ÇPO2 ve ÇPO3 kodlu fritlerin standart frite göre deformasyon sıcaklığı yüksektir. ÇPO2 ile ÇPO3 kodlu fritlerin erime davranışları birbirine benzemektedir.

Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen ÇPO, ÇPO1, ÇPO2 ve ÇPO3 kodlu firit denemelerine ait L, a, b değerleri Çizelge 5.11’de verilmiştir.

**Çizelge 5.11.** ÇPO, ÇPO1, ÇPO2 ve ÇPO3 kodlu firit denemelerinin L, a, b değerleri

	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
ÇPO	95.51	-0.58	0.43
ÇPO1	94.84	-1.25	2.61
ÇPO2	94.83	-0.38	0.47
ÇPO3	93.74	-0.42	2.63

Çizelge 5.11’de verilen değerlere göre endüstriyel atık içeren denemeler standart firit denemesiyle karşılaştırıldığında; ÇPO1 ve ÇPO3 kodlu firit denemelerinin beyazlıkları azalırken sarılıkları artmaktadır.

Çizelge 5.11’de verilen değerlere göre ÇPO1 kodlu firit ÇPO2 ve ÇPO3 kodlu firit denemeleri ile karşılaştırıldığında; ÇPO1 ile ÇPO2 kodlu firit denemelerinin beyazlıkları birbirine yakın değerdedir, fakat ÇPO1 kodlu firit denemesinin sarılığı curuf bileşiminden gelen  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$ ’den dolayı daha yüksektir, ÇPO3 kodlu firit denemesinin ÇPO1 kodlu firit denemesine göre beyazlığı azalmış ve sarılıkları ise farklı miktarlarda curuf içermelerine rağmen birbirine yakın değerdedir.

Çizelge 5.11’de verilen değerlere göre ÇPO2 kodlu firit denemesi ÇPO3 kodlu firit denemesiyle karşılaştırıldığında; ÇPO3 kodlu firit denemesinin beyazlığı azalırken sarılığı curuf bileşiminden gelen  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$ ’den dolayı artmaktadır.

#### **5.4. Tek Pişirim Transparan Firit Denemeleri**

##### **5.4.1. TPT Kodlu Firit Denemeleri**

Bu çalışmada standart alınan tek pişirim transparan firitin (TPT) kimyasal kompozisyonu ile maliyeti Çizelge 5.12’de verilmiştir.

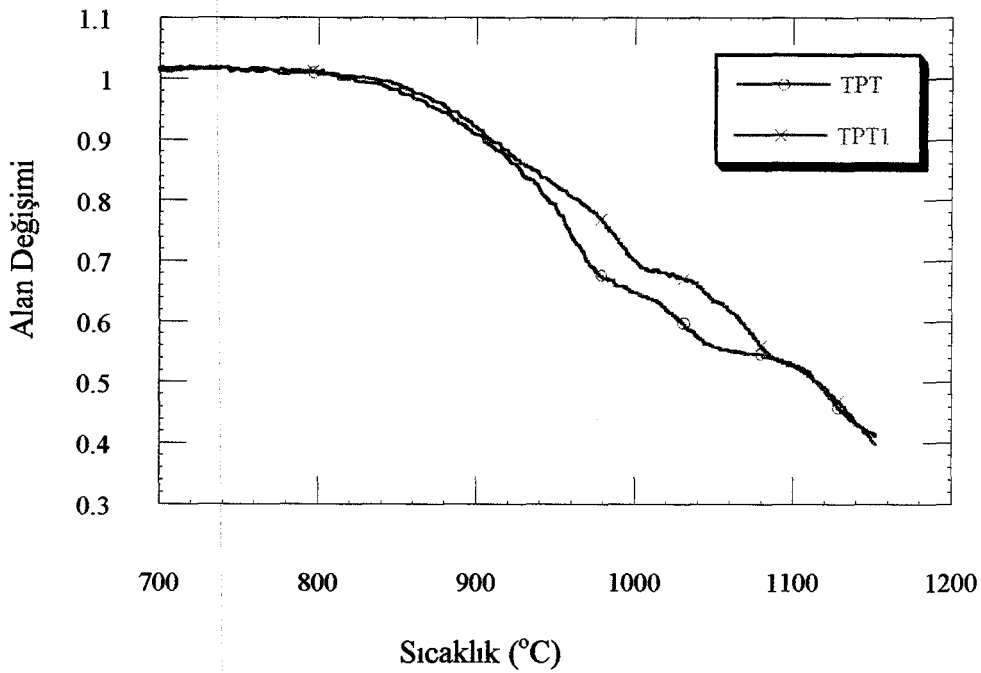
TPT kodlu frit denemesinin standart reçetesine uygun yaklaşık olarak % 7 bor türevleri atığı ilaveli TPT1 kodlu tasarlanan frit reçetesi ve standart reçete ergitilmiştir.

Standart kimyasal kompozisyona göre hazırlanan TPT1 kodlu fritin ton başına maliyeti 220 dolardır.

**Çizelge 5.12.** Tek pişirim transparan fritin standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti (USD/Ton)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
TPT	60.85	7.25	12.30	1.55	1.15	3.50	2.50	10.85	-	220

Bor türevleri atığı içeren fritin ve standart fritin erime davranışları Şekil 5.7'de görülmektedir.



**Şekil 5.7.** TPT ve TPT1 kodlu tek pişirim transparan fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.7'deki grafikte görüldüğü gibi TPT1 kodlu firitin erime davranışı standart firitte benzemektedir. Fakat TPT1 kodlu firitin deformasyon sıcaklığı az da olsa yüksektir.

Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen TPT ve TPT1 kodlu firit denemelerine ait L, a, b değerleri Çizelge 5.13'de verilmiştir.

**Çizelge 5.13.** TPT ve TPT1 kodlu firit denemelerinin L, a, b değerleri

	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
<b>TPT</b>	87.28	-0.33	3.48
<b>TPT1</b>	92.24	-0.49	3.97

Çizelge 5.13'de görüldüğü gibi, TPT1 kodlu firit denemesinin standart firit denemesine göre beyazlığı daha yüksektir. Bor türevleri atığı sabit bir kimyasal kompozisyona sahip olmadığı için bileşiminden yüksek miktarda gelebilecek olan CaO, MgO ve SiO<sub>2</sub>'in oluşturabileceği diopsit kristallerinden dolayı beyazlık artmış olabilir.

#### **5.4.2. T Kodlu Firit Denemeleri**

Bu çalışmada standart alınan tek pişirim transparan firitin (T) kimyasal kompozisyonu ile maliyeti Çizelge 5.14'te verilmiştir. Çizelge 5.12 ve 5.14'te görüldüğü gibi TPT kodlu ile T kodlu transparan firitlerin en önemli farkı B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarlarıdır. T kodlu firitin TPT kodlu firitte göre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı yüksek olmasına rağmen bor türevleri atığı kullanılamamaktadır. Bor türevleri atığı ile T kodlu firitin Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranları birbirine yakın değerde olmadığı için yüksek fırın curufu ilaveli T1 kodlu firit hazırlanmıştır.

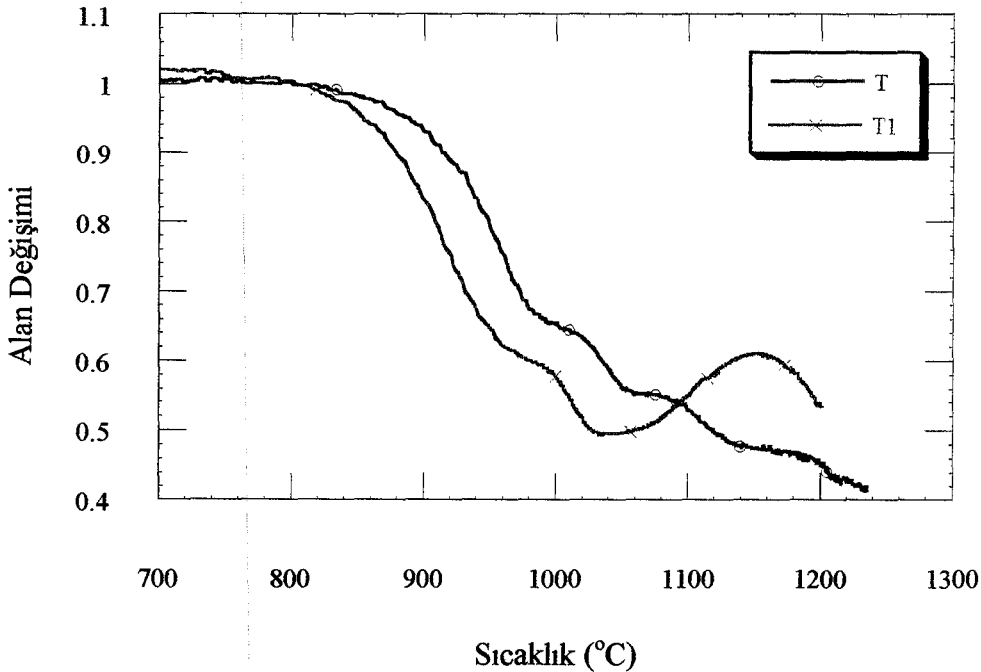
T kodlu firit denemesinin standart reçetesine uygun yaklaşık olarak % 19 yüksek fırın curufu ilaveli T1 kodlu tasarlanan firit reçetesi ve standart reçete ergitilmiştir.

Standart kimyasal kompozisyona göre hazırlanan T1 kodlu firitin ton başına maliyeti 190 dolardır. Yüksek fırın curufu reçete maliyetini standarda göre düşürmektedir.

**Çizelge 5.14.** Tek pişirim transparan firitin standart kimyasal kompozisyonu ve ton başına maliyeti (USD/Ton)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
T	61.15	6.90	10.80	2.10	0.75	2.70	8.60	6.80	0.20	210

Yüksek fırın curufu içeren firitin ve standart firitin erime davranışları Şekil 5.8'de görülmektedir.



**Şekil 5.8.** T ve T1 kodlu tek pişirim transparan firitlelerinin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.8'deki grafikte görüldüğü gibi T1 kodlu firitle deformasyon sıcaklığı daha düşüktür.



Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen T ve T1 kodlu firit denemelerine ait L, a, b değerleri Çizelge 5.15’de verilmiştir.

**Çizelge 5.15.** T ve T1 kodlu firit denemelerinin L, a, b değerleri

	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
<b>T</b>	84.37	-0.12	1.73
<b>T1</b>	85.88	-1.96	7.40

Çizelge 5.15’de görüldüğü gibi, T1 kodlu firit 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.

### **5.5. Tek Pişirim Angop Firit Denemeleri**

Bu çalışmada TPA kodlu standart alınan tek pişirim angop firitinin kimyasal kompozisyonu ile atık içeren TPA1 ve TPA2 kodlu firitlerin kimyasal kompozisyonları ve maliyetleri Çizelge 5.16’da verilmiştir.

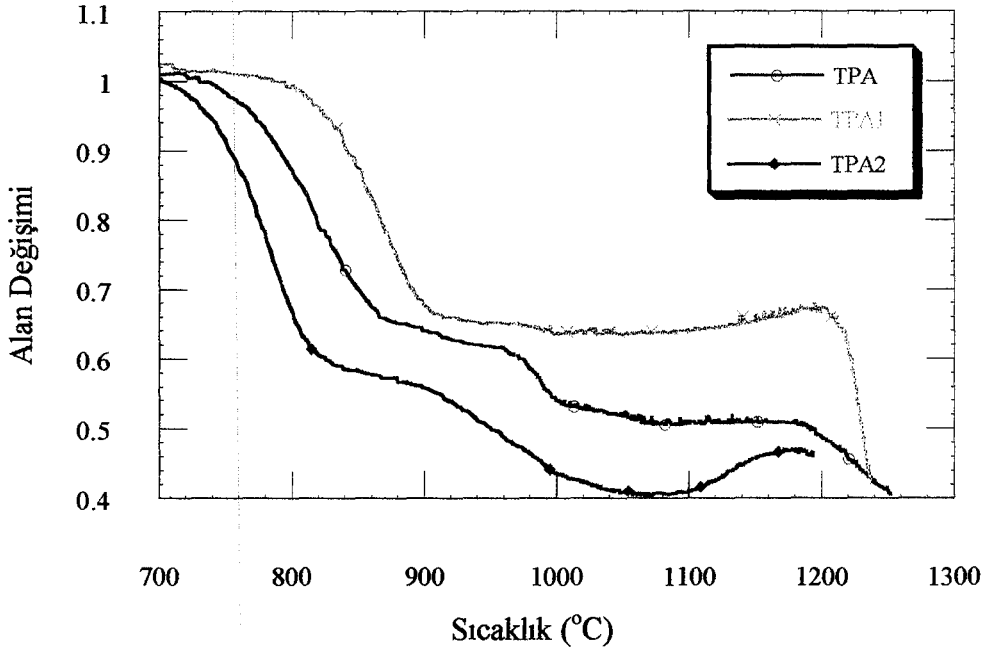
TPA kodlu firitin kimyasal kompozisyonundan MgO miktarı farklı olarak hesaplanan % 28 bor türevleri atığı ilaveli TPA1 kodlu firit reçetesi, CaO ve MgO oranları standarttan farklı olarak hesaplanan % 15 yüksek fırın curufu ilaveli TPA2 kodlu firit reçetesi ve standart reçete ergitilmiştir.

**Çizelge 5.16.** TPA, TPA1 ve TPA2 kodlu firitlerin kimyasal kompozisyonları ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Maliyet</b>
<b>TPA</b>	52.90	8.55	10.20	0.30	5.40	6.20	8.85	-	7.60	220
<b>TPA1</b>	52.90	8.55	10.20	3.30	5.40	6.20	8.85	-	7.60	220
<b>TPA2</b>	52.90	8.55	8.70	1.80	5.40	6.20	8.85	-	7.60	205

Yüksek fırın curufu reçete maliyetini düşürürken ve bor atığı reçetenin maliyetinde değişiklik yapmamaktadır.

Bor türevleri atığı ve yüksek fırın curufu içeren fritlerin ve standart fritin erime davranışları Şekil 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5.9. TPA, TPA1 ve TPA2 kodlu tek pişirim angop fritlerinin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.9'daki grafikte görüldüğü gibi standart frite göre TPA1 kodlu fritin deformasyon sıcaklığı yüksek ve TPA2 kodlu fritin deformasyon sıcaklığı düşüktür. Angop fritlerinin bünyeye uygulanması için kimyasal kompozisyona uygun angop reçetesi kullanılabilir.

## 5.6. Granit Bünyelere Uygulanan Mat Firit Denemeleri

Bu çalışmada standart alınan B16, B33 ve B34 kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonları ile maliyetleri Çizelge 5.17'de verilmiştir.

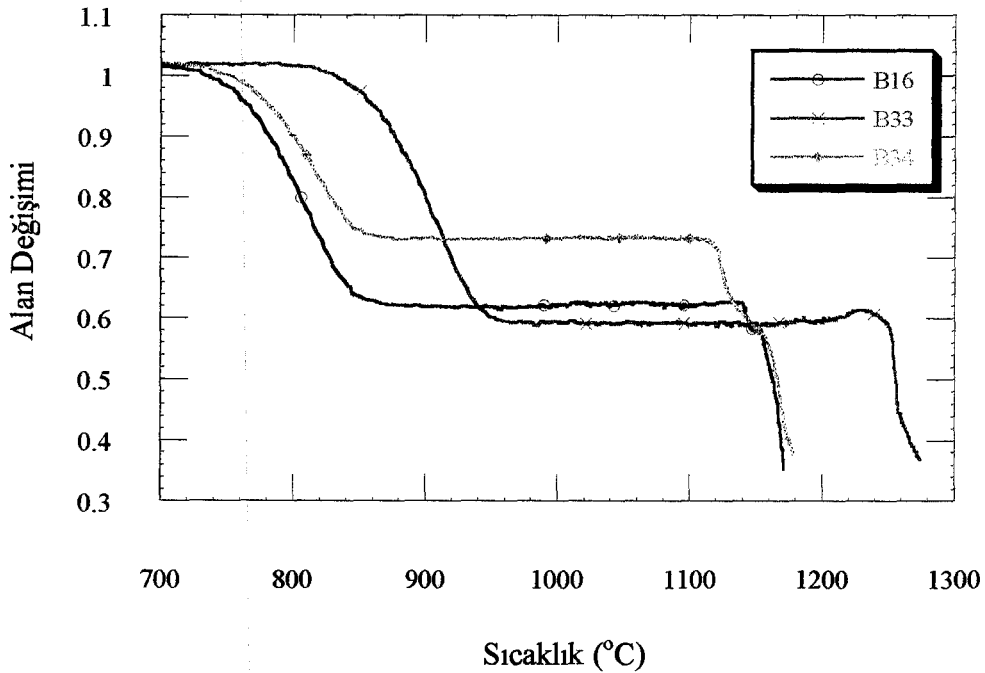
B16 ve B33 kodlu firit denemelerinin standart reçetelerine uygun ~%10 yüksek fırın curuf atığı içeren B16a kodlu ve ~ % 13 yüksek fırın curuf atığı içeren B33a kodlu tasarlanan firit reçeteleri ve B34 kodlu standart firit reçetesi ergitilmiştir.

**Çizelge 5.17. Mat frit denemelerinin standart kimyasal kompozisyonları ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)**

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Maliyet
B16	36	25	15	6	6	5	7	-	210
B33	33.60	37.95	10.20	-	4.45	3.80	4	6	190
B34	36	28	15	6	10	3	2	-	165

Yüksek fırın curufu içeren B16a ve B33a kodlu frit denemelerinin ton başına maliyetleri sırasıyla 200 ve 180 dolardır.

B16, B33 ve B34 kodlu standart fritlerin erime davranışları Şekil 5.10'da görülmektedir.



**Şekil 5.10. B16, B33 ve B34 kodlu mat fritlerin sıcaklıkla alan değişimi**

Şekil 5.10’da görüldüğü gibi B33 kodlu firitin  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  miktarının yüksek ve özellikle  $\text{Na}_2\text{O}$  içermemesinden dolayı deformasyon sıcaklığı B16 ve B34 kodlu firlere göre daha yüksektir. B34 kodlu firitin B16 kodlu firite göre deformasyon sıcaklığı yüksektir.

Granit üzerine uygulanarak değerlendirilen B16, B33 ve B34 kodlu firit denemelerine ait L, a, b değerleri Çizelge 5.18’de verilmiştir.

**Çizelge 5.18.** B16, B33 ve B34 kodlu firit denemelerinin L, a, b değerleri

	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
B16	83.46	-0.10	6.09
B33	86.78	-0.38	2.65
B34	83.92	-0.05	6.23

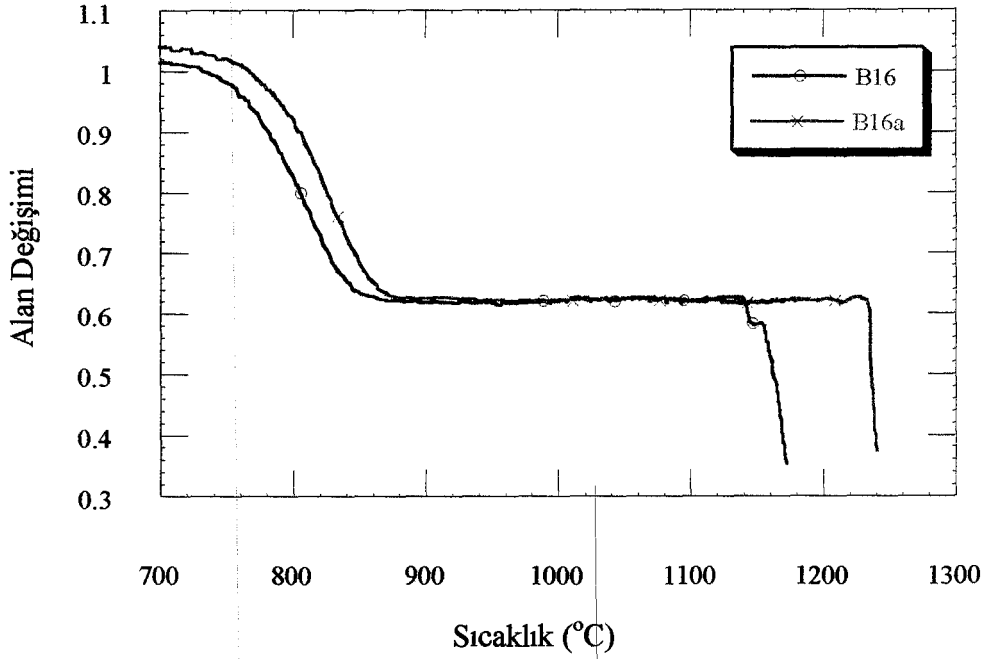
Çizelge 5.18’de görüldüğü gibi B33 kodlu firit denemesinin B16 ve B34’e göre beyazlığı yüksek ve sarılığı düşüktür. B16 ve B34 kodlu firit denemelerinin beyazlıkları ve sarılıkları hemen hemen aynı değerdedir.

B16 ve yüksek fırın curufu içeren B16a kodlu firitlerinin erime davranışları Şekil 5.11’de verilmiştir.

Şekil 5.11’deki grafiğe göre yüksek fırın curufu içeren B16a kodlu firitin deformasyon sıcaklığı standarda göre daha yüksektir.

Şekil 5.11’deki grafiğe göre yüksek fırın curufu içeren B16a kodlu firitin deformasyon sıcaklığı standarda göre daha yüksektir.

Granit üzerine uygulanarak değerlendirilen B16 ve B16a kodlu firit denemelerine ait L, a, b değerleri ile maliyetleri Çizelge 5.19’da verilmiştir.



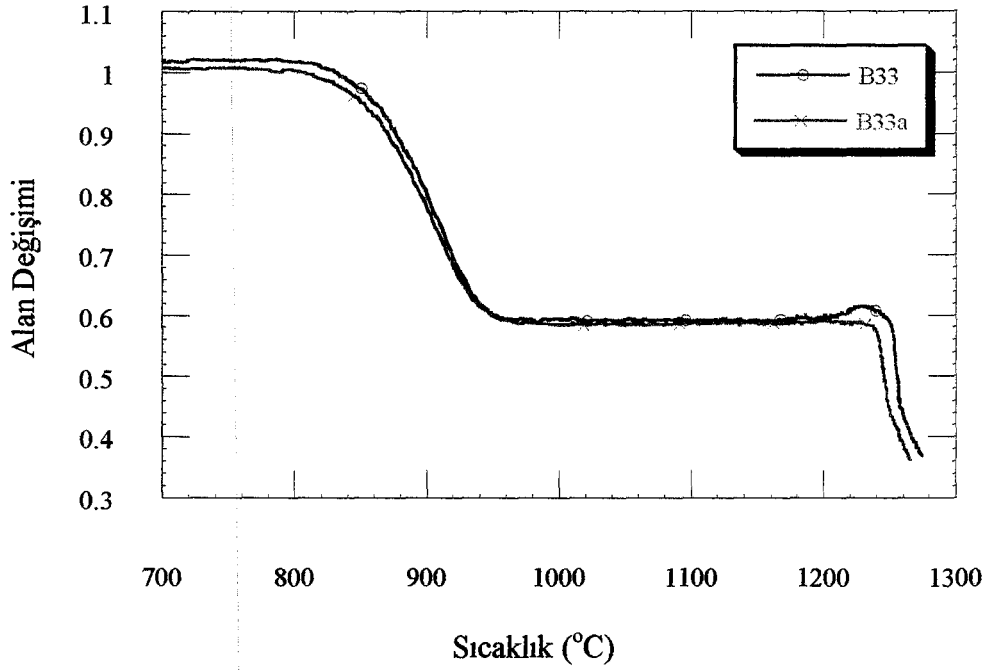
Şekil 5.11. B16 ve B16a kodlu fritlerin sıcaklıkla alan değişimi

Çizelge 5.19’da görüldüğü gibi yüksek fırın curufu içeren B16a kodlu frit denemesi standarda göre beyazlığı az da olsa azalırken sarılığı curuf bileşiminden gelen  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$ ’den dolayı çok fazla artmıştır.

Çizelge 5.19. B16 ve B16a kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>Maliyet</b>
B16	83.46	-0.10	6.09	210
B16a	81.51	-0.18	12.28	200

B33 ve yüksek fırın curuf atığı içeren B33a kodlu fritlerinin erime davranışları Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.12. B33 ve B33a kodlu fritlerin sıcaklıkla alan değişimi

Şekil 5.12'deki grafiğe göre B33 ve B33a kodlu fritler benzer erime davranışı göstermişlerdir. Yüksek fırın curufu içeren B33a kodlu fritin standart fritte göre deformasyon sıcaklığı az da olsa düşüktür.

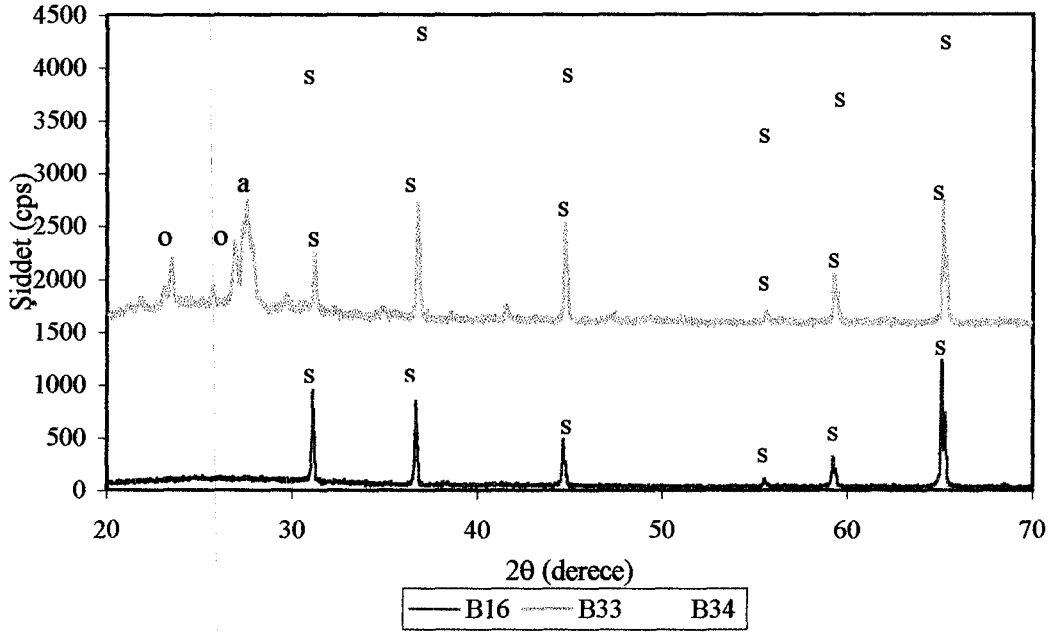
Granit üzerine uygulanarak değerlendirilen B33 ve B33a kodlu frit denemelerine ait L, a, b değerleri ile maliyetleri Çizelge 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.20. B33 ve B33a kodlu frit denemelerinin L, a, b değerleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>Maliyet</b>
B33	86.78	-0.38	2.65	190
B33a	85.18	-0.59	8.07	180

Çizelge 5.20’de görüldüğü gibi yüksek fırın curufu içeren B33a kodlu firit denemesi standarda göre beyazlığı az da olsa azalırken sarılığı curuf bileşiminden gelen  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$ ’den dolayı çok fazla artmıştır.

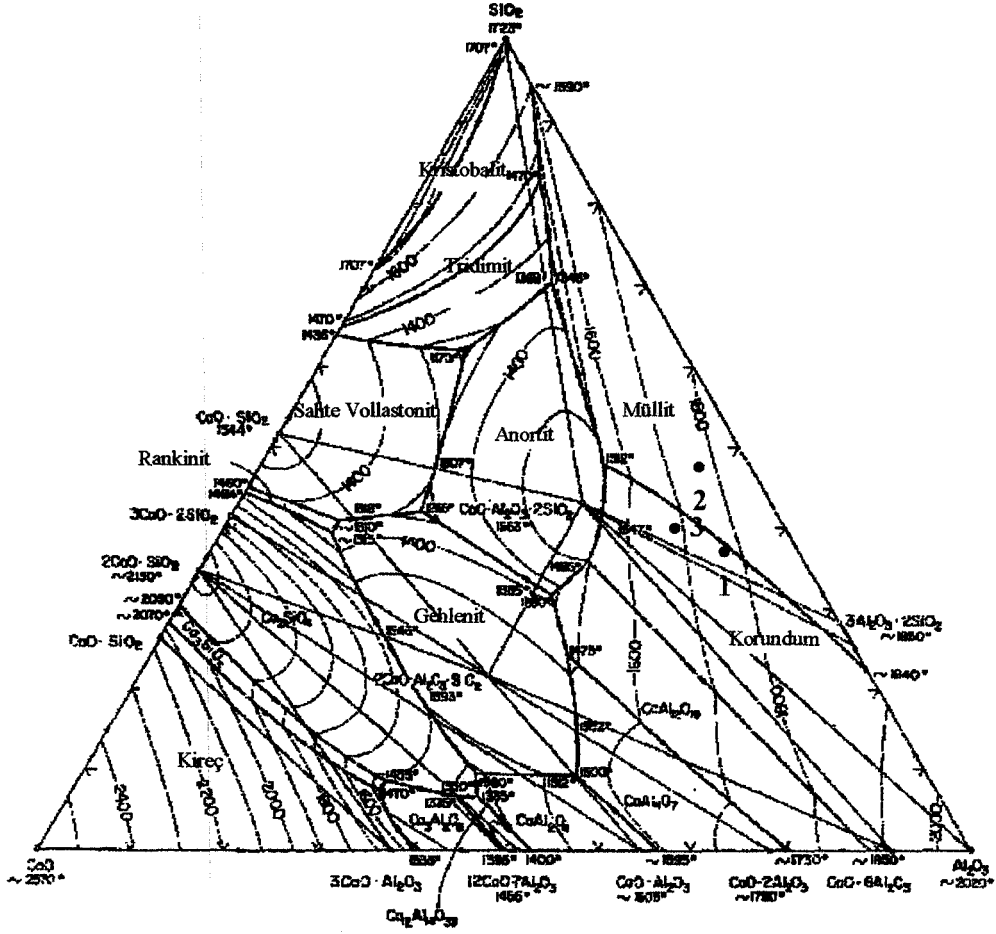
B16, B33 ve B34 kodlu firit denemelerinin XRD sonuçları Şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.13. B16, B33 ve B34 kodlu firit denemelerinin karşılaştırmalı XRD sonuçları  
(s:Spinel [ $MgAl_2O_4$ ], a:Anortit [ $CaAl_2Si_2O_8$ ], o:Ortoklas [ $KAlSi_3O_8$ ])

Şekil 5.13’deki XRD analiz sonuçlarına göre B16 ve B34 kodlu firit denemelerinde spinel fazı oluşurken B33 kodlu firit denemesinde spinel fazının yanı sıra anortit ve ortoklas fazları oluşmuştur. B33 kodlu firit denemesinde B16 ve B34 kodlu firit denemelerinden farklı olarak anortit ve ortoklas fazlarının oluşmasının nedeni Çizelge 5.17’de görüldüğü gibi B33 kodlu firit kompozisyonunda % 5  $MgO$ ’in daha az olması ve  $K_2O$  içermesidir.

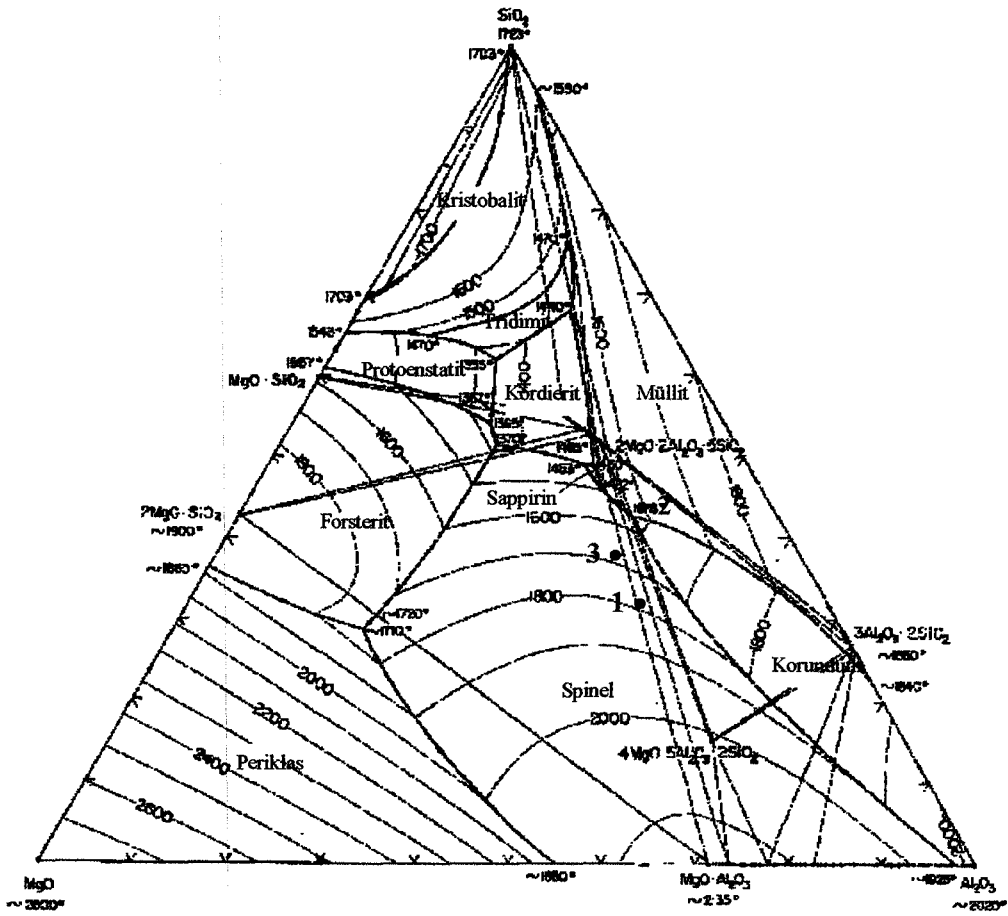
$CaO-SiO_2-Al_2O_3$  ve  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$  sistemlerinin faz diyagramları Şekil 5.14 ve 5.15’te verilmiştir.



Şekil 5.14. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramı [38]

B16 kodlu firit denemesinde Şekil 5.14'te verilen CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramına göre korundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fazının (1 numaralı nokta) veya Şekil 5.15'de verilen MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramına göre ise spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) fazının (1 numaralı nokta) oluşması beklenirken sinterleme sonrası XRD analiz sonucuna göre (Şekil 5.13) spinel fazının oluştuğu görülmüştür.



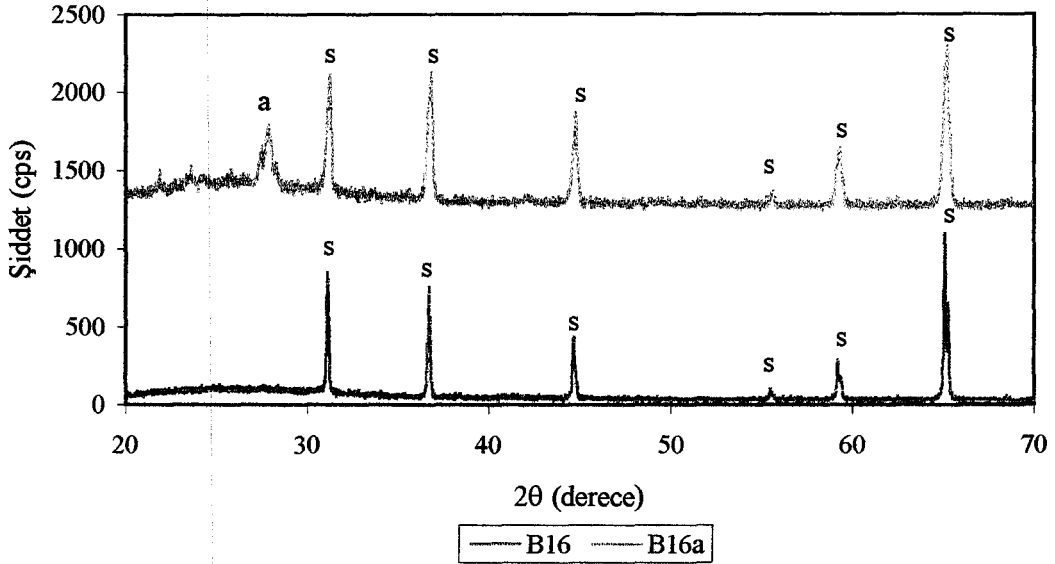


Şekil 5.15. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramı [38]

B33 kodlu firit denemesinin Şekil 5.14 ve 5.15’de verilen CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ve MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemlerinin faz diyagramlarına göre müllit (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) fazının (2 numaralı nokta) oluşması beklenirken XRD analiz sonucuna göre (Şekil 5.13) spinel, anortit ve ortoklas fazları oluşmuştur.

B34 kodlu firit denemesinde Şekil 5.14’te verilen CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramına göre korundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fazının (3 numaralı nokta) veya Şekil 5.15’de verilen MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramına göre ise spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) fazının (3 numaralı nokta) oluşması beklenirken sinterleme sonrası XRD analiz sonucuna göre spinel fazı oluşmuştur.

B16 ve yüksek fırın curufu içeren B16a kodlu firit denemelerinin XRD analiz sonuçları Şekil 5.16'da verilmiştir.

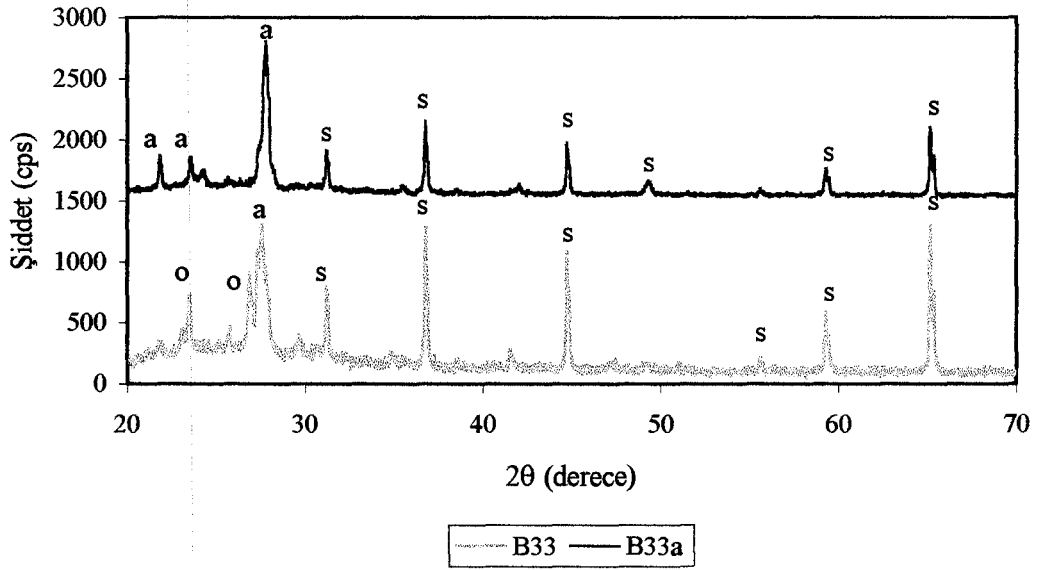


Şekil 5.16. B16 ile B16a'nın karşılaştırmalı XRD sonuçları  
(s:Spinel  $[MgAl_2O_4]$ , a:Anortit  $[CaAl_2Si_2O_8]$ )

Şekil 5.16'da görüldüğü gibi yüksek fırın curufu içeren B16a kodlu firit denemesinde standarttan farklı olarak anortit fazı oluşmuştur. Anortit fazının oluşması, curufun sabit bir kimyasal kompozisyona sahip olmamasından dolayı CaO ve  $SiO_2$  miktarlarının fazla olmasından veya yüksek fırın curufunda anortit çekirdeklerinin varlığından kaynaklanabilir.

B33 ve yüksek fırın curufu içeren B33a kodlu denemelerin XRD analiz sonuçları Şekil 5.17'de verilmiştir.

Şekil 5.17'de görüldüğü gibi yüksek fırın curufu içeren B33a kodlu firit denemesinde standarttan farklı olarak ortoklas fazı oluşmamış ve yüksek fırın curufu sabit bir kimyasal kompozisyona sahip olmadığı için CaO'in fazla miktarda gelmesinden dolayı anortit fazı daha fazladır.



Şekil 5.17. B33 ile B33a'nın karşılaştırmalı XRD sonuçları

(s:Spinel  $[MgAl_2O_4]$ , a:Anortit  $[CaAl_2Si_2O_8]$ , o:Ortoklas  $[KAlSi_3O_8]$  )

### 5.6.1. Granit Bünyelere Uygulanan Mat Firit Denemelerinin SEM Karakterizasyonu

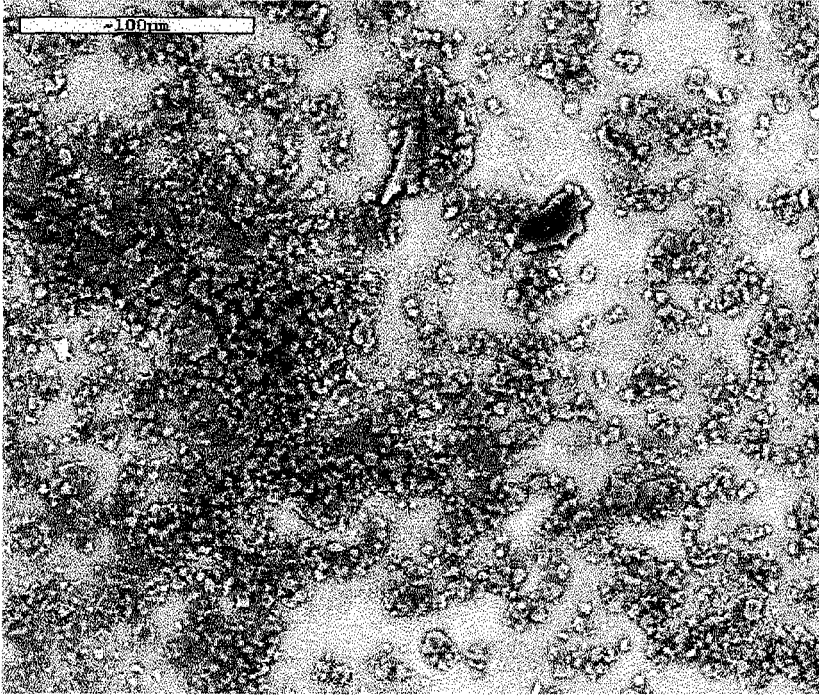
B16 ve B34 kodlu firit denemelerinin ısıl genişleme katsayıları bünyeye göre yüksek olduğundan SEM görüntülerinde de (Şekil 5.18 ve 5.22) görüldüğü gibi sır-bünye uyumsuzluğundan dolayı camsı faz çatlamıştır.

B16 kodlu denemenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.18) görüldüğü gibi kristal oluşmamıştır. Kristallerin oluşması için sinterleme sıcaklığı ve süresi arttırılabilir, bileşim, soğutma hızı ve vizkozite parametreleri değiştirilebilir veya ilave fazlar kullanılabilir.

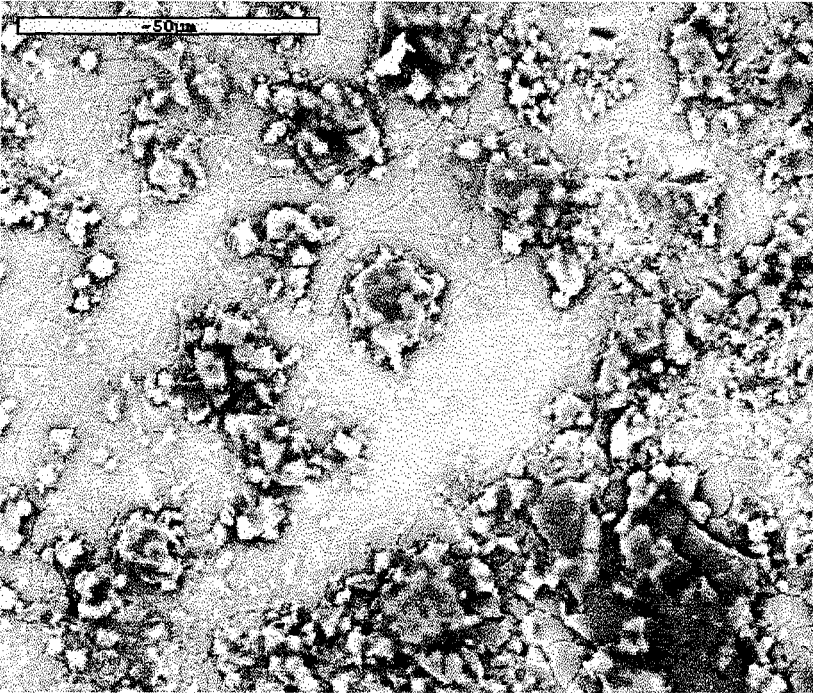
Yüksek fırın curufu içeren B16a kodlu denemenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.19) görüldüğü gibi kristaller bazı bölgelerde oluşmuş ve bol miktarda porozite ve kirlilikler görülmektedir. B16a'nın XRD analiz sonucuna göre (Şekil 5.16) anortit ve spinel fazları oluşmuş ve SEM görüntüsünde (Şekil 5.19) oluşan beyaz renkteki kristaller anortit fazına aittir. Çünkü anortit fazının atom ağırlığı spinel fazından yüksektir ve atom ağırlığı arttıkça renk açılmaktadır.

B33 ile B33a kodlu denemelerin SEM görüntüleri (Şekil 5.20 ve 5.21) karşılaştırıldığında B33 kodlu denemenin kristalleri daha ince ve yoğun iken B33a kodlu denemenin kristalleri daha kalın ve az miktarda oluşmuştur. B33 kodlu denemede faz diyagramlarına (Şekil 5.14 ve 5.15) göre müllit fazının ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) oluşumu beklenirken XRD analizine göre (Şekil 5.17) B33 kodlu denemede spinel, anortit ve ortoklas fazları ve B33a kodlu denemede ise anortit ve spinel fazları oluşmuştur. B33 kodlu denemenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.20) oluşan beyaz renkteki kristaller anortit ve ortoklas fazlarına, B33a kodlu denemenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.21) oluşan beyaz renkteki kristaller ise anortit fazına aittir. Çünkü anortit ve ortoklas fazları eşit atom ağırlığında ve spinel daha düşük atom ağırlığına sahiptir.

B34 kodlu denemenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.22) görüldüğü gibi kristaller oluşmaya başlamış fakat kristal büyümesi gerçekleşmemiştir. Kristallerin oluşmamasının yanı sıra asıl önemli olan B34 kodlu firitten hazırlanan sıranın ısıl genleşme katsayısı bünyenin ısıl genleşme katsayısından çok farklı olmasından dolayı SEM görüntüsünde (Şekil 5.22) görüldüğü gibi yüksek miktarda sır çatlakları görülmektedir.

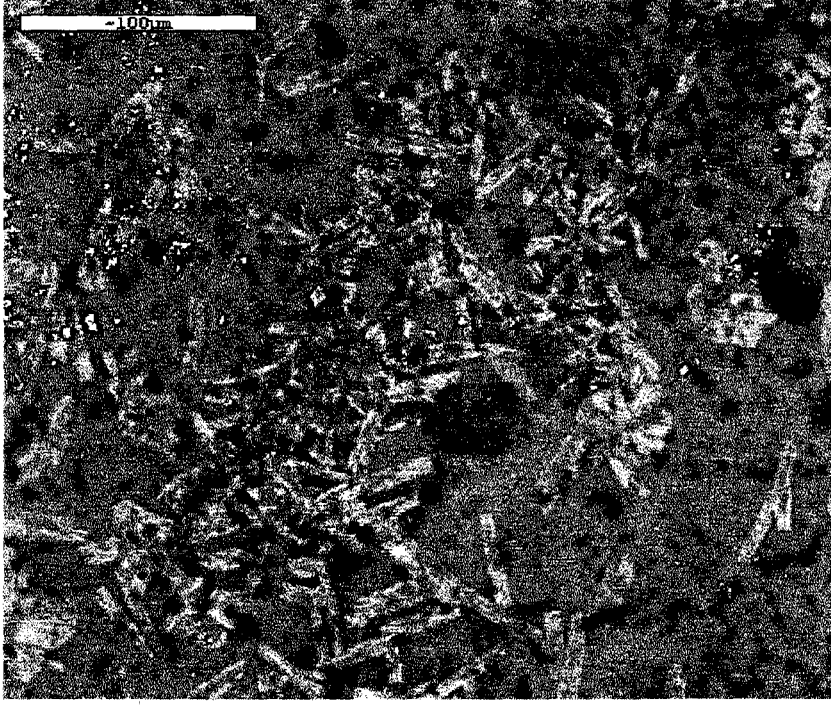


(a)

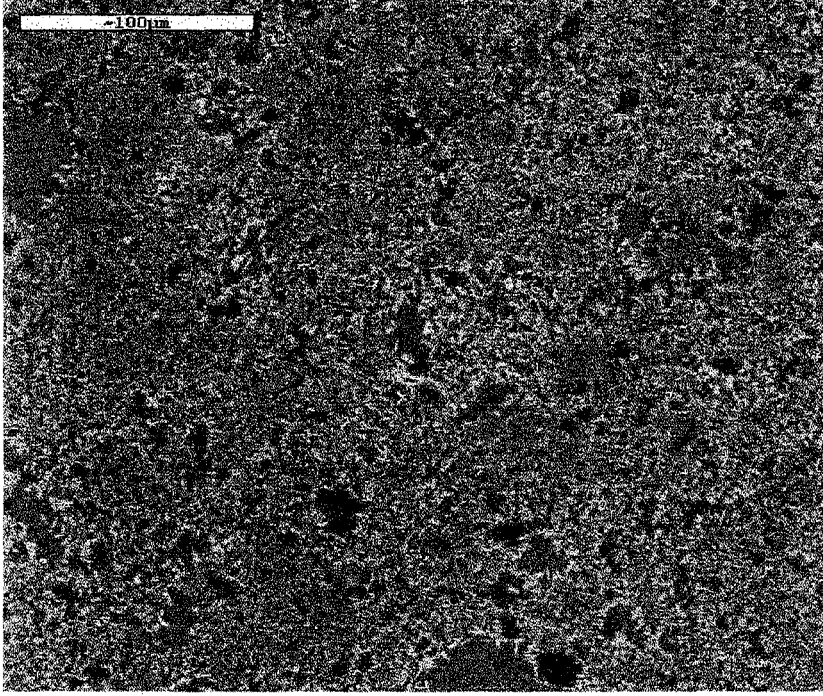


(b)

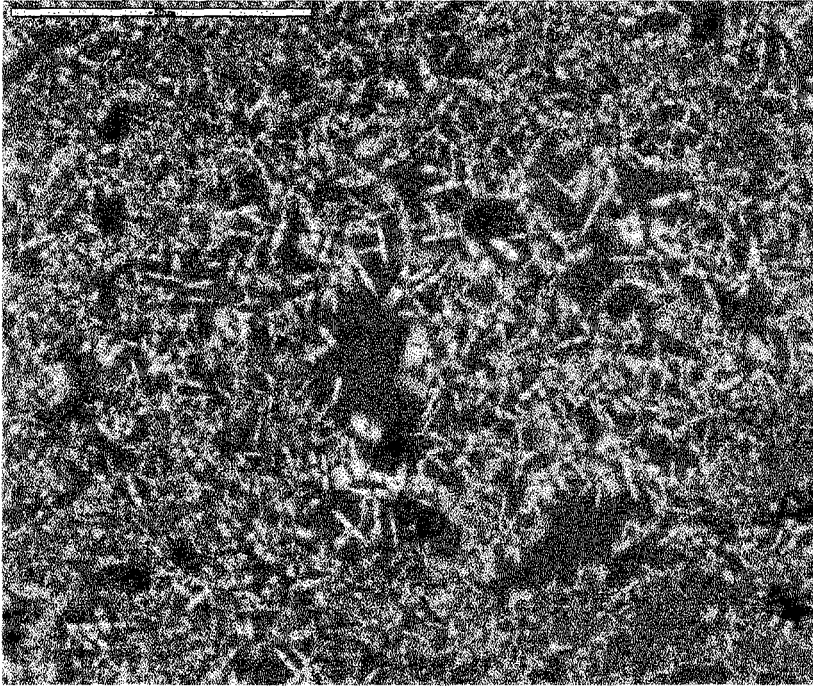
Şekil 5.18. B16 kodlu denemenin farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri



**Şekil 5.19.** B16a kodlu denemenin SEM görüntüsü

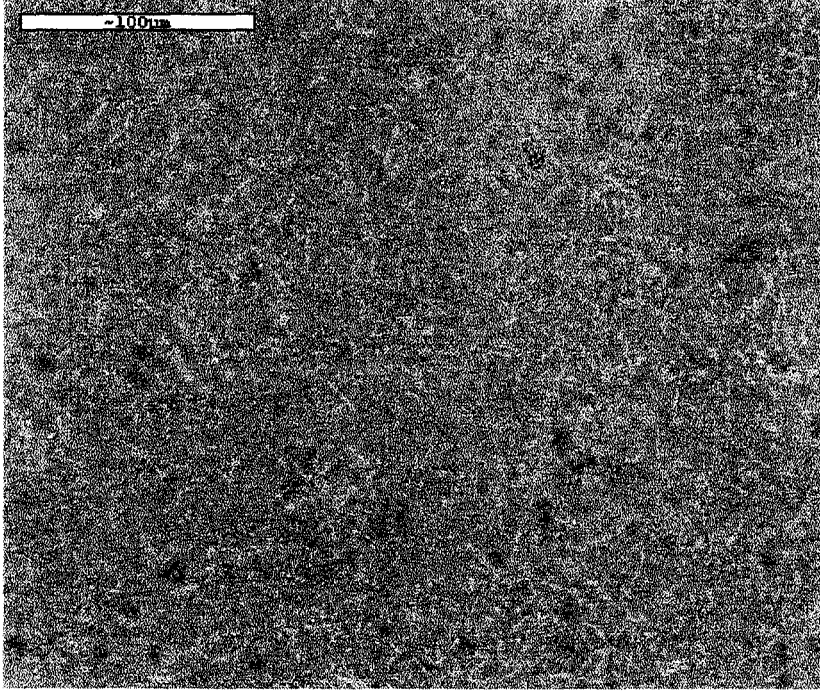


(a)

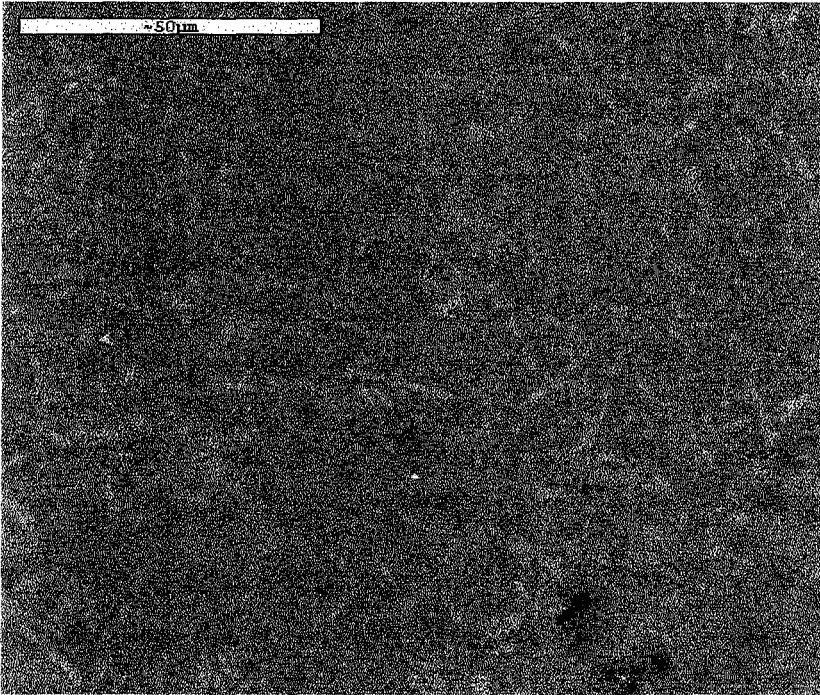


(b)

**Şekil 5.20.** B33 kodlu denemenin farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri



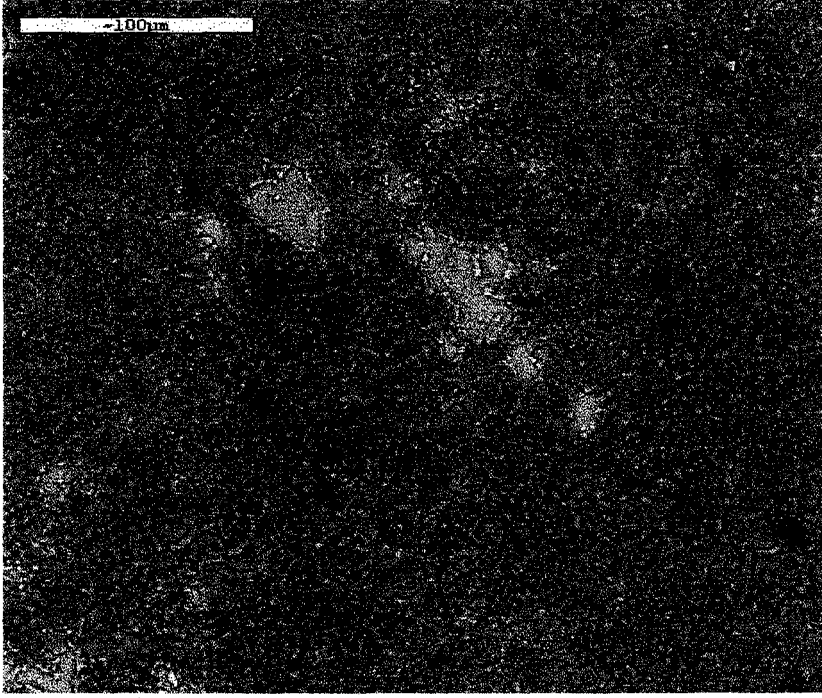
(a)



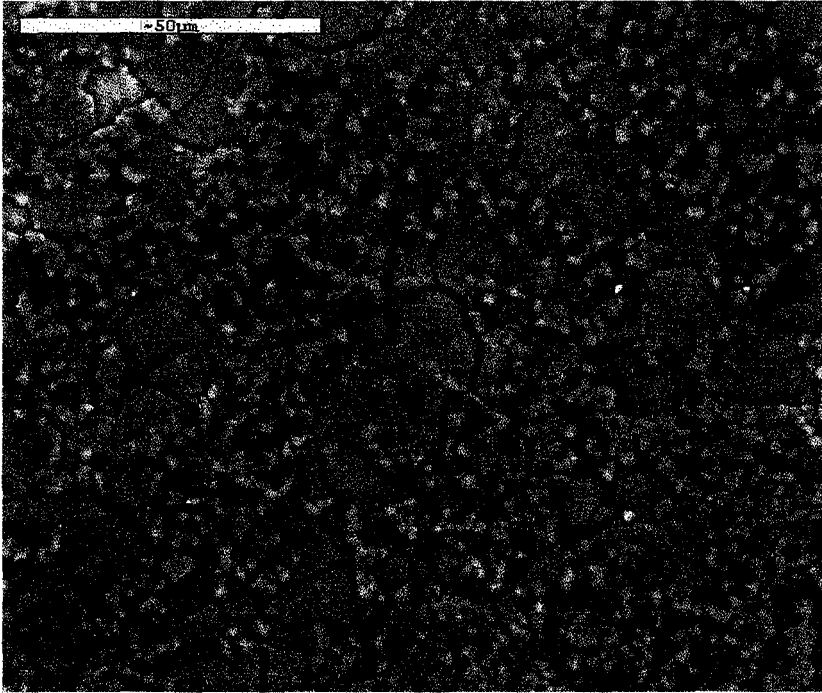
(b)

Şekil 5.21. B33a kodlu denemenin farklı büyütmelelerde çekilmiş SEM görüntüleri





(a)



(b)

Şekil 5.22. B34 kodlu denemenin farklı büyütmelelerde çekilmiş SEM görüntüleri

## 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada endüstriyel atıklardan  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$ 'i içeren yüksek fırın curufunun ve  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$ 'i içeren bor türevlerinin bileşimleri sayesinde frit üretiminde hammadde olarak kullanılabilceği belirlenmiştir. Yüksek fırın curufu fritlerin maliyetlerini düşürürken bor türevleri atığı fritlerin maliyetlerini değiştirmemiştir.

Tek ve çift pişirim duvar karolarına uygulanan opak ve transparan sır reçetelerinde kullanılan standart fritlere (TPO, TO, ÇPO ve T kodlu fritler) göre hazırlanan yüksek fırın curufu içeren fritler duvar karosu bünyesine uygulandıklarında ölçülen L, a, b değerlerine göre renk sarıya doğru kaymaktadır. Yüksek fırın curufları içerdęi  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'den dolayı ürün rengini koyulaştırmaktadır. Dolayısı ile sır renginin açılması ve curufun kaliteli hammadde haline getirilmesi için uygun ilaveler gerekmektedir. Rengin açılması için kuvars, çinko oksit ve zirkosil hammaddeleri reçeteye ilave edilebilir. Fakat kuvars ilavesi hariç bu durum maliyeti yükseltebileceğinden dezavantaj sağlayabilir. Bunun için yüksek fırın curufu içeren fritlerden elde edilen sırlara boya ilavesi yapılarak renkli sır üretiminde kullanmak daha avantajlı olabilir.

TPO kodlu tek pişirim opak fritlerin yapılan ısı mikroskobu analizleri sonucu elde edilen Şekil 5.2 ve 5.3'deki grafiklerde görüldüğü gibi erime davranışları birbirine benzemektedir. TPO kodlu frit denemelerinde kullanılan curuf miktarı (% 12, % 17, % 25) arttıkça standart fritin ton başına maliyeti % 6.5'a kadar düşmektedir.

TPO kodlu frit denemelerinde % 25 oranında yüksek fırın curufu içeren TPO3 kodlu frit duvar karosuna uygulandığında yüksek miktarda pinhol oluşumuna neden olmaktadır. Bundan dolayı biraz daha düşük oranda (% 17) yüksek fırın curufu içeren TPO2 kodlu fritin kimyasal kompozisyonu değiştirilerek elde edilen fritler (TPO2a ve TPO2b kodlu fritler) duvar karosuna uygulandıktan sonra ölçülen L, a, b değerlerine göre  $\text{SiO}_2$  miktarının artıp  $\text{ZnO}$  miktarının azalması nedeniyle beyazlık artarken sarılık azalmaktadır. % 17

oranında yüksek fırın curufu içeren TPO2 kodlu frit reçetesinde çinko oksit hammaddesinin oranı azaltılıp kuvars artırıldığında ve alümina hammaddesi kullanılmadığı için maliyet % 10 oranında düşmektedir. Benzer bir çalışmayı, Göktaş [15] demir 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. Karışıma ZnO ile beraber ağırlıkça % 3, % 10, % 20 ve % 30 oranlarında kuvars ilave edildiğinde camların renginde daha fazla açıklık görülmüştür. Ayrıca ergime prosesi esnasında karışıma ağırlıkça % 0.01-0.3 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO ve CuO gibi renklendiricilerin katkısı ile mavi, yeşil ve gri tonlarında ürünlere dekoratif açıdan estetiklik kazandırılmıştır.

TPO kodlu frit denemesine göre beyazlığı yüksek ve atık içeren diğer frit denemelerine göre (TPO2 ve TPO2a) sarılık derecesi düşük olan (Çizelge 5.5) TPO2b kodlu frit ile TPO kodlu frit aynı oranda karıştırılarak (TPO + TPO2b) karo üzerine uygulandığında beyazlık ve sarılık dereceleri standarda (TPO) yakın değerler elde edilmiştir (Çizelge 5.6). Bu nedenle yüksek fırın curufu içeren fritlerle standart frit karıştırılarak kullanılabilir.

TO kodlu tek pişirim opak fritlerin yapılan ısı mikroskobu analizleri sonucu elde edilen Şekil 5.4 ve 5.5'deki grafiklerde görüldüğü gibi erime davranışları birbirine benzemektedir. TO kodlu frit denemelerinde % 18 oranında kullanılan curuf standart fritin ton başına maliyetini % 8'e kadar düşürmektedir. TO1 kodlu fritin kimyasal kompozisyonu değiştirilerek elde edilen fritler (TO1a ve TO1b kodlu fritler) duvar karosuna uygulandıktan sonra ölçülen L, a, b değerlerine (Çizelge 5.9) göre SiO<sub>2</sub> miktarının artıp ZnO miktarının azalması nedeniyle beyazlık azalırken sarılık artmaktadır. % 18 oranında yüksek fırın curufu içeren TO1 kodlu frit reçetesinde çinko oksit hammaddesinin oranı azaltılıp kuvars artırıldığında ve alümina hammaddesi kullanılmadığı için maliyet % 20 oranında düşmektedir.

Çift pişirim opak fritlerin yapılan ısı mikroskobu analiz sonuçlarından elde edilen Şekil 5.6'daki grafikte görüldüğü gibi yüksek fırın curufu içeren ÇPO1 kodlu fritin deformasyon sıcaklığı standart frit ile (ÇPO) aynı iken bor türevleri atığı içeren ÇPO2 ve hem yüksek fırın curufu hem bor türevleri atığı içeren ÇPO3 kodlu fritlerin ısıl davranışları birbirine benzemektedir, fakat standart frite göre deformasyon sıcaklıkları yüksektir. ÇPO kodlu frit denemelerinde yüksek fırın curufu ÇPO1 ve ÇPO3 kodlu fritlerin ton başına maliyetlerini standart frite göre sırasıyla % 5.5 ve % 3 oranlarında düşürürken bor türevleri atığı ÇPO2 kodlu fritin maliyetini değiştirmemektedir. ÇPO kodlu frit denemelerinde de yüksek fırın curufu bileşiminden gelen  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$ 'den dolayı ÇPO1 ve ÇPO3 kodlu frit denemelerinin beyazlıkları azalırken sarılıkları artmaktadır (Çizelge 5.11). Bor türevleri atığının da sabit bir kimyasal kompozisyona sahip olmaması nedeniyle düşük miktarda gelebilecek olan  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  eksikliğinden dolayı ÇPO2 kodlu frit denemesinin standart frit denemesine göre beyazlığı az da olsa azalmaktadır (Çizelge 5.11).

Karasu ve Gerede [26] boraks konsantre atığını fritleştirerek yer karosu sırlarının hazırlanmasında kullandıklarında artan bor atığı ilavesi ile birlikte  $CaO$ ,  $MgO$  ve  $Al_2O_3$  miktarlarının artmasından dolayı opaklık artarken sarı renk tonuna doğru geçiş meydana gelmiştir.

Karasu ve ark. [23] boraks konsantre atığını duvar karosu sırlarında potasyum feldispat yerine belli oranlarda kullandıklarında artan atık miktarıyla standart reçeteye göre beyazlık az da olsa azalarak renk kırmızılığa doğru kaymıştır.

Tek pişirim transparan fritlerin yapılan ısı mikroskobu analiz sonuçlarına göre, bor türevleri atığı içeren TPT1 kodlu fritin standart frite oranla deformasyon sıcaklığı az da olsa yüksektir (Şekil 5.7) ve yüksek fırın curufu içeren T1 kodlu fritin standart frite oranla deformasyon sıcaklığı daha düşüktür (Şekil 5.8). Bor türevleri atığı içeren TPT1 kodlu fritin ton başına maliyeti standart frite (TPT) göre değişmemektedir. Yüksek fırın curufu içeren T1 kodlu fritin ton başına maliyeti standart fritin maliyetinden % 8 oranında düşmektedir.

Bor türevleri atığının kimyasal kompozisyonunun sabit olmamasından dolayı bileşiminden CaO, MgO ve SiO<sub>2</sub>'in fazla miktarlarda gelmesiyle oluşabilecek olan diopsit kristalleri TPT1 kodlu frit denemesinin beyazlığını standart frit denemesine (TPT) göre artırmış olabilir (Çizelge 5.13). Yüksek fırın curufunun bileşiminden gelen TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den dolayı T1 kodlu frit denemesinin standarda (T) göre sarılık derecesi artmaktadır (Çizelge 5.15).

Tek pişirim angop fritlerin yapılan ısı mikroskobu sonuçlarına göre, bor türevleri atığı içeren % 3 MgO miktarı fazla olan TPA1 kodlu fritin standart frite oranla deformasyon sıcaklığı yüksek ve yüksek fırın curufu içeren % 1.5 CaO miktarı eksik ve % 1.5 MgO miktarı fazla olan TPA2 kodlu fritin de standart frite göre deformasyon sıcaklığı düşüktür (Şekil 5.9). Standart firitten atık içeren fritlerin deformasyon sıcaklıklarının farklı olmasının nedeni kimyasal kompozisyonlarındaki MgO ve CaO miktarlarından dolayı olabilir. Bor türevleri atığı içeren TPA1 kodlu fritin ton başına maliyeti standart frite (TPA) göre değişmemektedir. Yüksek fırın curufu içeren TPA2 kodlu fritin ton başına maliyeti standart fritin maliyetinden % 7 oranında düşmektedir. Angop fritleri kimyasal kompozisyonlarına uygun angop reçetelerinde değerlendirilebilir.

Yer döşemesinde kullanılan granitler (porselen karo) sırlanarak dekoratif özellikler kazandırılmaktadır. Son yıllarda Avrupa'da (oğunlukla İtalya ve İspanya) sırlı granit üretimiyle ilgilenilmektedir. Böylece seramik karo üretiminde çok önemli gelişmeler olmaktadır. Porselen karonun sahip olduğu düşük porozite (<0.5 %) ve iyi mekanik özellikler, dış yüzey alanlarını kapsayan daha geniş kullanım alanı sağlamaktadır. Yeni rnler geliştirilirken üzerinde durulan önemli parametre, ürün özelliklerini bozmadan dekorasyonu sağlayan sırlara ihtiyaç duyulmasıdır [38,39]. Bu sırlar Tichell ve ark. [38], Descamps ve ark. [40] tarafından yapılan çalışmalara göre cam seramik sırlar olarak adlandırılmıştır. Yer karosu sırları daima aşınmaya maruz kalan malzemelerdir ve yer döşemesinde kullanılan dayanıklı seramik ürün için belirlenen ana faktörlerden bir tanesi aşınmadır. Yer karosu sırnın aşınma direncinin yükselmesi için sır sertliğinin artması gerekmektedir. Sır sertliği yükseltmenin alternatif yöntemi camsı faz

içeren, genellikle daha büyük sertliğe sahip ve kristalin faz bulunduran cam seramik kompozitleri kullanılmaktadır. Bu kompozitler, pişirme esnasında kristal oluşumu sağlayan fritlerin kullanılmasıyla yada sır bileşimlerine fritlerle birlikte kristal tozların katılmasıyla üretilmektedir [39].

Bugün hala granit üretiminin büyük kesiminde ürüne estetik özellikler veren yüzey parlatma işlemi yapılarak sırsız ürünler üretilmektedir. Sırsız granit ürünlerinin yüzeyleri aşındırıcılarla parlatma işlemine tabi tutulduğu için bünyede mevcut kapalı porozitelerin zamanla yüzeyde görülebilen daha kolay lekelenmelere neden olması kimyasal direnci ve mekanik mukavemeti düşürdüğünden dezavantajdır. Sırsız granit ürününün sırlıya göre diğer bir dezavantajı ise son ürünün aşındırıcı maliyetinden dolayı daha pahalı olmasıdır [38].

Mat fritlerin yapılan ısı mikroskobu analiz sonuçlarından elde edilen Şekil 5.10'deki grafikte görüldüğü gibi, B33 kodlu fritin  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  miktarının yüksek ve özellikle  $\text{Na}_2\text{O}$  içermemesinden dolayı deformasyon sıcaklığı B16 ve B34 kodlu fritlere göre daha yüksektir.  $\text{SiO}_2$  ergime sıcaklığını arttırdığından ve  $\text{K}_2\text{O}$ 'in  $\text{Na}_2\text{O}$ 'e göre ergime sıcaklığını yükseltmesinden dolayı B33 kodlu fritin deformasyon sıcaklığı yüksektir. B34 kodlu fritinde B16 kodlu frite göre deformasyon sıcaklığının yüksek olması  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{CaO}$  miktarlarının farklı olmasından olabilir. B16, B33 ve B34 kodlu mat fritler granit bünyelere uygulandıklarında ölçülen L, a, b değerleri (Çizelge 5.18) karşılaştırıldığında, B33 kodlu frit denemesinin beyazlığının yüksek ve sarılığının düşük olması  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  miktarlarının yüksek olmasından olabilir.

Mat frit denemelerinde yüksek fırın curufu B16a kodlu fritin deformasyon sıcaklığını standart frite (B16) göre yükseltirken, B33a kodlu fritin deformasyon sıcaklığını standart frite (B33) göre az da olsa düşürmektedir (Şekil 5.11 ve 5.12). Yüksek fırın curufunun bileşiminden gelen  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'den dolayı B16a ve B33a kodlu frit denemelerinin beyazlıkları düşmekte ve sarılıkları çok fazla derecede artmaktadır (Çizelge 5.19 ve 5.20). Yüksek fırın

curufu, B16 kodlu fritin ton başına maliyetini % 5 oranında ve B33 kodlu fritin ton başına maliyetini de % 5.5 oranında düşürmektedir (Çizelge 5.19 ve 5.20).

Mat frit denemeleri için yapılan XRD analiz sonuçlarına göre B16 ve B34 kodlu frit denemelerinde spinel fazı oluşurken B33 kodlu frit denemesinde spinel fazının yanı sıra % 10 SiO<sub>2</sub>'in fazla ve K<sub>2</sub>O içermesinden dolayı anortit ve ortoklas fazları oluşmaktadır (Şekil 5.13). CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramına göre, B16 ve B34 kodlu frit denemelerinde korundum fazının ve B33 kodlu frit denemesinde de müllit fazının oluşması beklenmektedir (Şekil 5.14). MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin faz diyagramına göre, B16 ve B34 kodlu frit denemelerinde spinel fazı oluşmakta ve B33 kodlu frit denemesinde müllit (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) fazının oluşması beklenmektedir. XRD analiz sonuçlarından elde edilen fazlarla faz diyagramlarına göre oluşması beklenen fazlar karşılaştırıldığında aynı fazların oluşmaması sinterlenme sıcaklığının ve süresinin yeterli gelmemesinden veya soğutma hızı ve vizkozite parametrelerinden dolayı olabilir.

B16 ve B34 kodlu frit kompozisyonlarının B33 kodlu frit kompozisyonuna göre farkı Na<sub>2</sub>O içermesi, K<sub>2</sub>O içermemesi, % 5 MgO'in fazla ve SiO<sub>2</sub>'in düşük miktarda olmasıdır (Çizelge 5.17). Burada sınır ısıl genleşme katsayısının yükselmesine neden olan Na<sub>2</sub>O'in yüksek ve SiO<sub>2</sub>'in düşük miktarda olması ve K<sub>2</sub>O'in olmaması olabilir. K<sub>2</sub>O ısıl genleşme katsayısını düşürmektedir. Aslında MgO düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olması nedeniyle sır çatlağını önlemeye yardımcı olmaktadır. Fakat Na<sub>2</sub>O ve SiO<sub>2</sub> miktarları ve K<sub>2</sub>O'in olmaması daha etkin olabilir.

B16 kodlu frit denemesinin SEM görüntüsünde (Şekil 5.18) kristal oluşumu görülmezken B34 kodlu frit denemesinin SEM görüntüsünde de (Şekil 5.22) kristaller oluşmaya başlamış fakat büyüme görülmemektedir. Kristallerin oluşması ve büyümesi için ilave fazlar kullanılabilir veya sinterlenme sıcaklığı ve süresi arttırılabilir veya bileşim, soğutma hızı ve vizkozite parametreleri değiştirilebilir. Bunların yanı sıra; B16 ve B34 kodlu fritlerin kimyasal kompozisyonunda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı düşürülebilir ve/veya BaO miktarı arttırılabilir.

B33 kodlu firit denemesinin SEM görüntüsünde (Şekil 5.20) ince kristallerin oluştuğu görülmektedir. B16 ve B34 kodlu firit denemelerine göre B33 kodlu firit denemesinin  $Al_2O_3$  miktarının düşük olması, kristal gelişimini arttırmakta,  $Na_2O$  içermeyip  $K_2O$  içermesi ve  $SiO_2$  miktarının yüksek olması ısı genleşme katsayısını düşürmektedir. B33 kodlu firit denemesinin ısı genleşme katsayısı B16 ve B34 kodlu firit denemelerine göre düşük olduğundan SEM görüntüsünde (Şekil 5.20) çatlaklar görülmemektedir.

Yüksek fırın curufu içeren B16a ve B33a kodlu firit denemelerinin SEM görüntülerinde (Şekil 5.19 ve 5.21) kristal oluşumu görülmektedir. Sonuç olarak, curuf mat firitlerden elde edilen sırlarda kristal oluşumuna fayda sağlamaktadır. Fakat oluşan kristaller curuf içermeyen mat sırdaki kristallere göre kalın, büyük ve az miktarda oluşmuştur. Bu nedenle kristal oluşumunu iyileştirmek için bileşim, soğutma hızı ve vizkozite parametreleri değiştirilebilir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; yüksek fırın curufunun ve mat firitlerden üretilen sırların dönüşüm sıcaklıklarının [ $T_g$  (cam geçiş sıcaklığı),  $T_c$  (kristalizasyon sıcaklığı) ve  $T_m$  (oluşan kristalin fazların ergime sıcaklığı)] belirlenmesi için Diferansiyel Termal Analiz (DTA) tekniğinin kullanılması ve sırların ısı genleşme katsayılarını belirlemek amacıyla sırlarla granit bünyenin uyumluluğu için Dilatometre Analizi yapılması gerekmektedir.

Dias ve ark. [39] seramik karo sırnın aşınma direncini yükseltmek amacıyla ZnO miktarları farklı olan iki ticari firite değişik oranlarda takviye elementleri sağlayan kristalin tozların [alümina ( $Al_2O_3$ ), müllit ( $Al_6Si_2O_{13}$ ), titanyum oksit ( $TiO_2$ ) ve zirkonya ( $ZrO_2$ )] ilavesiyle mikroyapıda kristal oluşumunu çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre takviye faz miktarı arttıkça porozite artmış ve % 10 oranından düşük miktarlar avantaj sağlamıştır. Takviye fazlardan alümina, zirkonya ve müllit fazlarının sağladığı kristaller daha yüksek sertliğe sahip olduğundan aşınmaya karşı daha iyi direnç sağlamaktadır.



## KAYNAKLAR

- [1] DUMAN, N. ve ÖZGEN, S., *Termik santral atık uçucu küllerinin seramik karo üretiminde değerlendirilmesi*, III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: GÜNAY, V., MANDAL, H. ve ÖZGEN, S.), Türk Seramik Derneği Yayınları No:16, İstanbul, 204-209 (1996)
- [2] ÖVEÇOĞLU, M.L., *Karabük yüksek fırın curuflarından geliştirilen cam-seramiklerin fiziksel özellikleri*, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ÖVEÇOĞLU, M.L., YAPARLAR, H.), Türk Seramik Derneği Yayınları No:10, İstanbul, 393-404 (1994)
- [3] YOUSSEF, N.F., ABADIR, M.F. ve SHATER, M.A.O., *Utilization of soda glass (cullet) in the manufacture of wall and floor tiles*, J. of Euro. Ceram. Soc., **18**, 1721-1727 (1998)
- [4] TARGAN, Ş., ERDOĞAN, Y., OLGUN, A., ZEYBEK, B. ve SEVİNÇ, V., *Kula çürufu, bentonit ve kolemanit atıklarının çimento üretiminde değerlendirilmesi*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 259-266 (2002)
- [5] ANDREOLA, F., BARBIERI, L., CORRADI, A., LANCELLOTTI, I. ve MANFREDINI, T., *Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing porcelainized stoneware tiles manufacturing*, J. of Euro. Ceram. Soc., **22**, 1457-1462 (2002)
- [6] BENTLİ, İ., ÖZDEMİR, O., ÇELİK, M.S. ve EDİZ, N., *Bor atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 250-258 (2002)
- [7] AY, N., KUŞHAN, Ş.R., GÜVEN, Z., AYDEMİR, H.G. ve KOŞAN, H., *Sağlık Gereçleri Atıklarının (Alçı, Ürün, Çamur) Değerlendirilmesi*, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No: P/99-05, Eskişehir (1999)
- [8] MONFORT, E., GARCIA-TEN, J., MONRO, M. ve BOU, E., *Feasibility of recycling fired tile waste*, Qualicer VII. World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón, Spain, POS 99-101 (2002)

- [9] PANCAR, Y. ve KARA, A., *Pişmiş kiremit atıklarının değerlendirilmesi*, 1. Uluslararası Eskişehir Pişmiş Toprak Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 93-101 (2001)
- [10] NICOLESCU, M., BOROICA, L., BOROICA, I. ve URSU, D., *Mosaic and granite type products from glass cullets and other industrial wastes*, International Ceramics Journal, 71-74 (2001)
- [11] YURTSEVER, H.Ö., *Atık camların yer karosu üretiminde değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2002)
- [12] MARGHUSSIAN, V.K. ve MAGHSOODIPOOR, A., *Fabrication of unglazed floor tiles containing Iranian copper slags*, Ceramics International, **25**, 617-622 (1999)
- [13] KHATER, G.A., *The use of Saudi slag for the production of glass-ceramic materials*, Ceramics International, **28**, 59-67 (2002)
- [14] GHOSH, S., DAS, M., CHAKRABARTI, S. ve GHATAK, S., *Development of ceramics tiles from common clay and blast furnace slag*, Ceramics International, **28**, 393-400 (2002)
- [15] GÖKTAŞ, A.A., *Curuf bazlı saydam cam ve açık renkte cam seramik üretimi ve özellikleri*, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ÖVEÇOĞLU, M.L. ve YAPARLAR, H.), Türk Seramik Derneği Yayınları No:10, İstanbul, 405-413 (1994)
- [16] KAVAKLI, B. ve ARCASOY, A., *Yüksek fırın curufları ile gencer alüminyum atıksu arıtma çamurlarının yapı malzemesi olarak değerlendirilmesi*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları No: 20, Eskişehir, 103-110 (1998)
- [17] ÖVEÇOĞLU, M.L., ÇATAKLI, E., ERKMEN, Z.E. ve ÖZKAL, B., *Microstructural morphologies of slag based glass-ceramics nucleated with 5 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5 wt% TiO<sub>2</sub>*, Key Engineering Materials, **206-213**, 863-866 (2002)

- [18] ÖNER, M., ERDOĞDU, K. ve GÜNLÜ, A., *Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement*, Cement and Concrete Research, **32**, 1-7 (2002)
- [19] DAVIES, M.W., KERRISON, B., GROSS, W.E., ROBSON, M.J. ve WICHALL, D.F., *Slagceram: A glass ceramic from blast-furnace slag*, Journal of Iron and Steel Institute, **2**, 666 (1970)
- [20] FOLGUERAS, M.V., NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. ve ALARCON, O.E., *Quantitative phase analysis in sintered glass-ceramics obtained from industrial wastes*, Qualicer VII. World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón, Spain,, P.GI 191-200 (2002)
- [21] TANOĞLU, M., KARA, H., ve ÖVEÇOĞLU, M.L., *Çeşitli hammadde katkılı atık demir-çelik curuflarından geliştirilen cam seramikler: Doğal kromit katkılı curuf bazlı cam seramiklerin karakterizasyonu*, Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ÖVEÇOĞLU, M.L.), Türk Seramik Derneği Yayınları No:5, İstanbul, 127-137 (1992)
- [22] ÖVEÇOĞLU, M.L., KINIKOĞLU, S. ve TAŞAR, M.S., *Development and characterization investigations of titania nucleated slag based glass-ceramics*, Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ÖVEÇOĞLU, M.L.), Türk Seramik Derneği Yayınları No:5, İstanbul, 108-118 (1992)
- [23] KARASU, B., KAYA, G. ve KOZULU, R., *Konsantre boraks atığının duvar karosu sırlarında K-feldispat yerine kullanımı*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 193-197 (2002)
- [24] YAMAN, C. ve MARŞOĞLU, M., *Bor minerali atıklarından üretilen camsı maddenin olası kullanım alanları*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları No: 20, Eskişehir, 97-102 (1998)
- [25] GENÇ, S., SEVİNÇ, V., ÖZŞEKER, A. ve ÇAKI, M., *Etibank Kırka-Boraks işletmesi konsantratör atığının sır hammaddesi olarak değerlendirilmesi*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları No: 20, Eskişehir, 119-124 (1998)

- [26] KARASU, B. ve GEREDİ, E., *Firitleştirilmiş boraks konsantre atığının yer karosu sırlarının özelliklerine etkisi*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 198-201 (2002)
- [27] ÖZASLAN, B., *Bor ürünleri ve Türk seramik sektörüne etkileri*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 22-25 (2002)
- [28] KARTAL, A. ve GÜRTEKİN, H., *Çeşitli bor hammaddelerinin sırn erime davranışlarına etkileri*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 48-52 (2002)
- [29] KARASU, B., KAYA, G. ve KOZULU, R., *Evaluation of Etibank-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey in Wall Tile Glazes*, Abstract Book of the 104<sup>th</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society, 275 (2002)
- [30] KARASU, B., KAYA, G. ve KOZULU, R., *Characterization of Opaque Wall Tile Glazes Containing Etibor-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey*, Proceeding of International Ceramic Congress and Exhibition, Australasian Ceramic Society, Perth, Australia, 191-192 (2002)
- [31] KARASU, B., KAYA, G. ve YURDAKUL, H., *Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantre ve türev atıklarının duvar karosu bünye özelliklerine etkisi*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 224-228 (2002)
- [32] EDİZ, N., YURDAKUL, H. ve İSSİ, A., *Etibor Kırka Boraks İşletmesi DSM elek üstü atığının duvar karosu bünyesinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 240-245 (2002)
- [33] KÖSEOĞLU, K. ve BAYÇA, S.U., *Döküm çamuruna %10 ve %20 kolemanit ve üleksit atıkları ilavesinin viskozite ve mukavemet özellikleri üzerine etkileri*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 207-212 (2002)
- [34] KAVAS, T. ve ÖNCE, G., *Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantratör atıklarının pres tuğla üretiminde ergitici eleman olarak kullanılabilirliği*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 219-223 (2002)

- [35] EMRULLAHOĞLU, Ö.F., EMRULLAHOĞLU, C.B. ve TEMEL, P., *Etibor Kırkı Boraks atığı ile Afyon Reis mermer atığından beyaz tuğla üretiminin araştırılması*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 229-234 (2002)
- [36] TARGAN, Ş., ERDOĞAN, Y., OLGUN, A., ZEYBEK, B. ve SEVİNÇ, V., *Kula curufu, bentonit ve kolemanit atıklarının çimento üretiminde değerlendirilmesi*, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı (Ed: ERASLAN, K.), Kütahya, 259-266 (2002)
- [37] TURAN, S., *Firit kompozisyonlarında maliyet azaltıcı önlemler*, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No: P2000/7, Eskişehir (2000)
- [38] TICHELL, M.T., BAKALI, J., SÁNCHEZ, J., PORTOLÉS, J., SOLER, C., NEBOT-DÍAZ, I., SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. ve CARDA, J.B., *Glass-ceramic glazes with alüminate and alumino-silicate crystallisations, adapted to porcelain tile bodies*, Qualicer VI. World Congress on Ceramic Tile Quality, II, Castellón, Spain, P.GI 465-474 (2000)
- [39] DIAS, L.L., QUINTERIO, E. ve BOSCHI, A.O., *Effect of the presence of crystals on glaze wear resistance*, Qualicer VI. World Congress on Ceramic Tile Quality, I, Castellón, Spain, P.GI 17-25 (2000)
- [40] DESCAMPS, P., TIRLOCQ, J., DELETTER, M. ve CAMBIER, F., *The composite approach for the reinforcement of ceramic floor tiles*, Qualicer VI. World Congress on Ceramic Tile Quality, II, Castellón, Spain, P.GI 379-395 (2000)