

## Endüstriyel atıklardan cam, cam-seramik ve seramik üretimi

Melek Mümine EROL\*, Sadriye KÜÇÜKBAYRAK, Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

### Özet

*Bu çalışmada, termik santral uçucu külü ile alüminyum üretimi sırasında açığa çıkan kırmızı çamurdan cam ve cam-seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, cam üretimini gerçekleştirebilmek amacıyla, Çayırhan uçucu külüne %5 oranında atık kırmızı çamur ilave edilmiştir. Kissinger yöntemi kullanılarak, üretilen cam numunelerinin kristalizasyon aktivasyon enerjisi 370 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Cam numunelerine, cam-seramik malzeme üretebilmek amacıyla sinterleme yöntemi uygulanmıştır. Cam numunelerine; diferansiyel termal analiz sonucunda elde edilen bilgiler ışığında, çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanarak cam-seramik malzemeler üretilmiştir. Kristalizasyon sıcaklığında bekleme süresinin üretilen cam-seramik numunelerinin mikroyapısal, kimyasal ve fiziksel özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Kristalizasyon sıcaklığında süresinin artması ile birlikte cam-seramik numunelerde oluşan kristal fazın oranı artmıştır. Ayrıca cam-seramik numunelerinin iyi yönde geliştiği gözlenmiştir. Sinterleme yöntemiyle üretilen cam-seramik numunelerde oluşan kristalin fazın diopsid ( $(Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6)$ ) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, uçucu külden herhangi bir katkı maddesi ilavesi olmadan, dört farklı sinterleme sıcaklığında ısıl işlem uygulanarak seramik malzemeler üretilmiştir. Üretilen seramik numunelerde oluşan fazların kuvars ( $SiO_2$ ), mullit ( $Al_6Si_2O_{13}$ ), anortit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) ve diopsid ( $(Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6)$ ) olduğu saptanmıştır. 1348 K'in üzerindeki sinterleme sıcaklığında üretilen seramik malzemenin, daha düşük sinterleme sıcaklıklarında üretilen numunelere oranla daha üstün özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Üretilen cam-seramik malzemelerin mikroyapısal ve fiziksel özelliklerinin, seramik malzemelere kıyasla çok daha iyi olduğu gözlenmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Uçucu kül, cam, aktivasyon enerjisi, cam-seramik, sinterleme ve seramik.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Melek Mümine EROL. erolm@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 51.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Endüstriyel Atıklardan Cam, Cam-seramik ve Sinterlenmiş Malzemelerin Üretimi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale, metni 11.07.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 20.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.11.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Production of glass, glass-ceramic and ceramic materials from industrial wastes

### Extended abstract

*In the near future the development of new recycling technologies is getting more important and the recycling of by-products and industrial waste materials will dramatically increase. Fly ash, a waste product of coal combustion in thermal power plants, is produced in large quantities and thus is a major source for environmental pollution. In Turkey, considerable amounts of coal fly ash is generated daily in the thermal power plants, due to the high coal consumption and the high mineral matter content of Turkish lignites. The management of coal fly ash is a major problem in Turkey since only a small amount of it has been utilized. Fly ash contains various valuable oxides such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and other oxides. These oxides have been mainly considered as a low cost material resource for the glass, glass-ceramic and ceramic industry. Red mud is another waste material generated by alumina production from bauxite.*

*In this study, it is aimed to use coal fly ash, belonging to  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ternary system and red mud, in the development of low-cost glass, glass-ceramic and ceramic materials. For this purpose, all glass and glass-ceramic materials were firstly produced from coal fly ash with the addition of 5% red mud. The crystallization activation energy of glass sample was determined as 370 kJ/mol by using Kissinger equation. To produce the glass-ceramic samples, sintering method was applied to the powder glass samples. glass samples were milled until they passes through a sieve of 180  $\mu\text{m}$ . Five wt % polyvinyl alcohol (PVA) water solution was added to the grounded powder to determine the effect of the binder on the properties of sintered glass-ceramics. Glass powders were than cold pressed using 40 tons in a disc shape (10 x 5 mm). Cylindrical samples were dried in an electric oven at 383 K for 2 h. Finally, both bulk and pressed glass samples were crystallized by suitable nucleation and crystal growth heat treatments on the basis of DTA results. All the glass samples were heat treated at the crystallization temperature for 15, 30 and 60 min to investigate the effect of holding time at the crystallization temperature on the properties of glass-ceramic samples. X-ray diffraction (XRD) analysis of the sin-*

*tered glass-ceramic materials revealed that the main crystalline phase was diopside ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ). Scanning electron microscopy (SEM) investigations showed that tiny crystallites homogeneously dispersed in the microstructure of the produced glass-ceramic samples. It was observed that addition of polyvinyl alcohol (PVA) as a binder and the increasing of holding time at the crystallization temperature improved the properties of the sintered glass-ceramic materials.*

*Ceramic materials were also produced from coal fly ash without any additives and binders using classical sintering technique. In sample preparation, a small amount of water was used to humidify the fly ash before compaction. The circular pellets of 10 mm diameter were uniaxially pressed at 40 MPa to achieve a reasonable strength. The sintering temperature varied between 1298 K and 1373 K to determine the effect of firing temperature on the properties of sintered fly ash samples. The heating rate was 10 K/min and the sintering time was 120 min for all samples. XRD analysis revealed that quartz ( $\text{SiO}_2$ ), mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and enstatite ( $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ ) phases detected in the fly ash sample disappeared; diopside ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ) phase occurred in the ceramic sample at the sintering temperature of 1373 K. SEM investigations were conducted on the produced ceramic materials to investigate the microstructural evolution of the samples. Inspection of crystalline structures of ceramic samples indicated that the spherical crystallites dispersed randomly in the microstructure of the samples. The number of the crystallites and the average crystalline size increased with the increase in sintering temperature. It was observed that the crystal size and morphology appeared to play an important role in affecting physical and mechanical properties of ceramic materials. The density and the hardness values of the ceramic samples increased significantly with increasing sintering temperature while the water absorption and porosity values decreased. Overall results showed that it is possible to produce glass, glass-ceramic and ceramic materials from coal fly ash. It was also concluded that produced glass-ceramic materials had superior properties than the obtained ceramic materials.*

**Keywords:** Coal fly ash, glass, activation energy, glass-ceramic, sintering, ceramic.

## Giriş

Son yıllarda endüstriyel gelişmenin artışıyla beraber büyük miktarlarda, zehirli etkiye sahip ve çevreye zararlı inorganik atıklar açığa çıkmaktadır. Termik santrallerde oluşan uçucu kül ve alüminyum üretimi sırasında açığa çıkan kırmızı çamur bu tür atık maddelere örnek olarak gösterilebilir. Uçucu kül gibi bazı atıkların ancak küçük bir kısmı çimento, beton ve tuğla üretimi gibi alanlarda değerlendirilebilmekte geriye kalan miktar ise, genellikle büyük hacimli havuzlarda veya düzenli depolama sahalarında birikmekte, az da olsa deniz deşarjı uygulaması yapılmaktadır. Bu atıkların bertaraf edilmesi ise hem ekonomik yönden hem de çevresel yönden büyük bir yük oluşturmaktadır. Bu nedenle, bu atıkların tehlikeli bileşenlerini etkisiz hale getirmek amacıyla, cam, cam-seramik ve seramik üretiminde kullanımına yönelik yeni teknolojilerin araştırılması gerekmektedir.

Uçucu küller, kil ve feldspat ilavesi yapılarak, geleneksel ve sanatsal seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır (Queralt vd., 1997). Ayrıca, uçucu kül son zamanlarda fiziksel ve kimyasal yapısı nedeniyle, üzerinde çok çalışılan ve geniş uygulama alanı bulan cam-seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadır (Kim ve Kim, 2004; Peng vd., 2004; Leroy vd., 2001; Barbieri vd., 2001). Uçucu küllerin cam, cam-seramik ve seramik sanayiinde kullanımı önemli avantajları da beraberinde getirmektedir. Bunlar: tane boyutunun küçüklüğü nedeniyle öğütme masraflarının olmayışı; cam, cam-seramik ve seramik üretimine uygun oksitlerden oluşması; maliyetinin çok düşük olması ve rezervinin bol olması şeklinde sıralanabilir. Bu nedenlerden dolayı, cam, cam-seramik ve seramik üretiminde uçucu kül kullanımı, hem çevre kirliliğini önlemede hem de bu sektöre ucuz ve bol hammadde kaynağı sağlaması yönünden değerlendirilmesi gereken bir konudur.

Bu çalışmanın amacı, Türkiye genelinde ikinci büyük rezerve sahip Çayırhan-Ankara linyitlerinin yakıldığı termik santralin uçucu küllerinden ve alüminyum üretimden elde edilen kırmızı çamurdan; atıkların miktarını azaltmak, daha inert bir yapı oluşturmak ve inşaat sektörüne

uygun yeni bir malzeme kazandırmak amacıyla, cam ve cam-seramik malzemeler üretmektir. Ayrıca, Çayırhan uçucu küllerinden herhangi bir katkı maddesi ilavesi olmadan sinterleme yöntemi uygulanarak seramik malzeme üretimi de gerçekleştirilmiştir.

## Materyal ve yöntem

Bu çalışmada, cam, cam-seramik ve seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılan Çayırhan uçucu külü ve kırmızı çamurun kimyasal ve mineralojik analiz sonuçları ile yoğunluk ve ortalama tane boyutu değerleri sırasıyla Tablo 1, 2 ve 3'te verilmiştir (Erol vd., 2005). Cam-seramik üretimi için kullanılan camın belirli bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar; camın ergime özelliği, kimyasal kararlılığı ve kristalizasyon özelliğidir. Cama bu özellikleri kazandıracak olan uçucu külün bileşimindeki oksitlerin derişiminin de belirli sınırlar arasında değişmesi gerekmektedir. Bu konuda yapılan bir çalışmada (Barbieri vd., 1997), SiO<sub>2</sub> içerikleri %40-47, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri %4-16, CaO içerikleri %10-25, MgO içerikleri %2-13, Na<sub>2</sub>O içerikleri %3-11, K<sub>2</sub>O içerikleri %0.7-1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri ise %1-10 arasında değişen uçucu küllerden, gerekli özellikleri sağlayan cam ve cam-seramik üretilebileceği belirlenmiştir. Tablo 1'de verilen kimyasal bileşimler incelendiğinde, Çayırhan uçucu külünün cam ve cam-seramik üretimi için uygun bileşime sahip olduğu; ancak, kırmızı çamurun bileşiminin uygun olmadığı görülmektedir. Seramik malzemelerin üretiminde, özlü (kil) ve özsüz olan hammaddeler (feldspat ve kuvars) kullanılmaktadır. Çayırhan uçucu külü kimyasal ve mineralojik yapısı nedeniyle özsüz olan hammaddelere benzemektedir.

Toz halindeki atıklar, platin pota içerisinde Protherm Marka PLF 1600 Model fırında yaklaşık 1773 K'de ergitilmiştir. Ergimiş durumda en az 2 saat tutulan cam, saf su içerisine dökülerek granül hale getirilmiş, kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra yeniden ergitilmiştir. Homojen yapıya sahip camın elde edilebilmesi amacıyla yapılan bu işlemlerden sonra, aynı sıcaklıkta 3 saat süreyle saflaştırılan cam, önceden 673 K'deki muffle tipi fırında ısıtılmış grafit kalıba dökülmüştür. Döküm sonucu elde

Tablo 1. Atıkların kimyasal bileşimi

Atık	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)
Çayırhan uçucu külü*	41.53	17.77	12.52	4.46	9.93	2.57	2.43
Kırmızı çamur	10.40	28.50	3.90	7.70	35.1	3.80	1.60

\* Erol ve diğerleri (2005) tarafından yapılan çalışmada belirlenmiştir

Tablo 2. Atıkların mineralojik yapısı

Atık	Mineral fazlar
Çayırhan uçucu külü*	Kuvars, mullit, anortit, enstatit, hematit
Kırmızı çamur	Kuvars, mullit, anortit, enstatit, hematit

\*Erol ve diğerleri (2005) tarafından yapılan çalışmada belirlenmiştir

Tablo 3. Atıkların ortalama tane boyutu ve yoğunluk değerleri

Atık	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Ortalama tane boyutu (µm)
Çayırhan uçucu külü*	1.80	139
Kırmızı çamur	2.55	550

\*Erol ve diğerleri (2005) tarafından yapılan çalışmada belirlenmiştir

edilen cam numuneleri 1 cm çapında ve 4 cm uzunluğundaki silindirler şeklindedir. Daha sonra, üretilen cam numunelerine tavlama işlemi uygulanmıştır. Camda oluşan iç gerilmeleri gidermek amacıyla uygulanan tavlama işlemi, camın fırın içerisinde cam geçiş sıcaklığının yaklaşık 70-80 K üzerindeki bir sıcaklıkta belirli bir süreyle bekletilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklığı ve süresi daha önce yapılan çalışmada (Erol vd., 2001) sırasıyla 873 K ve 2 saat olarak tespit edilmiştir.

Üretilen cam numunelerinin; kristalizasyon eğilimlerini ve cam geçiş sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla, diferansiyel termal analiz (DTA) uygulanmıştır. Uçucu külden elde edilen cam nu-

munelerine uygulanan diferansiyel termal analiz, Rigaku Marka, Thermo Flex Model bir DTA cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde referans madde olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmıştır. Cam numunelerinin DTA eğrileri; kağıt hızı 2.5 mm/dak ve maksimum çalışma sıcaklığının 1373 K ve ısıtma hızının 20 K/dak olduğu koşullarda elde edilmiştir. Ayrıca, üretilen cam numunelerinin kristalizasyon aktivasyon enerjisi, Kissinger denklemi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu amaçla, cam numunelerinin çekirdeklenme sıcaklıklarında ve maksimum çekirdeklenme süresinde 5, 10, 15 ve 20 K/dak'lık ısıtma hızlarında DTA uygulanmıştır.

Cam numunelerine sinterleme yöntemi uygulanarak cam-seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle cam numuneleri öğütülerek toz haline (ortalama tane boyutu 180 µm) getirilmişlerdir. Toz halindeki cam numunelerine %5'lik (ağırlıkça) polivinil alkol (PVA) çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra numuneler, 10x5 mm boyutundaki silindirik kalıp içerisinde, 40 MPa'lık basınç altında soğuk presleme yöntemiyle şekillendirilmişlerdir. Preslenmiş numuneler etüv içerisinde 383 K'de 2 saat süreyle bekletilerek kurutulmuşlardır. Bu aşamadan sonra, preslenmiş cam numuneleri alumina kayıkçıklar içerisinde fırına yerleştirilerek, kendi atmosferinde maksimum çekirdeklenme sıcaklığına kadar yaklaşık 10 K/dak ısıtma hızıyla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta maksimum çekirdeklenme süresi boyunca bekletilmişlerdir. Bu ısıtma işlemi takiben numuneler fırın içerisinden çıkarılmadan kristal büyüme sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta farklı sürelerde bekletilerek cam-seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen cam-seramik numunelerin yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla, kristalizasyon sıcaklığındaki bekleme süreleri

15, 30 ve 60 dak olarak seçilmiştir. Bu koşullar altında gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucunda üretilen cam-seramik numuneler fırın içerisinde soğutulmuştur.

Toz halindeki uçucu kül numunesine, su/uçucu kül oranı her bir pelet için 0.1 olacak şekilde su ilave edilmiştir. Daha sonra numuneler 10x5 mm boyutundaki silindirik kalıp içerisinde 40 MPa'lık basınç altında preslenmişlerdir. Bu aşamadan sonra preslenmiş numunelere, nem içeriklerini gidermek ve gaz çıkışını sağlamak amacıyla, fırın içerisinde 573 K'de 1 saat süreyle ön ısıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra sıcaklık, sinterleme sıcaklığına yükseltilmiştir. Sinterleme sıcaklıkları yapılan bir dizi ön deneyden sonra 1298, 1329, 1348 ve 1373 K olarak seçilmiştir. Isıtma hızı 10 K/dak ve sinterleme süresi de 2 saattir. Üretilen numuneler fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır.

Kristalleştirme amaçlı ısıl işlem uygulanmış olan camlarda ve seramik malzemelerde, çalışılan şartlara bağlı olarak oluşan fazlar, x-ışınları difraksiyon (XRD) yöntemiyle tespit edilmiştir. Faz analizleri, ince toz haline getirilmiş olan numunelere Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ) ışın demeti kullanılarak, çalışma şartları 40 kV ve 30 mA olan x-ışınları difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.  $2\theta = 10-80^\circ$  aralığındaki difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda elde edilen d değerleri (düzlemler arası mesafe), ASTM kartları ile karşılaştırılarak fazlar belirlenmiştir. X-ışınları çalışmalarında Siemens Marka D 5000 Model bir x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

Değişik sıcaklık ve sürelerde çekirdeklenme ve kristalleştirme amaçlı ısıl işlemler uygulanmış numunelerde oluşan mikroyapılar, taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. SEM çalışmaları, cam-seramik ve seramik numunelerinin farklı büyültmelerde mikroyapı incelemelerini kapsamaktadır. SEM (JEOL Marka, JSM-5410 Model) çalışmaları öncesinde, cam-seramik ve seramik numuneleri 400, 800, 1000 ve 1200'lük zımparalarla yüzeyi düzleştirildikten, çuhada alümina tozu çözeltisi ile parlatıldıktan ve % 5'lik HF çözeltisi ile

dağlandıktan sonra, yaklaşık 30  $\mu\text{m}$  kalınlığında karbon ile kaplanmışlardır.

Cam-seramik numunelerinin Vickers sertlikleri, Leco Marka, M-400-G Model bir cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Mikroskop altında gerçekleştirilen Vickers mikrosertlik iz ölçümleri için numuneler, standart metalografik yöntemler uygulanarak hazırlanmıştır. Her bir numunede 15 farklı noktadan alınan iz değerleri ölçülmüştür. Sertlik ölçümleri 0.5 kg'lık yük altında yapılmıştır.

Üretilen seramik numunelerinin Rockwell sertlik değerleri Wilson Marka (Model 4J) bir cihaz kullanılarak tespit edilmiştir. Rockwell sertlik değerleri ASTM E-18 (2005) standardına göre belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri 1.588 mm'lik iz ucu (B skalası) ile 0.5 kg ve 1 kg'lık yükler altında yapılmıştır.

Quantachrome Marka (Model Autoscan-33) civalı porozimetre kullanılarak cam-seramik ve seramik numunelerin yoğunluk ve gözeneklilik değerleri tespit edilmiştir.

Cam-seramik numunelerin kimyasal maddelere karşı dayanımını belirleyebilmek amacıyla numuneler, % 10 'luk (hacimce) HNO<sub>3</sub> ve % 10 'luk (hacimce) NaOH çözeltilerinde 373 K'de 2 saat süreyle bekletilmişlerdir. 2 saat sonunda numuneler oda sıcaklığına soğutulmuş ve tartılarak ağırlıkları tespit edilmiştir. Numunelerin çözeltiler içerisinde bekleme öncesindeki ve sonrasındaki tespit edilen ağırlıkları yardımıyla, kimyasallara karşı dayanımı belirlenmiştir.

Cam-seramik ve seramik numunelerin su emme değerleri ASTM C-20 (2000) standardına uygun olarak belirlenmiştir.

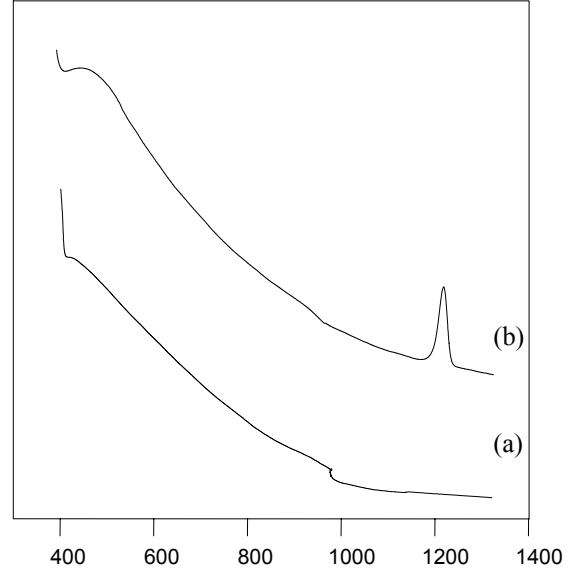
## **Deneysel çalışma sonuçlarının**

### **değerlendirilmesi**

#### **Cam üretimi ve DTA analizi**

Deneysel çalışmalarda öncelikle, Çayırhan uçucu külünden cam ve cam-seramik üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Çayırhan uçucu külünden üretilen camlara 20 K/dak'lık ısıtma hızında DTA uygulanmıştır. Şekil 1(a)'da veri-

len DTA eğrisinden görüldüğü gibi camın çekirdeklenme sıcaklığını gösteren endotermik bir pik tespit edilmesine rağmen, kristal büyüme sıcaklığının sonucu olarak oluşması gereken ekzotermik bir pik saptanamamıştır. Kullanılmış olan DTA cihazının maksimum çalışma sıcaklığı olan 1373 K'e kadar ısıtma yapılmış olmasına karşın, ekzotermik bir pik elde edilememiştir. Bu nedenle, 988 K'de oluşan endotermik pikin camsı yapının bozulduğunu gösterdiği; ancak, ekzotermik pik elde edilemediği için, herhangi bir fazın oluşmadığı ve amorf yapıli camın kristalleşmediği sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, Çayırhan uçucu külünden elde edilen camdan cam-seramik üretiminin, kullanılan külün kimyasal bileşimini değiştirmeden, yapılamayacağını göstermektedir. Cam-seramik üretimini belirleyen en önemli faktör, camın kristalizasyon özelliğidir. Yüksek oranlardaki SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri camın kristallenmesini kolaylaştırıcı etkilere sahiptir. Özellikle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün cam-seramiğin çekirdeklenme safhasında, çekirdek oluşumunu artıran ve hızlandıran bir etkisi olduğundan, bileşimdeki oranının yüksek olması gerekmektedir (Barbieri vd. 1997; McMillan, 1979). Bu nedenle, Çayırhan uçucu külüne Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğini artırmak amacıyla %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yapılarak cam üretimi gerçekleştirilmiştir. %5 kırmızı çamur katkılı Çayırhan uçucu külünden üretilen cam numunesine 20 K/dak'lık ısıtma hızında uygulanan DTA sonucunda elde edilen eğri Şekil 1(b)'de görülmektedir. Üretilen cam numunesine ait olan DTA eğrisinde, endotermik tepkime sonucunda 968 K'de oluşan küçük bir pik görülmektedir (Şekil 1(b)). 968 K'de meydana gelen bu endotermik pik, camsı yapının bozulmaya başlayıp, yapı içinde çekirdeklerin oluştuğu sıcaklığı; diğer bir deyişle, cam geçiş sıcaklığını göstermektedir. Aynı DTA eğrisinde, ekzotermik tepkimeye ait pikin sıcaklığı ise 1222 K olarak belirlenmiştir. 1222 K'de meydana gelen bu ekzotermik pik, faz oluşumunu ve amorf yapıli camın kristalleştiğini göstermektedir. % 5 kırmızı çamur katkılı Çayırhan uçucu külünden üretilen cam numunesinden cam-seramik üretiminin gerçekleştirilebileceği sonucuna varılmış ve bu cama CRG kodu verilmiştir.



Şekil 1. (a) Çayırhan uçucu külünden üretilen cama ait 20 K/dak'lık ısıtma hızında elde edilen DTA eğrisi (b) % 5 kırmızı çamur katkılı Çayırhan uçucu külünden üretilen cama ait 20 K/dak'lık ısıtma hızında elde edilen DTA eğrisi

#### Üretilen cam numunesinin kristalizasyon aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Camların kristalizasyon kinetiğinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan denklemlerden birisi de aşağıda verilen Kissinger eşitliğidir (Kissinger, 1957):

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = \left(\frac{-E}{RT_p}\right) + \text{sabit} \quad (1)$$

1 numaralı eşitlikte  $\alpha$ , ısıtma hızını;  $T_p$ , kristalizasyon pik sıcaklığını; E, kristalizasyon aktivasyon enerjisini ve R, ideal gaz sabitini göstermektedir. Ancak, Kissinger denkleminin kullanılabilmesi için; camın kristalizasyon mekanizmasının yüzey kristalizasyonu şeklinde gerçekleştiğinin kesin olarak bilinmesi veya camın yapısı içerisinde oluşan çekirdeklerin sayısının, uygulanan DTA süresince sabit kalması gerekmektedir (Cheng, 1999; Xu vd., 1991). Kissinger denklemini kullanarak aktivasyon enerjisini belirlemek amacıyla cam numunelerine, daha önceki çalışmada tespit edilen (Erol vd., 2006) çekirdeklenme sıcaklıklarında ve maksimum çekirdeklenme süresinde 5, 10, 15

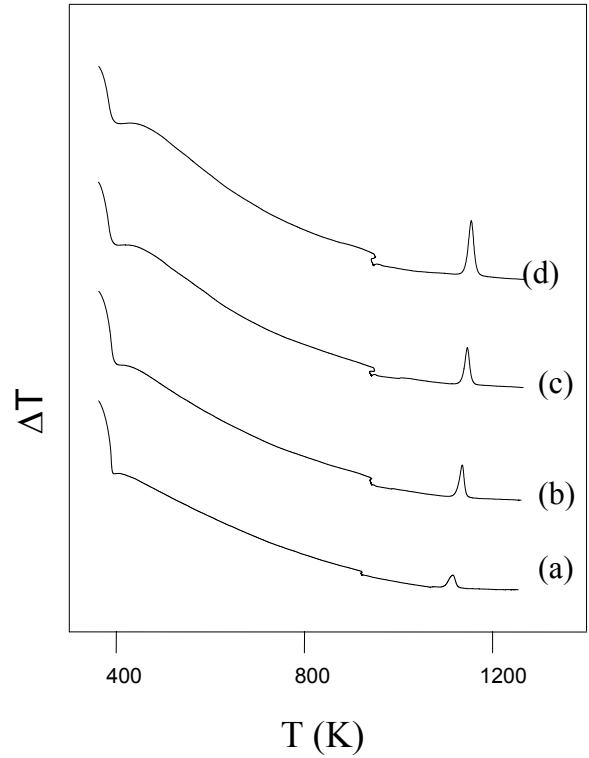
ve 20 K/dak'lık ısıtma hızlarında DTA uygulanmıştır. Bu şekilde cam numunesinin yapısı içinde çekirdek oluşumu tamamlanmaktadır. Bir başka deyişle, çekirdeklenme işlemi DTA süresince sabit kalmaktadır. DTA cihazına yerleştirilen cam numunelerinin sıcaklığı, çekirdeklenme sıcaklığına yükseltilecek bu sıcaklıkta 4 saat (Erol vd., 2006) süreyle bekletilmiş, daha sonra sıcaklık maksimum çalışma sıcaklığı olan 1373 K'e çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'te ve Şekil 2'de görülmektedir. DTA eğrilerinden elde edilen veriler ile Kissinger denklemi kullanılarak, camın kristalizasyon aktivasyon enerjisi 370 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Şekil 3'te CRG numunesinin Kissinger denklemi kullanılarak hesaplanan kristalizasyon aktivasyon enerjisi diyagramı görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, çeşitli endüstriyel atıklardan üretilen camlara ait kristalizasyon aktivasyon enerjisi değerlerinin 379-545 kJ/mol (Park ve Heo, 2002; Francis vd., 2004; Romero vd., 2000) arasında değiştiği tespit edilmiştir. CRG numunesinin aktivasyon enerjisi değeri bu aralığın biraz dışındadır.

### Cam-seramik üretimi

Preslenmiş cam numunelerine sinterleme yöntemi uygulanarak cam-seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelerde bağlayıcı olarak PVA kullanılmıştır. Cam-seramik üretimi için, cam numunelerine daha önceki çalışmada (Erol vd., 2006) elde edilen maksimum çekirdeklenme sıcaklığı ile süresinde ve kristal büyüme sıcaklığında ısıtma işlemleri uygulanmıştır.

Tablo 4. CRG numunesinin çekirdeklenme sıcaklığında 4 saat bekletilmesi sonucunda elde edilen DTA sonuçları

Isıtma hızı (K/dak)	Çek. Sıc. (K)	Kris. Sıc. (K)
5	943	1129
10	958	1149
15	963	1160
20	968	1168

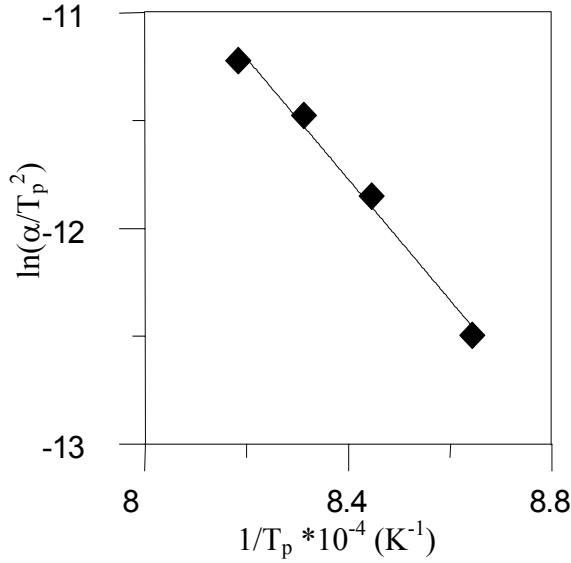


Şekil 2. CRG numunesinin a) 5 K/dak, b) 10 K/dak, c) 15 K/dak ve d) 20 K/dak'lık ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrileri

Preslenmiş cam numunelerine uygulanan ısıtma işlemleri Tablo 5'te verilmiştir. Kristal büyüme sıcaklığındaki bekleme süresinin, cam-seramik numunelerin özelliklerine olan etkisini inceleyebilmek amacıyla, numunelere kristal büyüme sıcaklığında 15, 30 ve 60 dakika süreyle ısıtma işlemi uygulanmıştır. Tüm ısıtma işlemlerinde ısıtma hızı 10 K/dak olacak şekilde sabit tutulmuştur.

### Üretilen cam-seramik numunelerinin X-ışınları ve mikroyapı analizleri

Kristalizasyon sıcaklığındaki bekleme süreleri farklı olan cam-seramik numunelerin, XRD diyagramları Şekil 4'te verilmiştir. Difraksiyon diyagramlarından elde edilen d değerleri ASTM kartları ile karşılaştırılarak, yapı içerisinde oluşan kristalin fazın diopsid ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ) olduğu tespit edilmiştir. Cam numunelerine uygulanan ısıtma işlemleri farklı olmasına rağmen, numunelerin kimyasal bileşimleri aynı olduğundan, cam-seramik numunelerde oluşan faz diopsittir. Literatürde yapılan çalışmalarda, % 5 kırmızı çamur katkılı Çayırhan uçucu külünün bileşimine yakın



Şekil 3. CRG numunesine ait kristalizasyon aktivasyon enerjisi diyagramı

değerlere sahip hammaddelerden üretilen cam-seramiklerde oluşan fazların genellikle diopsid fazı ve diopsid grubuna ait fazlardan (melilit, akermenit gibi) oluştuğu belirtilmiştir (Boccacini vd., 1997).

Cama uygulanan ısı işlemler sonucunda numunelerin yapısında meydana gelen mikroyapısal değişimler SEM yardımıyla incelenmiştir. CRGC-P numunelerine ait SEM fotoğrafları Şekil 5-7'de görülmektedir. Şekil 5-7'deki mikroyapı fotoğraflarında, tüm yapıda homojen bir dağılım gösteren, mikronaltı tane boyutuna sahip küçük kristallerin olduğu gözlenmiştir. Yapı içerisinde oluşan kristallerin sayısının, kristalizasyon sıcaklığındaki bekleme süresinin artması ile birlikte arttığı saptanmıştır. CRGC-P60 numunesinde daha çok sayıda ve sanki birbiri içerisinde geçmiş gibi görünen mikronaltı

tane boyutuna sahip kristaller oluşmuştur. Kristalizasyon sıcaklığında bekleme süresinin artması daha iyi bir mikroyapının oluşmasına neden olmuştur. Cam-seramik numunelerde oluşan kristallerin ortalama tane boyutu 0.35-0.55 µm arasında değişmektedir. SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi, cam-seramik numunelerde herhangi bir çatlak oluşumu tespit edilmemiştir. Toz halindeki cama bağlayıcı olarak ilave edilen PVA, cam-seramik numunelerde çatlak içermeyen homojen bir mikroyapının oluşmasını sağlamıştır. CRGC-P numunelerinin mikroyapılarının, daha önceki çalışmada (Erol vd., 2004) CRG numunesinden sinterleme yöntemiyle üretilen cam-seramik numunelere oranla, çok daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

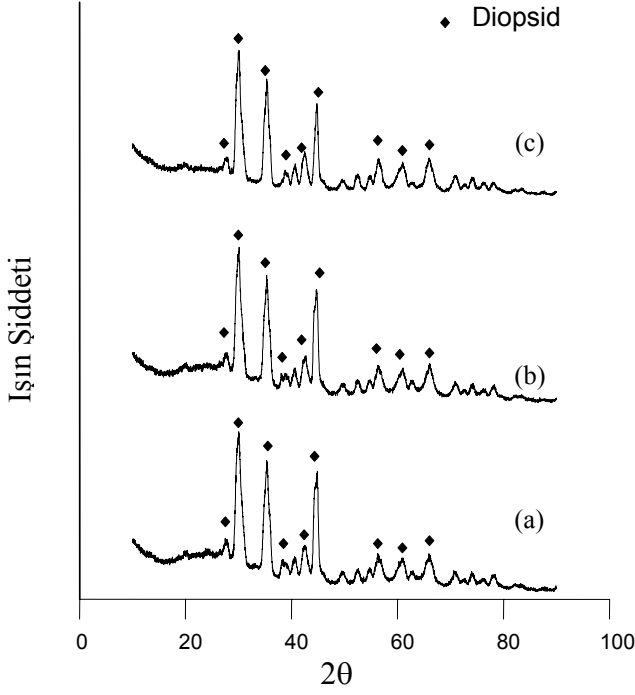
### Cam-seramik numunelerin mekanik ve fiziksel özellikleri

Cam-seramik numunelerinin Vickers mikrosertlik, yoğunluk, gözeneklilik ve su emme değerleri Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6'dan da görüldüğü gibi, sertlik değerleri kristalizasyon sıcaklığındaki bekleme süresinin artması ile birlikte artmaktadır. Daha çok sayıda kristallere sahip cam-seramiklerin sertlik değerleri daha yüksektir. Sertlik değerlerinde olduğu gibi, kristalizasyon derecesinin artması ile birlikte cam-seramik numunelerinin yoğunluk değerleri de artmaktadır. Cam-seramik numunelerinin yoğunluk değerlerinin artması ise, gözeneklilik değerlerinin düşmesine, hatta CRGC-P60 numunesinde sıfır gözenekliliğe ulaşılmasına neden olmaktadır. Çok düşük, hatta sıfır gözenekliliğe sahip cam-seramik numunelerin su emme değerleri ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Birbiri içerisinde geçmiş görünümü veren küçük kristallerden meydana gelmiş CRGC-P60 numunesi daha sağlam bir yapıya sahiptir.

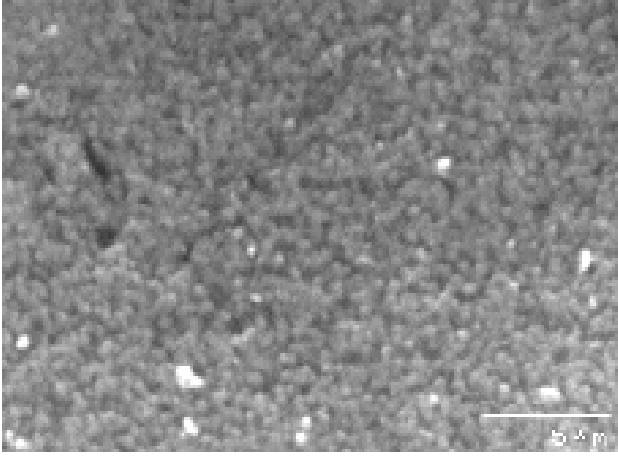
Tablo 5. Üretilen cam-seramik numunelerinin kodları

Cam	Çekirdeklenme ısı işlemleri	Kristalizasyon ısı işlemi	Üretilen cam-seramik numunelerinin kodları
CRG	963 K'de 4 saat	1135 K 'de 15 dak	CRGC-P15
		1135 K 'de 30 dak	CRGC-P30
		1135 K 'de 60 dak	CRGC-P60

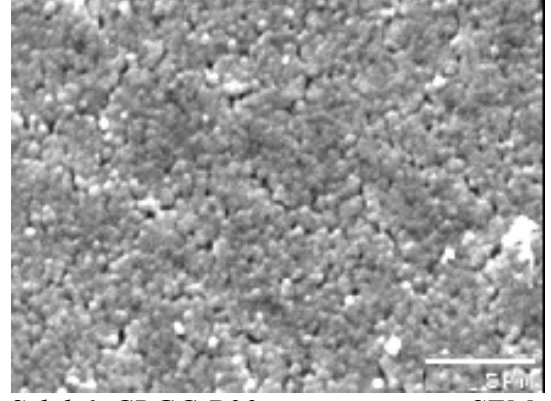




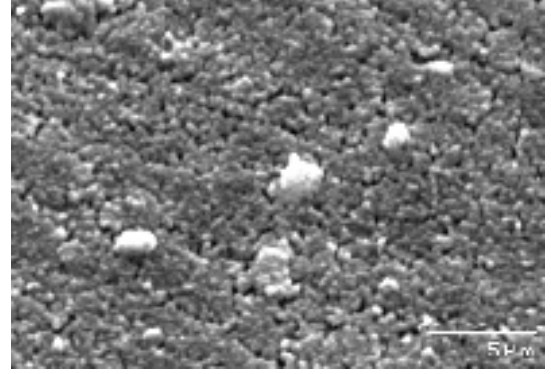
Şekil 4. CRGC-P numunelerinin XRD diyagramları : (a) 1135K/15 min, (b) 1135/30 min ve (c) 1135/60 min



Şekil 5. CRGC-P15 numunesine ait SEM fotoğrafı



Şekil 6. CRGC-P30 numunesine ait SEM fotoğrafı



Şekil 7. CRGC-P60 numunesine ait SEM fotoğrafı

CRGC-P numunelerinin özelliklerinin daha önceki çalışmada (Erol vd., 2004) sinterleme yöntemiyle PVA katkısı olmadan üretilen cam-seramik numunelerden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. PVA ilavesi ile, toz halindeki camın ısı işlem sırasında birbirlerine daha iyi bağlanmaları sağlanarak, yüksek yoğunluk ve sertlik değerlerine sahip cam-seramik numuneler üretilmiştir. Bu çalışmada üretilen cam-seramiklerin özelliklerinin, çeşitli endüstriyel atıklardan elde edilen cam-seramiklerin özelliklerinden (Romero vd., 1999; Cheng vd., 2002) daha iyi olduğu saptanmıştır.

Tablo 6. CRGC-P numunesinin mekanik ve fiziksel özellikleri

Numunenin kodu	Vickers mikrosertlik (kg/mm <sup>2</sup> )	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Gözeneklilik (%)	Su emme (% ağırlıkça)
CRGC-P15	584	2.60	1.05	*
CRGC-P30	708	2.70	0.82	*
CRGC-P60	837	2.92	0.00	*

\* İhmal edilebilecek kadar küçük

### Cam-seramik numunelerin kimyasallara dayanımı

CRGC-P numunelerinin asidik ve bazik çözeltilere karşı dayanımı Tablo 7’de görülmektedir. Tablo 7’den de görüldüğü gibi, cam-seramik numunelerinin bazik çözeltideki ağırlık kaybı ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Cam-seramik numunelerinin bazik çözeltilere karşı direnci, asidik çözeltilere oranla daha yüksektir. Ancak, CRGC-P numunelerinin asidik çözeltilere karşı dayanımı Leroy vd., (2001) tarafından uçucu külden üretilen cam-seramik malzemelerin asidik çözeltilere karşı dayanımından daha yüksektir.

Tablo 7. CRGC-P numunelerinin kimyasallara karşı dayanımı

Numunenin kodu	HNO <sub>3</sub> (%)	NaOH (%)
CRGC-P15	0.18	*
CRGC-P30	0.11	*
CRGC-P60	0.13	*

\* İhmal edilebilecek kadar küçük

### Seramik üretimi

Çayırhan uçucu külüne 4 farklı sıcaklıkta sinterleme işlemi uygulanarak seramik malzeme üretilmiştir. Yapılan ön deneyler neticesinde; sinterleme sıcaklıkları 1298 K, 1323 K, 1348 K ile 1373 K ve sinterleme süresi de 2 saat olarak seçilmiştir. Çayırhan uçucu külüne 4 farklı sıcaklıkta sinterleme işlemi uygulanarak, sinterleme sıcaklığının üretilen seramik malzemelerin özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Üretilen seramik numunelere verilen kodlar Tablo 8’de görülmektedir.

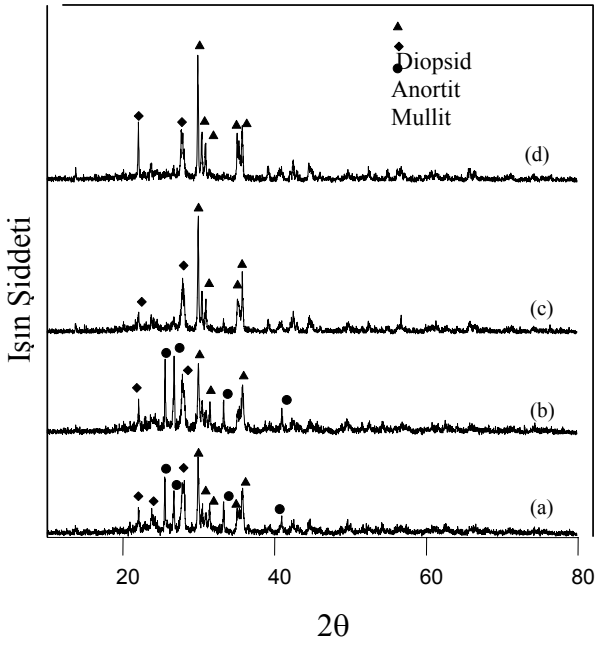
Tablo 8. Üretilen seramik numunelerinin kodları

Sinter. süresi (saat)	Sinterlenme sıcaklığı (K)	Numunenin kodu
Çayırhan Uçucu Külü	1298	CAYFA1298
	1323	CAYFA1323
	1348	CAYFA1348
	1373	CAYFA1373

### Üretilen seramik numunelerin X-ışınları ve mikroyapısal analizleri

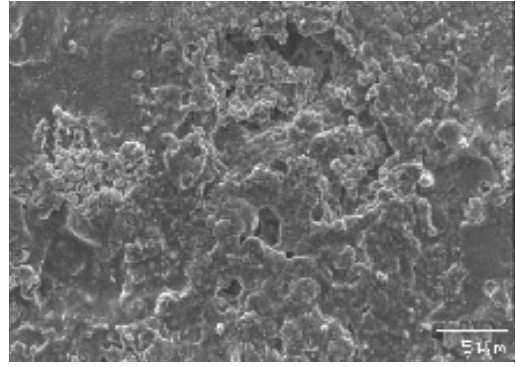
X-ışınları analizi sonucunda CAYFA1298, CAYFA1323, CAYFA1348 ve CAYFA1373 numunelerinde oluşan kristalin fazların mullit, anortit ve diopsid olduğu tespit edilmiştir. CAYFA numunelerine ait x-ışınları difraksiyon diyagramları Şekil 8’de verilmiştir. Çayırhan uçucu külü kuvars, mullit, anortit, enstatit ve hematit fazlarından oluşmaktadır (Erol vd., 2005). Şekil 8 incelendiğinde, CAYFA1298 numunesine ait XRD diyagramında, enstatit ve hematit fazlarının kaybolduğu ve sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte tüm CAYFA numunelerinde diopsid fazının oluştuğu görülmektedir. Sıcaklığın 1298 K’in üstüne çıkması, XRD diyagramındaki piklerin yerlerinin ve şiddetinin değişmesine neden olmuştur. Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte, mullit fazı kaybolmakta ve 1348 K ile 1373 K’de numunede ana kristal fazlar olarak anortit ve diopsit oluşmaktadır.

Seramik numunelerine ait yüzey ve mikroyapı SEM fotoğrafları Şekil 9-12’de verilmiştir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi, sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte, numunelerin yüzeyleri düzleşmekte ve pürüzsüz bir yapı oluşmaktadır. CAYFA1373 numunesinde yüzeydeki gözeneklerin azaldığı ve daha pürüzsüz bir yapının olduğu görülmektedir. CAYFA1298 numunesinde, seramik malzemeler için kötü bir yüzeyin göstergesi olan çok sayıda gözenek varlığı tespit edilmiştir. Oluşan gözeneklerin çapının 2 µm’den daha büyük olduğu görülmektedir (Şekil 9(a)). Sinterleme sıcaklığının 1323 K’e yükselmesi ile birlikte gözeneklerin sayısının ve çapının azaldığı saptanmıştır (Şekil 10(a)). Şekil 11(a)’dan da görüldüğü gibi, CAYFA1348 numunesinin yüzeyi daha düzleşmiş olmasına rağmen, yapısında hala gözenekler bulunmaktadır. CAYFA1373 en düzgün ve en az gözeneye sahip yüzeyi olan numunedir. Ayrıca Şekil 12(a)’dan da görüldüğü gibi, numunenin yüzeyinde küçük kristallerin oluştuğu saptanmıştır.

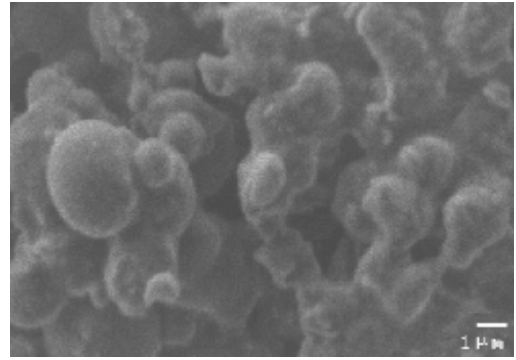


Şekil 8. CAYFA numunesine ait XRD diyagramları: (a) 1298 K, (b) 1323 K, (c) 1348 K ve (d) 1373 K

Seramik numunelerinin yüksek büyütmedeki SEM çalışmalarında, numunelerin mikroyapılarında gelişigüzel dağılmış olarak bulunan küçük kristaller tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte kristallerin şekli ve büyüklüğü değişmekte ve numunelerin kristalizasyon derecesi artmaktadır. CAYFA1298'e ait SEM fotoğrafında mikroyapıya gelişigüzel dağılmış çok küçük kristallerin olduğu görülmektedir (Şekil 9(b)). Kristallerin ortalama çapı 1-3  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Ayrıca, CAYFA1298 numunesinde oldukça büyük ve şekilsiz kristaller de tespit edilmiştir. CAYFA1323 numunesi daha çok sayıda ve ortalama tane boyutu 0.25  $\mu\text{m}$  olan kristallere ve daha az camsı faza sahiptir (Şekil 10(b)). Gelişigüzel şekillere sahip kristallerin ise ortalama tane boyutu 0.5  $\mu\text{m}$ 'dir. CAYFA1348 numunesinde oluşan kristallerin ortalama tane boyutu, CAYFA1323 numunesindeki kristallerin ortalama tane boyutundan daha büyüktür. Ayrıca CAYFA1348 numunesinin kristallenmeden kalan kalıntı cam faz içeriği daha azdır (Şekil 11(b)). Sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile birlikte seramik numunelerde oluşan kristallerin sayısı artmaktadır.

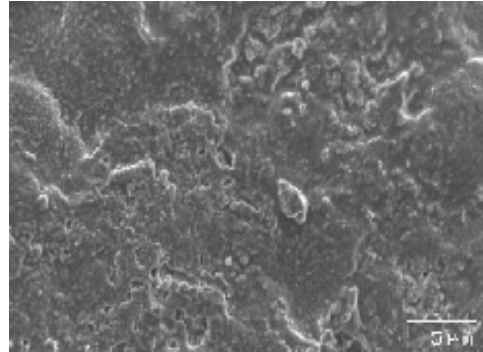


(a)

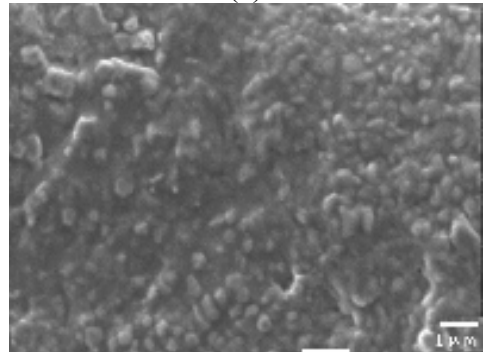


(b)

Şekil 9 CAYFA1298 numunesinin (a) düşük ve (b)yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafları

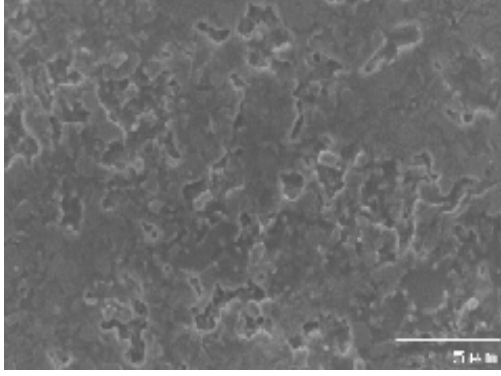


(a)

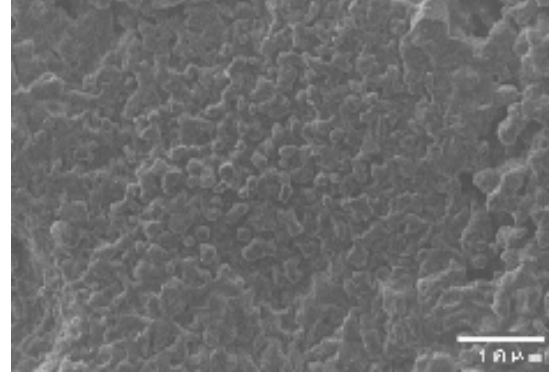


(b)

Şekil 10 CAYFA1323 numunesinin (a) düşük ve (b)yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafları



(a)

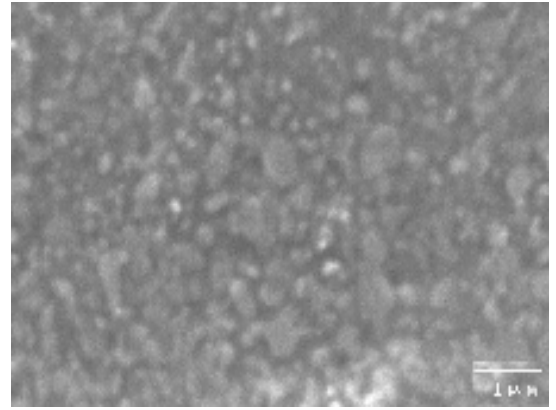


(a)

Şekil 11 CAYFA1348 numunesinin (a) düşük büyütmedeki SEM fotoğrafı

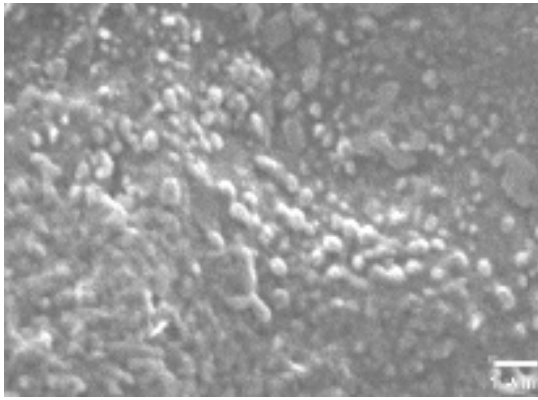
### Seramik numunelerinin mekanik ve fiziksel özellikleri

Farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi uygulanarak üretilen seramik numunelerinin mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 9'da verilmektedir. Seramik numunelerinin yoğunlukları  $1.95-2.26 \text{ g/cm}^3$  arasında değişmektedir. Sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile birlikte numunelerin yoğunlukları da artmaktadır.



(b)

Şekil 12 CAYFA1373 numunesinin (a) düşük ve (b)yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafları



(b)

Şekil 11 CAYFA1348 numunesinin (b)yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafı

CAYFA1348 ve CAYFA1373 numunelerinin yoğunluk değerleri, geleneksel seramiklerin yoğunluklarına oldukça yakındır (Hernandez-Crespo ve Rincon, 2001). CAYFA1298 ve CAYFA1323 numunelerinin düşük yoğunluk değerlerine sahip olmaları, sinterleme işleminin tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. SEM fotoğraflarından da gözlemlendiği gibi, sinterleme sıcaklığının ve yoğunluğun artması, numunelerin gözeneklilik değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Gözenekliliği düşük olduğu

Tablo 9. CAYFA numunelerinin özellikleri

Numune kodu	Kristal fazı	Rockwell sertliği	Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )	Gözeneklilik (%)	Su emme (% ağırlıkça)
CAYFA1298	Mullit, anortit ve diopsid	35	1.95	15.0	9.25
CAYFA1323	Mullit, anortit ve diopsid	45	1.98	11.2	7.60
CAYFA1348	Anortit ve diopside	51	2.11	10.8	6.20
CAYFA1373	Anortit ve diopside	69	2.26	5.6	3.10

için CAYFA1373 numunesi en düşük su emme değerine sahiptir. Üretilen numunelerin su emme ve gözeneklilik değerleri, uçucu külden üretilen tuğla ve seramiklerinkinden (Jonker ve Potgieter, 2005; Lingling vd., 2005; Ilic vd., 2003) daha düşüktür. Üretilen seramik numunelerinin Rockwell sertlik değerleri de, beklenildiği gibi sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte artmaktadır. CAYFA1373 numunesinde oluşan kristaller daha fazla ve camsı faz daha az olduğu için, sertlik değeri daha yüksektir.

## Sonuçlar

Bu çalışmada, Çayırhan uçucu külüne %5 oranında kırmızı çamur ilave edilerek cam ve cam-seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Çayırhan uçucu külden, hiçbir katkı maddesi ilavesi olmadan, 1348 K'in üzerindeki sinterlenme sıcaklığında seramik malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Kissinger denklemi kullanılarak, üretilen cam numunesinin kristalizasyon aktivasyon enerjisi 370 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Cam-seramik numunelerde oluşan kristalin fazın diopsid olduğu tespit edilmiştir. Sinterlenme yöntemiyle üretilen cam-seramik malzemelerde, bağlayıcı madde olarak PVA kullanılması üretilen numunelerin özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. Kristalizasyon sıcaklığındaki bekleme süresinin artması ile birlikte, cam-seramik malzemelerde oluşan kristallerin sayısı ve kristalizasyon derecesi artmıştır. Ayrıca, bu sıcaklıktaki bekleme süresinin artması, cam-seramik malzemelerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumlu yönde geliştirmiştir. Seramik malzemelerde; düşük sinterlenme sıcaklığında oluşan kuvars, mullit ve anortit fazlarının yerini, 1348 K'in üzerindeki sinterlenme sıcaklıklarında diopsid fazı almaktadır. Sinterlenme sıcaklığının artması ile birlikte seramik malzemelerde oluşan kristallerin sayısı artmakta ve buna bağlı olarak mekanik ve fiziksel özellikleri iyileşmektedir. Bu sonuçların ışığında, termik santral uçucu külünün cam-seramik ve seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir. Ancak, uçucu külden üretilen cam-seramik malzemeler, seramik malzemelere kıyasla daha üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir.

## Kaynaklar

- Annual Book of ASTM Standarts, (2005). E-18, Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness for Metallic Materials, West Conshohocken, USA.
- Annual Book of ASTM Standards, (2000). C-20, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, West Conshohocken, USA.
- Barbieri, L., Manfredini, T., Queralt, I., Rincon, J. M. ve Romero, M., (1997). Vitrification of fly ash from thermal power stations, *Glass Technology*, **38**, 165-170.
- Barbieri, L., Lancelotti, I., Manfredini, T., Pellaconi, G.C., Rincon, J.M. ve Romero, M., (2001). Nucleation and crystallization of new glasses from fly ash originating from thermal power plants, *Journal of American Ceramic Society*, **84**, 1851-1858.
- Boccacini, A.R., Petitmermet, M., Wintermantel, E., (1997). Glass-ceramics from municipal incinerator fly ash, *American Ceramic Society Bulletin*, Nov. **97**, 75-78.
- Cheng, K., (1999). Determining crystallization kinetic parameters of  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  glass from derivative DTA curves, *Materials Science and Engineering*, **60**, 194-199.
- Cheng, T.W., Ueng, T.H., Chen, Y.S. ve Chiu, J.P., (2002). Production of glass-ceramic from incinerator fly ash, *Ceramics International*, **28**, 779-783.
- Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A. ve Öveçoğlu, M. L., (2001). Crystallization behavior of glasses produced from fly ash, *Journal of European Ceramic Society*, **21**, 2835-2841.
- Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A. ve Öveçoğlu, L., (2004). Glass-ceramic materials produced from coal fly ash by sintering method, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1931-1936.
- Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A. ve Ulubaş, T., (2005). Removal of  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in aqueous solutions by fly ash, *Energy Conversion&Management*, **46**, 1319-1331.
- Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., (2006). Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization, *Journal of Chemical Engineering* (Submitted).
- Francis, A.A., Rawlings, R.D., Sweeney, R. and Boccacini, A.R., (2004). Crystallization kinetics of glass particles prepared from a mixture of coal

- ash and soda lime cullet glass, *Journal of Non-crystalline Solids*, **333**, 187-193.
- Hernandez-Crespo, M.S., Rincon, J.M., (2001). New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues, *Ceramics International*, **27**, 713-720.
- Ilic, M., Cheeseman, C., Sollars, C. ve Knight, J., (2003). Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash, *Fuel*, **82**, 331-336.
- Jonker, A., Potgieter, J.H., (2005). An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 3145-3149.
- Kim, J.M., Kim, H.S., (2004). Processing and properties of a glass-ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process, *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 2825-2833.
- Kissinger, H.E., (1957). Reaction kinetics in DTA, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.
- Leroy, C., Ferro, M.C., Monteiro, R.C.C. ve Fernandes, M.H.V., (2001). Production of glass-ceramics from coal ashes, *Journal of European Ceramic Society*, **21**, 195-202.
- Lingling, X., Wei, G., Tao, W. ve Nanru, Y., (2005). Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio, *Construction and Building Materials*, **19**, 243-247.
- McMillan, P.W., (1979). *Glass Ceramics*, Second Edition, Academic Press, London.
- Park, Y.J., Heo, J., (2002). Nucleation and crystallization kinetics of glass derived from incinerator fly ash waste, *Ceramics International*, **28**, 669-673.
- Peng, F., Liong, K., Hu, A., Shao, H., (2004). Non-crystal glass-ceramics obtained by crystallization of vitrified coal fly ash, *Fuel*, **83**, 1973-1977.
- Queralt, I., Querol, X., Lopez-Soler, A. ve Plana, F., (1997). Use of coal fly ash for ceramics : a case study for a large Spanish power station, *Fuel*, **76**, 787-791.
- Romero, M., Rawlings, R.D. ve Rincon, J.M., (1999). Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallization of inorganic wastes from urban incineration, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 2049-2058.
- Romero, M., Rawlings, R.D. ve Rincon, J.M., (2000). Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration, *Journal of Non-crystalline solids*, **271**, 106-118.
- Xu, X.J., Ray, C. S. ve Day, D.E., (1991). Nucleation and crystallization of Na<sub>2</sub>O-2CaO-3SiO<sub>2</sub> glass by DTA, *Journal of American Ceramic Society*, **74**, 909-914.