



Yüksek Fırın Cürufunun Seramik Duvar Karosu Bünyesi Üzerine Etkilerinin Araştırılması

The Effects of Blast Furnace Slag on The Properties of Ceramic Wall Tile Body

Tuna Aydın¹

¹Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 71450, Kırıkkale, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 22/04/2020

Kabul / Accepted: 14/06/2020

Çevrimiçi Basım / Published Online: 30/06/2020

Son Versiyon/Final Version: 30/06/2020

Öz

Günümüzde seramik kaplama malzemelerinin üretiminde hammadde kaynaklarının azalması ve maliyet artışlarından dolayı, alternatif hammadde kaynaklarının değerlendirilmesine yönelik çalışmalar büyük önem kazanmıştır. Özellikle endüstriyel atıkların geri dönüşümü ile hem maliyet hem de çevre konusunda kazanımlar elde edilebilmektedir. Bu çalışmada, endüstriyel atık olarak Zonguldak Ereğli Demir Çelik Fabrikasının yüksek fırın cürufu ve ayrıca bir mermer fabrikasından alınan mermer tozu seramik duvar karosu üretiminde alternatif bir hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. Seramik duvar karosu reçetelerinde maksimum % 10 oranında kalsit yerine yüksek fırın cürufu ve mermer tozu kullanılmıştır. Numuneler 1130 ° C de 60 dakika süre ile laboratuvar koşullarında pişirilmiştir. Numunelerin pişme küçülmesi, su emme ve eğme dayanımları gibi teknolojik özelliklerinin yanı sıra sinterleme analizleri de araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler

“Sinterleme, Kırmızı çamur, atık, geri dönüşüm, seramik duvar karosu”

Abstract

Today, due to the decrease in raw material resources and the increase in the cost of raw material in the production of ceramic coating materials, studies on the evaluation of alternative raw material sources have gained great importance. Especially with the recycling of industrial wastes, both cost and environmental gains can be achieved. In this study, Zonguldak Ereğli Iron and Steel Factories blast furnace slag and marble dust from a marble factory was used as an alternative raw material for the ceramic wall tile production. Maximum 10 % by weight of blast furnace slag and marble dust were used instead of calcite in the wall tile recipes. All samples were sintered at 1130 °C for 60 minute under the laboratory conditions. Technological properties such as shrinkage, water absorption and bending strength were investigated and it was also examined sintering properties and microstructural properties of the green and fired samples.

Keywords

“Sintering, red mud, waste, recycling, ceramic wall tile”

1. Giriş

Ülkemiz enerji kaynakları yönünden dışarıya bağımlıdır. Bu durum enerji maliyetlerinin düşürülmesi ve bunun yanında da alternatif hammadde kaynaklarının kullanılmasına yönelik çalışmaları önem açısından üst sıralara çıkarmaktadır. Bu amaç doğrultusunda birçok akademik çalışma yapılmaktadır. Seramik sağlık gereçleri üretiminde yüksek fırın cürufunun kullanılması ile ilgili yapılmış önceki çalışmada, yüksek fırın cürufu Na feldispat yerine ağırlıkça maksimum % 10 kullanılarak elde edilen bünyelerin reolojik ve teknolojik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre özellikle teknolojik açıdan mukavemet değerlerinde % 15'lik bir artış olması ve yüksek oranda CaO içeriği seramik duvar karoları içinde alternatif bir hammadde kaynağı olabileceğini göstermiştir. Özellikle de atık camlar gibi yardımcı ergitici hammaddeler; hem enerji maliyetlerinin düşürülmesinde hem de alternatif hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Bunun yanında ergitici özelliğe sahip enerji maliyetlerini azaltabilecek uçucu kül ve seramik sağlık gereçleri ıskarta atıkları gibi endüstriyel atıklarda önemli geri kazanım hammaddeleri olarak öne çıkmaktadır. Tarhan M ve arkadaşlarının “*fine fire clay (FFC)*” seramik sağlık gereçleri atıklarının seramik duvar karosunda kullanımı ile ilgili yaptıkları çalışmada FFC endüstriyel ıskarta atıklar alternatif bir hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. FFC atıklarının seramik duvar karosunda kullanılması yine teknolojik özellikler açısından bulk yoğunluklarda ve mukavemetlerde artış sağlamış aynı zamanda da seramik duvar karolarının üretiminde en kritik faktörlerden biri olan ve ürün kalitesini etkileyen nem genişlemesini de düşürdüğü tespit edilmiştir. Tarhan B ve arkadaşlarının “*vitreous china.(VC)*” seramik sağlık gereci ıskarta atıklarının sırlı porselen karo bünyelerdeki etkilerini görmek için yapılan çalışmada ise VC atıklar boyutsal kararlılık ve deformasyonların azaltılması yönünden termal genişleme katsayısının azalmasında katkı sağlamıştır. Aydın T ve arkadaşlarının bir başka endüstriyel atık olan çimento döner fırın baca tozu atıklarının seramik duvar karosu üretiminde kullanıldığı çalışmalarında baca tozu atıklarının yüksek oranda CaO, SiO₂ ve Al₂O₃ içermesi yine seramik duvar karosu üretiminde alternatif bir hammadde kaynağı olarak kullanımı sağlamıştır. Aydın T ve Paksoy Ç tarafından yapılan çimento öğütme tesisleri havalandırma sistemlerinde tutulan farin tozlarının porselen karo üretimi için kullanıldığı çalışmada da farin tozlarının alternatif bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir. Öztürk Z ve Eren E tarafından da yüksek fırın cürufunun seramik karolarda alternatif hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Bu çalışmada Zonguldak Ereğli Demir Çelik fabrikaların yüksek fırın cürufu (YFC) kullanılmıştır. Standart bir seramik duvar karosu reçetesinde kullanılan kalsit yerine ağırlıkça % 3, % 5 ve % 10 oranlarında yüksek fırın cürufu (YFC) kullanılarak bünyelerin mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve metot

Kil, kaolen, mermer tozu, sodyum feldispat ve kuvars hammaddeleri kullanılarak standart bir duvar karosu reçetesi oluşturulmuştur. Bu duvar karosu reçetesinde ağırlıkça maksimum % 10 YFC, kalsit yerine kullanılmıştır. Hammaddeler uygun oranlarda karıştırıldıktan sonra bilyalı değirmenlerde sulu olarak öğütülmüş sonra da elde edilen çamur 110°C de etüvde kurutulmuştur. Belli tane boyut dağılımında granüller, kontrollü bir şekilde % 5-6 oranında nemlendirilerek şekillendirilmeye hazır masse haline getirilmiştir. Elde edilen masse Seramik Araştırma merkezi laboratuvarlarında tek eksenli kuru pres ile 280 kg/cm² basınçla 50 mm x 100 mm boyutunda şekillendirilmiştir. Hazırlanan numuneler yine laboratuvar koşullarında 1130 °C de pişirilmiştir. Numunelerin mekanik, termal ve fiziksel test ve analizleri laboratuvar koşullarında Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Hammadde kimyasal analizleri XRF cihazı (Rigaku ZSX, Seramik Araştırma Merkezi) kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen bünyelerin faz analizleri için XRD cihazı (Rigaku Rint 2200, Seramik Araştırma Merkezi) kullanılmıştır. XRD grafikleri desenleri 5-70° aralığında çekilmiştir. Ham bünyelerin sinterleme analizleri için temassız optik dilatometre kullanılmıştır (MISURA ODHT HSM 1660/80, Seramik Araştırma Merkezi).

3. Deneysel Çalışmalar

3.1. Kimyasal Analiz

Kullanılan hammaddelere ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 1 de sunulmuştur. Çalışma kapsamında Kalsit yerine endüstriyel bir atık olan mermer tozu kullanılmıştır. Kullanılan mermer tozu yaklaşık % 48 CaO içermektedir ve ateş zaiyatıda ağırlıkça % 48.6'dır. bir başka endüstriyel atık olan Yüksek fırın cürufuda (YFC) % 36 CaO, %2.2 MgO içermektedir. Kızdırma kaybı ise %2.54'dür.

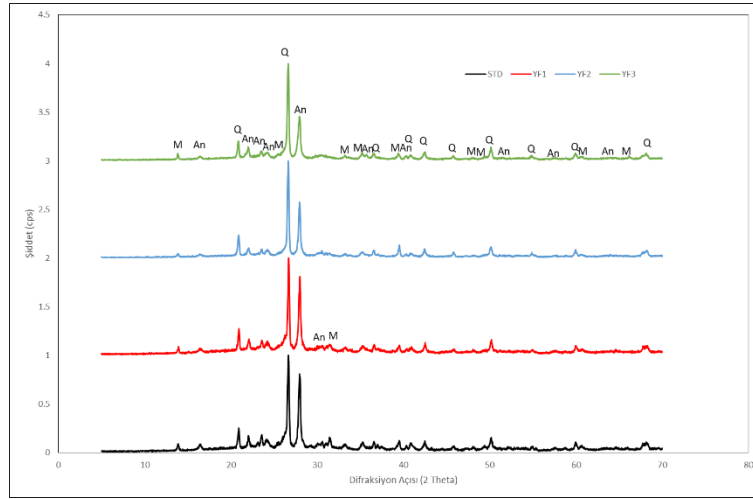
Tablo1. Hammadde kimyasal analizleri (ağırlıkça %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	A.Z.
Kaolen	65.000	23.000	0.500	0.500	0.200	0.150	0.200	0.300	10.000
Sodyum feldispat	71.100	17.400	0.050	0.240	0.600	0.100	9.360	0.340	0.500
Kuvars	97.640	0.730	0.180	0.030	0.100	0.010	0.010	0.470	0.430
Mermer Tozu	0.25	-	0.02	0.01	48.9	2.2	-	-	48.6
Kil	59.000	25.000	1.000	1.500	0.600	0.700	0.600	2.700	8.500
YFC	40.14	8.97	1.06	1.14	36.68	4.52	0.24	0.67	2.54

A.Z.: Ateş zaiyatı, **YFC:** Yüksek fırın cürufu

3.2. Faz Analizleri

Şekil 1 de numunelere ait XRD analizleri sonuçları verilmiştir. Faz analizi sonuçlarına göre hazırlanan bünyeler anortit, kuvars ve müllit fazlarını içermektedir. Özellikle yüksek fırın cürufu ilavesi anortit oluşumuna katkı sağlamıştır. Aydın T ve arkadaşlarının yüksek oranda CaO içeren atıklarla yapılan çalışmalarında da anortit oluşumları gösterilmiştir. Ancak artan oranlarda yüksek fırın cürufunun ilavesi ile anortit fazlarının oluşumunun artması beklenirken katkı oranı arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak duvar karosu bünyelerinde anortit oluşumunu artıracak düşük viskoziteli sıvı faz oluşumunun düşük sıcaklıklarda YFC ilavesi ile sağlanamamış olması olarak düşünülmektedir.



Şekil 1. Numunelere ait XRD analizi, Q: Kuvars, M: Müllit, An: Anortit

3.3. Teknolojik Özellikler

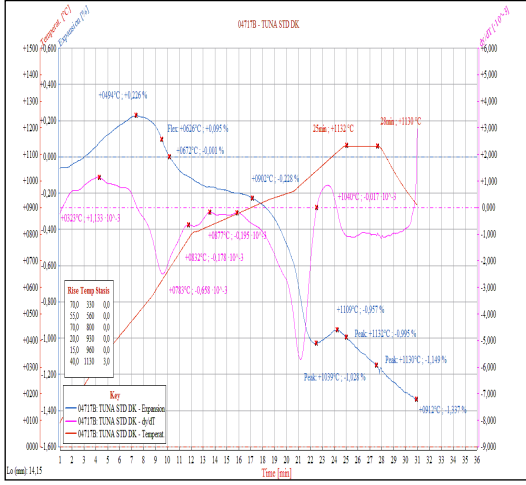
Numunelere ait teknolojik özellikler Tablo 2 de sunulmuştur. YFC ilavesi ile beraber numunelerin su emme, pişme küçülmesi değerleri azalmıştır. Ancak kuru mukavemet ve pişme mukavemeti değerleri ise artış göstermiştir. Üretim devamlılığı ve ürün kaybının azalması yönünden kuru mukavemetlerdeki artış çok önemli bir bulgudur. Faz analizlerine göre anortit fazının azalmasına rağmen mukavemetlerdeki artışın nedenin yoğunluk artışı olduğu düşünülmektedir [7]. CIElab metodu renk analizi için kullanılmıştır. Duvar karosunun beyazlığını ve rengini belirlemek için L* a* ve b* ana parametreleri kullanılmaktadır. L* parametresi parlaklığı yani L = 100 değeri tam beyazlığı, L=0 değeri de tam siyah rengi ifade eder. a* parametresi ise kırmızı-yeşil renk aralığını, b* parametresi de sarı-mavi renk aralığını ifade ettiğini Tarhan M ve Selli N.T çalışmalarında anlatmıştır. Artan oranlarda YFC ilavesi ile numunelerin beyazlık değeri STD bünyeye kıyasla azalmıştır.

Tablo2. Numunelere ait teknolojik özellikler

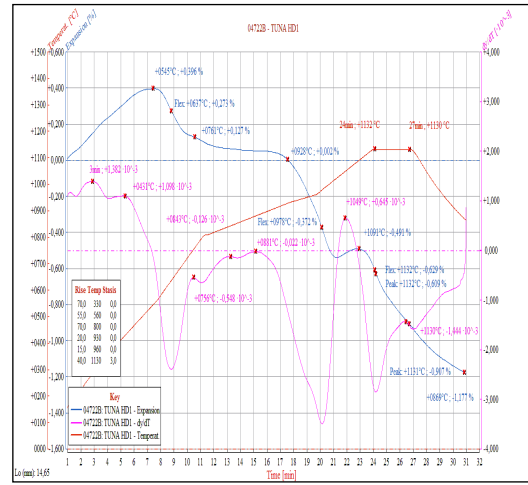
Numune	Su Emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	Renk analizi		
						L*	a*	b*
STD	18.38	1.16	1.68	11.01	159.23	89.37	2.00	7.43
YF1	16.72	1.09	1.76	16.07	193.86	87.75	2.30	7.99
YF2	16.56	0.90	1.79	15.62	199.93	87.08	2.14	9.25
YF3	14.48	0.82	1.87	15.49	201.03	82.83	2.82	11.74

3.4. Optik Dilatometre ile Sinterleme Analizi

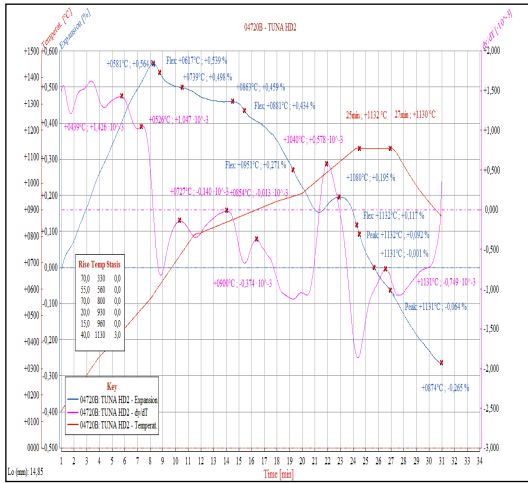
Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5 de bünyelere ait temassız optik dilatometre analizi sonuçları verilmiştir. STD duvar karosu bünyesine ait temassız optik dilatometre ile pişirim analizi grafiğine göre STD bünye yaklaşık 900 °C ye kadar bir genişleme gösterdikten sonra küçülmeye başlamıştır. Bu genişleme kuvars dönüşümü ile ilgili bir genişlemedir. Bünye yaklaşık 1039 °C civarlarında kristalleşme göstermiştir. Bu kristalleşme Aydın T'nın daha önceki çalışmalarında gösterdiği gibi anortit fazlarının oluşumu ile ilgilidir. YF1, YF2 ve YF3 bünyelerine ait pişirim eğrileri incelendiğinde Std bünyeye kıyasla pişirimin ilk aşamasında 900 °C ye kadar çok daha fazla genişlediği görülmektedir. Pişirimin STD bünyeye kıyasla da daha yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda özellikle anortit kristallerinin oluşumuna olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. Yüksek fırın cürufu teknik özellikler açısından olumlu katkı yapmış olmasına daha önceki çalışmalarda porselen karo ya da vitrifiye ürünlerin pişirim şartlarını geliştirmesi gibi olumlu etkileri bu çalışmada maalesef tespit edilememiştir. Aksine standart bünyeye kıyasla pişirimin daha yavaş olmasına neden olmuştur.



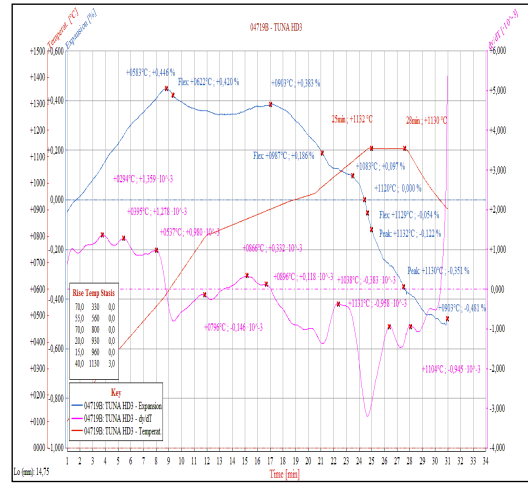
Şekil 2. STD bünyeye ait optik dilatometre grafiği



Şekil 3. YF1 bünyesine ait optik dilatometre grafiği



Şekil 4. YF2 bünyesine ait optik dilatometre grafiği



Şekil 5. YF3 bünyesine ait optik dilatometre grafiği

4. Sonuç

Demir çelik firmalarında yüksek fırından elde edilen endüstriyel bir atık olan cürufun ve mermer tozunun yeniden değerlendirilmesi amacı ile yapılan bu çalışmada maksimum % 10 oranında kalsit yerine YFC ile kuru mukavemet ve pişme mukavemet gibi teknik özelliklerde artış sağlanmıştır. Yapılan XRD analiz sonuçlarına göre anortit fazı artan oranlarda YFC ilavesi ile azalmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda da gösterildiği üzere YFC ilavesi porselen karo ya da vitrifiye gibi ürünlerde teknik, termal ve mikroyapısal özelliklere olumlu katkılar sağlarken seramik duvar karosunda teknik açıdan ürün stabilitesinin sağlanması ve üretim bantlarında ürün kaybının önlenmesi açısından kuru mukavemetlerdeki artış bu çalışmanın en önemli sonucu olmuştur. Ancak yüksek fırın cürufun pişirim koşullarına olumlu bir katkısı tespit edilememiştir.

Teşekkürler

Yapılan bu çalışmaya desteklerinden dolayı Seramik Araştırma merkezine teşekkür ederim.

Referanslar

Aydın T. (2018). Yüksek Fırın Cürufunun Seramik Sağlık Gereçleri Bünyeleri Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi, 10 (2), 178-182.

Aydın T., Tarhan M., Tarhan B. (2019). Addition of cement kiln dust in ceramic wall tile bodies, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 136:527–533

Aydın T., Paksoy, C. (2019). The effect of cement raw mix waste dust on porcelain tile properties, Journal of the Australian Ceramic Society, 55:37–45

Ozturk Z.B., Eren E. (2015). Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag. Ceram Int., 41(9):12020–6

Selli NT. (2015). Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions. Ceram Int., 41:7790–5

Tarhan M., Tarhan B., Aydın T. (2016). The effects of fine fire clay sanitary ware wastes on ceramic wall tiles, Ceramics International, 42, 17110–17115

Tarhan B., Tarhan M., Aydın T. (2017). Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production, Ceramics International, 43, 3107-31112,

Tarhan M., Whiteness improvement of porcelain tiles incorporated with anorthite and diopside phases, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08268-8>