

**SEYİTÖMER TERMİK SANTRAL UÇUCU
KÜLÜNÜN YER VE DUVAR KAROSU SIRLARININ
RENKLENDİRİLMESİNDE KULLANIMI**

Gönül DOĞRU
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak – 2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gönül DOĞRU' nun **Seyitömer Termik Santral Uçucu Külünün Yer ve Duvar Karosu Sırlarının Renklendirilmesinde Kullanımı** başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **12.02.2024** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **17.02.2024.** tarih ve **..6/2.....** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SEYİTÖMER TERMİK SANTRALİ UÇUCU KÜLLERİNİN YER VE DUVAR KAROSU SIRLARININ RENKLENDİRİLMESİNDE KULLANIMI

GÖNÜL DOĞRU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç.Dr. Münevver ÇAKI
2004, 54 sayfa

Seramik endüstrisinde kullanılan pigmentler, çeşitli oksitlerin karıştırılması ve yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ile elde edilir. Oksitler, uygun nitelikte hammadde veya endüstriyel proses atıkları olabilir. Bu çalışmada, Kütahya Seyitömer Termik Santralı baca atığı olan uçucu küllerin yer ve duvar karosu sırlarının renklendirilmesinde kullanıma uygun pigment üretimi için değerlendirebilme olanakları araştırılmıştır. Öncelikle uçucu küller ve farklı oksit bileşimleri ile hazırlanan pigmentler yer ve duvar karosu sırlarında kullanılmıştır. Sırlı yüzeylerden istenilen parlak ve düzgün yüzeyler Uçucu kül + Al_2O_3 + Cr_2O_3 sisteminden elde edilmiştir. Çalışma bu üçlü sistemin incelenmesi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bu sistemde hazırlanan pigmentlerin yer ve duvar karosu sırlarında krem rengi ve kahverengiden, koyu yeşile renk verdiği görülmüştür.

Çalışma sonucunda termik santral uçucu küllerinin yer ve duvar karosu sırlarında renklendirici olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu Kül, Atık, Pigment

ABSTRACT

Master of Science Thesis

USE OF SEYİTÖMER THERMAL ENERGY PLANT'S FLY ASHES IN COLOURING THE FLOOR AND WALL TILE GLAZES

GONUL DOGRU

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assist.Prof. Munevver Cakı
2004, 54 pages**

The pigments, which are used in the ceramic industry, are obtained by mixing various oxides calcining at high temperatures. These oxides could either be suitable raw materials or industrial process wastes. In this study, the possible usage of fly ashes from Kütahya Seyitömer Thermal plants for the production of pigments to be used in coloring of the floor and wall tile glazes were investigated. First of all, fly ashes and pigments which are prepared from different oxide compositions were used in floor and the wall tile glazes. Brightness and smooth surfaces which are desired from glazed surfaces were investigated from the fly ash + Al_2O_3 + Cr_2O_3 . Pigments that are prepared in this system, were observed to give colors changing from cream and brown to dark green at floor and wall tiles.

As a result, it was determined that fly ashes of Seyitömer Thermal plants can be used to produce pigments to use in floor and wall tile glazes.

Keywords: Fly Ash, Waste, Pigment

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında hoşgörüsünü, desteğini ve güvenini esirgemeyen, engin bilgilerinden faydalandığım tez danışmanım Sn. Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI' ya , deneysel çalışmalarımın her safhasında yardımları bulunan başta Yaşar DURSUN olmak üzere tüm Kütahya Seramik Fabrikası Laboratuvarı çalışanlarına, yazılım desteklerinden dolayı Şule SERT, Mehmet AKKAN ve A.Metin ÇERKEŞ 'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca hayatımın her anında sevgilerini ve desteklerini gösteren aileme ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Gönül DOĞRU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK SIRLARININ RENKLENDİRİLMESİ	2
2.1. Sırın Renklendirilmesinde Kullanım Oksitler	2
2.1.2. Krom Oksit (Cr_2O_3)	2
2.1.2. Demir Oksit (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4)	2
2.1.3. Kobalt Oksit (CoO)	3
2.1.4. Bakır Oksit (CuO, Cu_2O)	4
2.1.5. Mangan Dioksit (MnO_2)	5
2.1.6. Kalay Dioksit (SnO_2)	5
2.1.7. Zirkon Dioksit (ZrO_2)	6
2.1.8. Titan Dioksit (TiO_2)	6
2.1.9. Antimon Oksit (Sb_2O_3, Sb_2O_5)	6
2.2. Pigment Üretimi	7
2.2.1. Hammade Seçimi ve Kontrolü	8
2.2.2. Harmanlama ve Karıştırma	8
2.2.3. Kalsinasyon	9
2.2.4. Öğütme	9
2.2.5. Kurutma ve Pulverizasyon	9
2.2.6. Üretimin Proses Kontrolü	11
2.3. Renk ve Renk Oluşumunu Etkileyen Faktörler	12
2.4. Rengin Ölçülmesi ve Renk Ölçüm Yöntemleri	13

3. TERMİK SANTRAL UÇUCU KÜLÜ	15
3.1. Termik Santral Uçucu Külü	15
3.2. Çalışmanın Amacı	18
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
4.1. Kullanılan Hammaddeler	19
4.2. Kullanılan Cihazlar	20
4.3. Pigment Hazırlama ve Uygulama	21
4.3.1. Uçucu Kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ Üçlü Sistemine Göre Pigment Hazırlama ve Uygulama	22
4.4. Nihai Ürünlere Uygulanan Testler	25
4.4.1. Renk Değerlerinin Ölçülmesi	25
4.4.2. X-Işınımı Kırınım (XRD) Analizi	25
4.4.3. Harkort Testi	25
4.4.4. Otoklav Testi	26
4.4.5. Sırlı Yüzey Aşınma Testi	26
4.4.6. Sırlı Yüzeyin Sertlik Derecesi Belirlenmesi	27
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
5.1. Pigment Üretim Sonuçları	28
5.2. Pigment İçeren Sırlı Yer ve Duvar Karolarının Renk Değerleri	29
5.3. Uçucu Kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ Üçlü Sistemine Göre Hazırlanan Pigmentli Duvar ve Yer Karoları Renk Değerleri	34
5.4. X-Işınımı Kırınım Analizi Sonuçları	42
5.5. Sırlı Yer ve Duvar Karoları Harkort Testi Sonuçları	46
5.6. Sırlı Yer ve Duvar Karoları Otoklav Testi Sonuçları	47
5.7. Sırlı Yer Karolarına Uygulanan Yüzey Aşınma Testi Sonuçları	48
5.8. Yer Karolarına Uygulanan Yüzey Sertliği Testi Sonuçları	49

6.GENEL SONUÇLAR50

KAYNAKLAR52

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Pigment üretim şeması	10
2.2. Pigment üretiminde proses kontrol akım şeması	11
4.1. Uçucu kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O üçlü sisteminde hazırlanan pigment karışımlarına ait reçetelerin kodları	23
5.1. Uçucu külün öğütülmeden pigment üretilerek yer karosu mat sırina %1 ve %3 oranlarında katılması sonucu elde edilen renkler	28
5.2. Uçucu külün öğütülerek 1170°C ' de kalsinasyonu sonucu elde edilen görüntüsü	29
5.3. CuO ilaveli karışımın (H kodlu pigment) 1170 °C' de kalsinasyonu sonucu renkler	31
5.4. Uçucu kül ve farklı oksitlerle hazırlanan pigmentlerin (A, B, C, D, E, F) yer karosu mat sırina % 1 ve % 3 ilavesiyle elde edilen renkler	32
5.5. Uçucu kül ve farklı oksitlerle hazırlanan pigmentlerin (A, B, C, D, E, F) duvar karosu şeffaf sırina % 1 ve % 3 ilavesiyle elde edilen renkler	33
5.6. Uçucu kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O üçlü sisteminde hazırlanan 1-12 no'lu pigmentlerin yer karosu mat sırina % 3 ilavesiyle elde edilen renkler	36
5.7. Uçucu Kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O üçlü sisteminde hazırlanan 13-24 no'lu pigmentlerin yer karosu mat sırina % 3 ilavesiyle elde edilen renkler	37
5.8. Uçucu Kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O üçlü sisteminde hazırlanan 25-36 no'lu pigmentlerin yer karosu mat sırina % 3 ilavesiyle elde edilen renkler	38

5.9. Uçucu kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O üçlü sisteminde hazırlanan no'lu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırtına % 3 ilavesiyle elde edilen renkler	39
5.10. Uçucu kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O üçlü sisteminde hazırlanan 13-24 no'lu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırtına % 3 ilavesiyle elde edilen renkler	40
5.11. Uçucu kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O üçlü sisteminde hazırlanan 25-36 no'lu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırtına % 3 ilavesiyle elde edilen renkler	41
5.12. Uçucu külün XRD paterni	42
5.13. Uçucu külün XRD paterni 1170 °C' de öğütülmeden kalsine edilen uçucu külün XRD paterni	42
5.14. 1 no' lu pigmentin (%80 uçucu kül + %10Cr ₂ O ₃ + %10 Al ₂ O ₃) XRD paterni	43
5.15. 5 no'lu pigmentin (%60 uçucu kül + %20 Cr ₂ O ₃ + %20 Al ₂ O ₃) XRD paterni	43
5.16. 13 no'lu pigmentin (%40 uçucu kül + %30Cr ₂ O ₃ + %30 Al ₂ O ₃) XRD paterni	44
5.17. 29 no'lu pigmentin (%10 uçucu kül + %80Cr ₂ O ₃ + %10 Al ₂ O ₃) XRD paterni	44
5.18. 36 no'lu pigmentin (%10 uçucu kül + %10Cr ₂ O ₃ + %80 Al ₂ O ₃) XRD paterni	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Uçucu külün tane boyut dağılımı	19
4.2. Uçucu külün kimyasal bileşimi	19
4.3. Yer ve duvar karosu sırları için hazırlanan pigment reçeteleri	21
4.4. Uçucu kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ üçlü sisteminde verilen noktalardaki % bileşimleri	24
4.5. Sırlı yüzeylerin aşındırdıkları devir sayısına göre sınıflandırılması	26
4.6. Mohs sertlik skalası	27
5.1. Uçucu kül ve farklı oksitlerle hazırlanan pigmentlerin yer karosu mat sırna ilavesiyle elde edilen ölçüm sonuçları	30
5.2. Uçucu kül ve farklı oksitlerle hazırlanan pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırna ilavesiyle elde edilen ölçüm sonuçları	30
5.3. Uçucu kül + Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ üçlü sisteminde hazırlanan pigmentlerin yer ve duvar karosu sırlarına % 3 ilavesiyle elde edilen renk ölçüm sonuçları	34
5.4. Sırlı duvar ve yer karoları numuneleri harkort testi sonuçları	46
5.5. Sırlı duvar ve yer karoları numuneleri otoklav testi sonuçları	47
5.6. Pigmentli yer karoları numuneleri ile referans sırlı karoların yüzey aşınma testi sonuçları	48
5.7. Pigmentli yer karoları numuneleri ile referans sırlı karoların yüzey sertliği testi sonuçları	49

1.GİRİŞ

Ülkemizde diğer endüstri dallarında olduğu gibi seramik sektörü de hızlı bir gelişim göstermektedir. Sanayileşme, üretim yapmak, yani kaynak tüketmek demektir. Seramik endüstrisinde girdi olarak, büyük kısmı doğal kaynaklardan sağlanan hammaddeler kullanılmaktadır. Saflığı yüksek hammaddelerin her geçen gün rezervlerinin azalıyor olması, seramik sektöründe alternatif hammadde arayışlarını da beraberinde getirmektedir. Gün geçtikçe daralan rezervler nedeniyle seramik endüstrisinde yüksek kaliteli hammaddelerin temini dolayısıyla kullanımı giderek zorlaşmaktadır. Daha az kaliteli hammaddelerin kullanımına başvurmakta, üretim sonucunda elde edilen atık malzemelerin yada diğer endüstri kollarından gelen ikincil hammadde denen hammaddelerin yeniden kullanılacağı yeni yöntemlerin bulunmasına yönelik çalışmalar artmaktadır. Ayrıca, yaşanan çevrenin korunması konusunda gelişen bilincin de etkisiyle artık çeşitli endüstri dallarının artık malzeme olarak adlandırılan yan ürünlerinin değerlendirilme imkanlarının araştırılması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır [1].

Geleneksel seramik ürünlerinin renklendirilmesinde geçiş elementleri oksitleri ve uygun hammaddelerin belli oranlarda karıştırılıp standart boya hazırlama süreçlerinden geçirilmesi sonucu üretilen pigmentler kullanılmaktadır.

Pigment, doğru bir şekilde formüle edilip hazırlanmış hammaddeler topluluğunun ürünüdür ve genelde oksitler, karbonatlar, tuzlar, alümina ve silikadan üretilir. Uygulanan kalite ve süreç kontrol işlemleri de ürün kararlılığının korunabilmesi açısından önemlidir. Pigment boya üretimi her aşamasında hassas kontrol gerektirmekte olup karıştırma, kalsinasyon ve son ürünün tane boyutunu küçültmek kademelerinden meydana gelen bir süreçtir [2].

Bu çalışmada, Kütahya Seyitömer termik santrali baca atığı olan uçucu kül, farklı oksitler ile harmanlanmış ve pigment üretilerek seramik sırlarında renklendirici olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. SERAMİK SIRLARININ RENKLENDİRİLMESİ

2.1. Sırın Renklendirilmesinde Kullanılan Oksitler

2.1.1. Krom oksit (Cr_2O_3)

Yüksek sıcaklıkta gelişen sırlarda yeşil renk elde edilmesinde kullanılır [3]. Sırın ergime sıcaklığını yükseltir. Normalde krom yeşil renk vermesine rağmen, kırmızı kristalin etki, yüksek kurşunlu, düşük alüminalı 800-900°C de olgunlaşan bir sıra krom oksidin ilavesi ile elde edilebilir, fakat böyle bir sırın kararlılığı endüstriyel kullanımı engeller. Çinko oksidin, krom oksit içeren bir sıra ilavesi kahverengi tonlarının gelişmesine neden olur, eğer böyle bir sır yüksek miktarda kurşun içeriyorsa sarı bir renk oluşur [4].

Kalay oksit, yüksek miktarlarda toprak alkali oksitleri ve silika içeren sırlarda pembe rengi %0,5-1,5 krom oksit ilavesiyle geliştirir. 1100°C üzerindeki sıcaklıklarda, krom oksit içeren sırlarda, uçuculuğundan dolayı fırın atmosferinde bu oksit kaybolur. Kalayla etkileşen (opak) sırlar pembe renk veya çinko oksit içeren sırlarla kahverengi tonlarını verir. Bu etki “krom parıltısı” olarak bilinir [4].

2.1.2. Demir Oksit (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4)

Doğal demir oksit (hematit) genel olarak kırmızı kahveden, gri-kahveye uzanan renklerin eldesinde kullanılır. Siyah demir oksit (FeO) genelde kırmızı demir oksit gibi aynı renk eldesini sağlar fakat gerçekte oksijenle olan ilişkisinden dolayı ortama kırmızı oksitten daha çok demir verir, elde edilen renkler daha koyudur [5].

Nötral ve oksidasyon pişirim koşulları altında siyah demir oksitlerin çoğu pişirme operasyonları sırasında kırmızı demir oksite dönüşür. İndirgen koşullar altında eğer uygun ortam sağlanırsa demir oksitin birçok formundan siyah elde edilebilir. Kırmızı demir oksit siyah demir oksitten daha iyi dağılım sağladığı için sırlarda daha çok tercih edilir [5].

Genel olarak sırlarda oksitleyici pişirimlerde, demir oksit ile, katkı oranlarına göre, sarı kahverengi, kızıl kahverengi, şarap kırmızısı renkler elde edilir. İndirgeyici atmosferde ise, gri-mavi ve koyu gri renk tonları elde edilir.

Demir oksitin kırmızı, turuncu, sarı, yeşil içerisinde değişen geniş bir renk aralığı vardır. Sarı-kahverengiden kahverenginin her tonuna doğru, kırmızı-kahverengiden siyaha doğru çeşitli renkler ve indirgen ortamlarda ise gri, mavi-gri, ve yeşil renkler gösterir [4].

Demir oksit ile doyurulan bir sırda, bakır ve mangan oksitler ile doyurulan sırlarda ortaya çıkan metalik görünümün yerini, pürüzlü mat bir yüzey görünümü alır. Sırdaki Al_2O_3 'ün artmasıyla orantılı olarak, demirin verdiği sarı tonlar kahverengiye, SrO, CaO ve BaO katkıları ile de sarımtırak kahverengiye dönüşür. Demir bileşikleri ile renklendirilmiş sırlarda TiO_2 katkısı ile koyu kahverengi, SnO_2 katkısı ile de kızıl kahverengi tonlar elde edilir.

Sağladıkları renk çeşitliliği ve yüksek sıcaklıkta kararlılıklarından dolayı demir oksitler en kullanışlı seramik renklendiricilerden biridir [5].

2.1.3. Kobalt Oksit (CoO)

Sırlarda %1-2 oranındaki kobalt oksit ilavesi koyu mavi ve siyah renk oluşturur. Kurşunlu ve alkalili sırlarda canlı ve parlak bir görüntü verir. Kobalt oksitin dezavantajı yüksek renk yoğunluğundan dolayı pişmiş ürünlerde ufak lekeler oluşturmasıdır. Bu problemi gidermenin bir yolu kobalt oksit yerine ince taneli kobalt karbonat kullanmaktır.

Zafır % 7-10 kobalt oksit içeren kobalt cevherinin kalsine edilmiş şeklidir. Kobaltlı sırlar diğer oksitlerde olduğu gibi pişirme sıcaklığı ve fırın atmosferine karşı çok hassas değildir. Bileşimine girdiği siyah sırların daha koyu ve parlak olmasını sağlarlar [5].

Kobaltın arsenat ve fosfat bileşikleri ile sırlarda MgO'in de varlığı ile, mavi-mordan koyu mora dek değişebilen renk tonları elde edilir. Titan ile belli ölçülerde matlaştırılmış sırlar, kobalt ile renklendirildiklerinde, gri-maviden yeşile kadar değişik renkler ortaya çıkar. Kadmiyum sarısı sırlara %0,5 kadar CoO katkısı, rengin sarıdan parlak yeşile dönüşmesini sağlar.

Normal saydam bir sırn siyaha boyanmasında, başta kobalt oksit olmak üzere demir, krom ve mangan oksitlerin belirli oranlarda birlikte kullanılmalarından yararlanır. Kobaltın oksitlerinin çeşitli değerliliklerinin sır

içinde uğradığı değer değişikliklerinin neden olduğu oksijen çıkışı, sır yüzeyinde iğne deliklerine yol açar [3].

Kobalt diğer renk tonlarının hazırlanmasında sıkça kullanılır ve iyi bir siyah rengin elde edilmesinde ,iridyum siyahlarının haricinde, gerekli renklendiricidir. Parlak siyah renk, gerekli oranda kobalt oksit kullanılmadan elde edilemez [5].

2.1.4. Bakır Oksit (CuO, Cu₂O)

Bakır oksit oksidatif veya nötral pişirme koşulları altında olgunlaşan sırlarda elma yeşili renginin elde edilmesi için kullanılır. Redüktif şartlar altında kırmızı renkte elde edilebilir.

Alkalın sırlarda % 3 – 5 bakır ilavesi çekici turkuaz mavi renk sağlar. Çinko ve bor oksit bu etkiyi önler. Kobalt ve demirde de olduğu gibi bakırın akışkanlaştırıcı etkisi sırn pişirim aralığını azaltır [5].

Bol lityumlu sırlarda , bakır bileşikleri ile mavi renkler elde edilebilir. Böyle bir sıra çok az SnO₂ katkısı yapıldığı zaman, indirgeyici atmosferde bakır kırmızısı elde edilebilir. Alkalili bakırlı sırlarda, artan mol oranlarında kullanılan CaO, MgO ve BaO ile yeşile dönen renkler elde edilebilir. Aynı görevi kaolin katkısı da yapar.

Normal parlak bir sırn, bakır bileşikleri ile doyurulması sonucu, %8 ile %25 katkı sınırları içinde siyah mat metalik sırlar elde edilir. Bu türdeki metalik sırların yüzeyleri, lekelerle karşı çok hassas olup, el ile tutulduğunda üzerinde iz kalır [3].

Bakır karbonat (CuCO₃) , bilinen malahit yeşili, temelde bakır karbonatın sıra redükleyici bir ortamda uygulanmasıyla elde edilir. Suda çözünmez ve değirmene ilave edilebilir. Kalay oksit ve ince silisyum karbür içeren ham sırda, bakır karbonat mor-pembe renkler verir [4].

2.1.5. Mangan Dioksit (MnO_2)

Seramik sırlarında ve boyalarının yapımında, kahverengi, mor ve siyah renklerin elde edilmesinde en çok mangan bileşikleri kullanılır [3].

Mangan dioksit renklendirici ana oksitlerden biridir. Kurşunlu sıra % 8'lik ilavesi zayıf morumsu renk ve yüksek alkali sırlarda daha belirgin mor renk sağlar. Mangan bileşikleri boya ve sır yapımında kullanılır. Borlu sırlarda kahverengi leylak olur . Kalaylı örtücü sırlarda çok az mangan bileşikleri katkısı ile, mora dönüşen renkler elde edilir .

Düşük veya orta pişme sıcaklıklarında, % 5 demir oksit ilavesi ile kahverengi renkler elde edilir. Mangan dioksitin ısı ile parçalanması sonucu mangan oksit oluşur. Serbest kalan oksijen sırda hava kabarcığına sebep olur. Bu bakımdan mangan karbonat ($MnCO_3$) kullanmak daha avantajlıdır [5].

2.1.6. Kalay Dioksit (SnO_2)

Seramik teknolojisinde "örtücülük" alanında en tanınmış madde olan SnO_2 , aynı zamanda bir çok seramik boyasının temelini oluşturur. Beyaz örtücü emaye ve seramik sırlarının yapımında büyük ölçüde kalay oksitten yararlanma pahalılığı nedeni ile hemen hemen terkedilmiş olup, bu örtücülük maddesi yerini sırlarda artık zirkona bırakmıştır.

Saydam bir sırı tamamen beyaz örtücü yapmak için, sırn türüne göre %5-10 SnO_2 katkısı kullanılır. Renkli örtücü sırlar elde etmek için de, bu beyaz örtücü sır, renk veren oksitler ile istenilen renge boyanabilir.

Bakır ile yeşile boyanmış kurşunlu saydam bir sır, SnO_2 katkısı ile maviye dönüşür. Tam bir mavi renge ulaşmak için bakırlı sırn kurşun oranının çok azaltılması, buna karşın alkali oranının artırılması gerekir. Bu tür sırlarda kobalt kullanılmaksızın gök mavisi tonları da elde etmek olanağı vardır. Bu durumda bakır ile renklendirilmiş ve yaklaşık %5 SnO_2 katkılı sırda, bor okside de yer verilmelidir.

SnO_2 katkısı ile, krom kırmızısı sırlarda oluşan ve bazen istenmeyen kristal yapıya engel olunur ve sırn yüzeyinin daha düzgün ve parlak olması sağlanır [3].

2.1.7. Zirkon Dioksit (ZrO_2)

Kalay oksit gibi örtücülük yapmada kullanılan zirkon oksidin endüstride en çok kullanılan şekli zirkon silikattır ($ZrSiO_4$). Örtücülük, zirkon silikatın ince öğütülmesi ile orantılı olarak artış gösterir [3].

Zirkon silikatın örtücü tesirini arttırmak için çok ince öğütmek gerekir. Taneciklerin inceliği nispetinde örtücülük yapar. Kalaylı sırlarda olduğu gibi, zirkonlu örtücü sırlar da CuO katkısı ile mavi renk verirler [5].

Sert mekanik dirence sahip mat beyaz sırların elde edilmesinde, zirkonlu sırlara %20'nin üzerinde talk ($3 MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) katkısından yararlanılır [3].

2.1.8. Titan Dioksit (TiO_2)

Demir içermeyen saf titan oksit ile kurşunsuz sırlarda beyaz, kurşunlu sırlarda ise açık sarı renkler elde edilir.

Seramik sırlarında, titanın en belirgin özelliği olan matlaştırıcı ve kristal oluşturucu özelliklerinden yararlanılarak artistik sırlar elde edilir. Çeşitli oksitler ile renklendirilmiş sırlara TiO_2 katkısı ile farklı renk değişiklikleri ortaya çıkar.

Kobaltlı sırlarda, gri-maviden yeşile kadar değişen renkler, bakırlı sırlarda sarıdan maviye kadar değişen renkler, kromlu sırlarda sarıdan maviye kadar değişen renkler, kromlu sırlarda kirli gri renkler oluşur.

Titan katkısı ile matlaştırılmıştır sırlar, demir içeren kırmızı renkli çamur üzerine sürüldüklerinde, sır daha çok kenarlarda ve ince bölgelerde olmak üzere, kahverengi tonlarına dönüşür. Titan matı sırlar, redüksiyonlu pişirimlerde homojen dağılmayan koyu mavi renkler oluştururlar [3].

2.1.9. Antimon Oksit (Sb_2O_3 , Sb_2O_5)

Kurşunsuz sırlarda beyaz örtücülük yapan antimon oksit, bol kurşunlu sırlarda "Napoli sarısı" olarak tanınan parlak sarı rengini oluşturur.

Bol kurşunlu sırlarda antimonun sarı renk vermesinin esası, sırda oluşan kurşun proantimuanat ($2PbO \cdot Sb_2O_5$) oluşumu ile açıklanmaktadır.

Kalayın yanı sıra TiO_2 katkısı da antimonlu sırlarda sarı rengi kuvvetlendirir, kalaysız ortamda ise kristalleşmeyi sağlar.

SiO_2 ve Al_2O_3 oranlarının artması, sarı rengin sıcaklık karşısındaki dayanıklılığını artırır. Beş değerli antimon oksit zehirli olup, buna karşın üç değerli olanı tamamen zehirsizdir.

Bol alkalili ve bünyesinde hiç kurşun bulunmayan sırlarda Sb_2O_3 ile beyaz örtücülük sağlanabilir.

2.2. Pigment Üretimi

Pigmentler yüksek sıcaklıkta ısıtılma tabii tutulmuş metal oksitler olup, genellikle renk verici bileşenler olarak vanadyum, krom, mangan, demir, kobalt, nikel vb. gibi elementler içerirler [6].

Pigment üretiminin amacı tek başına kararlı olmayan renk verici iyonları, kimyasal bir reaksiyonla istenilen kristal yapısına dönüştürerek pişme koşullarında hem renk verici özelliğini hem de kararlılığını artırmaktır. Metal oksitler erime sırasında sırların bileşimi içerisinde çözünerek cam yapının oluşumunda yer alırlar. Pigmentler ise sırların bileşimi içerisinde erimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sırların tabakası içinde yer alırlar [7].

Bir pigment üretiminde önce formülasyon üzerinde durmak gerekir. Pigment doğru bir şekilde bir araya getirilmiş, formüle edilmiş hammaddelerin bir ürünüdür. Fakat bileşenleri doğru miktarlarda karıştırmak tek başına yeterli değildir, pigment aynı zamanda özel bir formda olmalıdır [6].

Üretim üç ana işlemde sonuçlanır:

1. Karıştırma
2. Kalsinasyon
3. Partikül boyutu küçültme

Bu üç kademe kadar, uygulanan kalite ve proses kontrol işlemleri de, çıkacak ürün kararlılığının korunabilmesi bakımından önem arz etmektedir.

2.2.1. Hammadde Seçimi ve Kontrolü

Pigment üretiminin ilk adımı hammaddelerin kontrollü seçimidir. Hammaddelerin çoğu metal oksitler veya istenen metallerin tuzlarıdır. Kimyasal saflık, beklenen özelliklere göre seçilir.

Bazı hammaddelerin safsızlık seviyeleri milyonda birlere kadar düşerken, killer, silika ve alümina gibi geleneksel seramik hammaddeleriyle de pigment üretilebilir. Gerçekte pigment üretimi saflıkla doğrudan ilişkili değildir. Katı hal reaksiyonları sonucu meydana gelen reaksiyon mekanizması karmaşıktır ve tam olarak anlaşılmış değildir. Genel olarak, pigmenti ortaya çıkaran reaksiyonlarda daha az saf olan malzemeler daha iyi sonuçlar verir [8].

Pigment üretimi için hammadde seçimi ve kontrolü çok önemli olup, pigmentlerin hammadde seçimini ve spektlerin tayinini pigment araştırma geliştirme bölümü yapar. Hammadde seçimi, ilgili pigmentin araştırma ya da geliştirme safhasında yapılır ve her bir hammaddenin kimyasal ve fiziksel yapısı ile kristal yapısı tespit edilerek sürekli aynı spektlere sahip hammaddelerin kullanılmasına dikkat edilir.

Ayrıca hammadde kontrolünde laboratuvar, daha önceden ürettiği pigmentlerin standart hammaddelerini kullanarak ve yeni gelen hammaddelerle küçük potalarda, laboratuvarında aynı anda kalsinasyon yapılarak öğütülür ve sonra plaka yapılarak pişirir. Pigment renklerine ait sonuçlar kolorimetrede okunarak kabul veya red edilir [6].

2.2.2 Harmanlama ve Karıştırma

Kabul edilen hammaddeler laboratuvarın vermiş olduğu formülasyona göre tartılıp harmanlanır ve karıştırıcılarda 0.5-2 saat boyunca karıştırılır. Karıştırma sonrası laboratuvara numune gönderilir ve harman siloya boşaltılır. Laboratuvara gelen harman numunesi o numunenin standart karışımı ile birlikte laboratuvar fırınında kalsine edilerek renk kontrolü seramik üzerinde yapılır. Çıkan sonuca göre işletmede beklemeye alınan silo üzerine uygunsa yeşil etiket yapıştırılarak üretime devam edilir, eğer uygun değilse pigment araştırma geliştirme bölümü devreye girer ve araştırmaların vereceği sonuca göre silonun kullanılabilirliği söz konusu olabilir [6].

Laboratuvar sonucu olumlu olan harman, pigmentin cinsine göre potalanır. Oksijenli ortam da kalsinasyon gerekenler için aralıklı pota kullanılır.

2.2.3. Kalsinasyon

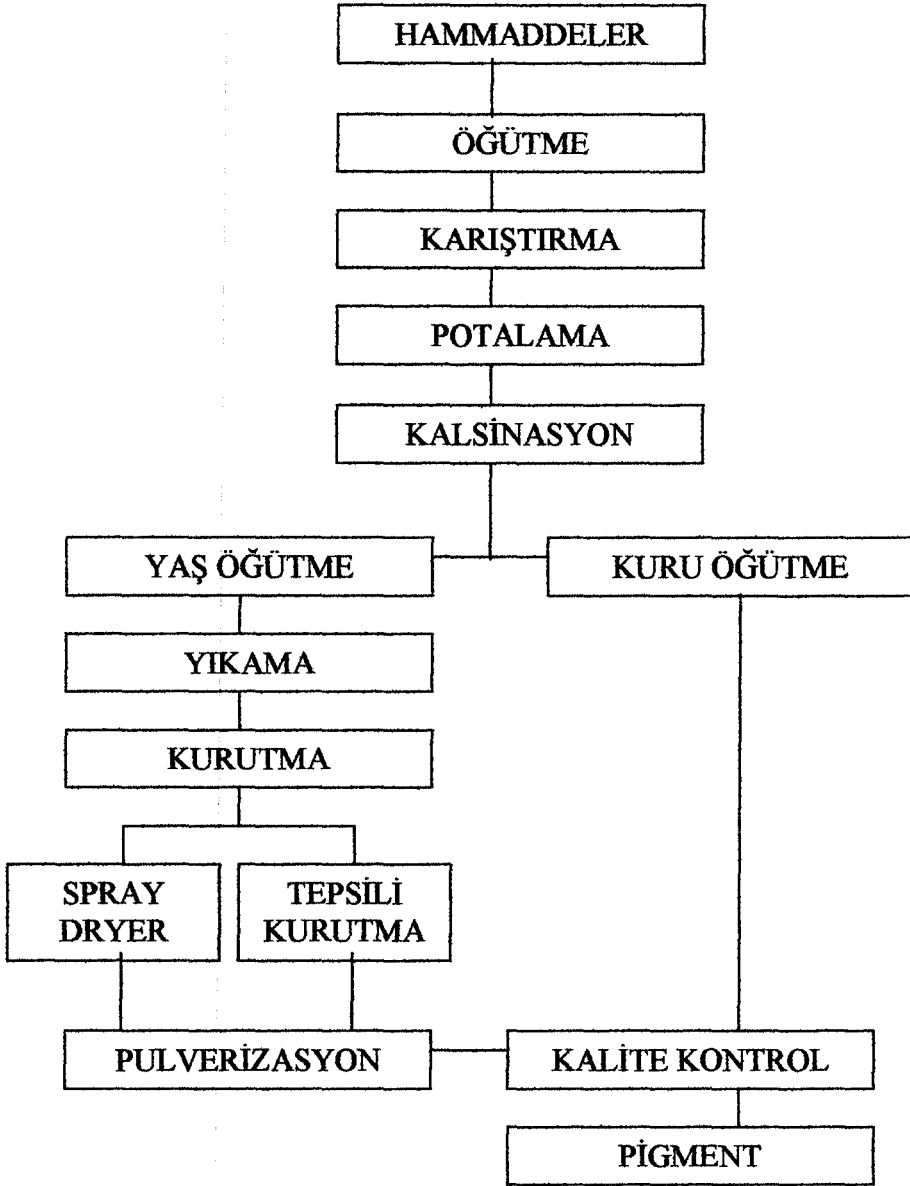
Pigment kristallerinin oluştuğu reaksiyon yüksek sıcaklık kalsinasyon operasyonudur. Sıcaklık sisteme bağlı olarak 500 °C ile 1400 °C (12-40 saat) aralığında değişebilir. Kontrollü atmosfer şartları kullanılabilirdiği gibi, normalde tercih oksijen atmosferidir. Yüksek sıcaklıklarda pigmentler kararlı yapıda olmalıdırlar, bu yüzden malzemeler kullanılan oksijen seviyelerine duyarlıdır. Kalsinasyon sırasında, birçok uçucu madde ortaya çıkar ve reaksiyonlar sonucu pigment kristalleri gelişir. Bu reaksiyonların bazıları katı hal reaksiyonlarıdır, bazıları ise sıvı faz mineralizasyonu gerektirir [8].

2.2.4. Öğütme

Kalsinasyondan sonra pigment potadan boşaltılır. Bir kırıcıdan geçirilip pigmentin cinsine göre yavaş veya kuru öğütme uygulanır. Yaş veya kuru öğütme yapıldıktan sonra bazı pigmentler çözünen tuz ihtiva ettiği için yıkama tankında bir kaç defa dekantasyon işlemine tabi tutulur.

2.2.5. Kurutma ve Pulverizasyon

Kurutma , püskürtmeli veya tepsili kurutucu ile yapılır. Daha sonra pulverizasyondan geçirilir bu aşamada laboratuara numune gönderilir ve son karışım için laboratuvarın hazırladığı reçeteye göre tekrar diğer katılımlarla karıştırılır. Tekrar kontrolü yapılır ve uygunluğuna göre ambalajlanıp ambara gönderilir [6].

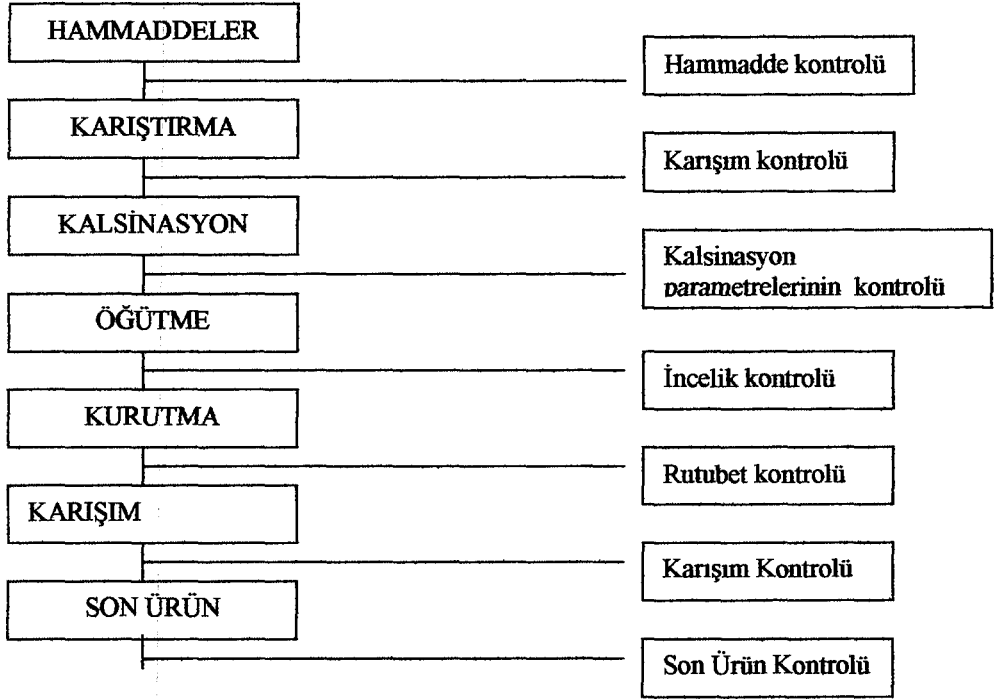


Şekil 2.1. Pigment Üretim Akım Şeması

2.2.6. Üretim Proses Kontrolü

Pigment üretiminin planlanan şekilde yürümesi, sonuçların sabit olması ve sapmalara meydan vermemesi için üretimde mutlaka süreç kontrol gerekir. Bu işlemi takip eden sorumlu, üretimin her kademesini kontrol altına alır ve üretimin daha iyi şartlarda olabilmemesini sağlamak için çalışır [6].

Proses kontrolün yapıldığı üretim kademeleri, Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2. Pigment Üretiminde Proses Kontrol Akım Şeması [6]

2.4. Renk Ve Renk Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Renk, genel olarak gözlerimizle hissettiğimiz bir duygudur. Bu nedenle rengi tanımanın bir yolu da kişisel özelliklerle ilgilidir. Bu bakış açısından yola çıkıldığında rengin üretimi için 3 bileşene ihtiyaç vardır; ışık kaynağı , rengi yansıtacak nesne, nesnenin rengini algılayacak bir araç.

Bu nedenle bir seramik kaplamanın rengini tanımlamada standart bir kaynak ve standart bir tanımlama metodunun bilinmesi gerekir. Uluslararası renklendirme komisyonu (CIE) rengi anlatabilmek için standart birkaç ışık kaynağı seçmiştir. Bunlardan bir tanesi 2854 °K tungsten-filament lambadır. Bu kaynak bir tungsten filamet lambasından oluşur ve 2854 °K sıcaklığında rengi tanımlar. Lambanın ışığının sıvı filtreden geçirilmesiyle ortalama gün ışığına çok yaklaşılr [8].

Herhangi bir ışık kaynağından elde edilen bir ışık seramik kaplamalar gibi bir nesneye çarpınca, oluşabilecek sınırlı sayıda ihtimal vardır. Bunlardan bir tanesi kaplama derinliğine ışığın geçişidir. Bir diğeri ise yansımadır ki bu da ancak kırınım indisi sınırındaki bir değişimle meydana gelir. Bir çok seramik kaplama için yaklaşık 1,5 civarındaki kırınım indisinde hava sınırında meydana gelen yansıma yaklaşık % 4 civarındadır. Yüksek indis değeri daha çok yansıma demektir.

Seramik ürünlerinin en önemli niteliklerinden biri de dekoratif açıdan geniş bir renk yelpazesine sahip olmalarıdır. Renkli çamurlar uzun yıllardan beri çömlek üretiminde dekorasyon unsuru olarak kullanılmaktadır. Rengin, bakış açısına bağlı olarak pek çok farklı şekilde tanımlanabilir. Psikologlar, rengi, retinaya canlılık katan unsur, fizikçiler ise görünür spektrumda dalga boylarının absorblanması şeklinde belirtirler. Radyo dalgalarından gama ışınlarına doğru küçülerek giden yelpazede görünür spektrumda 400 nm ile 700 nm arasındadır. Spektrumda oldukça küçük bir yer kaplayan bu aralıkta mor en küçük kırmızı ise en büyük dalga boyuna sahiptir. Bir objenin yeşil görünmesi aslında yeşil ışık dışındaki tüm dalga boyundaki ışıkları absorbe ettiği anlamındadır [7].

Renklendirici olarak kullanılan geçiş elementlerinin renkleri değerliklerine göre değişebilmektedir. Değerlik ise kimyasal bileşimle ve pişme atmosferiyle yakından ilgilidir. Çevre şartları elektron sıçramasını ve dolayısıyla rengi

etkilediğinden bunların oksitleri her zaman aynı rengi vermez. Örneğin Cu^{+2} kurşun içerikli sırlarda yeşil renk verirken alkali içerikli sırlarda mavi renk verir. Ağır ve polarize olmuş kurşun iyonu bakır iyonundaki elektron sıçramasını azalttığından rengi etkiler. Sıcaklık da rengi etkileyen faktörlerdendir. Ağ yapısındaki ısıl titreşimlere bağlı olarak mavi renkli bir ürün 700-800 °C sıcaklık değerinin altında yeşil renk verir [7].

2.5. Rengin Ölçülmesi ve Renk Ölçüm Yöntemleri

Günümüzde seramik endüstrisinde en yaygın renk ölçüm yöntemi Hunter'in 1942' de tanıttığı zıt renk koordinat sistemidir. Zıt renk koordinat sisteminde bir renk aynı anda kırmızı ve yeşil olamaz veya aynı anda sarı ve mavi olamaz. Bunun yanı sıra turuncuda olduğu gibi kırmızı ve sarı olabilir veya morda olduğu gibi kırmızı ve mavi olabilir. Bundan dolayı kırmızılık veya yeşillik 'a' gibi tek bir değerle açıklanabilir. 'a' pozitifse kırmızı, negatifse yeşildir. Benzer şekilde sarılık veya mavilik de 'b' koordinatıyla ifade edilir. Pozitif yönde sarı, negatif yönde mavidir. 3. koordinatta 'L' olarak adlandırılan eksen açıklık koyuluk değeridir.

Görsel renk değerlendirmeleri belirli bir standarda oturtan, yanılma payını çok aza indiren L, a, b sistemi yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Bu sistemin yaygınlaşmasının diğer bir sebebi düşük maliyetli bir renk ölçüm cihazıyla bu değerlerin hesaplanabilmesidir [7].

Renk ölçümü için üç farklı yöntem kullanılmaktadır.

- i) Değişmez beyaz ışık
- ii) Kolorimetre
- iii) Spektrofotometre

Spektrofotometre: Renk ölçmek için özellikle dizayn edilmiş, spektrumun 380-750 nm görünür bölgesinde dalga boyuna göre ölçüm yapan bir alettir. Spektrofotometre, ışık kaynağı, izole edici monokromatik ışık ve algılama sisteminden oluşur. Birçok spektrofotometrede tungsten filament lambadan elde edilen beyaz ışık, bir prizmadan geçirilerek spektrumun içinde saçılır. Spektrumun az bir kısmını seçip örneği aydınlatmak için bir pencere kullanılır.

Spektrumu tamamıyla örtmek için yapılan otomatik taramayla pencereden geçen ışığın dalga boyu değişir. Sonunda numuneden yansıyan ışıklar bir monokromatör içinden geçirilerek algılanır.

Bugün daha çok kullanılan yöntem kısaltılmış spektrofotometredir. Bu yöntemde ölçümler spektrumun 10-20 nm aralıklarla 16 veya 32 noktadan taranmasıyla yapılır. Bu yöntem yönteme göre daha ucuz ve hassastır. Bu sistemdeki en son gelişme portatif ölçme kafalarının kullanılmasıdır. Bu kafalar herhangi bir düz yüzeye konularak ölçüm yapılır ve sonuç hemen okunabilir. Modern renk ölçüm spektrofotometreleri çok hassas ölçüm yapabilir. Bu hassasiyet aletin üreticileri tarafından donatılmış standartları kullanarak yapılan kalibrasyonların bir fonksiyonudur [7].

Kolorimetre: Kolorimetreler 3 geniş data noktasından ölçüm alarak gözü simüle etmeye çalışan 3 veya 4 renkli ışık kullanılarak ölçüm yapan bir alettir. Bu genellikle aletin içine konumlandırılmış cam filtrelerle yapılır. Filtreler, spektrometrik verilerden 3 boyutlu değerleri elde etmek için optik nümerik veri analogu oluşturmayı sağlar. Numuneden gelen bu üç boyutlu değerlerin doğruluk derecesi cam filtrelerin C.I.E (Lab) değerlerini ne kadar çoğalttığına bağlıdır, eğer bu çoğaltma yeterli olmazsa kolorimetrenin okuma değeri güvenilir olarak kabul edilemez.

Kolorimetrenin spektrometreye göre avantajları daha ucuz olması ve iki numune arasındaki farklılıkları ölçebilme ve algılayabilme hassasiyetidir [7].

3. TERMİK SANTRAL UÇUCU KÜLÜ

3.1. Termik Santral Uçucu Külü

Türkiye’de üretilen elektriğin büyük bir kısmı termik santrallerden sağlanmaktadır. 1988 yılı itibarı ile ülkemizde faaliyette olan 11 termik elektrik santralinden yılda yaklaşık 13 milyon ton uçucu kül açığa çıkmaktadır [9].

Uçucu küller, elektrik üretiminde kullanılan genellikle düşük kalorili ve endüstride yakıt olarak kullanılmayan kömürlerin yüksek sıcaklıklarda yakılması sonucu, bacadan çıkan gazlar ile sürüklenen silika ve alümina silikalı toz halinde bir yanma kalıntısıdır. Elektrik enerjisi üreten termik santrallerde kullanılan taş kömürünün % 10-15’ini, linyit kömürünün ise % 20-40’ını kül oluşturmaktadır. Yanma sonucu ortaya çıkan külün % 75-85’i baca gazları ile atılır. Baca gazından elektrostatik yöntemlerle elektrofiltreler vasıtası ile uçucu kül tutulur ve kül barajına aktarılır. Uçucu küllerin yapısında % 50 veya daha fazla $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ bulunmaktadır [10].

Baca gazları ile sürüklenen ve hava ile temas ederek ani soğuma ile puzolonik özellik kazanan uçucu küllerin boyutları 0,5-100 μm arasında olup, aglomere ve küresel bir yapıya sahiptir. Uçucu küllerin kimyasal yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyük ölçüde kullanılan kömürün özelliklerine ve yanma sistemine bağlı olarak değişiklikler göstermektedir [11].

Kütahya Seyitömer termik santrali hızla kalkınmakta olan yurdumuzun ekonomik ve sosyal yaşamında vazgeçilmez yeri olan ve her geçen gün artan elektrik enerjisinin karşılanmasında katkıda bulunmak ve Seyitömer havzasında istihlal edilen ticari değeri bulunmayan düşük kaliteli linyit rezervlerinin değerlendirilmesi amacıyla tesis edilmiştir. Seyitömer bölgesindeki TKİ tesisleri ile entegre olarak beheri 150 MW ve toplam 600 MW gücünde 4 ünite ile faaliyettedir.

Santral ünitelerinin her birinin yıllık üretim kapasitesi 975 milyon kWh olup dört ünitenin toplam yıllık kapasitesi 3,9 milyar kWh’dir.

Üretim için gerekli olan kömür TKİ/ Seyitömer Linyitleri İşletmesinden, su ise 13 km mesafede bulunan Enne barajından temin edilmektedir.

Her ünite 500 t/h buhar üretim kapasiteli tabii sirkülasyonlu ve kızdırıcı tip kazanlarında yakılan kömürün;

I-II-III. Üniteler için;

- Kalorifik Alt Isıl Değeri : 1750 +/- 100 kcal/kg
- Kül oranı : % 35
- Nem oranı : % 40

IV. Ünite için;

- Kalorifik Alt Isıl Değeri : 1600 +/- 100 kcal/kg
- Kül oranı : % 45
- Nem oranı : % 40

değerlerinde olup kWh başına yaklaşık 1500 gr ve santralin nominal üretimine karşılık 5,850 milyon ton kömür tüketilmektedir.

Seyitömer termik santralin 2002 yılına ait işletim değerlerine bakıldığında yıllık 4.748.025 ton kömür yakılarak, brüt 3.243.455.000 kWh iç tüketimler çıkarıldığında 2.844.750.614 kWh elektrik enerjisi üretilmiştir. Yakılan bu kömürün yaklaşık % 45 (curuf+kül), bunda % 85'i uçucu kül olarak kül silolarına aktarılır. Uçucu külün yaklaşık % 20'sinin satışı yapılabilmekte kalan kısım ise atık sahasına gönderilmektedir.

Kazanlarda yakılan kömürün külü baca gazı ile sürüklenirken her üniteye 2'şer adet olan ve % 98 verimle çalışılan elektrofiltreler tarafından tutulur. Burada tutulan küller pnömatik sistemle kül silolarına gönderilir. Ayrıca, yakılan yakıtın curufları da içinde su bulunan kazan altı teknesine düşer ve burada soğur. Kazan altı paleti vasıtasıyla alınan curuflar konveyör bantlarla curuf silolara verilir.

Elektrofiltreler altında toplanan uçucu küller, ünitelerde ara bunkerlere toplanarak pnömatik olarak enjektör sistemiyle 900 m³'lük kül silolara gönderilir. Ayrıca 3. ve 4. üniteye elektrofiltre altında toplanan küllerin çok küçük boyutta olanları, ara ince kül toplama bunkerine alınmakta, buradan da uçucu kül satış bunkerine nakil edilmektedir.

Kül silolarından alınan kül nemlendirilip curuf silolarından alınan curufla birleştirilerek 450 t/h kapasiteli konveyör bantlarla santralden 3 km uzaklıktaki kül vadisine aktarılır. Kül vadisindeki tozumayı ve çevre kirliliğini önlemek

için üzeri toprakla örtülerek ağaç ve korunga tipi bitkilerle arazi yeşillendirilmektedir [12].

Endüstriyel katı atıkların depolanması toplumsal ve çevresel açıdan pek çok sorunlarına neden olmaktadır. Atıkların değerlendirilmesi ile ilgili pek çok bilimsel çalışma vardır [13,14]. Seydişehir kırmızı çamur atığı, küre konsantre pirit atığı, Samsun proses atığı ve kumlama atığı gibi endüstriyel atıkların pigment hammaddesi olarak değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, üretilen pigmentler yer ve duvar karosu sırlarında denenmiş ve endüstriyel kullanımı olan geniş aralıkta renkler elde edilmiştir [14,15]. Albit triyaj ve flotasyon atıkları stoneware ve porselen bünye ve sırlarında kullanılarak, yapı ve renk özelliklerine etkileri incelenmiştir [16,17]. Konsantre boraks atığının duvar karosu sırlarında K-feldspat yerine alternatif ergitici olarak kullanılabilceği belirlenmiştir [18].

Bir diğer çalışmada alüminyum üretimi sonucu açığa çıkan atık kırmızı çamurdan elde edilen pigmentlerin porselen karo bünyelerindeki etkileri araştırılmıştır [2,19,20].

Uçucu küller bu alanda oldukça önemli yer tutmaktadır. Bu atıklar yapı malzemesinden, geleneksel seramiklerin renklendirilmesine kadar farklı alanlarda değerlendirilmeye çalışılmıştır.

1966-1980 yılları arasında temel olarak çimento ve tuğla sanayiinde kullanılan uçucu külün, içerisinde yanmamış karbonun geri kazanımı birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [4]. Uçucu kül kireçle karıştırıldığında, Portland çimentosundaki bağlayıcı bileşik yapısına benzer bir yapı oluşturur. Bu benzerlik uçucu külün en yaygın kullanım alanı olan çimento üretiminde, belli oranlarda katkı malzemesi olarak kullanılmasına olanak sağlar [9].

Çimento sanayindeki kullanıma ek olarak uçucu kül, düşük maliyeti ve çevresel açıdan güvenli bir malzeme olması nedeniyle, toprak düzenlemesi, hafif yapı malzemesi, plastik sanayi, aşındırıcı malzeme, tuğla sanayi, seramik sanayi, tarım sektörü, maden ocaklarında boşlukların doldurulmasında ve boya sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [21].

Tunçbilek termik santral linyit kömürü uçucu külü tuğla üretiminde kullanılan kille belirli oranda karıştırılarak farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve kullanılan uçucu külün tuğlanın fiziksel ve mekaniksel özelliklerini olumlu yönde

etkilediği tespit edilmiştir [22]. Katkısız ve bentonit katkılı uçucu küllerinin sinterleşme karakterizasyonları incelenmiş ve % 100 kül içeren numunelerin yüksek mukavemet gösterdiği hiçbir maliyet gerektirmeden yapı malzemesi olarak değerlendirilebileceği görülmüştür [11]. Karo üretiminde kullanılması üzerine yapılan çalışmada olumlu sonuçlar elde edilmiştir [23].

Uçucu küllerin yumuşak porselen bünyesinde kuvars yerine [10], stoneware bünyelerde kil, kaolen ve kuvars yerine kullanılabilirliği ile stoneware sırlarındaki renklendiricilik etkisi araştırılmış başarılı sonuçlar elde edilmiştir [24,25].

Seramik sırlarının renklendirilmesinde kullanılan pigmentlerin üretiminde alternatif hammadde olarak, yüksek oranlarda Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 bunun yanı sıra CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 içeren ve çok ince tane boyutuna sahip ferrokrom uçucu külünün, 1000-1200 °C 'de gelişen sırlarda renklendirici olarak kullanım olanakları araştırılmıştır[26]. Bir diğer bilimsel çalışmada ise demir içeriği açısından zengin olan uçucu küllere $Cr(OH)_3$ ve Cr_2O_3 ilave edilerek yüksek sıcaklıkta kullanıma uygun gri pigmentler üretilmiştir [27].

3.2. Çalışmanın Amacı

Endüstride farklı alanlardaki üretim artışı bazı sorunları da beraberinde getirmiştir. Bu sorunlar üretim girdilerinden geriye kalan atıklardır. Gelişen endüstri ile birlikte yaşanan çevrenin korunması günümüzün temel sorunlarından. Çevre kirliliğini önlemek ve aynı zamanda ucuz bir malzeme kaynağı olarak kullanmak amacıyla Fe_2O_3 açısından zengin uçucu küllerin yüksek sıcaklıkta kullanıma uygun pigment üretimi için değerlendirebilme olanakları araştırılmış, seramik renklendirilmesinde kullanılan pigmentlerin üretim maliyetinin düşürülmesi hedeflenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada kullanılan baca atığı olan uçucu kül, Kütahya Seyitömer Termik Santral' inden temin edilmiştir. Bu küller tane boyutlarına göre ince ve kalın boyut olarak santral tarafından ayrılmaktadır. Santral, silo çıkışlarını birleştirerek uçucu külleri karışım halinde atmaktadır. Araştırmada bu karışım kullanılmıştır. Uçucu külün tane boyut dağılımı Çizelge 4.1'de , kimyasal analizi Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Uçucu külün tane boyut dağılımı.

Boyut Aralığı	%
+250 μ m	52,16
+ 250 – 180 μ m	15,14
+ 180 –125 μ m	10,10
+125 – 63 μ m	10,12
- 63 μ m	12,48

Çizelge 4.2. Uçucu külün kimyasal bileşimi.

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	*A.K.
8,36	19,91	56,12	0,71	0,48	3,84	5,46	1,86	1,44	1,82

*A.K: Ateş Kaybı

Eti Alüminyum işletmesi'nden alınan % 98,5 saflıkta alümina, Hepşen Kimya Şirketin' den alınan teknik saflıktaki çinko oksit, ECC Kimya Şirketi'nden temin edilen % 99 saflıktaki krom oksit, kobalt oksit, mangan oksit, demir oksit, bakır oksit, titan oksit, antimon oksit kullanılmıştır.

Kütahya Seramik San. A.Ş.'ye ait yer ve duvar karosu bünyesi , yer karosu mat sırası ve duvar karosu şeffaf sırası kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar, Kütahya Seramik Karo Fabrikası laboratuvarlarında ve işletmesinde gerçekleştirilmiş olup şu cihazlar kullanılmıştır.

Tane Boyut Dağılımı için Elek Seti : Kullanılan uçucu külün tane boyut dağılımını ölçmek için Ceramic Instruments marka elek setinden faydalanılmıştır.

Sır Değirmenleri : Reçetelere göre tartımları gerçekleştirilen hammaddeler sulu öğütme sisteminde , 500 gr kapasiteli porselen değirmenler kullanılarak öğütülmüştür.

Etüv : Öğütülmüş pigment harmanlarının , sırlı karoların kurutulmasında ve harkort işlemlerinin gerçekleştirilmesinde Nüve SN-50 marka etüv kullanılmıştır.

Fırın : Hazırlanan pigment harmanlarının , kalsinasyonu için Nabertherm marka laboratuvar fırınından faydalanılmıştır.

Ford Cup : Pigmentlerin ilavesiyle hazırlanan sırların saniye olarak akma sürelerinin ölçülmesinde kullanılmıştır.

Pistole : Pigment ilaveli sırların karo yüzeylerine uygulanmasında hava basınçlı pistole kullanılmıştır.

Karo Fırınları : Sırlı yer ve duvar karoları tek katlı Sacmi marka roller fırınlarda pişirilmiştir.

Renk Ölçüm Cihazı : Uçucu kül oranının rengi ne yönde etkilediğini görmek için hazırlanan pigment ilaveli yer ve duvar karosu renk değerleri Minolta marka L*,a*,b* ölçüm cihazında ölçülmüştür.

Mohs Mineralleri :Yüzey sertliğinin ölçümünde Gabrielli markalı Mohs minerallerinden faydalanılmıştır.

Otoklav Cihazı : Pigment ilaveli sırlı karo numunelerinin buhar basıncına karşı dayanımı ölçmek için Gabriella marka otoklav cihazı kullanılmıştır. Sırlı yüzeylerin buhar basıncı altında çatlama dayanımı ölçülmüştür.

Aşınma Cihazı : Pigmentli yer karosu sırlarında , uçucu kül miktarının aşınmaya karşı direnci ne yönde etkilediğini görmek için Ceramic Instruments marka aşınma cihazından faydalanılmıştır.

ICP : Kullanılan uçucu külün kimyasal analizi için Perkin Elmer Optima 3000 marka ICP (Inductively Coupled Plazma) kullanılmıştır.

X-ışınları Difraktometresi (XRD) : Uçucu külün, artan azalan oranlarında hazırlanan pigmentlerde oluşan kristal fazların tespiti için $\text{CuK}\alpha$ ışınımlı 2θ ($^\circ$) Rigaku Rint 2000 serisi XRD cihazı ile kullanılmıştır.

4.3. Pigment Hazırlama ve Uygulanması

Birinci aşamada uçucu kül hiçbir işleme tabii tutulmadan yer ve duvar karosu sırlarına % 1 ve % 3 oranlarında ilave edilmiştir. İkinci aşamada uçucu kül ilave oksit kullanılmadan pigment üretim sürecinden geçirilmiştir. Uçucu kül öğütülerek (45 μm altı) kalsinasyon yapıldığında kısmi erime gözlenmiş ve öğütme işlemi yapılmadan hazırlanan pigment yer ve duvar karosu sırlarında % 1 ve % 3 oranında kullanılmıştır.

Üçüncü aşamada ise, uçucu kül farklı metal oksitlerle karıştırılarak pigment harmanları hazırlanmıştır. Pigment harmanların hazırlanmasında Çizelge 4.3'de verilen reçeteler kullanılmıştır. Bu reçetelerde uçucu kül ve Al_2O_3 oranları sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.3. Yer ve duvar karosu sırları için hazırlanan pigment reçeteleri.

Reçete Ağırlık Oranları (%)								
Reçetekodu	A	B	C	D	E	F	G	H
Uçucu kül	40	40	40	40	40	40	40	40
Al_2O_3	30	30	30	30	30	30	30	30
CoO	30	--	--	--	--	--	--	--
Fe_2O_3	--	30	--	--	--	--	--	--
MnO	--	--	30	--	--	--	--	--
Sb_2O_3	--	--	--	30	--	--	--	--
TiO_2	--	--	--	--	30	--	--	--
ZnO	--	--	--	--	--	30	--	--
Cr_2O_3	--	--	--	--	--	--	30	--
CuO	--	--	--	--	--	--	--	30

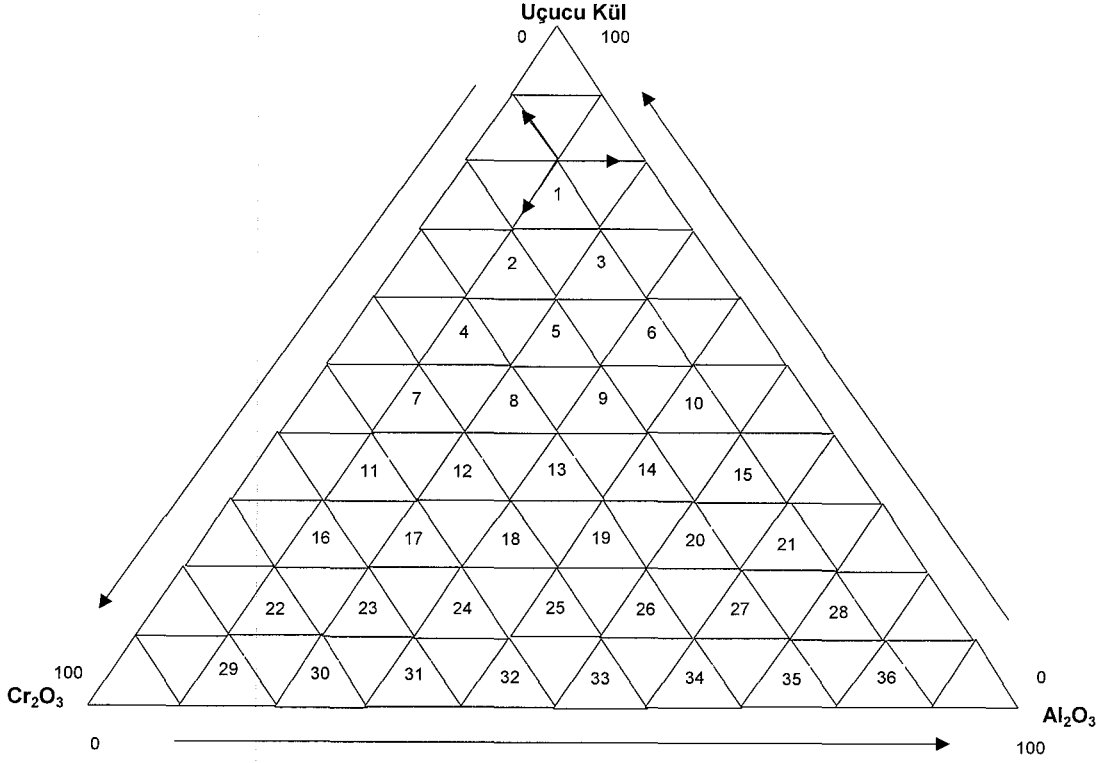
Reçetelere göre 100 gr olarak hazırlanan karışımlar porselen değirmenlerinde 150 gr su ilave edilerek, 15 dk öğütülüp, 325 meşlik (45 µm altı) elekten geçirildikten sonra etüvde 100 °C’de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Suyu uzaklaştırılan harmanlar 1170 °C’de 5 saat süreyle kalsinasyon işleminden geçirilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra pigment olarak kullanılabilmesi için harmanların tekrar öğütülüp, elenmesi ve kurutulması gerekmektedir. Uygun tane boyutuna gelebilmesi için 30 dk öğütme süresi kullanılmıştır.

Hazırlanan seramik toz boyalar yer karosu mat sırna ve duvar karosu şeffaf sırna %1 ve %3 oranında ilave edilerek porselen değirmenlerde sulu olarak 10 dk süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen sırlar, astarlı 20x25 cm ebatlarında duvar, 33x33 cm ebatlarında yer karosuna püskürtme yöntemiyle uygulanmıştır. Karolar 100 °C sıcaklıkta 15 dk kurutulduktan sonra duvar karoları için maksimum 1125 °C’ de 33 dk , yer karoları için maksimum 1185 °C’ de 30 dk süre ile çalışan işletme fırınlarında pişirilmiştir.

4.3.1. Uçucu Kül + Al₂O₃ + Cr₂O₃ Üçlü Sistemine Göre Pigment

Hazırlama ve Uygulama Süreci

Uçucu külün farklı metal oksitlerle karıştırılmasıyla hazırlanan pigmentlerin, yer ve duvar karosu sırlarında uygulandığında istenilen parlak ve düzgün yüzeyler Uçucu Kül + Al₂O₃ + Cr₂O₃ sisteminde elde edilmiş ve çalışma bu yönde yoğunlaştırılmıştır. Bu aşamada pigment reçeteleri hazırlanırken farklı bir yol izlenilmiştir. Şekil 4.1’de görülen sisteme göre reçeteler hazırlanmıştır. Uçucu Kül + Al₂O₃ + Cr₂O₃ üçlü sisteminde hazırlanan reçeteler Çizelge 4.4.’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Uçucu Kül + Al_2O_3 + Cr_2O_3 üçlü sisteminde hazırlanan pigment karışımlarına ait reçetelerin kodları. Diyagramdaki noktaların bileşimleri Çizelge 4.4 ' de verilmiştir.

Bu sistemdeki reçetelere göre tartılan karışımlar, standart pigment üretim yöntemine uyularak seramik toz boya haline getirilmiştir. Üretilen seramik pigmentleri yer ve duvar karosu sırlarına % 3 ilave edilerek porselen değirmenlerde sulu olarak 10 dk süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen sırlar astarlı yer ve duvar karolarına püskürtme yöntemiyle uygulanmıştır. Karolar $100^{\circ}C$ sıcaklıkta 15 dk kurutulduktan sonra duvar karoları için maksimum $1125^{\circ}C$ ' de 33 dk , yer karoları için maksimum $1185^{\circ}C$ 'de 30 dk süre ile çalışan endüstriyel hızlı pişirim fırınlarında pişirilmiştir.

Çizelge 4.4. (Uçucu Kül + Al₂O₃ + Cr₂O₃) üçlü sisteminde verilen noktalardaki % bileşimler.

Reçete kodu	Uçucu Kül	Cr₂O₃	Al₂O₃	Reçete kodu	Uçucu Kül	Cr₂O₃	Al₂O₃
1	80	10	10	19	30	30	40
2	70	20	10	20	30	20	50
3	70	10	20	21	30	10	60
4	60	30	10	22	20	70	10
5	60	20	20	23	20	60	20
6	60	10	30	24	20	50	30
7	50	40	10	25	20	40	40
8	50	30	20	26	20	30	50
9	50	20	30	27	20	20	60
10	50	10	40	28	20	10	70
11	40	50	10	29	10	80	10
12	40	40	20	30	10	70	20
13	40	30	30	31	10	60	30
14	40	20	40	32	10	50	40
15	40	10	50	33	10	40	50
16	30	60	10	34	10	30	60
17	30	50	20	35	10	20	70
18	30	40	30	36	10	10	80

4.4. Nihai Ürünlere Uygulanan Testler

Uçucu külün farklı oksitlerle harmanlanmasıyla elde edilen pigmentlerle, uçucu kül + Al_2O_3 + Cr_2O_3 üçlü sisteminde hazırlanan pigmentlerden temsili örnekler seçilerek, bu pigmentlerle hazırlanan sırların uygulandığı yer ve duvar karosu numunelerine testler uygulanmıştır. Tüm karo yüzeylerinin L^*, a^*, b^* değerleri ölçülmüştür.

4.4.1. Renk Değerlerinin Ölçülmesi

Sırlı yer ve duvar karosu numunelerinin renk değerlerinin ölçülmesi için L^*, a^*, b^* ölçüm sistemi kullanılmıştır. Ölçüm cihazına yüzeyin farklı yerlerinden renk değerleri okutulmuş ve ortalama değerleri alınmıştır. L^*, a^*, b^* sisteminde L^* beyazlığı, a^* kırmızılığı (+) ve yeşilliği (-), b^* ise sarılığı (+) ve maviliği (-) ifade etmektedir [7].

4.4.2. X- Işınımı Kırınım (XRD) Analizi

Uçucu kül ile birlikte 1170 °C' de kalsinasyonu sonucu hazırlanan uçucu kül + Al_2O_3 + Cr_2O_3 üçlü sistemindeki pigment numunelerinden uçucu külün artan ve azalan oranlarında numuneler seçilerek kristal fazları XRD analizi ile tespit edilmiştir.

4.4.3. Harkort Testi

Hazırlanan seramik toz boya katılarak sırlanan yer ve duvar karoların, ıslak şoka dayanımını belirlemek için karolara TS-EN 10545-9 standart metoduna göre Harkort testi uygulanmıştır [28]. Karolar etüvde 125 °C'de 2 saat bekletilip 15 -/+ 5 °C sıcaklığındaki şoklama banyosuna bırakılmıştır. Daha sonra karolar önce çıplak gözle kontrol edilerek görünür kusurları incelenmiş. Kusurları ortaya çıkarmaya yardımcı olmak için uygun bir boya sırlı yüzeyler fırça yardımı ile sürülmüştür. Biraz bekledikten sonra yüzeyler bez ile silinerek kontrol edilmiştir. Bu işlem sıcaklık artırılarak tekrarlanır. Bütün deney numuneleri her test den önce kusursuz olmalıdır. Bu işlem karolara sırasıyla 150 °C, 175 °C ve 200 °C' de tekrarlanmıştır.

4.4.4. Otoklav Testi

Yer ve duvar karolarının çatlamaya karşı dayanımı TS-EN 10545-11 standart metoduna göre belirlenir. Test metoduna göre numuneler birbirine değmeyecek şekilde otoklav cihazına yerleştirilir. 5 atm basınç altında 2 saat süresince buhar basıncı uygulanır [29]. Otoklav cihazından çıkarılan numunelerin harkort testinde olduğu gibi yüzeyleri incelenir, yüzeyde çatlak olup olmadığına bakılır.

4.4.5. Sırlı Yüzey Aşınma Testi

Bu test metodu, yer döşemesinde kullanılan sırlı karo yüzeylerine uygulanan yüzey aşınma dayanımlarının belirlenmesi için kullanılır. PEI tipi aşındırma cihazında platforma sırlı yüzeyler metal mengene ile sıkıştırılır. Tutucunun üst kısımdaki delikten aşındırıcı yük (çelik bilyeler, fused alümina ve su) konularak belli devirlerde döndürülüp aşındırma sağlanır. Her devirden yüzeyde oluşan aşınma çıplak gözle veya genellikle kullanılıyorsa gözlükle kontrol edilir. Aşınmaya neden olan devir sayısı belirlenir, Çizelge 4.5'da ki skalaya göre aşınma sınıfı belirlenir [2,30].

Çizelge 4.5. Sırlı yüzeylerin aşındıkları devir sayısına göre sınıflandırılması.

Aşınmanın Görüldüğü Devir Sayısı	Sınıf
100	0
150	1
600	2
750, 1500	3
2100, 6000, 12000	4
>1200	5

4.4.6. Sırlı Yüzeyin Sertlik Derecesinin Belirlenmesi

TS-EN 101 standart test metoduna göre, Mohs skalasındaki sertlik değeri bilinen mineraller kullanılarak sırlı yüzeyin sertliği belirlenmiştir. Testte, sırlı yüzey Mohs mineralleri ile sırası ile çizilip. yüzeyi çizen mineralin bir alt sırasında yer alan mineralin numarası o yüzeyin sertlik derecesini verir. Mohs sertlik skalası Çizelge 4.6' de verilmiştir [2,31].

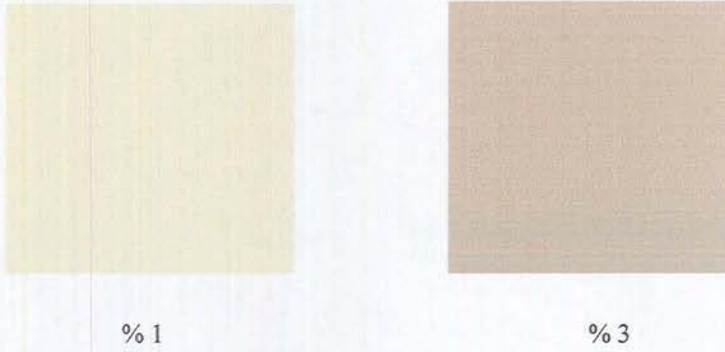
Çizelge 4.6. Mohs sertlik skalası.

Mohs mineralleri	Sertlik derecesi
Talk	1
Gips	2
Kalsit	3
Florit	4
Apatit	5
Feldispat	6
Kuvars	7
Topaz	8
Korund	9
Elmas	10

5.1. Pigment Üretim Sonuçları

Uçucu külün, kimyasal analiz sonucunda yüksek oranda demir oksit, alümina ve silika içerdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.2.). Tane boyut dağılımı açısından uçucu külün beklenen tane boyutundan daha büyük bir boyut aralığına sahip olduğu gözlenmektedir (Çizelge 4.1.). Bunun nedeni, uçucu küller tane boyutlarına göre ince ve kalın boyut olarak santral tarafından ayrılmakta sonra santral silo çıkışlarını birleştirerek uçucu külleri karışım halinde atmaktadır.

İlk aşamada, uçucu kül hiçbir işleme tabii tutulmadan yer ve duvar karosu sırlarına ilave edildiğinde açık krem ve kahverengi tonlar elde edilmiştir. Yüzeylerde matlık ve pinhol oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Uçucu külün öğütülmeden pigment formuna sokularak yer karosu mat sırna % 1 ve % 3 oranlarında katılması sonucu elde edilen renkler.

Daha sonra uçucu kül ilave oksit kullanılmadan pigment üretim sürecinden geçirilmiş , öğütme yapıldığında (45 µm altı) 1170 °C 'de kalsinasyonu sonucu uçucu külün kısmen sinterleştiği gözlenmiştir (Şekil 5.2.).



Şekil 5.2. Uçucu külün öğütülerek 1170 °C 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen görüntüsü.

Uçucu kül, öğütülmeden pigment üretildiğinde ise yine acık krem ve kahverengi tonlar elde edilmiştir. Fakat yüzeyde ki matlığın devam ettiği gözlenmiştir. Sonuç olarak herhangi bir işlemde geçirilmeden ve kalsine olarak uçucu külün yer ve duvar karosu sırlarında olumlu sonuçlar vermediği tespit edilmiştir.

Üçüncü aşamada, uçucu kül farklı metal oksitlerle belli oranlarda karıştırılarak pigment formuna getirilmiş , yer ve duvar karosu sırlarına katılarak renkli sırların eldesine çalışılmıştır.

5.2. Pigment İçeren Sırlı Yer ve Duvar Karolarının Renk Değerleri

Ön çalışma sonuçları göz önünde bulundurularak farklı oksitlerle harmanlanarak oluşturulan pigmentlerden %1 ve % 3 oranında ilave edilen sırlı yer ve duvar karolarının L*, a*, b* değerleri Çizelge 5.1. ve 5.2.'da görülmektedir.

Çizelge 5.1. Uçucu kül ve farklı oksitlerle hazırlanan pigmentlerin yer karosu mat sırlarına ilavesiyle elde edilen renk ölçüm sonuçları.

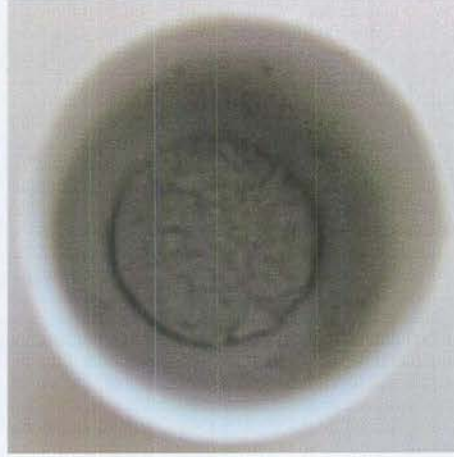
Pigment Kodu	Yer Karosu Mat Sır					
	%1			%3		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A	62,48	1,99	-15,09	49,61	3,47	-19,07
B	85,07	-0,54	3,83	82,48	-0,86	9,12
C	78,95	1,01	4,61	70,39	2,17	7,05
D	86,03	-0,54	2,05	83,82	-0,75	3,50
E	84,10	-0,27	-1,53	85,66	-0,44	3,40
F	84,39	-0,35	2,23	85,92	-1,20	4,91
G	72,88	-4,02	8,49	62,15	-3,67	10,53

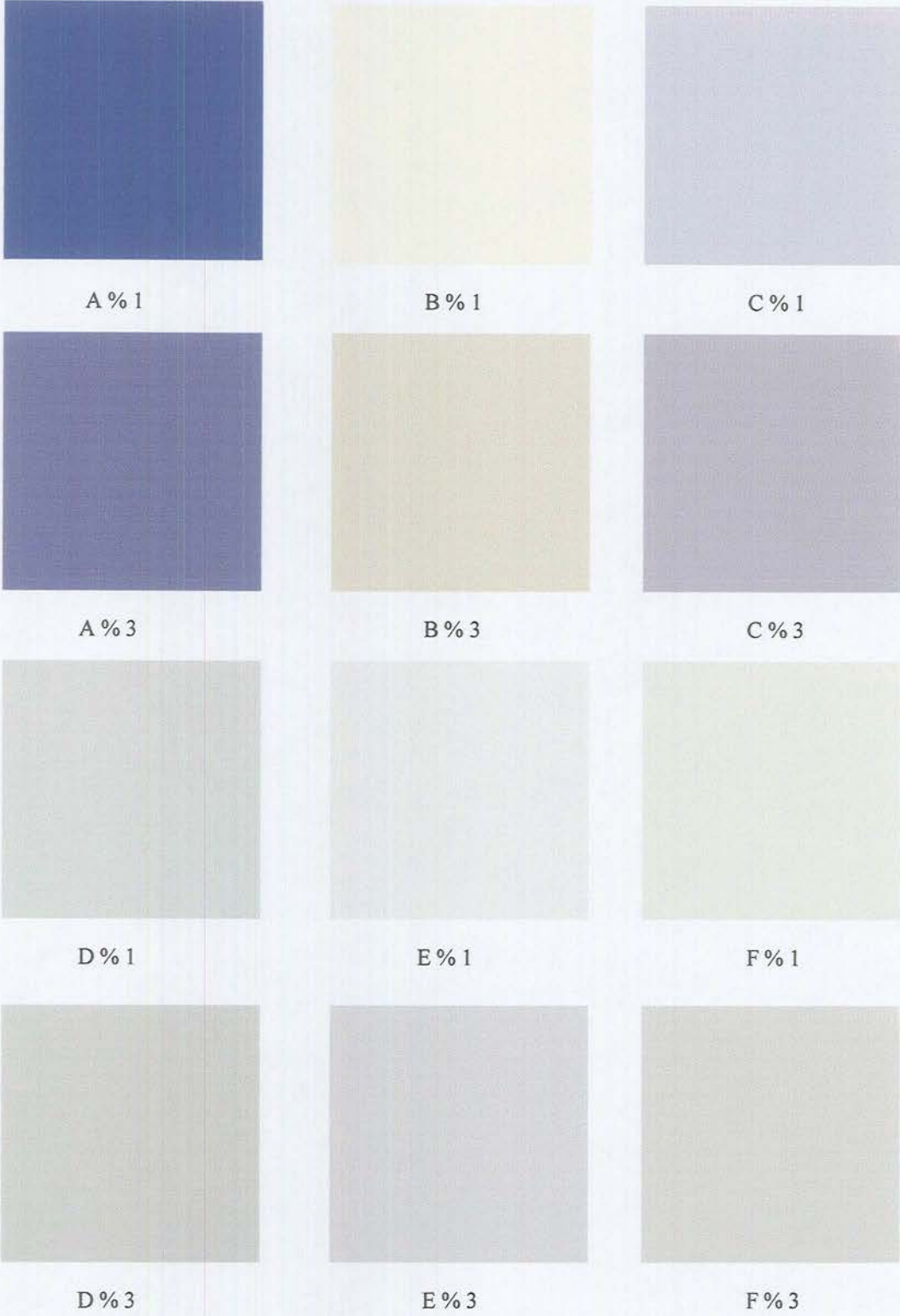
Çizelge 5.2. Uçucu kül ve farklı oksitlerle hazırlanan pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırlarına ilavesiyle elde edilen renk ölçüm sonuçları.

Pigment Kodu	Duvar Karosu Şeffaf Sır					
	%1			%3		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A	43,42	10,16	-26,87	31,26	11,43	-25,23
B	82,82	1,41	10,73	74,72	3,01	18,34
C	74,25	4,37	9,50	64,67	5,15	9,77
D	91,77	0,12	1,86	90,17	-0,06	3,80
E	86,24	0,79	7,06	85,4	0,28	10,12
F	92,96	-0,12	2,67	91,63	-0,39	5,27
G	55,57	-10,20	19,93	41,48	-10,08	18,27

Uçucu kül + Al₂O₃ + oksit sistemlerinde CoO ilavesi beklenen kobalt mavi renklerini, Fe₂O₃ ve MnO ilavesi gül kurusu-kızıl kahve tonlarını, ZnO, TiO₂, Sb₂O₃ ilaveleri ise yeterince renklendirme sağlamalarına rağmen açık krem rengi tonlarını vermiştir. A,B,C,D,E,F pigmentlerinin yer karosu mat sırına ilavesi ile beklenen renkler ve yüzey elde edilmiştir, duvar karosu şeffaf sırına ilavelerinde ise yüzeylerde parlaklık elde edilememiştir. Bu pigmentlerin içinde sadece Cr₂O₃ ilaveli olan hem yer karosu mat sırası hem de duvar karosu şeffaf sırasında istenilen parlaklıkta yüzeyler elde edilebilmiştir (Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.). Endüstriyel anlamda seramik boyalarının şeffaf, opak ve mat sırlarda kullanılabilir olması gerekir. CuO ilaveli pigmentin ise 1170 °C 'de ergime gösterdiği gözlenmiştir (Şekil5.3.).

Şekil 5.3. CuO ilaveli karışımın (H kodlu pigment) 1170 °C 'de kalsinasyonu sonucu görüntüsü.





Şekil 5.4. Uçucu kül ve farklı oksitlerle hazırlanan pigmentlerin (A, B, C, D, E, F) yer karosu mat sırina %1 ve %3 ilavesiyle elde edilen renkler.



A % 1



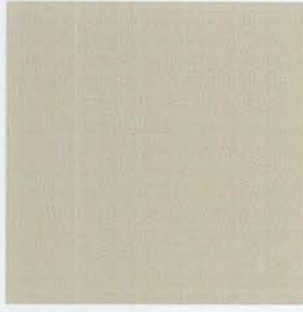
B % 1



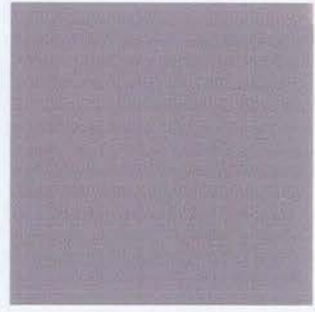
C % 1



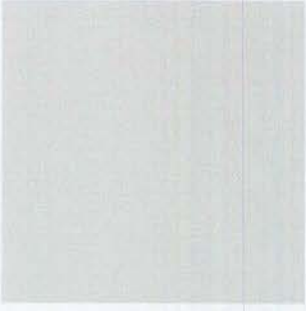
A % 3



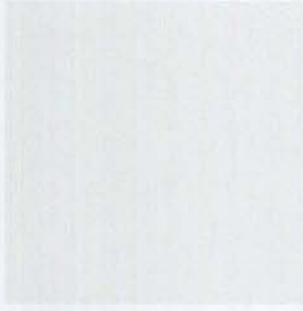
B % 3



C % 3



D % 1



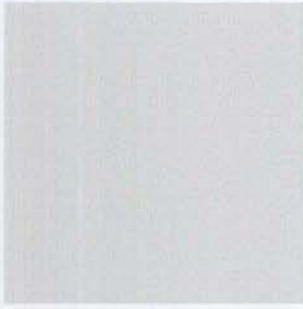
E % 1



F % 1



D % 3



E % 3



F % 3

Şekil 5.5. Uçucu kül ve farklı oksitlerle hazırlanan pigmentlerin (A, B, C, D, E, F) duvar karosu şeffaf sırma %1 ve % 3 ilavesiyle elde edilen renkler.

5.3. Uçucu Kül + Al₂O₃ + Cr₂O₃ Üçlü Sistemine Göre Hazırlanan,

Pigment İlaveli Sırlı Yer ve Duvar Karolarının Renk Değerleri

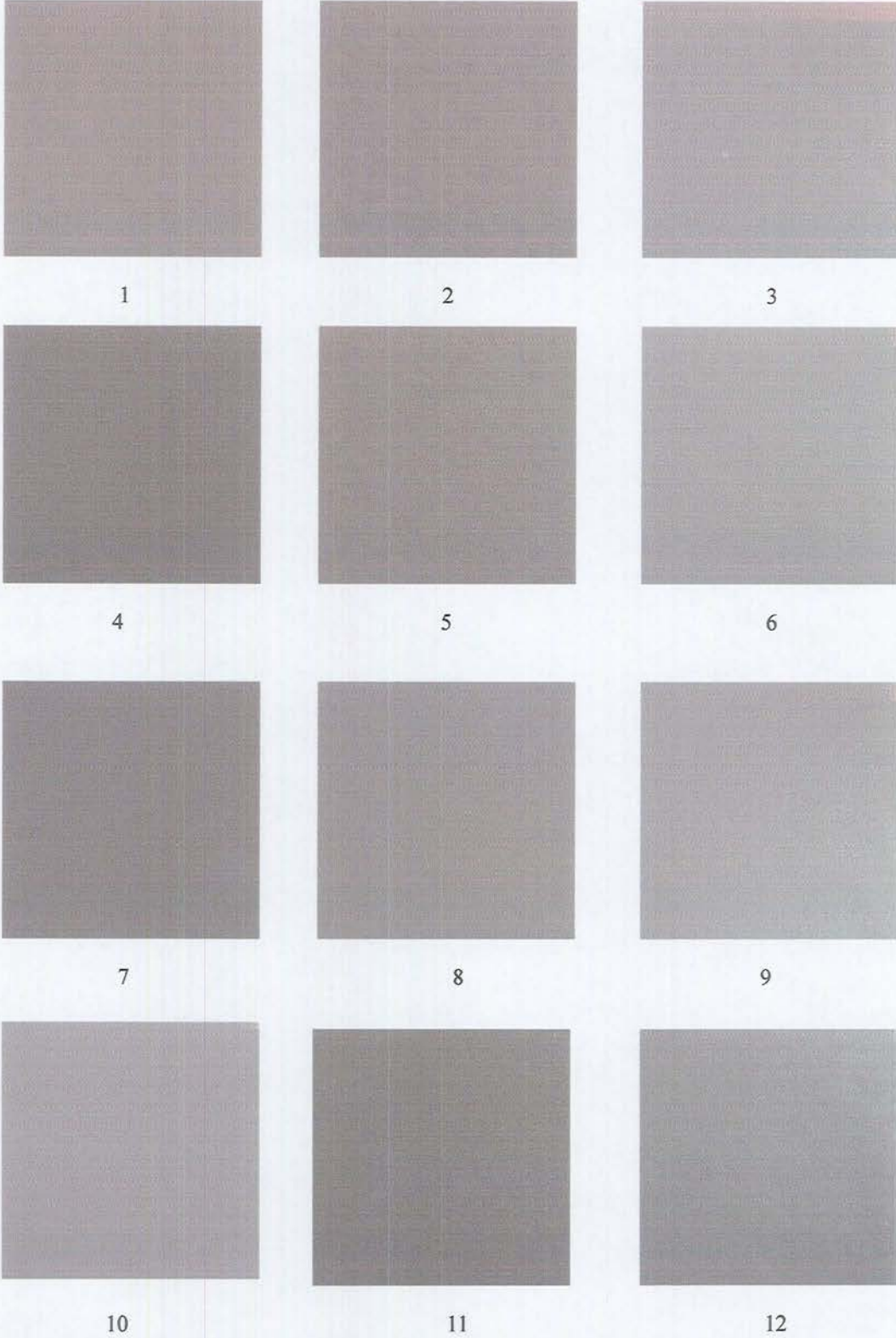
Uçucu kül + Al₂O₃ + Cr₂O₃ üçlü sisteminde hazırlanan pigmentlerin % 3 oranında yer karosu mat ve duvar karosu şeffaf sırlarına ilavesi sonucu elde edilen renk değişimleri Çizelge 5.3. 'de görülmektedir. Üçlü Sistemde uçucu kül miktarı artıkça renklerin açık kahverengiden koyu kahveye doğru değiştiği, Cr₂O₃ ilavesinin beklenen yeşil tonlarını verdiği, Al₂O₃ ilavesi arttıkça da tonlar da açılma olduğu görülmüştür (Şekil 5.6 - 5.11).

Çizelge 5.3. Uçucu kül + Al₂O₃ + Cr₂O₃ üçlü sisteminde hazırlanan pigmentlerin yer ve duvar karosu sırlarına % 3 ilavesiyle elde edilen renk ölçüm sonuçları.

Pigment Kodu	Yer Karosu Mat Sırı			Duvar Karosu Şeffaf Sırı		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	67,50	2,42	12,65	43,95	5,49	20,93
2	63,62	0,27	11,63	36,47	-0,28	15,59
3	68,78	1,26	12,56	46,48	2,99	21,06
4	59,72	-1,15	11,37	34,33	-4,65	14,25
5	64,63	-1,17	12,47	43,52	-3,97	19,54
6	69,90	0,40	11,63	48,40	1,25	20,75
7	58,20	-3,14	10,91	33,80	-7,39	14,32
8	60,84	-2,01	11,05	36,63	-6,02	15,32
9	65,02	-1,41	12,27	42,23	-5,35	18,31
10	71,23	0,01	11,37	49,99	-0,28	20,98
11	56,31	-4,68	10,31	32,73	-8,89	12,91
12	58,79	-4,05	10,77	34,55	8,78	12,97
13	72,61	-3,71	8,63	41,48	-10,08	18,27
14	66,16	-1,95	11,52	42,78	-7,09	17,84

Çizelge 5.3. devamı: Uçucu kül + Al₂O₃ + Cr₂O₃ üçlü sisteminde hazırlanan pigmentlerin renk ölçüm sonuçları.

Pigment Kodu	Yer Karosu Mat Sırı			Duvar Karosu Şeffaf Sırı		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
15	72,60	-0,78	10,77	54,80	-2,49	21,19
16	55,03	-5,93	9,88	34,46	-11,10	13,35
17	57,23	-5,72	10,27	34,19	-10,97	13,61
18	59,85	-4,54	10,43	36,18	-10,74	14,19
19	62,29	-3,12	10,96	36,61	-8,47	14,11
20	67,00	-2,48	10,62	42,16	-8,26	16,10
21	73,25	-0,13	10,14	55,64	-1,20	20,00
22	53,76	-7,36	9,44	33,55	-12,31	14,00
23	56,04	-7,03	9,80	34,46	-11,28	12,20
24	58,16	-6,48	10,10	35,17	-12,48	13,75
25	60,79	-5,63	10,10	36,42	-12,07	13,7
26	63,52	-3,97	9,98	40,86	-10,87	15,57
27	68,49	-2,01	10,61	44,76	-7,72	16,65
28	75,20	-0,67	8,77	60,38	-4,64	20,40
29	54,10	-8,18	9,14	32,76	-12,56	13,33
30	59,46	-7,44	10,24	34,26	-13,99	13,59
31	57,12	-8,19	10,01	34,94	-14,57	13,89
32	59,24	-7,48	10,12	37,08	-15,51	15,12
33	62,31	-6,08	9,94	38,41	-14,45	14,49
34	65,38	-5,28	10,06	40,49	-14,49	14,98
35	70,08	-2,79	9,30	50,63	-11,37	18,51
36	76,42	-0,02	6,91	62,59	-2,14	16,17



Şekil 5.6. Uçucu Kül + Al_2O_3 + Cr_2O üçlü sisteminde hazırlanan 1-12 nolu pigmentlerin yer karosu mat sırına % 3 ilavesiyle elde edilen renkler.



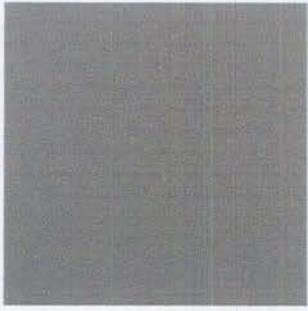
13



14



15



16



17



18



19



20



21



22



23



24

Şekil 5.7. Uçucu Kül + Al_2O_3 + Cr_2O üçlü sisteminde hazırlanan 13-24 nolu pigmentlerin yer karosu mat sırina % 3 ilavesiyle elde edilen renkler.



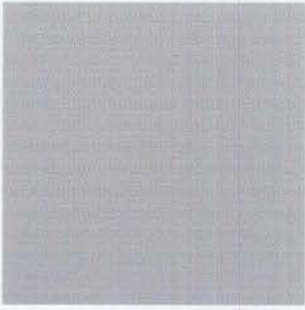
25



26



27



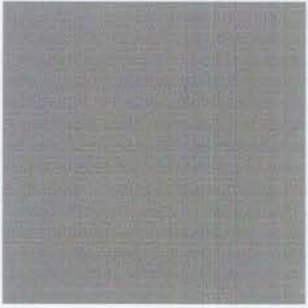
28



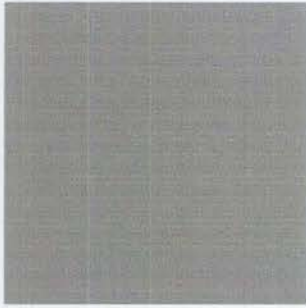
29



30



31



32



33



34

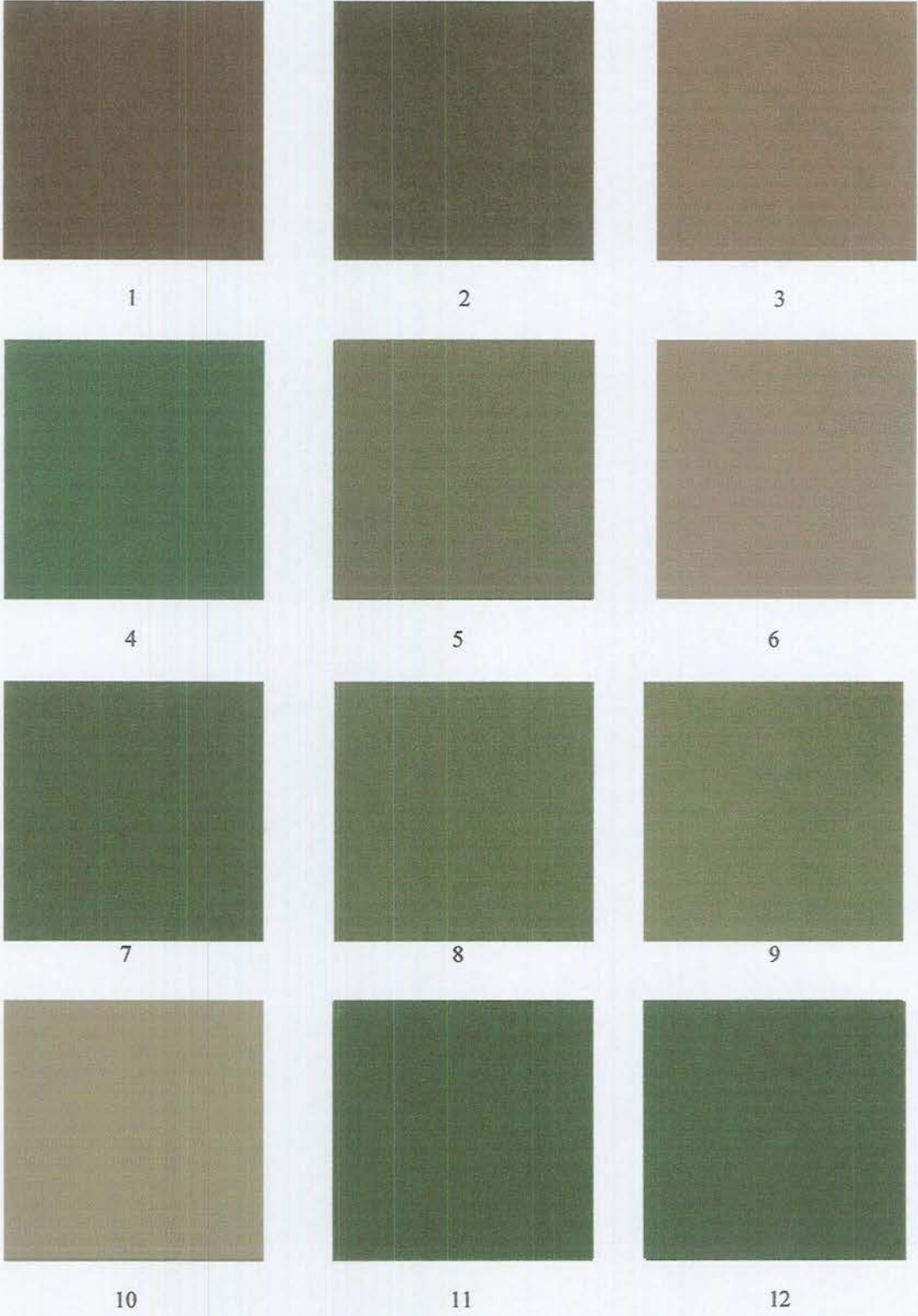


35



36

Şekil 5.8. Uçucu Kül + Al_2O_3 + Cr_2O üçlü sisteminde hazırlanan 25-36 nolu pigmentlerin yer karosu mat sırna % 3 ilavesiyle elde edilen renkler.



Şekil 5.9. Uçucu Kül + Al_2O_3 + Cr_2O üçlü sisteminde hazırlanan 1-12 nolu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sıırına % 3 ilavesiyle elde edilen renkler.



13



14



15



16



17



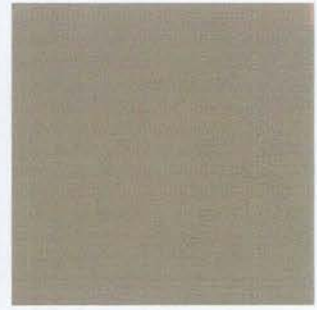
18



19



20



21



22

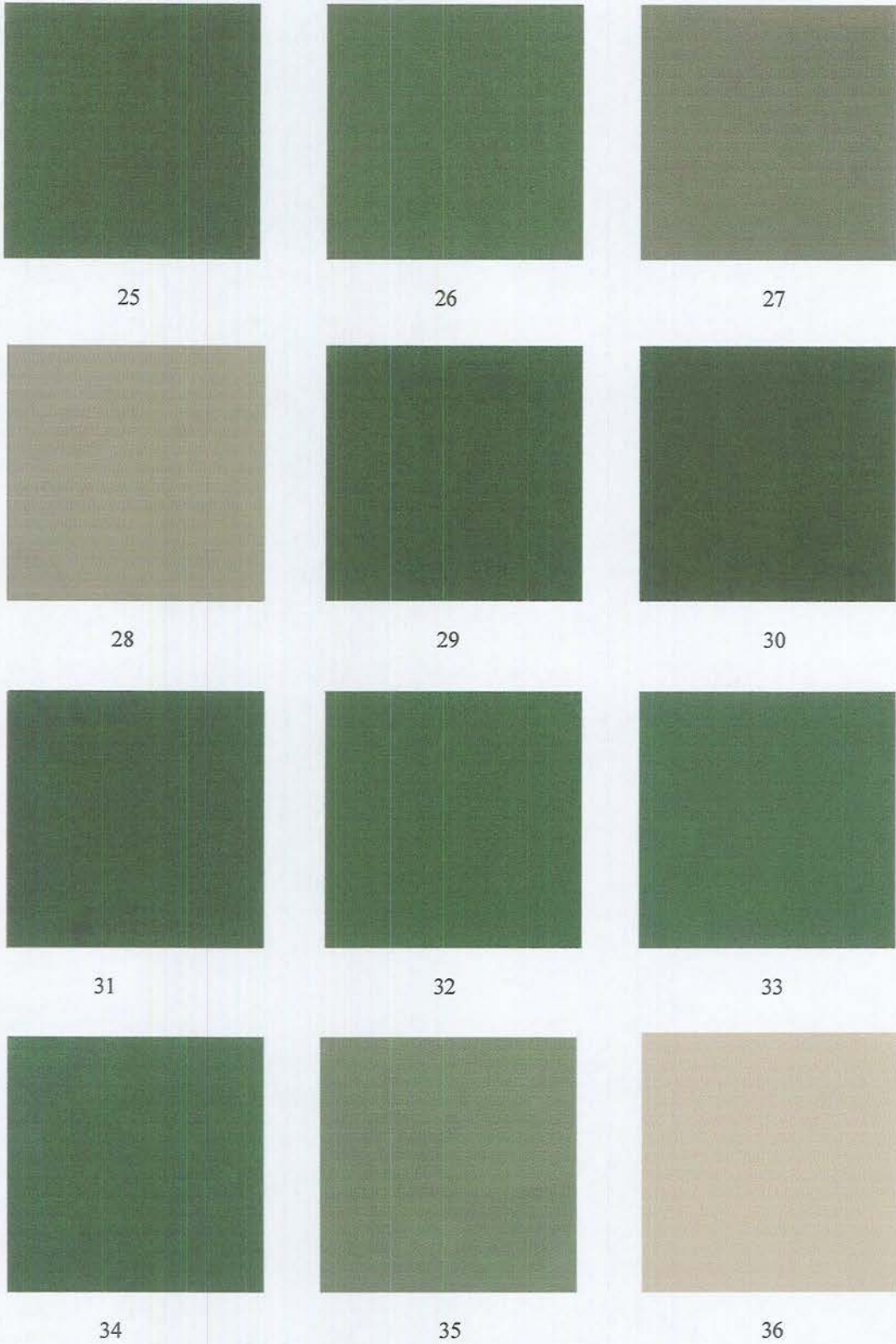


23



24

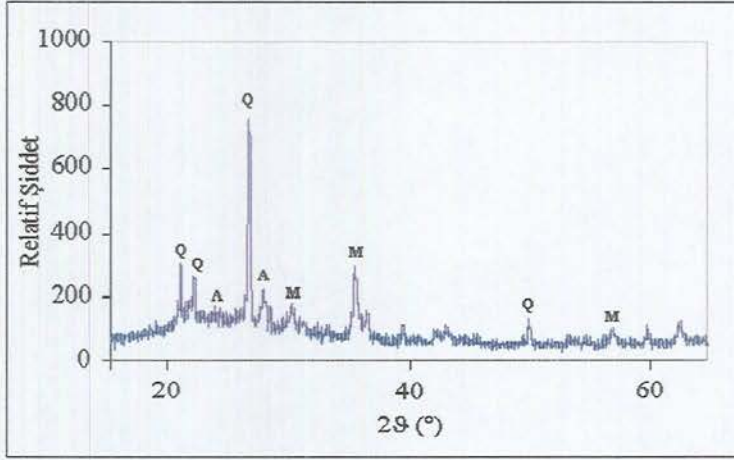
Şekil 5.10. Uçucu Kül + Al_2O_3 + Cr_2O üçlü sisteminde hazırlanan 13-24 nolu pigmentlerin duvar kerosu şeffaf sırtına % 3 ilavesiyle elde edilen renkler.



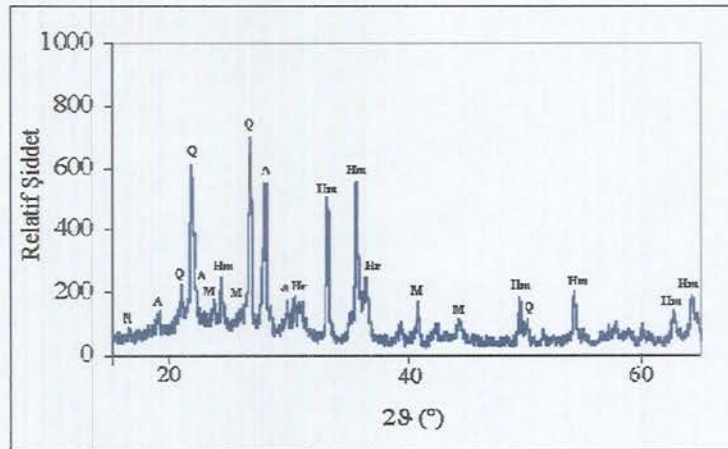
Şekil 5.11. Uçucu Kül + Al_2O_3 + Cr_2O üçlü sisteminde hazırlanan 25-36 nolu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırnına % 3 ilavesiyle elde edilen renkler.

5.4. X-Işınımı Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları

Uçucu külün XRD paterninde kuvars SiO_2 , anortit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), magnetit (FeFe_2O_4) fazları görülmektedir (Şekil 5.12.). Uçucu kül 1170 °C' de kalsine edildiğinde kuvars ve anortit fazları ile birlikte mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) ve külün yüksek demir oksit içeriğinden dolayı hematit (Fe_2O_3), hersenit (FeAl_2O_4) fazlarının oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.13).



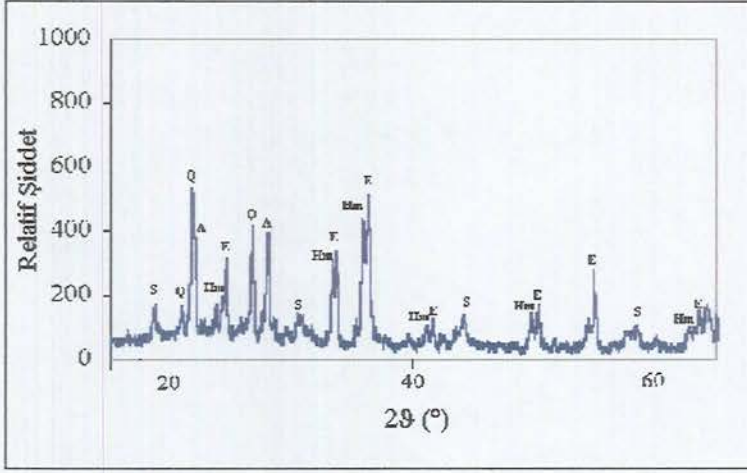
Şekil 5.12. Uçucu külün XRD paterni (Q: Kuvars, A:Anortit, M:Magnetit)



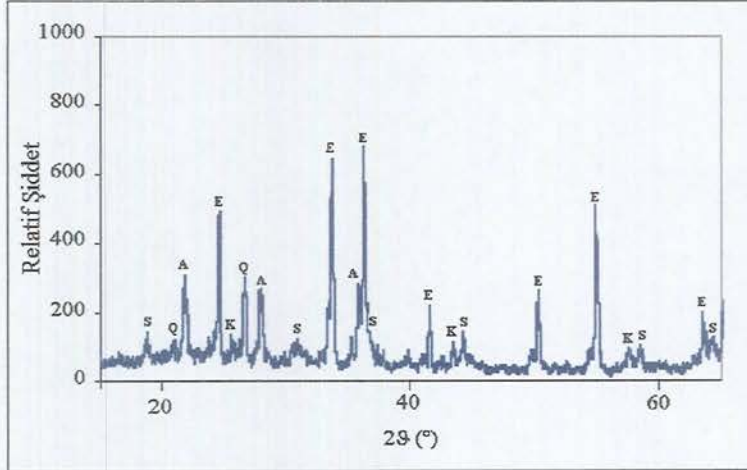
Şekil 5.13. 1170 °C' de kalsine edilen uçucu külün XRD paterni

(Q: Kuvars, A:Anortit, M:Mullit, Hm:Hematit, Hr:Hersenit)

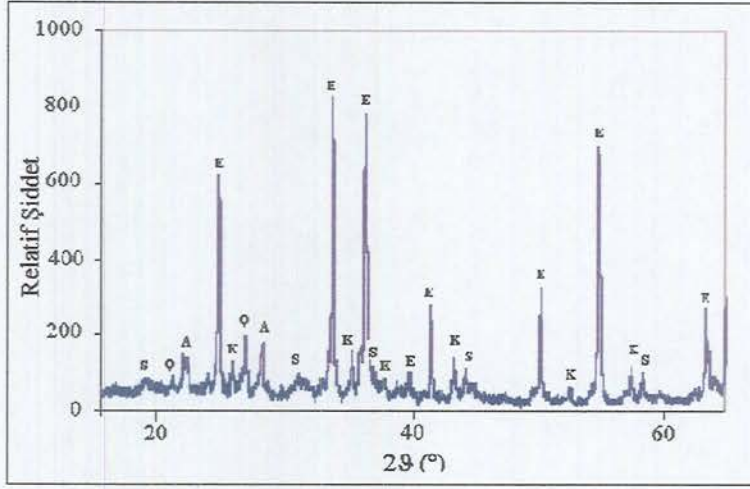
Uçucu kül + Al_2O_3 + Cr_2O_3 üçlü sisteminde harmanlanan 36 pigment reçetesinden, uçucu külün en yüksek oranda ve kademeli olarak azalan oranlarda ki ilavesi ile hazırlanan pigment numunelerinin XRD analiz sonuçları Şekil 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 ve 5.18,' de görülmektedir.



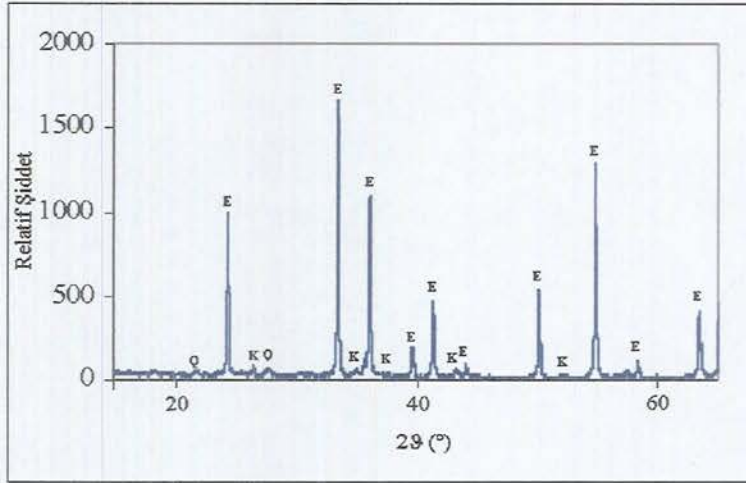
Şekil 5.14. Inolu pigmentin (%80 uçucu kül+ %10 Cr_2O_3 + %10 Al_2O_3) XRD paterni.
(Q: Kuvars, A:Anortit, E:Eskolaite, Hm:Hematit)



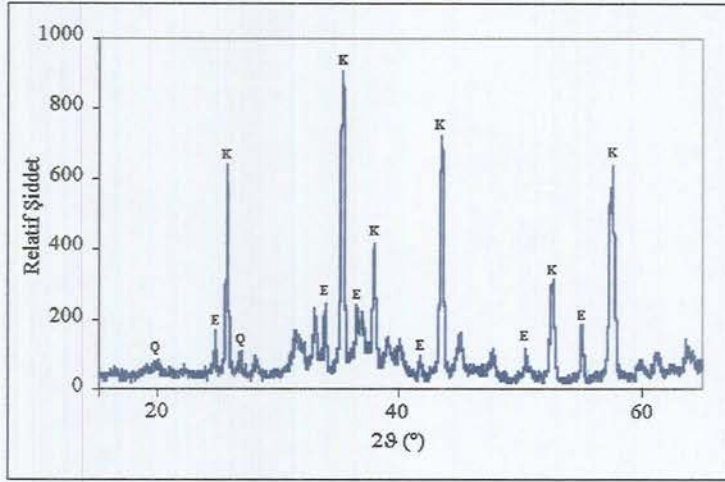
Şekil 5.15. 5 nolu pigmentin (%60 uçucu kül+ %20 Cr_2O_3 + %20 Al_2O_3) XRD paterni.
(Q: Kuvars, A:Anortit, E:Eskolaite, K:Korund, S:Spinel)



Şekil 5.16. 13 nolu pigmentin (%40 uçucu kül+ %30 Cr_2O_3 + %30 Al_2O_3) XRD paterni.
(Q: Kuvars, E:Eskolaite, K:Korund, S:Spinel)



Şekil 5.17. 29 nolu pigmentin (%10 uçucu kül+ %80 Cr_2O_3 + %10 Al_2O_3) XRD paterni.
(Q: Kuvars, A:Anortit, E:Eskolaite, K:Korund, S:Spinel)



Şekil 5.18. 36 nolu pigmentin (%10 uçucu kül+ %10 Cr₂O₃+ %80 Al₂O₃) XRD paterni.

(Q: Kuvars, A: Anortit, E: Eskolaite, K: Korund, S: Spinel)

Yüksek oranda kül içeren pigmentlerin yer ve duvar karosu sırlarında kahverengiye doğru giden renkler verdiği görülmektedir (Şekil 5.6 ve 5.9). Kahverengi oluşumunun nedeninin kül içerisindeki Fe₂O₃ konsantrasyonu olduğu düşünülmektedir. Pigmentin paterninde de hematit (Fe₂O₃) fazının görülmesi bunu desteklemektedir (Şekil 5.13 ve 5.14).

Pigment karışımındaki, uçucu kül miktarı azalıp ve Cr₂O₃ miktarı artıkça hematit fazının kaybolduğu, eskolaite (Cr₂O₃) fazının konsantrasyonunun arttığı ve renklerin yeşile doğru gittiği, Al₂O₃ miktarı artığında ise korund (Al₂O₃) fazının baskın olduğu ve renklerin açıldığı görülmektedir (Şekil 5.15, 5.16, 5.17 ve 5.18).

Yüksek demir içeriği bulunan kumlama atığı, Samsun bakır atığı ve kırmızı çamur atığı gibi atıklarla yapılan diğer çalışmalarda üretilen pigmentlerin kullanıldığı yer ve duvar karosu sırlarında, kahverengiden - kırmızı kahveye endüstriyel kullanımı olan renklerin oluştuğu görülmüştür. Endüstriyel atıklarla hazırlanan pigment reçetelerinde kullanılan ilave oksit bileşimine göre farklı renk tonları elde edilmiştir [2,14,15].

5.5. Sırlı Duvar ve Yer Karoları Harkort Testi Sonuçları

Harkort testi için, hazırlanan pigmentlerden % 3 ilaveli sırlı yer ve duvar karosu numuneleri 150 °C' den başlanarak, sırasıyla 175 °C , 200 °C' de teste tabii tutulmuştur. Duvar ve yer karosu harkort sonuçları Çizelge verilmiştir. (+) ifadesi, ilgili sıcaklıktaki testi geçtiğini, (-) ifadesi ise geçemediğini belirtmektedir. TS-EN 10545-9 standart metoduna göre test numuneleri minimum 145 +/- 5 °C' yi geçmesi gerekmektedir [28]. Sırlı yer ve duvar karoları harkort testini başarıyla geçmiştir.

Çizelge 5.4. Sırlı yer ve duvar karoları numuneleri harkort testi sonuçları.

Kullanılan Reçete Kodu	Harkort Testi Sonuçları	
	Mat Sırlı Yer Karoları	Şeffaf Sırlı Duvar Karoları
A	200 +	200 +
B	200 +	200 +
C	200 +	200 +
D	200 +	200 +
E	200 +	200 +
F	200 +	200 +
G	200 +	200 +
1	200 +	200 +
5	200 +	200 +
13	200 +	200 +
29	200 +	200 +
36	200 +	200 +

5.6. Sırlı Duvar ve Yer Karoları Otoklav Testi Sonuçları

Hazırlanan pigmentlerden % 3 ilaveli sırlı yer ve duvar karosu numuneleri otoklav testi sonuçları Çizelge 5.5.' de görülmektedir. Numuneler standart test metoduna göre 5 atm basınçta 2 saat bekletildikten sonra yüzeylerinde çatlak oluşumuna bakılmıştır [29]. Numuneler testi başarıyla geçmiştir, (+) işareti numunelerini testi geçtiğini göstermektedir.

Çizelge 5.5. Sırlı yer ve duvar karoları numuneleri otoklav testi sonuçları.

Kullanılan Reçete Kodu	Otoklav Testi Sonuçları	
	Mat Sırlı Yer Karoları	Şeffaf Sırlı Duvar Karoları
A	+	+
B	+	+
C	+	+
D	+	+
E	+	+
F	+	+
G	+	+
1	+	+
5	+	+
13	+	+
29	+	+
36	+	+

5.7. Sırlı Yer Karolarına Uygulanan Yüzey Aşınma Testi Sonuçları

Sırlı yer karolarına uygulanan yüzey aşınma testi sonuçları Çizelge 5.6' de verilmiştir. Standart test metoduna göre numuneler ile pigment ilavesi yapılmamış referans sırlı karolar aşınma testine tabii tutulmuştur [30]. Testin sonucunda hazırlanan pigmentlerin sıra ilavesinin, sırlın aşınma değerine olumlu veya olumsuz bir etki yapmadığı gözlenmiştir. Sırlı yüzeylerde genel olarak 3 değeri trafiğin çok yoğun olmadığı ,çoğunlukla ev kullanımları için önerilir. 4 değeri ise trafiğin kısmen daha yoğun olduğu mağaza ve restoran gibi yerler için kullanıma uygundur. Standartta belli bir değer verilmemiş olup imalatçı tarafından beyan edilmesi gerektiği belirtilmiştir [2].

Çizelge 5.6. Pigmentli yer karoları numuneleri ile referans sırlı karoların yüzey aşınma testi sonuçları.

Kullanılan Reçete Kodu	Yüzey Aşınma Testi Sonuçları	
	Mat Sırlı Yer Karoları	Mat Sırlı Referans Karolar
A	3	3
B	3	
C	3	3
D	3	
E	3	3
F	3	
G	3	3
1	3	
5	3	3
13	3	
29	3	3
36	3	

5.8. Sırlı Yer Karolarına Uygulanan Yüzey Sertliği Testi Sonuçları

Hazırlanan pigmentlerden katılan yer karosu mat sırlı numuneler ile referans olarak pigment ilavesiz yer karosu mat sırlı numunelerin yüzey sertlikleri ölçülmüştür. Standartta [31] göre yüzey sertliğinin Mohs skalasına göre minimum 5 olması gerektiği belirtilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.7.' de verilmiştir. Pigment ilavesinin olumlu yada olumsuz yüzey sertliğine etkisinin olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.7. Pigmentli yer karoları numuneleri ile referans sırlı karoların yüzey sertliği testi sonuçları.

Kullanılan Reçete Kodu	Yüzey Sertliği Testi Sonuçları	
	Mat Sırlı Yer Karoları	Mat Sırlı Referans Karolar
A	5	5
B	5	
C	5	5
D	5	
E	5	5
F	5	
G	5	5
1	5	
5	5	5
13	5	
29	5	5
36	5	

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, seramik sırlarının renklendirilmesinde üretim maliyetlerinde önemli yer tutan seramik boyalarının maliyetini düşürmek ve çevre kirliliğine neden olan endüstriyel atıkları değerlendirebilmek amacı ile Kütahya Seyitömer Termik santral baca atığı olan uçucu küller ve farklı oksitler kullanılarak pigment üretimi gerçekleştirilmiştir.

Uçucu kül ham halde ve ilave oksit olmadan pigment formunda hazırlanarak yer ve duvar karolarında kullanıldığında, olumlu sonuçlar elde edilememiştir.

Termik santral baca atığına ilave oksitlerin karıştırılıp pigment üretiminin gerçekleştirilmesi sonucu, yer ve duvar karosu sırlarında kullanılmasıyla beklenen renkler elde edilmiştir. Uçucu kül + Al_2O_3 + oksit sistemlerinde arzu edilen renkler CoO , MnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 oksitleri ile elde edilmiş, ZnO , TiO_2 , Sb_2O_3 ilavelerinin ise yer ve duvar karosu sır renklerine etkisinin az olduğu görülmüştür. Renk ve yüzey kalitesi olarak, en iyi sonuç uçucu kül + Al_2O_3 + Cr_2O_3 üçlü sisteminden alınmış olup çalışma bu yönde yoğunlaştırılmıştır.

Bu üçlü sistemde hazırlanan pigmentler yer ve duvar karosu sırlarında açık krem ve kahverengiden – yeşilimsi kahve ve yeşil tonlarına doğru değişen endüstriyel kullanımı olan renkler elde edilmiştir.

Böylesi bir renk aralığının ortaya çıkması, üçlü sistemdeki bileşen oranlarının değişimine bağlıdır. Oluşan kristal fazlara bakıldığında; yüksek oranda uçucu kül içeren pigment reçetesinin (1 nolu pigment) XRD paterninde SiO_2 , anortit ($Ca_2Al_2Si_2O_8$) fazlarının yanında, külün yüksek demir içeriğinden dolayı hematit (Fe_2O_3) fazı tespit edilmiş ve renkler kahverengi tonlarında oluşmuştur. Uçucu kül miktarı azalırken Cr_2O_3 miktarı arttığında ise hematit fazının kaybolduğu ve eskolaite (Cr_2O_3) fazının baskın olduğu görülmektedir. Bu durum kahverengiden - yeşile doğru değişen renk eldesini sağlamıştır. Al_2O_3 miktarı arttıkça eskolaite fazının şiddetinin azaldığı ve korund fazının relatif olarak arttığı ve tonların açıldığı görülmektedir.

Hazırlanan pigmentlerin uygulandığı yer karosu mat sırları ile duvar karosu şeffaf sırlı numuneler uygulanan testleri başarıyla geçmiştir.

Sonuç olarak çevre kirliliğine neden olan termik santral baca atığı uçucu küllerinin, yer ve duvar karosu sırlarında renklendirici olarak pigment üretiminde kullanılarak değerlendirilebileceği tespit edilmiştir.

Bu çalışma üçlü veya dördü oksit sistemleriyle, farklı sıcaklıklarda geliştirilebilir. Üretilen pigmentlerin yer ve duvar karosu sırları dışında sağlık gereçleri, porselen, stoneware gibi seramik ürünlerin sırlarının yada porselen karo bünyelerin renklendirilmesinde kullanılabilirliği araştırılabilir.

Ayrıca ülkemizde seramik sektöründeki renklendiriciler patentli olarak üretilmekte veya yurt dışından ithal edilmektedir. Gözardı edilmeyecek fiyatlara ulaşan seramik boya üretimlerinde saf oksit yerine atık malzemelerin kullanılmasıyla, maliyetlerin düşürülebileceği ve bu yönde çalışmaların geliştirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. YEŞİLBAŞ, Y.G., *Sodyum Feldspat Atıklarının Çinko Esaslı Yumuşak Porselen Sırlarında Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Haziran (2002).
2. AKGÜN, E., *'Seydişehir Alüminyum Fabrikası Atığı Kırmızı Çamurdan Hareketle Üretilen Pigmentlerin Seramik Sektöründe Kullanım Kapasitesinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Şubat (2002).
3. ARCASOY, A., *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, İstanbul, (1983).
4. TAYLOR, J.R., ve BULL, A.C., *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Press, Great Britain, (1980).
5. FRASER, H., *Glazes for the Craft Potter*, American Ceramic Society, London, (1998).
6. KALAFAT, Z., *Seramik Boyaları, Üretim ve Sırlar ile Uyum*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, No:7,110-135, (1993).
7. EPPLER, R.A., ve EPPLER, D.R., *Glazes and Ceramic Coatings*, American Ceramic Society Pub. (2000).
8. MORQUIS J. E. , *Glazes and Glass Coating* , American Ceramic Society Pub. (2000).
9. AYDAŞGİL, A., *Tunçbilek Termik Santral Uçucu Küllerinin Stoneware Bünye ve Sırlarında Kullanımı* , Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2002) .
10. AY. N. ve EŞMELİLER, S., *Uçucu Küllerin Sofra Eşyası Yapımında Kullanılması*, 4. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, 131-136, (1998).
11. ERGÜT, Ş., GÜNAY, V., SEVİNÇ, V. ve ÖZKAN, O.T., *Bentonit Katkılı Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin Sinterleşme Karakterizasyonu*, 1. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul ,309 -326, (1992).
12. Seyitömer Termik Santral İşletme Müdürlüğü, Santral Tanıtım Dosyası, (yayınlanmamış), (2002).

13. KARASU, B., BAŞI, Z. B., *Bazı Atık Malzemelerin ve Alternatif Hammaddelerin Seramik Sektöründe Değerlendirilmesi I-II*, Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Türk Seramik Derneği, Sayı 15-16, Sayfa 28-31, 21-23, (2001).
14. İNCEEFE, İ.Y., *Endüstriyel Atıklarından Pigment Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Şubat (2003) .
15. TOPUZ, H., *Nadir Toprak Elementlerinin Seryum Oksite İlavesi İle Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Aralık (2003) .
16. KAYA, G., KARASU, B. ve ÇAKI, M., *Albit Flotasyon Atıklarının Stoneware ve Porselen Bünyelerin Özelliklerine ve Mikroyapılarına Etkileri*, Seramik Türkiye Dergisi, Türk Seramik Federasyonu, (Basımda).
17. KARASU, B., ÇAKI, M. ve YEŞİLBAŞ, Y. G., *The Effect of Albite Wastes on Glaze Properties and Microstructure of Soft Porcelain Zinc Crystal Glazes*, Journal of the European Ceramic Society, **21**, [8], 1131-38, 2001.
18. KARASU, B., KAYA, G. ve KOZULU, R., *Konsantre Boraks Atığının Duvar Karosu Sırlarında K-Feldispat Yerine Kullanımı*, Kütahya I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, Sayfa 193-197, (2002).
19. KARASU, B., ÇAKI, M., AKGÜN, E. ve KAYA, G., *Effects of the Red Mud Based Pigment Addition on the Physical and Micro-structural Properties of Porcelain Tiles*, Key Engineering Materials, (Basımda).
20. KARASU, B., ÇAKI, M. ve AKGÜN, E., *The Use of Pigments Based on the Bayer Process Solid Wastes in Porcelain Tile Bodies*, Proceedings of International Ceramic Congress and Exhibition, Austceram 2002 , Perth, Australia, pp. 109-110, (2002).
21. KURAMA, H., BİLGİÇ, C. ve KAYA, M., *Tunçbilek Uçucu Külünün Endüstriyel Kullanım İçin Değerlendirilmesi, Cevher Hazırlama / The Journey of or Dressing*, Sayı:2, 55-62, (1999).
22. ÖZTÜRK, A.Ç. ve MİNGU, K., *Tunçbilek Termik Santral Atığı Puzolanik Uçucu Küllerinin Tuğla Üretiminde Değerlendirilmesi*, 5. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi , İstanbul, 154-159, (2001).

23. DUMAN N. ve ÖZGEN, Ş., *Tunçbilek Termik Santral Atığı Uçucu Küllerinin Karo Üretiminde Değerlendirilmesi*, 3. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, 204-209, (1996).
24. KARASU, B., KURAMA, H., KAYA, G., ve AYDAŞGİL, A., *Use of Tunçbilek Thermal Plant Fly Ash in Stoneware Bodies*, 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitapçığı, 894-899, (2002).
25. KARASU, B., KAYA, G., AYDAŞGİL, A. ve KURAMA, H., *Use of Tunçbilek Thermal Plant Fly Ash in Stoneware Glazes as a Colouring Agent*, 8. Avrupa Seramik Derneği Konferans Özeti, (2003).
26. AY, N., ÇAKI, M., KARA, A., *Ferrochromium Fly Ash Used as a Pigment in Ceramic Glaze*, *American Ceramic Society*, 73, 12, 47-48, (1994).
27. BONDIOLI, F., BARBIERI, L. ve MONFREDINI, T., *Grey Ceramic Pigment (Fe,Zn) Cr₂O₄ Obtained from Industrial Fly-Ash*, *Tile & Brick Int.*, 16, 4, 246-248, (2000).
28. Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 10545-9, Sırlı Karolarda Isıl Şoka Dayanıklılık Tayini, Aralık (1997).
29. Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN10545-11 Sırlı Karolarda Sırın Çatlama Dayanımının Tayini, Aralık (1997).
30. Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 10545-7, Sırlı Karolarda Yüzey Aşınmasında Dayanıklılık Tayini, Nisan (2001).
31. Türk Standartları Enstitüsü İnşaat Hazırlık Grubu Teknik Kurul Kararı, TS-EN 101, Mohs Yüzey Sertliğinin Çizerek Tayini, Nisan (1995).