

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNA ESASLI BAĞLAYICI MATRİKS
SİSTEMİNİN
GELİŞTİRİLMESİ VE DÖKÜLEBİLİR
REFRAKTERLERDE KULLANIMI

Saliha Berrin GÜREL

Eylül, 2009

İZMİR

**ALÜMİNA ESASLI BAĞLAYICI MATRİKS
SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE
DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERDE
KULLANIMI**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

**Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji Ve Malzeme
Mühendisliği Anabilim Dalı**

Saliha Berrin GÜREL

Eylül, 2009

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SALIHA BERRİN GÜREL, tarafından **PROF. DR. İ.AKIN ALTUN** yönetiminde hazırlanan **“ALÜMİNA ESASLI BAĞLAYICI MATRİKS SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERDE KULLANIMI”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. İ. Akın ALTUN

Danışman

Prof.Dr. Kazım ÖNEL

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof.Dr. Bülent BARADAN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof.Dr. Ferhat KARA

Jüri Üyesi

Doç.Dr. Erdal ÇELİK

Jüri Üyesi

Cahit HELVACI

Müdür V.

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tasarlama, planlama ve gerçekleştirilmesi süresince her konuda yardımcı olan, yol gösteren, sabırla çalışmalarımı yönlendiren Sayın Hocalarım Prof. Dr. İ. Akın ALTUN, Prof. Dr. Kazım ÖNEL ve Prof. Dr. Bülent BARADAN 'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Önerileri ile bu çalışmaya yol gösteren ve malzeme temin eden Babam Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU 'na,

SEM çalışmalarına değerli katkılarından dolayı sayın Doç. Dr. Bülent ONAY, Esra Dokumacı ve Yrd. Doç. Dr. Serhat BAŞPINAR 'a,

Reaktif Alüminanın refrakter karışımında kullanılabilirliğinin araştırılması aşamasında sağladığı numuneler ve destekleri için Söğüt Refrakter Malzemeleri A.Ş.(SÖRMAŞ) 'a,

Bu çalışma, TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu (MAG) tarafından desteklenen 105M064 Nolu " Alümina esaslı bağlayıcı matriks sistemin eldesi, karakterizasyonu ve kendiliğinden dökülebilir refrakterlerde uygulamaları" projesi çerçevesinde gerçekleştirilmiştir, finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK 'a teşekkür ederim.

Son olarak, her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme şükranlarımı sunarım.

S. Berrin GÜREL

DEVELOPMENT OF ALUMINA BASED BONDING MATRIX SYSTEM AND ITS USE IN CASTABLE REFRACTORIES

ABSTRACT

The use of the self-flowing castable refractories as kiln material in processes likes iron-steel, cement and ceramic production is on the rise. Studies on the binding matrix in these monolithic ceramics have also been the focus of research because of the important effect of the matrix on the thermal shock and corrosion resistance of these materials. Reactive alumina with different particle size distribution, specific surface area and crystal size are the important constitues of the matrix system.

The reactive alumina developed using alumina and aluminum hydroxides from Seydişehir were characterized using BET, PSA, XRD and SEM techniques. Their physical and mechanical properties were compared with imported reactive alumina. Under consideration of the economical side, positive results were obtained. The developed matrix material was used in self-flowing refractories. The physical properties of the materials including porosity, their compression and bending strengths, and rheological properties were found to be within desired limits. Thermal shock resistance and corrosion resistance against Iskenderun slag were investigated and the results were evaluated in terms of the microstructure. Furthermore, calcium hexa aluminate was produced and their influences on the properties of material were investigated.

Keywords : Reactive Alumina, Castables, Refractory, Gibbsite

ALÜMİNA ESASLI BAĞLAYICI MATRİKS SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERDE KULLANIMI

ÖZ

Demir-çelik, çimento ve seramik v.d. sektörlerde fırın malzemelerinden kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterlerin kullanımı artmıştır. Refrakterin ömrünü etkileyen en önemli iki faktör korozyon ve termal şok dayanımıdır. Bu iki faktörü de önemli derecede belirleyen bağlayıcı matrikstir. Çeşitli tane boyutu dağılımı, belirli özgül yüzey alanı, kristal boyutlarına sahip reaktif alüminalar bağlayıcı matriks sistemin önemli bileşenidir.

Seydişehir alüminası ve alüminyum hidroksitinden geliştirilen reaktif alüminalar BET, PSA, XRD ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ve ithal ürünler ile fiziksel ve mekaniksel özellikleri karşılaştırılmış ve ekonomik durumu da dikkate alınarak olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Geliştirilen matriks sistem yüksek alümina esaslı kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakter malzemedeki kullanılmış ve hacim ağırlığı, açık porozite gibi fiziksel özellikleri, basma ve eğme mukavemetleri ve reolojik davranışları istenen değerlerde tesbit edilmiştir. İskenderun yüksek fırın cürufuna karşı korozyon dayanımı ve termal şok dayanımı araştırılmış ve içyapısı ile ilişkisi irdelenmiştir. Ayrıca kalsiyum hekzalüminat elde edilmiş ve malzeme özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Anahtar sözcükler : Reaktif Alümina, Dökülebilir, Refrakter, Gibsit

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
BÖLÜM BİR – GENEL BİLGİLER	1
1.1 Giriş	1
1.2 Alümina	6
1.2.1 Boksit	6
1.2.2 Alümina Üretim Yöntemleri	8
1.2.2.1 Alkali Yöntemler	8
1.2.2.2 Bayer Yöntemi	8
1.2.2.3 Amerikan Bayer Yöntemi	9
1.2.2.4 Değiştirilmiş Bayer Yöntemi	10
1.2.2.5 Birleşik Yöntemi	10
1.2.2.6 Asit Yöntemler	11
1.2.2.6.1 Buchner (Nuvalon) Yöntemi	11
1.2.2.6.2 Buchner (Aloton) Yöntemi	11
1.2.2.7 Sülfür (St) Yöntemi	11
1.2.2.8 İndirgeme Yöntemleri	12
1.2.2.8.1 Pedersen Yöntemi	12
1.2.2.8.2 Hall- Frary Yöntemi	12
1.2.2.8.3 Baryumlu İndirgeme Yöntemi	12
1.2.2.9 Kavurma Yöntemleri	13
1.2.2.9.1 Kiraçtaşı ile Kavurma Yöntemi	13
1.2.2.9.2 Sodyum Sülfatla Kavurma Yöntemi	13
1.2.2.9.3 Alüminyum Nitrit Yöntemi	13
1.2.3 Refrakter Endüstrisinde Kullanılan Alüminaller	14
1.2.3.1 Bayer Hidrat, Metalurjik Alümina ve Stok (Feedstock Alümina) ...	15
1.2.3.2 Tabular Alümina ve Diğer Korund Agregaları	19

1.2.3.2.1 Tabular Alümina.....	19
1.2.3.2.2 Diğer Korund Agregaları.....	22
1.2.3.3 Özel Kalsine Alüminalar.....	23
1.2.3.3.1 Aglomera, Gözenek ve Öğütme.....	24
1.2.3.3.2 Öğütme ve Reaktif Alümina.....	25
1.2.3.3.3 Reaktif Alüminaların Tane Boyut Dağılımı ve Diğer Özel.....	26
1.2.3.3.4 Matriks için Alümina Tozları.....	28
1.2.3.4 Kalsiyum Alüminat Çimentoları.....	31
1.2.3.4.1 CA-Çimentolarının Üretimi.....	32
1.2.3.4.2 Hidratasyon (Sertleşme) Karakteristikleri.....	33
1.2.3.4.3 Hidratasyon Reaksiyonlarına Sıcaklık Etkileri.....	34
1.2.3.4.4 Pişirme.....	35
1.2.3.5 Kalsiyum Hekzalüminat.....	36
1.2.3.5.1 Üretimi.....	39
1.2.3.5.2 Kullanım Alanları.....	43
1.2.3.5.3 Bonite.....	44
1.2.3.6 Katkıları, Dağıtıcı Alüminalar.....	46
1.2.3.7 Hidrate Olabilir Alümina Bağlayıcılar.....	47
1.2.4 Yüksek Alümina Esaslı Kendiliğinden Akıcı Dökülebilir Refrakterlerin Yüksek Fırın ve Bazı Oksijen Konverter Cürüfları ile Korozyon Davranışları.....	47
1.3 Seydişehir Alüminyum Tesisleri Üretim Teknolojisi.....	51
1.3.1 Boksit İşletmesi.....	51
1.3.2 Alümina Fabrikası.....	51
1.3.2.1 Hammadde Hazırlama Bölümü.....	53
1.3.2.2 Otoklavlar ve Kırmızı Çamur Bölümü.....	53
1.3.2.3 Dekompozisyon ve Hidrat Süzme Bölümü.....	54
1.3.2.4 Buharlaştırma Bölümü.....	54
1.3.2.5 Kalsinasyon Bölümü.....	55
1.3.2.6 Alüminyum Sülfat Bölümü.....	55
1.3.3 Sıvı Alüminyum Üretimi.....	56
1.3.4 Sıvı Alüminyum Dökümü.....	57
1.3.5 Döküm Ürünlerinin Haddelenmesi.....	58
1.3.6 Türkiye Boksit Cevheri Üretimi ve İthalatı.....	58

1.4 Dökülebilir Refrakter Üretiminde Kullanılan Alüminalarla Seydişehir Alüminasının Karşılaştırılması	59
--	----

BÖLÜM İKİ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 61

2.1 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alümina Tozunun Karakterizasyonu ve Reaktif Alümina Üretimi	61
2.1.1 Deney Programı	61
2.1.2 Materyal ve Metot.....	62
2.1.2.1 Seydişehir Alüminası	62
2.1.2.2 Öğütme Deneyleri	64
2.1.2.3 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alümina Na ₂ O Azaltma Deneyleri.....	65
2.1.2.3.1 Saf Su ile Yıkama Deneyleri	65
2.1.2.3.2 HCl İle Yıkama İşlemi	66
2.1.2.3.3 HCl +HNO ₃ İle Yıkama İşlemi	66
2.2 Seydişehir Gibsit Tozunun Karakterizasyonu ve Reaktif Alümina Üretimi ..	67
2.2.1 Deney Programı	67
2.2.2 Materyal ve Metot.....	67
2.2.2.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	67
2.2.2.1.1 Seydişehir Gibsiti	67
2.2.2.1.2 İzopropil Alkol	68
2.2.2.1.3 Borik Asit	68
2.2.2.2 Seydişehir Gibsiti Na ₂ O Azaltma Deneyleri.....	68
2.2.2.2.1 Saf Su ile Yıkama Deneyleri	69
2.2.2.2.2 Asit ile Yıkama Deneyleri.....	70
2.2.2.2.3 HCl ve H ₃ BO ₃ Katkılı Seydişehir Gibsitinin 300-1200 °C Aralığında Kalsinasyon Sonrası Saf Su İle Yıkanması.....	71
2.2.2.3 Öğütme Süresinin Tane Boyutu Üzerine Etkisi	73
2.2.2.4 Kalsinasyon Hızı ve Sıcaklığının Kristal Büyüklüğüne ve Faz Dönüşümü Üzerine Etkisi.....	73
2.2.2.5 Kalsinasyon Hızı ve Sıcaklığının Özgül Yüzey Alanı Üzerine Etki.	74
2.2.2.6 Kalsinasyon Hızının Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkisi	75
2.2.2.7 Öğütme Süresinin Özgül Yüzey Alanı Üzerine Etkisi.....	75

2.2.2.8 Öğütme Öncesi ve Sonrası Yıkamanın Tane Boyut Dağılımı	
Üzerine Etkisi.....	75
2.2.2.9 Kalsinasyon Hızı ve Sıcaklığının Sinterleme Üzerine Etkisi.....	76
2.2.2.10 Pülp pH 'sının Tanenin Yüzey Elektrik Yükü Üzerine Etkisi	76
2.3 Seydişehir Gibsitinden Üretilen Reaktif Alüminanın Dökülebilir	
Refrakterlerde Kullanılabilirliğinin Araştırılması	77
2.3.1 Deney Programı	77
2.3.2 Materyal ve Metot.....	79
2.3.2.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	79
2.3.2.1.1 1A Malzemesi.....	79
2.3.2.1.2 1B Malzemesi.....	79
2.3.2.1.3 Seydişehir Reaktif Alüminası.....	79
2.3.2.1.4 Dağıtıcı Alüminalar.....	79
2.3.2.1.5 Cüruf.....	79
2.3.2.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	81
2.3.2.2.1 Refrakter Karışımların Kendiliğinden Akıcı Özelliklerinin	
Belirlenmesi	81
2.3.2.2.2 Bileşim Hazırlama ve Şekillendirme.....	81
2.3.2.2.3 Kurutma ve Sinterleme.....	82
2.3.2.3 Numunelere Uygulanan Testler.....	82
2.3.2.3.1 Refrakter Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi ..	82
2.3.2.3.2 Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı.....	82
2.3.2.3.3 Yüksek Sıcaklıkta Üç Nokta Eğme Dayanımı	83
2.3.2.3.4 Soğukta Basma Dayanımı	83
2.3.2.3.5 Termal Şok Dayanımı	84
2.3.2.3.6 Korozyon Davranışının İncelenmesi.....	85
2.4 Kalsiyum Hekzalüminat Üretimi	85
2.4.1 Deney Programı	86
2.4.2 Materyal ve Metot.....	87
2.4.2.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	87
2.4.2.1.1 Seydişehir Gibsiti	87
2.4.2.1.2 Mermer Tozu.....	88
2.4.2.1.3 Sönmüş Kireç	88
2.4.2.1.4 Kireçtaşı.....	88

2.4.2.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması	88
BÖLÜM ÜÇ – DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	91
3.1 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alüminadan Reaktif Alümina Üretim	
Deney Sonuçları	91
3.1.1 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alüminayı α -Alüminaya	
Dönüştürme Deney Sonuçları.....	91
3.1.2 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alümina Öğütme Deney	
Sonuçları	92
3.1.2.1 Porselen Değirmende Yapılan Öğütme Deneyleri ve Sonuçları	92
3.1.2.2 Atritör Değirmende Yapılan Öğütme Deneyleri ve Sonuçları.....	93
3.1.3 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alüminada Na_2O Uzaklaştırma	
Deney Sonuçları	99
3.2 Seydişehir Gibsitten Reaktif Alümina Üretimi Deney Sonuçları.....	101
3.2.1 Seydişehir Gibsiti Na_2O Azaltma Deney Sonuçları.....	101
3.2.1.1 Saf Su ile Yıkama Deney Sonuçları	101
3.2.1.2 Çeşitli Asitlerle Yıkama Deney Sonuçları.....	102
3.2.1.3 HCl ve H_3BO_3 Katılmış Seydişehir Gibsiti'nin 300-1200 °C	
Aralığında Kalsinasyon Sonrası Saf Su ile Yıkama Deney Sonuçları .	102
3.2.2 Atritör Değirmende Öğütme Deney Sonuçları.....	103
3.2.3 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Hızının Tane Büyüklüğüne ve Faz	
Dönüşümüne Etkisinin İncelenmesi	106
3.2.3.1 SEM İnceleme Sonuçları.....	106
3.2.3.2 XRD Analiz Sonuçları.....	109
3.2.4 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Hızının Yüzey Alanı Üzerine Etkisinin	
İncelenmesi	116
3.2.5 Isıtma Hızının Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkisinin İncelenmesi ..	118
3.2.6 Öğütme Süresinin Tane Boyut Dağılımı ve Yüzey Alanına Etkisinin	
İncelenmesi	122
3.2.7 Öğütme Öncesi ve Sonrası Yıkamanın Tane Boyut Dağılımı ve Yüzey	
Alanına Etkisinin İncelenmesi	123
3.2.8 Kalsinasyon Hızı ve Sıcaklığının Sinterleme Üzerine Etkisinin	
İncelenmesi	123

3.2.9 Pülp pH 'sının Tanelerin Yüzey Elektrik Yükleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi	125
3.3 Seydişehir Gibsitinden Üretilen Reaktif Alüminanın Dökülebilir Refrakterlerde Kullanılabilirliği Deney Sonuçlarının İrdelenmesi.....	127
3.3.1 Refrakter Harç Karışımlarının Kendiliğinden Akışkanlık Özelliklerini Belirleme Deney Sonuçları	127
3.3.2 Refrakter Numunelerin Görünür Gözenek ve Kütle Yoğunluk Deney Sonuçları	127
3.3.3 Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı Sonuçları	128
3.3.4 Yüksek Sıcaklıkta Üç Nokta Eğme Dayanımı Sonuçları.....	129
3.3.5 Soğukta Basma Dayanımı Sonuçları.....	129
3.3.6 Termal Şok Dayanımı Sonuçları.....	129
3.3.7 Korozyon Deney Sonuçları.....	130
3.3.7.1 Görsel İnceleme Sonuçları	130
3.3.7.2 SEM ve EDS İnceleme Sonuçları	133
3.3.7.2.1 Korozyon Öncesi SEM İnceleme Sonuçları.....	133
3.3.7.2.2 Korozyon Sonrası SEM İnceleme Sonuçları.....	133
3.3.7.3 XRD Analiz Sonuçları.....	154
3.4 Kalsiyum Hekzalüminat Üretimi Deney Sonuçları	155
3.4.1 XRD Analiz Sonuçları	155
3.4.2 SEM Analiz Sonuçları	157
BÖLÜM DÖRT – GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	161
4.1 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alüminadan Reaktif Alümina Üretimi Çalışmalarının Sonuçları	161
4.2 Seydişehir Gibsitinden Reaktif Alümina Üretimi Çalışmalarının Sonuçları	161
4.3 Dökülebilir Refrakter Üretim Çalışmalarının Sonuçları	164
4.4 Kalsiyum Hekzalüminat Üretim Çalışmalarının Sonuçları.....	165
KAYNAKLAR.....	167

B Ö L Ü M B İ R

GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Refrakter malzemelerden şekilsiz (monolitik) refrakterin üretimi ve kullanımı dünyada her geçen gün artmaktadır. Şekilsiz refrakterler uygulama şekline göre; dövme harçları, döküm harçları, püskürtme harçları, sıvama ve örgü harçları olarak sınıflandırılır. Bu grupta uygulama şekli harçların tane boyutu dağılımı, tane büyüklüğü ve bağlayıcı tipi ile doğrudan bağlantılıdır. Bazı harçlar granüle olarak bağlayıcı konulmadan uygulanır ve yerinde sinterlenir. Monolitik refrakterlerden döküm yöntemi, özellikle kendiliğinden akıcı dökülebilirler (self flowing castables) son yıllarda çok başarılı olduğu için geniş kullanım alanı bulmuştur. Geleneksel refrakter dökülebilirler vibrasyon tekniğiyle örülürler ve tiksotropik özellikler gösterirler. Tiksotropik bünyenin sıvılaşması ve yoğunlaşması için pnömatik veya elektriksel vibratörler gereklidir. Çünkü su ile karıştırdıktan sonra bünye yarı kuru veya akışkan değildir. Tiksotropik dökülebilirler fazla su verildiğinde, (ki dar sütunlarda ve/veya karmaşık şekillerde fazla su gereklidir) iri ve ince taneler homojen olmayan dağılım gösterir, yani karışım bozulur. Fazla su ayrıca fiziksel değerleri ve mukavemeti düşürür. Bu tip monolitik refrakterler metalurjik agregalarda infiltrasyona ve korozyona karşı düşük dayanım gösterirler.

Son senelerde demir-çelik, çimento, metal endüstrilerinde ve çöp yakma tesislerinde şekilsiz refrakter ürünlerin kullanım oranının arttığı dikkati çekmektedir. Şekilsiz olarak da adlandırılan monolitik refrakterlerden kendiliğinden akıcı dökülebilirler zor çalışabilen bölgelerde, ince kalınlıklarda, karmaşık yapılarda kullanılır. Daha ekonomik oluşu ve önceki eski refrakterin üzerinde kolay ve sağlam yapışması özelliğinden dolayı tamir harcı olarak da kullanıma elverişli olması diğer avantajlarıdır. Demir-çelik sektöründe refrakter malzeme, enerji ve personel masraflarını azaltmak ve iş korunması için yeni tip refrakterler ve yeni örme teknikleri geliştirilmiştir. Gerek kolay uygulanışı ve gerekse daha uzun ömürlü, dolayısıyla ekonomik olduğu kadar termo mekanik özellikleri üstün kendiliğinden akıcı dökülebilirler geliştirilmiştir. Kendiliğinden akıcı dökülebilirlerin kolay

çalışabilirliği için belirli reolojik özelliklere ve akışkan davranışlara sahip olmaları gerekir. Bu özellikler ve davranışlarda tane boyutu dağılımı önemli rol oynar. Bu maddelerin tane boyutu dağılımlarının çalışabilirliğe önemli etkisi vardır. Kalsine alüminanın özgül yüzey alanı su gereksiniminde; tane yapısı, boyut dağılımı ve yüzey aktivitesi akışkanlıkta; tane boyutu matrisin yoğunluğunda; kristal büyüklüğü yüksek sıcaklıklardaki mukavemetlerde; çözülebilen alkalilerin miktarı su miktarında, serleşme süresinde ve yüksek sıcaklık özelliklerinde önemli derecede rolü vardır.

Kendiliğinden akıcı dökülebilirlerin uygulama alanı, özelliklerinden dolayı tiksotropik dökülebilirlerin kullanıldığı tüm yerlerdir. Yani, yüksek sıcaklık agregaların monolitik örüm ve tamirlerinde ve ayrıca vibrasyonsuz refrakter şekil-parçaların üretiminde kullanılır. Yüksek sıcaklık agregalar olarak tecrübeler göre asidik/bazik refrakter ürünlerle örülen özellikle metalurjik potalar, işlem ve taşınım kapları, ergitme tesisleri, çimento/ kireç endüstrisinin yüksek sıcaklık tesisleri sayılabilir. Kendiliğinden akıcı dökülebilirler, çimento endüstrisinde ansatz (kabuk) ile problemi olmayan bölgelerde, brülör memesinde, ham karışım hatlarında boksit, andaluzit veya tabular alümina esaslı olarak; ansatz oluşumuyla problemlili bölgelerde, dikey önısıtıcı, fırın kafası, ham karışım hatlarında, tavan kemerinin örümlerinde ve tamirlerinde SiC esaslı kendiliğinden akıcı dökülebilirler ithal edilerek kullanılmaktadır. Mükemmel akıcı davranışlarından dolayı gerekli olan her türlü bölgelere dökülebilir ve istenen formu alır. Tüm çatlak ve boşluklar kapanır. Girilmez bölgelere ulaşılır ve fırın girişinin refrakter plakası ve çimento ham karışım hatlarındaki gibi oldukça zor şekilli bölgeler doldurulur. Vibrasyona gerek yoktur ve yalnızca şablona ihtiyaç vardır. Kendiliğinden akıcı özelliğinin yanında, eski astarın üzerine harika yapışır ve tamiri gerekli bölgenin kalınlığını en aza indirir. Hızlı ve kolay uygulanabilir ve yüksek değerli diğer refrakter betonların yanında daha ekonomik ve uzun ömürlüdür. Tamir için gerekli malzeme miktarı diğer geleneksel refrakter betonlara göre daha düşüktür, personel ihtiyacı oldukça azdır, çalışma şartları daha iyidir, tamir süresi daha kısadır. Üretime % 50 'ye kadar tasarruf sağlar. Çimento ham karışımındaki alkaliler ve öncelikle kömür, kok, eski araba lastikleri ya da endüstriyel atıklarda bulunan K_2O ve Na_2O , SO_3 ve klor tarafından canlandırılır.

Çimento klinkeri üretiminde refrakter astarlar öncelikle iki reaksiyona (ansatz oluşumu ve korozyon) uğrarlar. Birincisi, lepolrost ve dikey önısıtıcı gibi ön bölgelerde yoğunlaşma ve ansatz oluşumuyla erken bozunurlar. İkincisi, fırın kafası ve soğutucu gibi aşağı bölgelerde refrakterin içindeki yoğunlaşma sonucu büyüme etkisiyle duvarlarda parçalanmalar ve deformasyonlardır. Her iki bozunma mekanizmasına (ansatz oluşumu ve korozyon) karşı SiC ile zenginleştirilmiş yüksek yoğunlukta kendiliğinden akıcı dökülebilirler başarılı alternatiflerdir. Düşük porozite, alkalili tuzların refrakter betona sızmasını engeller. Aynı zamanda korozyon aşınması SiC kullanımıyla durdurulur. Böylece çok az ansatz oluşur ve havalı tüfeklerle zorlanmadan ayrıştırılır. Bu durumun pratikteki avantajı, üretime artık ara verilmemesi ve üretim tesisinin daha iyi kullanılmasıdır. Ayrıca soğutucu daha az korozyona uğrar ve daha uzun ömürlüdür. Kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterlerin çok kullanıldığı diğer bir sektör demir-çelik sektörüdür. Bu sektörde mekanik, cüruf atakları, korozyon ve termal şok gibi zorlanmalarla karşılaşan kendiliğinden akıcı dökülebilirler yüksek fırın kanallarında, torpedo pota dökümlerinde, döküm potalarında ve çelik potalarında kullanılır. Bu kullanım alanlarında % 15–50 ‘ye kadar tasarruf mümkündür.

Kendiliğinden akıcı dökülebilirin avantajları vibrasyonun kalkması, karmaşık şekilli, ince ve zor ulaşılan bölgelerde kolayca kullanımı, düşük su miktarı, eski refrakterin üzerine hemen çok iyi yapışması (tamir malzemesi olarak da uygundur), optimum donma süresi, üstün mukavemetleri ve uzun ömrüdür. Dökülebilirin gerekli koşulları sağlaması için onun reolojik davranışların tam bilinmesine bağlıdır. Kendiliğinden akıcı dökülebilirin akma davranışı kalsiyum alüminat çimentosunun tane boyutu ve morfolojisinden, dağıtıcı tipinden de önemli ölçüde etkilenir. Ünlversal sıvılaştırıcı olmadığı için her sistem için optimum dağıtıcı maddesi deneysel olarak saptanır. Reolojik araştırmalarla minimum su kullanılarak optimum akışkanlık özelliğine sahip kendiliğinden akıcı dökülebilir üretilir. Refrakterlerde refrakter agregaların birbirleriyle çok iyi bağlanması malzemenin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Son yıllarda araştırmalar refrakter agregaların bağlanma sistemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü refrakter malzemede en zayıf yerler agregaların birleştiği yerlerdir. Özellikle cürufların ve sıvıların korozyona

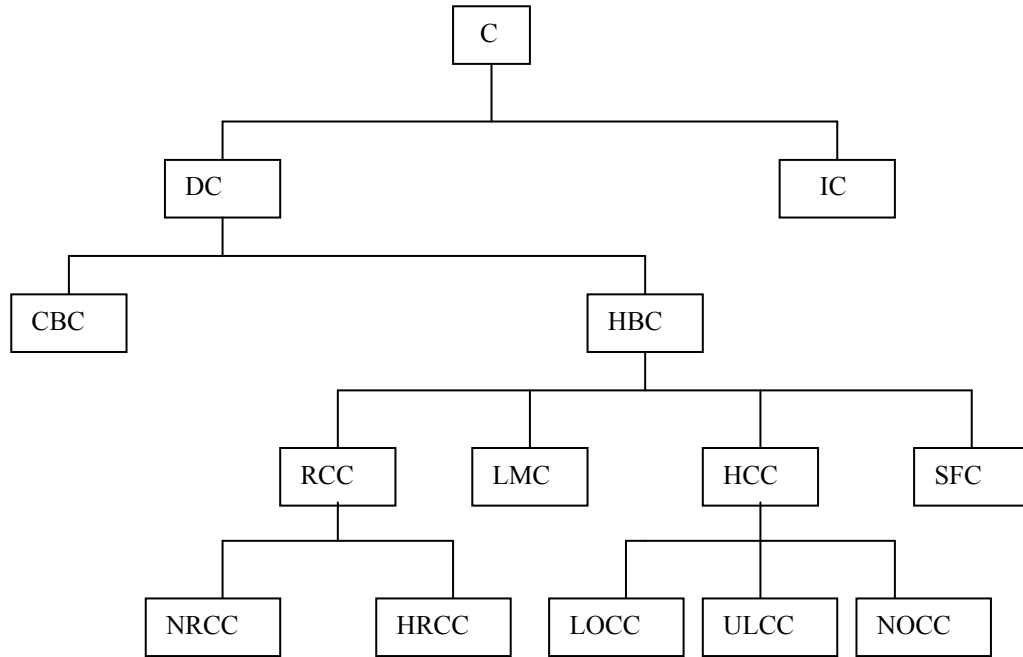
uğrattığı ve termal şoktan dolayı çatlakların başladığı yerler buralardır. Önceleri bağlayıcı olarak daha çok tek bileşenli komponent kullanılıyordu, bugün ise çeşitli reaktif ve kalsine alüminalar, amorf silikalar, kalsiyum alüminatlar v.d. bağlayıcı matriks sistem olarak dikkate çekmektedir.

1960 'lı yılların sonlarında düşük çimentolu dökülebilirler (low cement castable, LCC), son senelerde ise çok düşük çimentolu dökülebilirler (ultra low cement castable, ULCC) giderek artan bir kabul görmüş ve günümüzde birçok farklı refrakter uygulamalarda öncelikle seçilen malzeme olmuştur (Roy ve Hughes, bt.). LCC ve ULCC dökülebilirler, geleneksel ürünlerden, karışımda kullanılan çimentonun bir kısmının yerini ince taneli oksit tozların alması ile ayrılırlar. Ağırlıkça % 10-25 arası kalsiyum alüminat çimentoları içeren geleneksel dökülebilir refrakterlerle karşılaştırıldığında LCC dökülebilirler normal olarak ağırlıkça % 4-8 arası, ULCC dökülebilirler ise ağırlıkça % 4 'den daha az çimento içerirler (Krietz, Fisher ve Beetz, 1990).

Dökülebilir refrakterlerde genellikle 325 mesh altı ($-44 \mu\text{m}$) ince taneli oksit tozlar olarak kalsine alümina, mikro silika, krom oksit ve kyanit, andalusit gibi alüminyum silikat mineralleri kullanılır (Myhre, 1994a; White, Fletcher ve Reeves, 1991). Dökülebilir refrakter karışımda uygun flokülasyon önleyici katkılarla tanelerin dispersiyonu sağlanır. Disperse taneler, agrega taneleri ile çimento taneleri arasına girerek boşlukları doldurur ve daha sıkı yapılı bir yerleşimi sağlarlar. Bu durum titreşimli dökümde çok çarpıcı olarak su gereksinimini azaltır ve yüksek ham yoğunluğa sahip, az gözenekli ve iyi mekanik özelliklere sahip ürün verir (Zaiging, Luming, Guotian ve Ninsheng, 1992). ULCC ya da hiç çimentosuz (no cement castable, NOCC) dökülebilirler de geliştirilmiştir (Şekil 1.1).

LCC ve ULCC refrakterlerde kalsiyum alüminat çimentosunun (CAC) az miktarda kullanımı nedeni ile dökülebilir karışım daha az CaO içereceğinden, sinterlenmiş refrakterlerde anortit fazı ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) gibi düşük ergime sıcaklığına sahip fazlar daha az bulunacaktır (Clavaud ve Kiehl, 1985). Bu avantajın yanında ince taneli oksit tozların katılması ile de tozların sinterleme sonrası bağlayıcı bir

matriks oluşturmalarından dolayı, geleneksel dökülebilir refrakterlere göre yüksek sıcaklık ve termal şok dayanımlarının daha yüksek, az gözenekli, cüruf ve ergimiş metallerin etkilerine karşı daha dayanıklı oldukları görülür (Roy ve diğer., bt.; Studart, Innocentini, Oliveira ve Pandolfelli, 2005; Watanabe, 1989).



C	: Dökülebilir refrakter	LMC	: Düşük nemli dökülebilir
DC	: Yoğun dökülebilir,	IC	: Yalıtım özellikli dökülebilir
CBC	: Kimyasal bağlı dökülebilir,	HBC	: Hidrolik bağlı dökülebilir
RCC	: Normal çimentolu dökülebilir > 2,5 CaO,	SFC	: Kendiliğinden akan dökülebilir
NRCC	: MOR > 2,07 MPa,	HRCC	: MOR > 4,14 MPa,
HCC	: Çok yoğun dökülebilir,	ULCC	: Çok düşük çimentolu dökülebilir,
NOCC	: Çimentosuz dökülebilir	LOCC	: Düşük çimentolu dökülebilir

Şekil 1.1 Dökülebilir refrakterlerin (betonların) sınıflandırılması (Mathiue, 1993).

Kalsine alümina, 2050 °C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip olması, kimyasal etkilere karşı iyi direnç göstermesi ve yüksek sıcaklıkta mükemmel refrakterlik özelliği gibi nedenlerle uygulamalarda geniş çapta kullanılan malzemelerden birisidir (Roy ve diğer., bt.). Bayer prosesi ile üretilen alüminyum hidroksit (gibsit) kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Hidrat uzaklaştırma ve kalsinasyon sırasında genellikle γ alümina olarak adlandırılan ara kristal fazlar (geçiş alüminalleri, χ , κ , γ ,

δ , η , θ) oluşur (Wefers, ve Bell, 1972). Bu ara fazların tamamının alüminanın kararlı şekli olan α - Al_2O_3 'e dönüşmesi için yüksek sıcaklık (>1250 °C) gereklidir. Yüksek oranda (% 75-90) α - Al_2O_3 içeren çok ince taneli alüminaya unumsu (floury) yapısı nedeni ile "floury" alümina denir (Thonstad, 1990). Çok daha büyük miktarda üretilen iri taneli kumumsu (sandy) tip alümina daha düşük sıcaklıkta kalsine edilir ve % 2-25 arasında α - Al_2O_3 içerir (Richards, 1990). Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri 'nde sadece elektroliz işlemi için gerekli olan metalurjik kalitede kalsine alümina üretilmekte olup bu alümina iri taneli ve en az % 15 oranında α - Al_2O_3 içermektedir (ETİ Alüminyum, 2007).

Bu çalışmanın amacı, önce Seydişehir alüminası ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'den reaktif alümina elde etmek ve sonra üretilen reaktif alüminayı kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterde bağlayıcı matriksin bileşeni olarak kullanmaktır. Bunun için sistemin reolojik davranışları belirlenip dökülebilir refrakterin özellikleri saptanmıştır. Ayrıca bağlayıcı sistemde yeni ürün olan kalsiyum heksalüminatın üretimi ve malzeme özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

1.2 Alümina

1.2.1 Boksit

Sertliği 1-3, yoğunluğu $2,5-3,5$ g/cm^3 arasında değişen, alüminyum oksit ve hidroksitlerin bir karışımı olan boksit, alüminyum metali üretiminde kullanılan başlıca cevher olması bakımından dünya ticaretinde önemli bir yer almaktadır. Dünya boksit rezervi toplam 28 milyar ton civarındadır. Bunun 23 milyar tonu işletilebilir rezervdir. Avustralya, dünya rezervinin % 24 'ü, Brezilya % 12 'si ve Gine % 24 'ü ile en büyük boksit rezervine sahip ülkeler durumundadırlar. Türkiye 'de ise 45 milyon tonu görünür olmak üzere, toplam 87,4 milyon ton birincil öncelikli boksit rezervi (% 55 Al_2O_3 , 25,7 milyon ton alüminyum metal) mevcuttur ve bu rezervin 46 milyon tonu işletilebilir durumdadır. Görüldüğü gibi Türkiye, dünya boksit rezervinin çok küçük bir bölümüne (% 0,31) sahiptir (DPT, 2007).

Boksit bir mineral olmayıp $AlOOH$ (veya $Al_2O_3 \cdot H_2O$) bileşimine sahip böhmit ve diaspor adlı kristal yapıları monohidratlar, $Al(OH)_3$ (veya $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) bileşimine sahip gibsit (hidrajillit), bayerit ve nordstrandit adlı kristal yapıları trihidratlar ile alümojel ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) ve pseudoböhmit adlı amorf yapıları minerallerden bazılarını içeren cevhere boksit cevheri denmektedir (Macketta ve Cunningham, 1977).

Dünya boksit tüketiminin 199 milyon ton/yıl seviyesinde seyrettiği düşünülürse, 23 milyar tonluk işletilebilir dünya boksit rezervinin, bugünkü üretim seviyeleri bazında 115 yıllık bir süre için yeterli olacağı ortaya çıkmaktadır. Bu haliyle görünür gelecekte herhangi bir sorun yoktur. Dünya boksit üretimi 2007 'de 199 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. En büyük üreticiler, dünya toplamının % 31,4 'ü ile Avustralya, % 15 'i ile Çin, % 11 'i ile Brezilya, % 9,5 'u ile Hindistan ve % 9 'u ile Gine olmuştur. Aynı yıl Türkiye 'de 780 bin ton (dünya toplamının % 0,39 'u) boksit üretimi yapılmıştır (Bray, 2007). 1997 yılında dünya alümina üretimi 76 milyon ton iken Türkiye üretimi 160.000 ton olmuştur (Bray, 2008)

Halen dünya boksit üretim kapasitesi 200 milyon ton/yıl civarındadır. Dünya boksit üretim kapasitesinin % 40 'ı aşağıda isimleri yazılan altı uluslararası firmanın elinde bulunmaktadır. Dünya boksit üretiminin % 90 'ı açık işletme ile gerçekleştirilmekte olup, boksit tüketiminin % 85-90 'ı alümina ve alüminyum üretimine yöneliktir. Boksit ayrıca, kimya ve refrakter sanayinde, çimento ve aşındırıcı yapımında kullanılmaktadır. Alüminyum üretiminde kullanılan boksit en az % 50 Al_2O_3 ve en fazla % 15 SiO_2 içermektedir (DPT, 2001). Alümina üretiminde önde gelen kuruluşlar; Alcan Aluminum Ltd. Alcoa (Aluminum Co. of America), Reynolds Metals Co., Kaiser Aluminum and Chemical Corp., Pechiney, Swiss Aluminum Ltd. (Alusuisse) 'dir. Bayer prosesi ile boksit ürünleri üretim akım şeması Şekil 1.2 'de verilmiştir.

Yaklaşık olarak 4 ton boksitten 1 ton alüminyum metali elde edilmektedir. En büyük tüketici ülkeler ABD, Çin ve Avustralya gibi ülkelerdir. Dünya boksit tüketiminin önemli bir bölümünü gerçekleştiren AB içindeki en büyük üretici ülkeler, Fransa ve Yunanistan 'dır (AB toplamının % 96 'sı). AB, boksit ihtiyacının

büyük bir bölümünü Gine ve Avustralya 'dan karşılamaktadır. Türkiye 'nin AB ticaretindeki payı çok düşüktür (DPT, 2001).

1.2.2 Alümina Üretim Yöntemleri

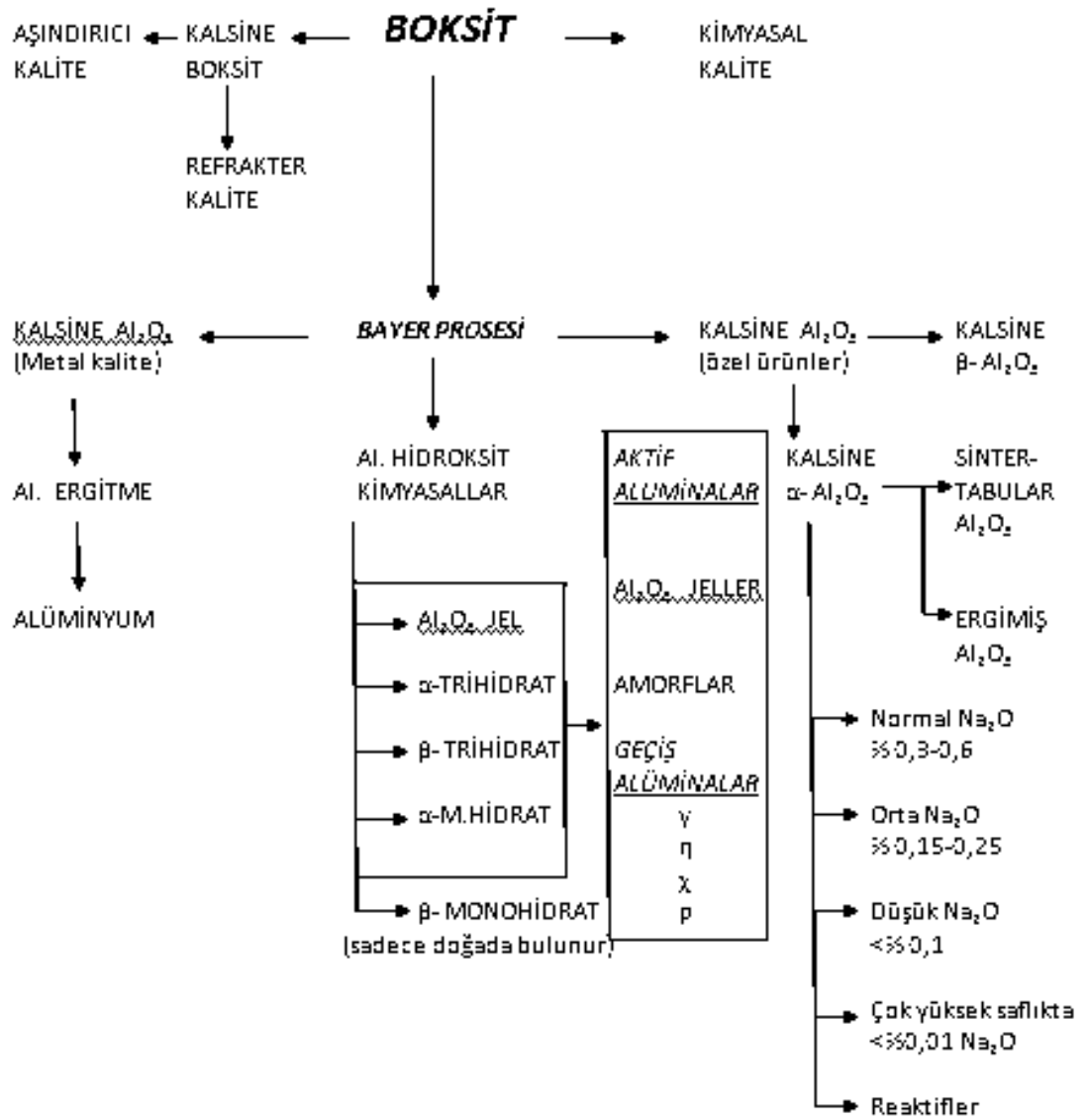
Boksitten ve diğer alümina içeren maden cevherlerinden alümina üretimi için pek çok yöntem denenmiştir. Bunlardan yalnız birkaç tanesi endüstriyel ölçekte kullanılabilir kadar pratik ve ekonomik olabilmektedir. Başlıca alümina üretim yöntemleri şunlardır (Girgin, 1984):

1.2.2.1 Alkali Yöntemler

Alkali yöntemlerin prensibi, alüminanın basınç ve ısı yardımı ile boksitten bir alkali eriyiği vasıtasıyla çözülüp alınması, daha sonra doymuş çözeltiden kristallendirme suretiyle tekrar elde edilmesidir.

1.2.2.2 Bayer Yöntemi

1888 yılında Karl Joseph Bayer tarafından geliştirilmiştir. Prensibi mono-alüminyum hidratların kostik soda çözeltisinde çözünmelerinin ısı ve konsantrasyona bağlı olması esasına dayanmaktadır. Bundan dolayı yalnız mono-hidrat alümina içeren boksitlerden alümina elde edilmesinde kullanılabilen bir yöntemdir. Boksit önce maden ocağından elde edilen parça büyüklüğüne göre bir veya birkaç kademede kırılır. Kırılmış boksite uygun oranda sönmemiş kireç (CaO), su, kostik soda ve sudkostik çözeltisi katılarak bilyeli değirmenlerde 50 µm altına öğütülür. Burada kireç otoklavlardaki ısıtma sırasında ekstraksiyonun verimini artırmak ve kullanılan kostik sodayı, sudkostik haline (NaOH) getirmek için kullanılmaktadır.



Şekil 1.2 Bayer prosesi ile boksit ürünleri üretim akım şeması (Maczura ve diğer., 1987).

1.2.2.3 Amerikan Bayer Yöntemi

Avrupa 'da bulunan boksitler monohidrat alümina içerir. Bayer yöntemi de bu tip boksitlerin işlenmesi için geliştirilmiştir. Amerika 'da bulunan boksitler (Gibsit) ise trihidrat alümina içerdiği için bunların işlenmesi normal Bayer yönteminden biraz farklıdır. Trihidrat alümina, mono hidrata göre, daha zayıf sudkostik çözeltisinden bir hayli düşük sıcaklıkta ve çok daha kolay çözünebilir. Bu da ısı ve sudkostik sarfiyatında oldukça önemli bir azalma demektir. Aynı zamanda işleme bakımından da çok önemli kolaylıklar sağlar. Bu yöntemde maden filizi, soda ve kireç bir karışım

halinde devamlı olarak otoklavlara, belli miktarda verilir. Otoklavlardaki sıcaklık ve basınç, püskürtülen buhar hacmi ve basıncı ile kontrol edilir. Otoklav sıcaklığı ortalama olarak 130–150 °C ve basınç 35 – 70 kg/cm² civarındadır.

1.2.2.4 Değiştirilmiş Bayer Yöntemi

Bu yöntem, hem mono ve hem de trihidrat alümina içeren maden filizlerini işlemek için Bayer yönteminin kısmen değiştirilmesi ile geliştirilmiştir. Bu yöntemde önce trihidrat alümina, normal Bayer yönteminde kullanılan daha zayıf bir sudkostik çözeltisi ile ve daha düşük sıcaklıkta çözülerek alınır, sonra monohidrat alümina için normal Bayer yöntemi uygulanır.

1.2.2.5 Birleşik Yöntemi

Eğer boksitteki SiO₂ miktarı çok yüksek olursa (% 10-15) bu normal Bayer yönteminde çok fazla alümina ve kostik soda kaybına sebep olur ve bunlar kırmızı çamurdaki tortu içinde kalırlar. Kırmızı çamurda kalan kostik soda ve alüminanın tamamen elde edilebilmesi de mümkündür. Bu metotta kırmızı çamurdaki Bayer yöntemi ile elde edilmesi mümkün olmayan alümina da geri alınarak Bayer yöntemi devresine katılır. Bu yöntemin prensibi kısaca şöyledir; kırmızı çamur, kireçtaşı ve kostik soda uygun oranlarda karıştırılarak 1260 – 1300 °C da kalsine edilir. Elde edilen kireçli cürufu başlıca sodyum alüminat ve kalsiyum silikat bileşikleridir. Bu cüruf önce soğutulur, sonra su ve kostik soda ilavesi ile öğütülür. Bu sırada sodyum alüminat suda çözünür ve süzülerek ayrılır. Geriye kalan çamurun büyük bir kısmı ise suda çözünmeyen kalsiyum silikat ve diğer oksitlerden oluşur. Çamur kahverengidir ve kahverengi çamur (brown-mud) diye isimlendirilir. Elde edilen alüminat çözeltisi ise Bayer yöntemi devresine, boksitin bilyeli değirmenlerde öğütülmesi sırasında ilave edilir.

1.2.2.6 Asit Yöntemler

Bu yöntemler prensip olarak, alüminyumun herhangi bir uygun mineral asidi ile çözülerek, maden filizlerinden alınmasına bağlıdır. Asitle çözünmeyi kolaylaştırılabilme için maden filizleri önce fırınlarda kavrulabilir. Çeşitli yollarda ortamdaki safsızlıklar giderilir ve asitle birleşerek meydana gelen alüminyum tuzları diğer maddelerden ayrılır ve daha sonra parçalanarak alümina elde edilir. Başlıca asitli yöntemler şunlardır.

1.2.2.6.1 Buchner (Nuvalon) Yöntemi. Maden cevheri öğütüldükten sonra nitrik asitte çözülerek alüminyum nitrat elde edilir. Çözelti, çözünmemiş çökelekten süzülerek ayrılır ve buharlaştırılır. Buharlaştırma esnasında tekrar açığa çıkan nitrik asit ortamdan alınarak ilk kullanıldığı yere gönderilir, geriye ise alümina kalır.

1.2.2.6.2 Buchner (Aloton) Yöntemi. Öğütülmüş maden filizleri 400 °C civarında amonyum sülfat çözeltisi ile kaynatılır. Reaksiyon neticesi amonyum şapı ve serbest amonyak meydana gelir şap suda çözünerek alınır ve birkaç defa kristallendirilerek saflaştırılır sonra fazla miktardaki amonyakla muamele edilir. Bunun neticesinde trihidrat alümina ve amonyum sülfat meydana gelir ki bu sonuncusu suda çözünerek diğerinden ayrılır. Geriye kalan alümina kalsinasyona gönderilir. Amonyum sülfat yeniden devreye girmek üzere gönderilir.

1.2.2.7 Sülfid (St) Yöntemi

Kalsine edilmiş olan kil, su ve suda absorbe edilmiş SO₂ gazı ile muamele edildikten sonra çözelti süzülerek tortudan ayrılır. Çözeltideki SO₂ gazı, iyi kontrol edilen bir ısıtma işlemiyle uçurulur ve önemli miktarda demir ve diğer oksitleri ihtiva etmeyen kristalize alüminyum – sülfid (Al₂O₃.2SO₂.5H₂O) çöktürülür. Kristaller ayrılarak soğuk sudkostik çözeltisinde tekrar çözülür ve meydana gelen sodyum alüminat normal Bayer yöntemi ile yeniden işleme katılır.

1.2.2.8 İndirgeme Yöntemleri

Bu yöntemlerin endüstrideki uygulaması yan ürünlerin değerlendirilmesi ile mümkün olabilmektedir. Çeşitli indirgenme yöntemleri içinde başlıcaları şunlardır;

1.2.2.8.1 Pedersen Yöntemi. Bu yöntem, demir oksit yüzdesi fazla olan ve monohidrat alümina ihtiva eden boksitler için kullanılmaktadır. En önemli özelliği çok ucuz ve bol miktarda elektrik enerjisine ihtiyaç görülmesidir. Prensipte indirgenme işlemi ile kireçli yakma yönteminin birleştirilmesinden meydana gelmektedir. Bu yöntemde kok kömürü, boksit, kireç taşı ve demir filizi öğütülerek karıştırılır ve karışım bir elektrikli indirgenme fırınında indirgenir. Neticede pik demir ayrılır ve geriye kalan cüruf alümina içeriği % 40 civarındadır. Silisyum dioksit ise % 5 –10 kadardır. Bu cüruf alümina kalsiyum – alüminat ve alüminatlı kalsiyum silikat halindedir. Cüruf soğuduktan sonra öğütülür, soda (% 3-8) ve su kostik (% 3-8) çözeltisi karışımı ile yıkanır. Bu sırada suda çözünebilen sodyum alüminat ve çözülmeyen kalsiyum karbonat meydana gelir. Çöken kalsiyum karbonat süzülerek ayrılır ve sodyum alüminat çözeltisi içinden karbondioksit gazı geçirilerek alümina trihidrat halinde çökertilir.

1.2.2.8.2 Hall-Frary Yöntemi. Öğütülmüş boksit ve kok kömürü karışımı 2500 °C 'de elektrik fırınında ergitilir. Demir, silisyum, titanyum ve kısmen de alümina indirgenerek, ergimiş “demir–silisyum–alüminyum–titanyum” alaşımı meydana getirir. Cüruf ya kalıplara dökülerek bloklar halinde veya yüksek basınçlı buhar püskürtülerek içleri boş taneler halinde soğutulur. Bunlar sonra öğütülerek asitle yıkanır ve safsızlıkları çözünerek ayrılır. Kalan alümina ise normal yöntemlerle % 99,4 saflıkla alüminyum elde edilmesinde kullanılabilecek bir hammaddedir.

1.2.2.8.3 Baryumlu İndirgenme Yöntemi. Boksit, kömür hurda demir baryum karbonat karıştırılarak elektrik fırınlarında ergitilir. Reaksiyon neticesi demir silisyum alaşımı ve baryum – alümina içeren bir cüruf meydana gelir. Bu cüruf su ilavesiyle öğütülür ve otoklavlarda işleme tabi tutularak baryum alüminat çözelti halinde süzülerek ayrılır. Çözeltideki alümina kostik soda ilavesiyle sodyum–

alüminat haline getirilirken, baryum da karbonat halinde çöker ve tekrar işleme katılır. Sodyum alüminat ise normal yöntemlerle işlenerek alümina elde edilir.

1.2.2.9 Kavurma Yöntemleri

Prensip olarak boksit; kireç taşı, baryum karbonat, sodyum sülfat ve benzeri maddelerden birisiyle karıştırılır. Bu karışım fırınlarda kavrularak suda çözünebilir alkali alüminat meydana getirildikten sonra hidroksit alümina çöktürülür. Kavurma yöntemlerinin başlıcaları şunlardır.

1.2.2.9.1 Kireçtaşı ile Kavurma Yöntemi. Bu yöntemin ana amacı boksit ve kireçtaşı karışımında kalsiyum alüminat elde etmektir. Şartları öyle ayarlanır ve kontrol edilir ki, neticede gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) gibi suda çözülmeyen alümina veya cam yerine yalnız dikalsiyum silikat meydana gelir. Neticenin başarılı olabilmesi için karışım oranları çok dikkatle ayarlanır, kavurma işlemi karışım ve maden filizlerinin özelliğine göre ortalama $1380\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve $\pm 10^\circ$ 'lik bir toleransla yapılır. Soğutma işlemi ise $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar dikalsiyum silikatın beta şeklinden gama yapısının elde edilmesi ile yeni bir öğütme işlemi önlenmiş olur. Elde edilen toz halindeki karışım su ile yıkanır, kalsiyum alüminat çözünerek tortudan ayrılır. Süzülen çözeltilerden CO_2 gazı geçirilerek kalsiyum karbonat çökertilir ve geriye trihidrat alümina kalır.

1.2.2.9.2 Sodyum Sülfatla Kavurma Yöntemi. Boksit, sodyum sülfat ve kömür karışımı öğütüldükten sonra döner fırınlarda $1200\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kavrulur. Bu sırada SO_2 uçarak suda çözünebilir sodyum-alüminat haline gelir. Elde edilen reaksiyon ürünü kostik sodanın sudaki seyreltik çözeltisi ile yıkanarak sodyum-alüminat çözülür ve normal metotlarla işlenir.

1.2.2.9.3 Alüminyum-Nitrit Yöntemi. Boksit ve kömür karışımı $1100\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot gazı atmosferinde, elektrik fırınlarında kavrularak alüminyum-nitrit teşekkül ettirilir. Elde edilen ürün sudakostik çözeltisi yıkanınca sodyum-alüminat meydana gelir ve süzülerek çözeltiler halinde ayrılır. Bu çözeltiler normal yöntemlerle işlenerek alümina elde edilir.

1.2.3 Refrakter Endüstrisinde Kullanılan Alüminalar

Refrakter malzeme olarak alümina, yüksek sıcaklık mukavemeti, termal şok dayanımı ve korozyon dayanımı gibi önemli refrakter özellikleri nedeniyle çok yaygın bir uygulama alanı bulmuştur. Yüksek alüminalı refrakterler, sentetik yüksek saflıkta alümina hammaddelerin üretilmesi ile daha fazla uygulama alanı bulmuş ve düşük nemli, az ve çok az çimentolu, vibrasyonlu ve kendi kendine yerleşebilen dökülebilirlerin gelişimine, matriks gelişimi için alümina tozların ve çimentoların gelişimine ve ilerlemesine büyük katkı sağlamıştır. Matriks geliştirildikçe, refrakter performansı üzerinde agregaların etkisi daha önemli hale gelmiş, bu da saf-korund agregaları gibi yüksek-kalite agregaların kullanımını sağlamıştır. Refrakter malzeme teknolojisinin ilerlemesine diğer bir örnek; korund esaslı refrakter tuğla ve dökülebilirlerin yüksek sıcaklık ve cüruf korozyon dayanımını artırmak için yerinde (in-situ) spinel-oluşum formülasyonları, tozlar ve alüminaca zengin spinel agregaların artan kullanımınıdır (Madono, 1999).

Refrakterler ve endüstriyel seramikler, seramik bilimi ve teknolojisinde ortak bilgi dağarcığını paylaşır. Reoloji ve koloidal bilim iki endüstride de ince tozların dispersiyonunu kontrolde ve tane sistemlerinin reolojik davranışını anlamada da bize yardımcı olur. Bu seramiklerden farklı olarak, refrakter formülasyonları ortak olarak, belli farklı yüzey özelliklerine sahip olan alümina, kalsiyum-alüminat çimentosu, kil, mikrosilika, karbon, ince tabakalı grafit, silisyum karbür ve metal tozlar gibi farklı malzemelerin birlikte disperse olmalarını gerekli kılar (Madono, 1999).

Aslında, birçok sentetik alümina hammaddeleri, örneğin, tabular alümina ve reaktif alüminalar, başlangıçta endüstriyel seramiklerin ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilmiş ve daha sonra refrakter endüstrisi tarafından da benimsenmiştir. Fakat halen, refrakterler ve endüstriyel seramikler arasında hammaddeler için özellik gereksinimlerini belirleyen belirgin farklılıklar mevcuttur (Madono, 1999).

Endüstriyel seramiklerin genel amacı; gözenekleri yok etmek ve tamamen yoğun ve homojen, ince taneli mikroyapı elde etmektir. Pişme küçülmesi miktarı % 18

kadar büyük olabilir, fakat büyük oranda küçülme, kararlı olduğu ve üretilebilir olduğu sürece çözülemez bir problem değildir. Buna rağmen küçülme miktarı, refrakter tuğla ve monolitiklerin hazırlanmasında ve kullanımında azaltılmalıdır. Refrakterlerde gözenek sadece olumsuz rol oynamaz; aynı zamanda kurutma, termal şok hasarına dayanım veya ısı yalıtımı yönlerinden pek dikkati çekmeyen, olumlu bir rol oynar. Endüstriyel seramikler ve refrakterler arasındaki bu fark, alümina hammaddeleri üreticilerini refrakter uygulamalar için özel olarak dizayn edilmiş ürünler geliştirmeye yöneltmiştir (Madono, 1999).

Refrakter tüketimini azaltmak için sürekli çaba, çevreye dost malzeme sistemlerine gereksinim, çelik ve alaşımlı çelik için sürekli döküm operasyonları ve temiz çelik teknolojisinin gelişmesi refrakter için paradigmayı köklü olarak değiştirmiştir. Refrakter endüstrisinde ve son kullanıcı pazarında bu değişimlere cevap olarak, sentetik alümina hammaddeleri çok geniş bir aralıkta geliştirilmiştir. Bu geniş aralığı; tabular alümina ve diğer korund agregaları, özellikle kalsine alümina ve reaktif alüminalar ve kalsiyum alüminat çimentoları oluşturur. Son 10 yılda bu esas ürünlere hidrate alümina bağlayıcılar, dağıtıcı alüminalar ve multimodal reaktif alüminalar eklenmiştir. Ayrıca, yüksek seviyede cüruf korozyon dayanımını ve yüksek sıcaklıkta dayanımı sağlamak üzere korund-esaslı refrakterlerin kullanımına izin veren yüksek-safılıkta magnezyum-alüminat spinelleri bu gruba katılmıştır (Alcoa, bt.; Madono, 1999).

1.2.3.1 Bayer Hidrat, Metalurjik Alümina ve Stok (Feedstock) Alümina

Endüstride kullanılan alüminanın hemen hemen tamamına yakını Bayer prosesi ile üretilir. Bu proseste boksitte bulunan alüminyum bileşikleri, sodyum oksit ile reaksiyona sokularak sodyum alüminata dönüştürüldükten sonra bu bileşim alüminyum hidroksit (Bayer hidrati) şeklinde çöktürülmektedir. Bayer hidrat, boksitte bulunan gibsit, böhmit veya diaspor gibi alüminyum mineral tiplerine bağlı olmayıp daima gibsit formunda bulunur (Gitzen, 1970; Hart, 1990).

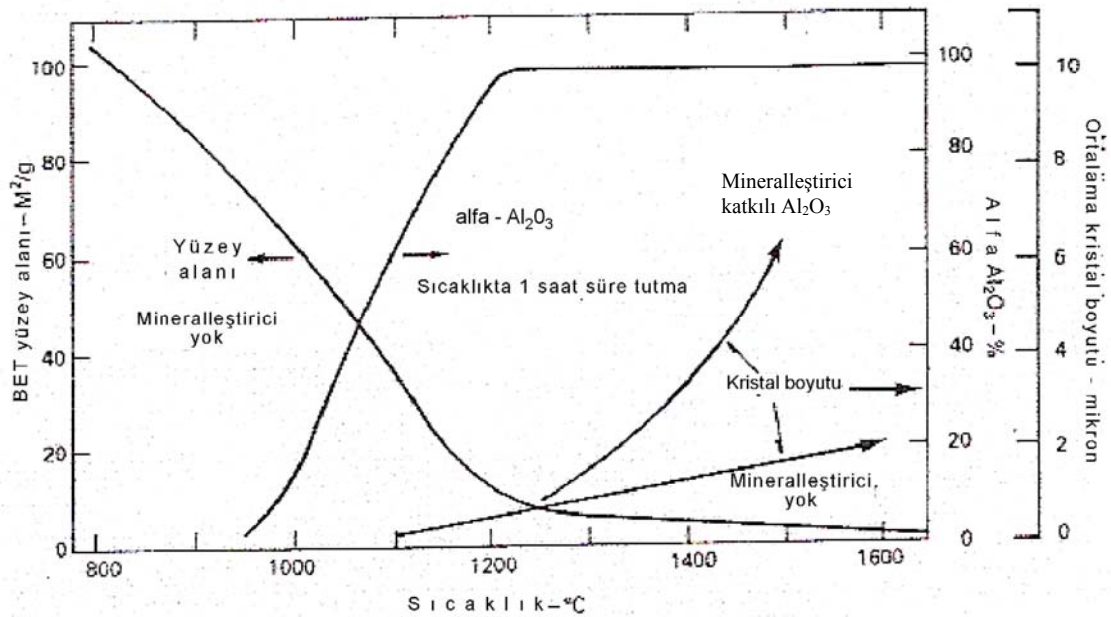
Çeşitli alümina kimyasalları üretmek için hidrat veya stok alümina olarak kullanılan uygulamalarının yanı sıra, Bayer hidratı, alümina üretmek için ayrıca ısı işleminden geçirilir. Alüminanın mevcut üretimi hidrat bir alümina temeline dayanır ve tüm dünyada 50 milyon tondur. Bunun, % 90 'ı veya 45 milyon tonu alüminyum metali üretiminde kullanılan ve metalürjik kalite alümina veya ergitme kalite alümina olarak adlandırılan kalsine alümina, geri kalan % 10 'u yani 5 milyon tonu ise metalürjik amaçlı olmayan veya kimyasal amaçlar için kullanılan hidrate, aktif alümina ve kalsine alüminallardan ibarettir (Gitzen, 1970; Hart, 1990).

Alüminyum hidroksit ısıtıldığında, hidroksil iyonlarını kaybeder ve bir seri içinde geçiş alümina formlarına ve en sonunda da alüminyum oksidin termodinamik olarak kararlı tek formu olan α -alüminaya dönüşür. α -alümina kristalleri 927 °C (1200 K) civarında oluşmaya başlar. Alümina hidratları α -alüminaya dönüştüren ısı işlemi kalsinasyon ve üretilen ürünlere de kalsine alüminaller denir. α -alüminaya tamamen dönüşme 1200 °C civarında meydana gelir. Şekil 1.3 termal dönüşümün daha sonraki aşamalarında α -alümina dönüşümü ve özgül yüzey alanı küçülmesini göstermektedir (Everts ve MacZura, 1983).

Metalürjik alümina genellikle akışkan yataklı kalsinatörlerde (flash fluid calciner) üretilir. Bu tip kalsinatör yüksek düzeyde enerji-verimli hareketsiz kalsinatör olup bir tanesinde günde 3000 ton kadar üretim yapabilir. Flaş kalsine metalürjik kalite alüminanın α -alümina içeriği % 20 'ye kadar düşebilir, BET özgül yüzey alanı 50-80 m²/g arasındadır. Diğer bir ifade ile, metalürjik kalite alümina hâlâ geçiş alüminallerinin büyük bir kısmını içerir ve zaman zaman bu grup " γ -alümina" olarak adlandırılır. Metalürjik kalite alümina için spesifikasyonlar, metalürjik olmayan veya kimyasal alüminaller için olandan belirgin olarak farklıdır ve taşıma esnasında alümina tanelerinin aşınmaya karşı mukavemetli olması ve kriyolit banyoda hızlı çözünme gibi bazı özellikler alüminyum ergitme ünitesi tarafından istenir (Carbone, bt.; Hart, 1990; Thompson, 1981).

Dökülebilir refrakterlerinin çeşitli işletme koşullarında performanslarının artırılması ve ömrünün uzatılması istenmektedir. Bu amaçla son yıllarda bağlayıcı

matriksin geliştirilmesi üzerine araştırmalar artmıştır (Bier, 1997; Nagai, 1989). Daha uzun ömürlü ve/veya daha yüksek sıcaklıklarda kullanabilmek için çok ince reaktif alüminalar bağlayıcı matriks sistemde kullanılmaktadır. Reaktif alüminalar düşük/çok düşük çimentolu dökülebilirde kullanılmaktadır. Reaktif alüminaların boyutları önemli bir kısmı 1 μm 'dan küçüktür. Çoğunluğu 0,1–0,5 μm arasında ve özgül yüzey alanları 3–6 m^2/g civarındadır. Su ile bayerit ve böhmit jeline dönüşür. Dökülebilir refrakterlerde 500–1000 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde suyun çıkmasıyla oluşan gözeneklerden dolayı mukavemet düşüşü korund ve amorf silika ile azaltılır. Optimum dökülebilir özelliklere ulaşabilmek için reaktif alüminalar gereklidir (Kazama, 1989). Reaktif alüminalar boşlukları doldurur, aynı zamanda bağlayıcının bileşeni olarak hemen bağı iyileştir. Böylece seramik bağdan dolayı mukavemet iyileşir. Alüminaların reaksiyon kabiliyeti inceliğinden ve büyük yüzey alanlarından ileri gelir. Tabii ki aynı zamanda faz bileşenleri de önemli rol oynar. Gama fazının korund fazından daha fazla reaktif olduğu beklenmektedir. Reaktif alüminaların mikro yapısında düşük alkali içeren α -alüminalar izometrik tanecikler, alkaliler daha fazla ise plakacık şeklinde pseudo hegzagonal daha iri kristaller (>20 μm) gözlenmiştir. Gama formları ise gözenekli, daha ince ve düzensiz şekilde oluşurlar. Kalsinasyonla sıcaklık ve zamana bağı olarak kristal boyutları büyür.



Şekil 1.3 Normal sodalı Bayer hidratın kalsinasyonu (Everts ve diğ., 1983).

Şekil 1.3 'de alüminyum hidroksitin sıcaklığa bağlı olarak değişimi ve sıcaklıkla oluşan yeni özellikler bu çalışmaya ışık tutmaktadır. Bu şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 950 °C 'de faz dönüşümü başlamakta ve sıcaklık arttıkça α -alüminaya dönüşüm miktarı da artmaktadır. Yaklaşık 1200 °C 'nin üzerinde α -alüminaya dönüşüm tamamlanmaktadır (Madono, 1999). Özgül yüzey alanı sıcaklık arttıkça azalmaktadır. 800 °C 'de yaklaşık 100 m²/g iken 1050 °C 'de 44 m²/g 'ye, 1200 °C 'de ise yaklaşık 9 m²/g 'ye düşmektedir. Bu esnada kristal boyutu sıcaklığın artmasıyla (mineralleştirici içeriyorsa) 10 μ m 'a kadar büyür.

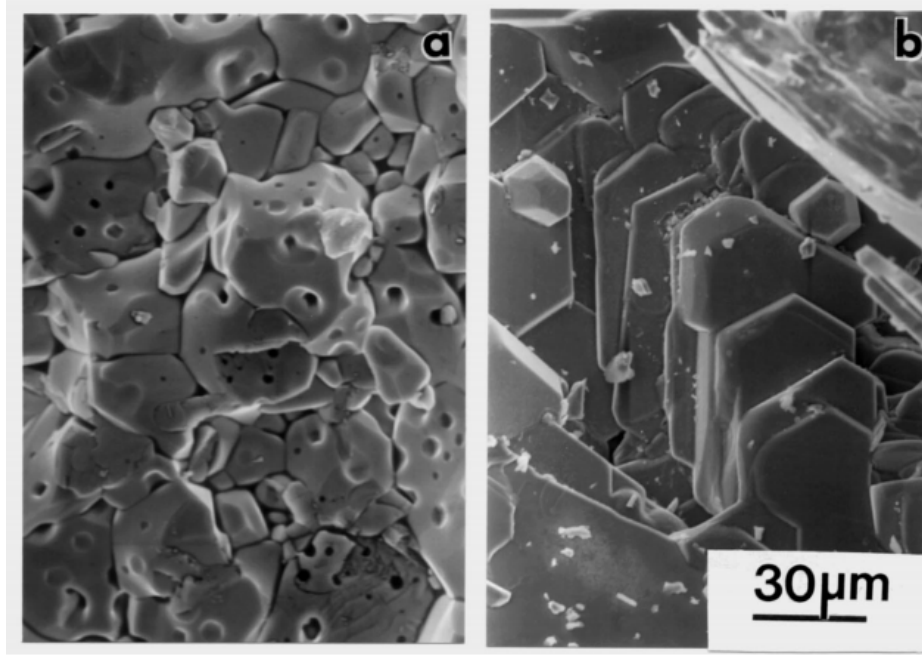
Döner Fırınlr, metalurjik olmayan uygulamalarda kullanılan kalsine alümina üretimi için standart yöntemdir. Katkısız olarak 1200 °C veya daha düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş kalsine alümina içersindeki α -alümina kristalleri < 1 μ m 'dur. Florür, borat, klorür ve floraborat 'lar gibi belli başlı kimyasalların küçük bir katkısı, daha düşük sıcaklıklarda alfa alüminaya dönüşümünün meydana gelmesine sağlar ve 10 μ m ya da 10 μ m 'dan daha büyük α -alümina kristallerinin büyümesini destekler. Bu kimyasallar mineralleştirici (mineralizer) olarak adlandırılır. Bunlar ayrıca α -alümina kristallerinin morfolojisini de etkiler. Katkısız olarak 1150 °C civarında kalsine edilen kalsine alüminalar, ağırlıkça % 80 civarında α -alümina içerir, α -alümina kristal boyutu 0,5 μ m 'den küçük olur. Bunlar öğütülmemiş toz olarak satılır ve diğer alümina hammaddesi yapımı için ya da tabular alümina, sinter alümina, kalsiyum alüminat çimentosu, yüksek saflıkta magnezyum alüminat spineli, beta alümina, erimiş alümina, füzyon döküm refrakterleri (alümina, beta alümina, alümina-zirkonya, AZS) ve alümina fiberler gibi uç ürünlerin yapımında kullanılır (MacZura, Goodboy ve Koenig, 1987; Wefers ve Misra, 1987).

Üretim prosesinin çok doğal sonucu olarak, Bayer prosesinden yapılan hidrat (gibsit); gibsit yapısında tutulan ağırlıkça % 0,5 oranında Na₂O içerir. Soda içeriği, hidrat çöktürme koşullarının değiştirilmesiyle, su ya da asit liçini içeren soda uzaklaştırma prosesinin eklenmesiyle, borik asit veya diğer kimyasallarla uçucu bileşimlerin oluşturulması ile, ya da silika taneleriyle sodanın fiziksel ayrılması ve reaksiyonu ile azaltılabilir (Anderson, 1995; Gitzen, 1970; Lindsay, 1966).

Elektrik izolatörleri ve elektronik uygulamalar için kullanılan alüminalardaki soda miktarı bu ürünlerin performansları açısından çok önemlidir. Genel olarak yüksek alüminalı seramiklerde Na_2O miktarı % 0,1 'in altında istenirken, birçok durumda da % 0,05 'in altında istenir. Alüminadaki soda miktarını azaltmak için 3 'den fazla yöntem vardır ve arzulanan sonuca ulaşmak için de iki veya daha fazla yöntem kullanılır. Bu yöntemlerden üç tanesi şu şekildedir (Anderson, 1995): Birinci yöntem, hidrat çöktürme aşamasında uygulanmakta olup bununla soda içeriği % 0,2 'ye düşürülebilmektedir. İkinci yöntem, kalsine alüminanın su, hidroklorik asit (HCl), veya karbon dioksit (CO_2) ile liç edilmesini kapsar ki bu durumda soda içeriği % 0,1-0,02 aralığına düşürülebilmektedir. Üçüncü yöntem ise, alüminanın kalsinasyonu aşamasında sodanın klorlu tuz ve asitlerle ve bor veya silika ile alüminadan ayrılması ile mümkün olmaktadır ki bu yöntemle soda içeriği % 0,1-0,02 aralığına düşürülebilmektedir.

1.2.3.2 Tabular Alümina ve Diğer Korund Agregaları

1.2.3.2.1 Tabular Alümina. Tabular alümina; 1800 °C 'nin üzerinde bir sıcaklıkta $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nin rekristalizasyonu ve sinterlenmesi aşamasında katkısız olarak tamamen yoğunlaşmış, yüksek saflıkta bir sentetik korund malzemedir. Tabular ismi; Şekil 1.4 'de gösterildiği gibi çatlak yüzeylerinde görülebilen, çok iyi geliştirilmiş (40-400 μm), tablet şekilli iri $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund) kristallerini tanımlar. Tabular ismi bazen; mikroskop altında görülen korund veya gibsitin hegzagonal kristallerini belirtmek için de kullanılır. Literatürde, bazı korund agregalarında bulunan mikroskobik ölçüde düz tane büyümesini (stepped growth habits) ifade etmek için de kullanılır. Tabular kelimesinin bu gibi sosyal kullanımı tabular alüminanın karakteristiğine veya ismine bağlı değildir (Keegan, 1998; Kendal, 1995; MacZura, bt.).



Şekil 1.4 Tabular (a) ve ergimiş (b) alümina tanesinin mikroyapıları. (a) da görülen kapalı gözenek çatlak ilerlemesini durdurarak tokluğu artırmak içindir (Lee, 2000).

Tabular alümina, kalsine alüminadan üretilir. Kalsine alümina öğütülür ve 25-30 mm çapında sıkı şekilde sıkıştırılmış bilye şeklinde şekillendirilir. Sonra, bilyeler kurutulur ve hava ile LPG veya doğal gazla çalışan, “konverter” adı verilen devamlı düşey fırında pişirilir. Konverterin dizaynı; optimum mikroyapının gelişimini sağlayan, 1800 °C ‘yi geçen maksimum bir pişirme sıcaklığına ve hızlı pişirime uygundur. 3,5-3,7 g/cm³ arasında yoğunluğa sahip konverter ürünü bilyeler soğutulur, kırılır ve müşterinin ihtiyaçlarını karşılamak üzere geniş ve dar boyut aralığına sahip şekilde sınıflandırılmış iki farklı boyutta agregaları üretmek amacı ile elenir. Son üründe bulunabilecek demir kirliliğini uzaklaştırmak amacı ile ürün magnetik ayırıcıdan geçirilir. Tabular alümina tozları; tabular alümina parçalarının seramik astar ve bilyeli değirmenlerde öğütülerek elde edilir (Blayden, Brondyke ve Spear, 1973; Keegan, 1998; Kendal, 1995).

Korund yapısında olmasından dolayı, tabular alümina korundun tüm karakteristik özelliklerini gösterir (Madono, 1999). Bu özellikler;

- o En büyük korund kristalinin yüksek sertliği (Mohs sertlik skalasında 9),

- Yüksek ergime sıcaklığı (2050 °C),
- Kimyasal inertlik, hidrate olmama; hidroflorik asit ve fosforik asit dışında mineral asitlere ve çoğu alkalilere dayanım, sonuncusu fosfat-bağlı korund refrakterlerde kullanılır ve
- Yüksek termal iletkenlik ve elektriksel direnç.

Tabular alüminada safsızlık derecesi düşük olup, ağırlıkça % 0,15-0,4 Na₂O, % 0,06 'dan daha az SiO₂ ve % 0,04 'den daha az Fe₂O₃ gibi çözünebilir demir içerir. Tabular alüminada sodanın çoğu lokalize olmuş β-alümina olarak bulunur. Teorik formülü Na₂O.11Al₂O₃ 'e göre β-alümina 'da Na₂O içeriği ağırlıkça sadece % 5,24 'tür. Bu yüzden, tabular alüminada x-ray difraksiyonu ile belirlenen β-alümina 'nın görülebilir bir miktarı (ağırlıkça % 5); aslında Na₂O 'in ağırlıkça % 0,26 gibi sadece küçük bir miktarına karşı gelmektedir. Diğer bir ifade ile % 0,26 'lık soda yaklaşık % 5 oranında beta alümina oluşumuna neden olmaktadır (Madono, 1999).

Tablo 1.1 Korund agregaların (5 mm tane) termal şok direnci ve tane dayanımı (Vance, MacZura ve Kriechbaum, 1996)

Agrega	Termal şok dayanımı (%) zarar görmemiş Tekrar 20-1300-20 °C			Tane kırılma dayanımı (kg) Termal şoktan sonra Tekrar 20-1300-20 °C			Tane dayanımı Kırma yükü (kg)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)
	10 tek.	20 tek.	30 tek.	10 tek.	20 tek.	30 tek.		
Tabular alümina(TA)	95	87	73	170	118	80	296	3,66
Beyaz-ergimiş TA.	68	19	0	21	4	0	105	3,89
Kahverengi-ergimiş TA	62	10	0	38	5	0	195	3,97
Spinel	82	53	20	43	30	17	242	3,26

Tabular alümina taneleri (agregalar ve tozlar) aşağıdaki maddelerle karakterize edilir:

- Yüksek saflık: ağırlıkça Al₂O₃ >% 99,5,
- Büyük, 40-400 µm, birbirine karışmış korund kristalleri,

- Çoğunlukla kapalı gözenek; korund kristalleri ile bütünleşmiş 5-10 µm çapta küresel gözenekler,
- Çok az açık gözenek (sadece % 2-3) ve dolayısıyla düşük (< %1,5) su emme,
- Mikro çatlakların yokluğu ve
- Tabular alümina mikro yapısının yukarıdaki karakteristiklere bağlı olarak yüksek tane mukavemeti ve termal şok dayanımı.

Tablo 1.1 ergimiş beyaz ve ergimiş kahverengi alümina taneleriyle ilgili olarak tabular alümina tanelerinin dayanım tutma (termal şok çevrimlerinden sonra) ve mükemmel basma dayanımını göstermektedir. Tabular alümina tanelerinin termal şok direnci ve dayanımı; tabular alümina esaslı tuğla ve monolitiklerin performansına dönüştüğü uzun zamandır kabul edilmiştir (Vance ve diğer., 1996).

1.2.3.2.2 Diğer Korund Agregaları. Korund esaslı agrega malzemeler, tabular alüminadan başka, alüminadan yapılan sinter alümina ve beyaz ergimiş alümina ve ön-kalsine edilmiş boksitten yapılan kahverengi ergimiş alüminayı da kapsar (Cichy, bt.; Keegan, 1998; Kendal, 1995).

Sinter alümina tabular alüminadan, sinter alüminadaki kristallerin daha ince (10-20 µm civarında) ve daha homojen olması ile ayrılır. Sinter alümina, döner fırında ve MgO gibi aşırı tane büyümesini engelleyen katkılı veya MgO katkısız olarak üretilir (Cichy, bt.; Keegan, 1998; Kendal, 1995).

Beyaz ergimiş alümina, karbon elektrodların kullanıldığı fırın yığnında veya yarı-fırın yığnında stok alüminanın eritilmesiyle yapılır. Ergimiş klinkerin soğuması esnasında, soda, β-alümina şeklinde klinkerin orta bölümünün üstünde (segrage olur) toplanır. Bir mekanik araç yardımı ile dikkatli bir şekilde ayrılmazsa bu sodaca zengin kısım, -48 mesh (-300 µm) veya -325 mesh (-45 µm) gibi 300 µm altındaki ince fraksiyonların soda içeriğini yükseltebilir. Büyük tek kristal yapıli ergimiş beyaz alümina taneleri, genellikle kırma sırasında oluşan ve tanelerin dayanımının düşmesine neden olan mikro çatlaklar içerir. Aynı sebepten, ergimiş alümina agregalı düzgün yüzeyler, elmas çark ile öğütüldüğünde, parlatıldığında, muhtemelen çakıllı yüzeyler gösterir (Cichy, bt.; Keegan, 1998; Kendal, 1995).

Ergimiş alüminanın toplam gözeneği tabular alümina ile hemen hemen aynıdır, fakat tabular alüminadan farklı olarak açık gözeneklere sahiptir. Daha az açık gözenek içeren yoğun ergimiş alümina, esasen metal ergitme fırını oluğu (blast furnace trough) için Japonya ve Çin 'de geliştirilmiş ve kullanılmaktadır. Sinter alüminada olduğu gibi, termal şok direnci, beyaz ergimiş veya yoğun ergimiş alümina tanelerinin mikro yapısına dayandırılmaz (Cichy, bt.; Keegan, 1998; Kendal, 1995).

Kahverengi ergimiş alümina, Al_2O_3 içeriği ağırlıkça % 95 olan ergimiş boksittir. Refrakter olarak kullanımı, beyaz ergimiş alüminadan daha yenidir. Ön-kalsine boksitin elektro füzyonu esnasında, Si ve Fe oksitleri kokla metale indirgenir ve ferrosilikon olarak uzaklaştırılır. Demir kırıntılar, ferrosilikon ayırımı kolaylaştırmak amacı ile katılır. Al_2O_3 'ün indirgenmesine benzer şekilde, TiO_2 'nin indirgenmesi için de yoğun indirgeme gerektiğinden titanya uzaklaştırılması zordur. Kalitesi iyileştirilmiş kahverengi ergimiş alümina gibi, ağırlıkça % 98 Al_2O_3 içerikli boksit esaslı beyaza yakın ergimiş alümina Çin 'de geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bununla birlikte kullanımı refrakter tuğla ile sınırlanmış olarak gözükmektedir. Füzyon prosesi dikkatlice kontrol edilmezse, bu ürün, dökülebilir refrakterlerde su ile kolaylıkla reaksiyona giren ve metan oluşturan, artık alüminyum karbür içerebilir. Bu korund hammaddelerinin hepsi, malzeme karakteristiklerine ve maliyet performansına bağlı olarak uygun refrakter uygulamalar bulur (Cichy, bt.; Keegan, 1998; Kendal, 1995).

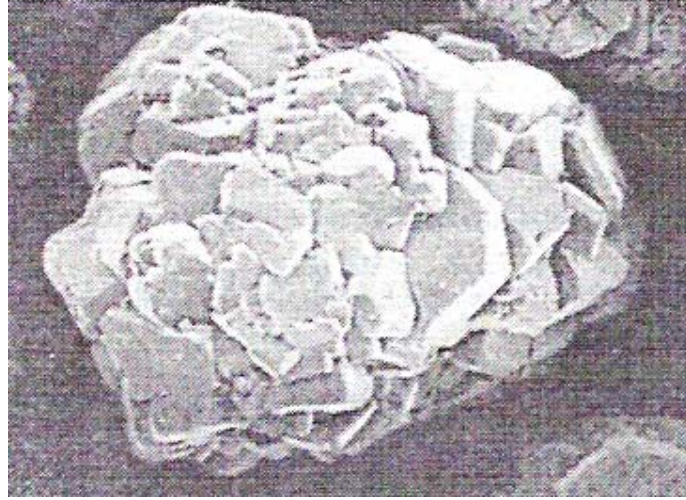
1.2.3.3 Özel Kalsine Alüminalar

Genelde, seramik ve refrakter uygulamalarında kullanılan kalsine alüminalar, mineralleştirici katkılı veya katkısız olarak, stok alüminalardan daha yüksek sıcaklıkta kalsine edilir. Bunlar, ağırlıkça $> \% 90$ alfa fazı (çoğunlukla $\% 95$ 'den fazla) ve ağırlıkça $\% 0,3$ 'den az soda içeren ve $> \% 99,5$ Al_2O_3 saflıktadır. Seramik uygulamaları için, kalsine alüminaları soda içeriğine ve primer kristal boyutuna göre sınıflandırmak alışkanlık haline gelmiştir. Soda, alümina seramiklerin katı hal sinterlemesini engelleyici etki yapar. Soda ayrıca, elektriksel ve elektronik alümina

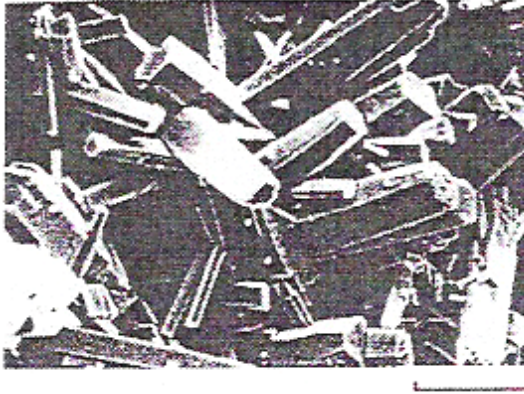
seramiklerin dielektrik özellikleri üzerinde kötü etkilere sahiptir. Diğer taraftan, bir kalsine alüminanın primer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristal büyüklüğü, sinterlenmiş bünyenin karakteristiği ve sinterlemede onun reaktivitesi ile ilişkili olduğu düşünülür. Bu iki parametrenin refrakter uygulamalarında önemli olmasına rağmen, eşit derecede veya daha önemli olan; tozun tane boyut dağılımı ve her bir tanenin aglomerasyonunun durumudur. Düşük sodanın; daha yüksek refrakterliğin istendiği korund tuğlada veya raf ömrü sodadan kötü bir şekilde etkilenen fosfat bağlı plastikler gibi bazı uygulamalarda gerekli olduğu düşünülür (Doerre ve Huebner, 1984; Krietz ve Fisher, bt.; Marra ve diğer., 1999; Misra, 1986; Yamada, bt.).

1.2.3.3.1 Aglomera, Gözenek ve Öğütme. Hidrat taneleri, sayısız gibsit kristallerinden oluşmuş, 40-200 μm çapta küresel aglomeralardır. Bu gibi aglomeraların mikrogram örneği Şekil 1.5 'de görülmektedir.

Her bir aglomera içindeki bireysel kristallerin ve aglomeraların kendilerinin dış boyut ve şekli, hidratin alüminaya dönüşümü boyunca korunur ki burada; gibsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ ağırlıkça % 35 suyunu kaybeder ve malzeme yoğunluğu da 2,42 'den 3,98 g/cm^3 'e değişimle $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşür (MacZura, Hart, Heilich, ve Kopanda, 1983). Şekil 1.6 'de görüldüğü gibi, bu, meydana gelen aglomera olmuş alfa alümina taneleri içinde hacimce % 60 kadar miktarda büyük bir iç gözenek yaratır. Kalsinasyon yüksek sıcaklıklarda veya mineralleştiricilerle yapılsa bile aglomeralar içindeki gözenek azaltılabilir fakat yok edilemez. Tane boyut küçültmesi ile birlikte kalan gözeneklerin azaltılması öğütme mümkün olur. Öğütme ilerledikçe, aglomeralar daha küçük hale gelir ve tozun birim ağırlığına düşen gözenek hacmi (aglomeralar içinde bırakılan gözeneklerin toplam hacmi) azaltılır (Wefers ve diğer., 1987).



Şekil 1.5 Bayer Hidratı (bar 15 μm) (Wefers ve diğer., 1987).



Şekil 1.6 Gibsitin (solda) korunduma (sağda) dönüşümü (bar=5 μm) (Wefers ve diğer., 1987).

1.2.3.3.2 Öğütme ve Reaktif Alümina. Tam öğütme, aglomeraları gözeneksiz nihai kristallere kırar ve ortalama tane boyutu ortalama kristal boyutuna yaklaşır. Bir reaktif alümina, büyük bir kısmı (% 90 'dan fazlası) 1 μm 'dan küçük primer kristallerden oluşan tamamen öğütülmüş kalsine alüminadır. Bu işlem yapılırken, reaktif alümina, seramik astarlı ve seramik bilyeli değirmen içinde 24 saatten fazla bir süre yığın kuru öğütmede olduğu gibi yoğun öğütme gerektirir. Bu alüminanın reaktif olmasının anlamı; düşük reaktiviteye sahip tozların sinterlenmesi için gerekli sıcaklıktan 100-200 K daha düşük sıcaklıkta ve en yüksek ulaşılabilir yoğunlukta kolaylıkla sinterlenebilmesidir. Reaktif alüminalar, agrega ve matriksteki diğer maddelerle de kolaylıkla reaksiyona girer ve sinterlenir. Örneğin kilin müllitleşmesi sırasında açığa çıkan silika ile reaksiyona girerek müllit bağ oluşturabilir, kalsiyum

alüminat çimentosuyla reaksiyona girerek CA_6 fazına geçiş yapabilir veya MgO ile yerinde (in-situ) spinel oluşumunu gerçekleştirebilir (Marra ve diğer., 1999).

Sinterleme teorisine göre, birinci aşamada sinterleme oluşumu, yani kristaller arasında boyun oluşumu ve büyümesi, kristal boyutundan büyük ölçüde etkilenir. Kristal boyutunun 1/10 oranında orijinal boyuta (örneğin 5 ‘den 0,5 μm ‘a) indirilmesi sinterlemeyi 1000-10.000 kat kolaylaştırır. Bu durum reaktif alüminaların yüksek termal reaktivitesini açıklar (Chiang, Birnie ve Kingery, 1997).

Öğütme, enerji açısından verimsiz bir prosestir. Bu, toz taneleri daha küçük hale geldiğinde yani daha ince öğütmelerde daha fazladır ki bu durum reaktif alüminaların maliyetine ve satış fiyatına yansıtılır. Henüz, tamamen öğütülmüş reaktif alümina tozların kullanımından kaynaklanan maliyet artışı, karlılık azalması, agrega halindeki taneleri kırmaya göre daha yüksektir. Mikronaltı incelikte mikrosilika, (silisyum karbür veya silisyumun üretiminden gelen gazlaşmış (fumed) silika) düşük sulu, LCC ve ULLC dökülebilirlerin gelişimine büyük katkıda bulunmuştur. Bununla birlikte reaktif silikanın bulunuşu, dökülebilirlerin servis sıcaklığını sınırlayıcı bir etki gösterir (Doerre ve diğer., 1984; Barra ve diğer., 1999; Misra, 1986).

Reaktif alüminalarda bu gelişmeler olmasa idi, 1500 °C (1870 K) ‘in üzerinde sıcaklığı da kapsayan uygulamalarda modern dökülebilirler refrakterlerin kullanımının giderek büyümesi de olmayacaktı.

1.2.3.3.3 Reaktif Alüminaların Tane Boyut Dağılımı ve Diğer Özellikleri. Tozlar, genelde, tane boyut dağılımının (particle size distribution, PSD) şekline göre tek tip tane boyut dağılımı (monomodal PSD) ve çok tipli tane boyut dağılımı (multimodal PSD) olmak üzere iki farklı gruba ayrılabilir. Yatay ekseninde tane boyutu, düşey ekseninde % miktarının gösterildiği grafiklerde multimodal PSD tipi bir pikten fazlasına sahipken, monomodal PSD özel tane boyutu (d_{50} ‘ye yakın fakat mutlaka eşit değil) etrafında yığılmanın olduğu tek bir pike sahiptir. Monomodal veya bimodal, geniş tane boyut dağılımı, genelde, daha yüksek paketlenme yoğunluğu

veya yaş yoğunluk verir. Monomodal, dar aralıkta tane boyut dağılımı, en düşük paketlenmeyi verir (Fung ve Dinger, 1994).

Reaktif alüminalar da bu iki gruba ayrılır. Monomodal reaktif alüminalar, $<1\mu\text{m}$ 'dan küçük boyut aralığındaki tanelerin yüksek yüzde oranına ($>80\%$) sahip olmasıyla karakterize edilir ki bu; onları yüksek derecede reaktif yapar. Bunların tane boyutu (\approx kristal boyutu) $0,3-0,5\ \mu\text{m}$ civarındadır. Ham yoğunlukları düşüktür, α -alüminanın ($3,98\ \text{g/cm}^3$) teorik yoğunluğunun tipik olarak $54-55\%$ 'i kadar, fakat pişmiş yoğunlukları $1770-1870\ \text{K}$ ($1500-1600\ \text{°C}$) 'de 98% ve daha yukarıya ulaşır. Reaktif alüminaların suda dispersiyonu, sodyum polifosfat gibi bir dağıtıcı kullanımı ile sağlanır. Multimodal reaktif alüminalar tipik olarak $20-70\%$ aralığında değişen reaktif tane ($<1\ \mu\text{m}$) oranına sahiptir. Reaktif tanelerle ($<1\mu\text{m}$) daha büyük tanelerin ($>1\mu\text{m}$) miktarı arasındaki oran boşluk doldurma yetenekleri ve reaktiviteleri arasındaki dengeyi belirler. Multimodal reaktif alüminalar için, orta tane boyutu (d_{50}) sadece inceliklerini belirtir, performanslarını karakterize eden bir parametre değildir. Ham yoğunlukları tipik olarak teorik yoğunluğun $62-68\%$ 'i arasında değişir ki bu; tek boyutlu (monosize) reaktif alüminalardan büyük ölçüde daha yüksektir (Madono, 1999).

Pişmiş yoğunlukların yüksekliği reaktivitelerine bağlıdır. Tamamen yoğun monomodal reaktif alüminalar için gerekli olan sıcaklıktan $100-200\ \text{K}$ daha yüksek sinterleme sıcaklığına rağmen; yüksek reaktivitenin derecesiyle birlikte, bu gibi reaktif tozlar yalnız preslendiğinde ve sinterlendiğinde, teorik yoğunluğun $94-96\%$ 'sına ulaşılabilir. Multimodal reaktif alüminalar, daha büyük tanelerle mikron altı tanelerin ayırımı sayesinde suda kolaylıkla disperse olurlar (Madono, 1999).

Multimodal reaktif alüminalar refrakter tuğla veya dökülebilir refrakter içerisindeki büyük tanelerin arasında kalan boşlukları doldurabilir. Bu durum dökülebilirler refrakterlerde, arzu edilen akış özelliğini sağlamak için gerekli su miktarında (ağırlıkça $4-5\%$ veya daha az) azalmayı sağlar. Dökülebilirin matriksindeki multimodal reaktif alüminalar, daha büyük taneler arasında yağlayıcı (su ile birlikte) olarak rol oynayarak dilatant olayını da minimize eder, böylece iri

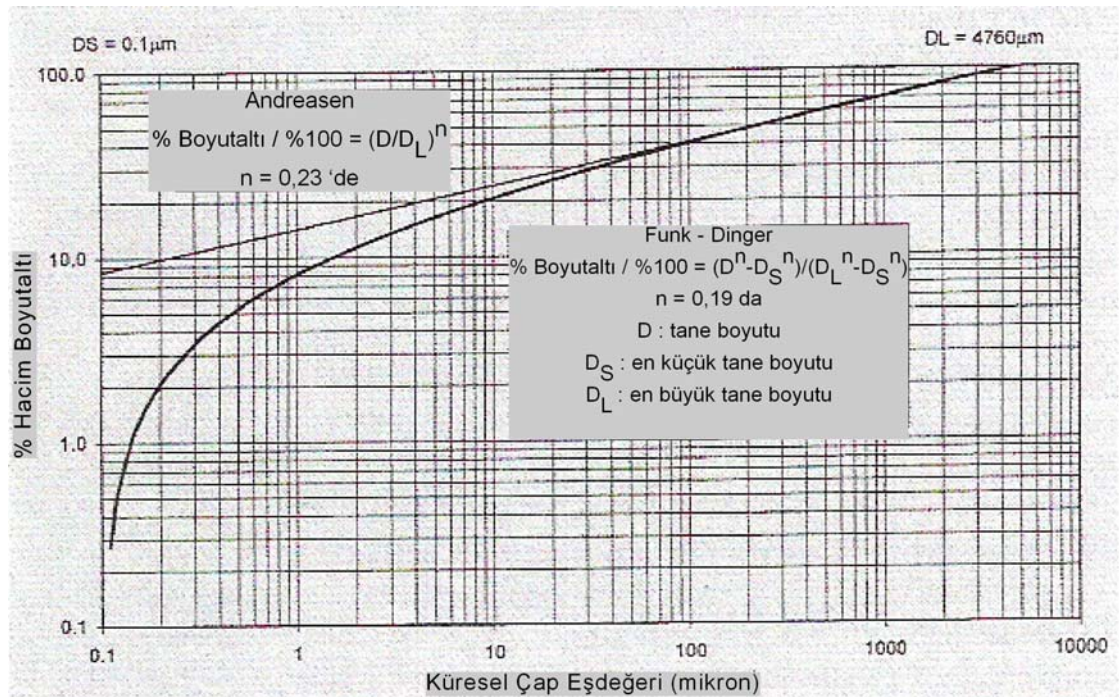
taneler; yüksek kayma karıştırımıyla ve pompalamayla karşılaşan yüksek kayma oranı altında bile birbirinden ayrılabilir (Madono, 1999).

1.2.3.3.4 Matriks için Alümina Tozları. Refrakter karışımları; onların en büyükten en küçüğe kadar tüm tane boyut dağılımı, maksimum paketlenme yoğunluğu için, teorik veya ideal sürekli tane boyut dağılımına yaklaştığında yoğun paketlenme sağlanır (Fung ve diğer., 1994; MacZura, Gnauck ve Rathenbuehler, 1983). Funk ve diğer., (1994) göstermiştir ki; ilk olarak denkleme en küçük tane boyutunu tanıtmalarıyla, yoğun tane paketlenmesi için en yaygın olarak kullanılan tane boyut dağılımı olan Andreasen dağılımı, Furnas dağılımıyla aynı matematik formülle buluşur. Bu modifiye edilmiş Andreasen dağılımı (Funk-Dinger dağılımı) logaritmik ölçekte Şekil 1.7 'de ve yarı-logaritmik ölçekte Şekil 1.8 'de verilmiştir. Bu iki eğri, G. Mac Zura ve diğer., (1983) tarafından muhtemel logaritmik ölçekte hesaplanan ve verilen Furnas eğrisi gibi aynı dağılımı temsil eder. Pratikte, teorik tane boyut dağılımı daha sonra karışımda kullanılacak toz ve agregalar kullanarak değiştirilir ve deneysel olarak doğrulanır. Üçüncü dereceden tane boyut diyagramı da kendi kendine akabilen karışımlara has akış davranışı için tane boyut oranlarını belirlemede kullanılmaktadır (Yamamura, Koneshige, Miyawaki ve Nanba, 1994).

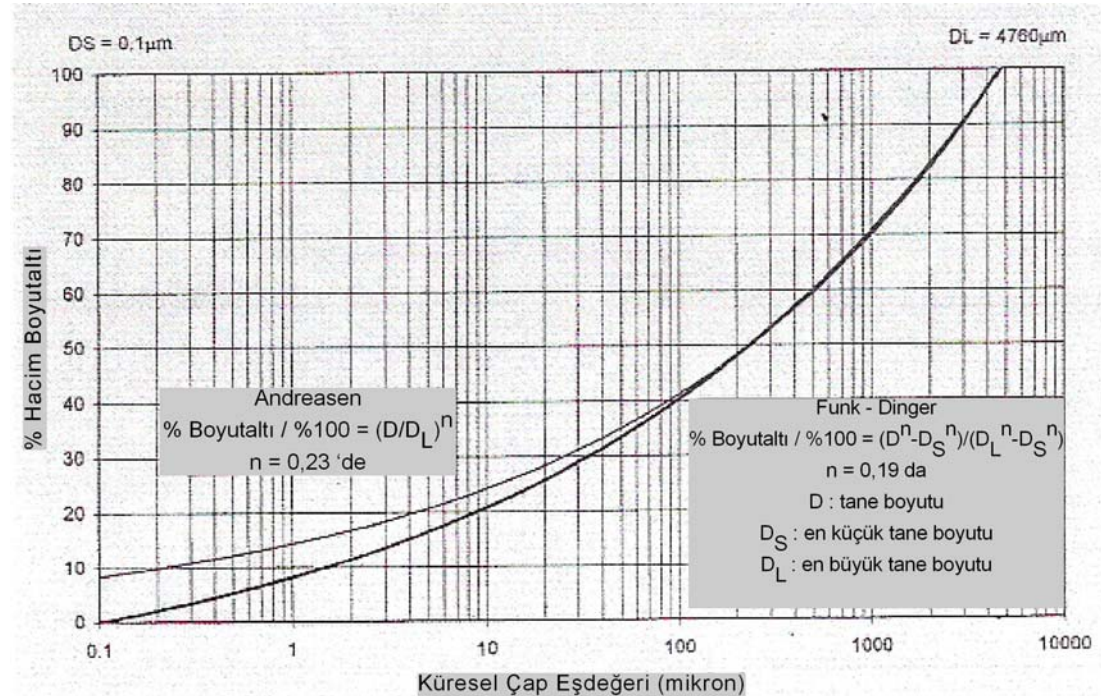
Özel uygulamalar için arzu edilen dökülebilirlerde sonuçların değerlendirilmesi sadece paketlenme yoğunluğu yönünden değil aynı zamanda karışımın akış davranışı ve final refrakter performansı yönünden de yapılır (Brachet, Avis, Clavaud, Lafarge ve Meunier, 1991; Fung ve diğer., 1994; Myhre, 1994b). Kendiliğinden akıcı özellik gibi belirli bir akışkanlık davranışa ulaşmak için uygun bir tane boyut aralığı oluşturulabilir. Bazı elek fraksiyonlarının kullanımı ile, iri ve orta boyut oranı (>45 µm) toplam hacmin % 65-75 'i olarak kolayca belirlenebilir. Geriye kalan % 35-25 'lik kısım ise 45 µm 'den küçük taneler tarafından doldurulacak matriks kısmıdır.

Matriks için elverişli olan ticari alüminalar aşağıda görüldüğü gibi 5 ana bölüme ayrılabilir. Bunların ikisi yukarıda tartışılan monomodal ve multimodal reaktif alüminalardır. Az sulu, LCC ve ULLC dökülebilirlerin gelişimini sağlayan, örnek olarak Alcoa A17, CL370C gibi nispeten, birkaç bimodal reaktif alüminalar ve farklı

cinste multimodal reaktif alüminalar yavaş yavaş geliştirilmiştir (Kriechbaum ve diğer., 1996; Laurich ve Buhr, 1999; Marra ve diğer., 1999).



Şekil 1.7 Maksimum paketlenme yoğunluğu için sürekli tane boyut dağılımı (logaritmik) (Madono, 1999).

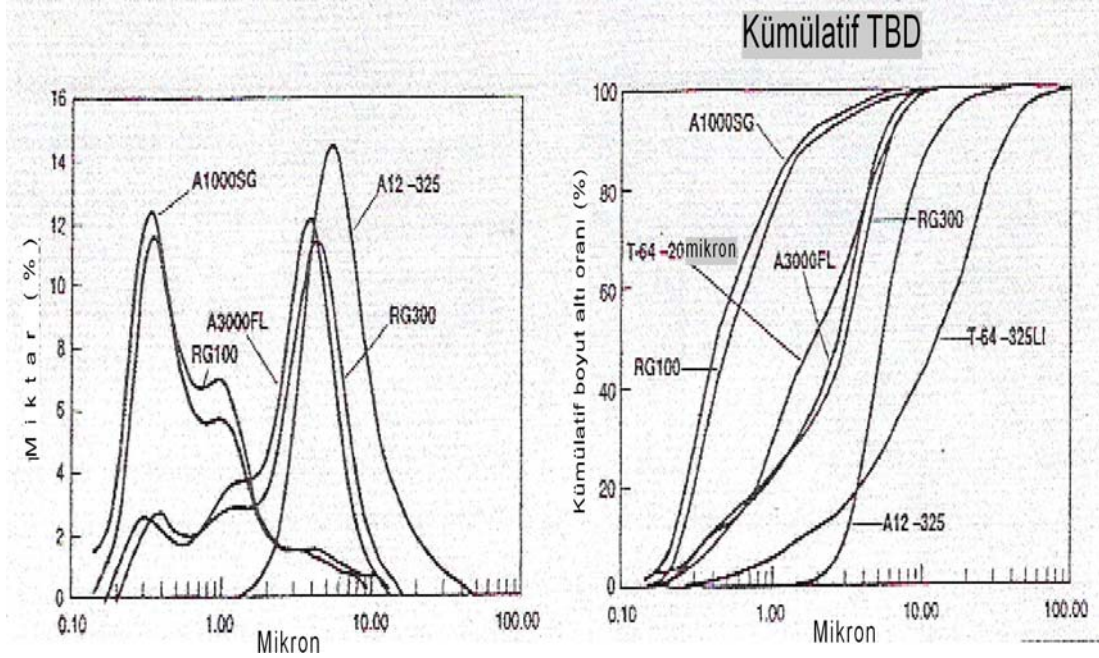


Şekil 1.8 Maksimum paketlenme yoğunluğu için sürekli tane boyut dağılımı (yarı-logaritmik) (Madono, 1999).

- *Tabular Alümina -325 mesh (-45 µm)* : Her iki korund ve yüksek alüminalı refrakterlerin matriksini güçlendirmek için kullanılan, birkaç kristalden oluşmuş yeniden kristallendirilmiş (recrystallize), tek kristal yapılı (monocrystalline) korund taneleri minimum pişme küçülmesi, hacim kararlılığı, matriksin iskeletini oluşturmak için 50 µm ‘den mikron altı inceliğe kadar geniş bir tane boyut dağılımı.
- *Reaktif Olmayan Kalsine Alümina* : Boşluk doldurma ve Al₂O₃ oranını artırmak için kullanılan, -45 µm ‘a öğütülmüş % 100 α-alümina olan; kalıntı aglomeralar içeren; tipik olarak d₅₀=5 µm civarında ve dar tane boyut aralığında monomodal tipte; ≈ %0 oranında -1 µm boyuta sahip alüminadır. Tipik monomodal, -45 µm ‘e öğütülen reaktif olmayan kalsine alümina 5 µm civarında d₅₀ ‘ye sahiptir. Monomodal reaktif alüminalar gibi, bunun da ham yoğunluğu teorik yoğunluğun % 55 ‘i civarındadır, fakat sadece 1900 K civarında teorik yoğunluğun % 65 ‘ine ulaşır ki bu yoğunluk daha yüksek sıcaklıklara çıkılsa bile fazla yükselmez.
- *Tabular Alümina -20 µm* : Rekrystalize, birkaç kristalden oluşan monokristal korund taneleri; bimodal PSD; minimum büzülme; reaktif alüminalar ve daha iri tozlar arasında köprü.
- *Reaktif Alümina, Multimodal*
- *Reaktif Alümina, Monomodal*

Tüm bu tozlar kendi başına veya başka toz (veya tozlarla) kombinasyonları, farklı kategorilerde optimum performans elde etmek için kullanılabilir. Her bir kategorinin tipik ürün tane boyut dağılımı Şekil 1.9 ‘da gösterilmiştir. Ayrıca, 100 µm ‘dan mikron altı inceliğe kadar değişen genel PSD ile birlikte, % 70-80 Al₂O₃ saflıkta, uygun şekilde öğütülmüş kalsiyum alüminat çimentoları, matriksin tane yapısında önemli bir rol oynar. Tane morfolojisi (reaktif alümina durumunda kristal morfolojisi) dökülebilirlerin paketlenme ve akış davranışını etkiler. Örneğin,

yuvarlak taneler köşeli tanelerden daha iyi akar. Fakat dökülebilir refrakterleri elde etmeyle ilgili diğer birçok değişkenler onu zorlaştırır ve tane morfolojisinin etkileri hakkında genel açıklama yapar.



Şekil 1.9 Matris için alümina tozların tane boyut dağılımları (I) tabular alümina -45 μm , T64 -325, (II) reaktif olmayan kalsine alümina A12, -325, (III) tabular alümina -20 μm , T64 -20 μm , (VI) reaktif alümina, multimodal A3000FL, RG300, (V) reaktif alümina, monomodal, A1000SG, RG100 (Madono, 1999).

1.2.3.4 Kalsiyum-Alüminat Çimentoları

Kalsiyum alüminat çimentoları (CA-çimentoları); mineral yapısı, sonuç karakteristikler ve uygulamalar açısından Portland ve kalsiyum silikat çimentolarından farklıdır. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ denge faz diyagramına göre, CA-çimentoları, Portland çimentosuna göre daha yüksek Al_2O_3 , daha düşük CaO ve SiO_2 alanında meydana gelir ki bu, kalsiyum alüminat çimentolarının daha yüksek erime sıcaklıklarını ve refrakter bağlayıcı olarak kullanım nedenini açıklar. Portland çimentosu sadece sınırlı refrakter uygulamalarda ve nadiren 920 K 'i aşan servis sıcaklığında kullanılır. CA-çimentolarında sertleşmeye başlama Portland çimentosundan daha fazla zaman alır (Kopanda ve MacZura, bt). Fakat sertleşme başladığında hızlı bir şekilde ilerler ve kısa sürede dayanımın artmasına yol açar. Yüksek-alümina çimentolu dökülebilirler doğru kür edildiklerinde % 70-80 oranında

dayanım değerine ulaşmaları için sadece 24 saat yeterlidir. Hâlbuki normal Portland çimentolu betonları için bu süre 28 gündür. Bu nedenle hava alanlarında pist onarımı gibi bazı refrakter olmayan uygulamalarda CA-çimentosunun bu özelliğinden yararlanılmaktadır (Madono, 1999).

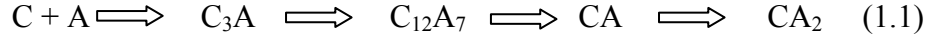
Halen satışa sunulan CA-çimentolarının Al_2O_3 içeriği % 40-90 arasında değişir. CA-çimentolarında çimento özelliklerini kötü şekilde etkileyen esas safsızlıklar demir ve silikadır. Kuzey Amerika pazarında mevcut CA-çimentoları; düşük demir ve silika anlamında yüksek saflık ve kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak, düşük (ağırlıkça % 39-50 Al_2O_3), orta (ağırlıkça % 55-66 Al_2O_3) ve yüksek saflık (ağırlıkça % 70-90 Al_2O_3) derecelerinde sınıflandırılır. CA-çimento sınıflandırması için esas, farklı ülkelerdeki endüstriyel standartlara bağlı olarak değişir (Madono, 1999).

1.2.3.4.1 CA-Çimentolarının Üretimi. CA-çimentoları, alümina kaynağı ve kalsiyum kaynağından (öncelikle kireçtaşı veya türevlerinden) üretilir, bunlar ya birlikte 1317-1427 °C (1590-1700 K) aralığında değişen sıcaklıklarda reaksiyona sokulur ve sinterlenir veya ergitilir. Boksit, düşük ve orta saflıkta CA-çimentoları üretmek için kullanılır, bu ikisi arasındaki fark boksitteki demir ve silika-içeriğinden kaynaklanır. Düşük ve orta saflıktaki CA-çimentolarındaki safsızlıklar, sırasıyla <1700 ve <1820 K 'de refrakter betonun servis ömrünü sınırlar (Kopanda ve diğer., bt).

Düşük ve orta saflıkta çimentolar, ticari olarak sinterleme veya füzyon ile üretilir. Genelde, yüksek saflıkta çimentolar (sırasıyla ağırlıkça % 70, 80, 90 Al_2O_3) homojen ve kararlı ürünler elde etmek için döner fırında sinterleme ile üretilir. Kalsine alümina, yüksek saflıkta çimento üretimi için alümina kaynağıdır. Yüksek saflıkta refrakter agregalarıyla birlikte kullanıldığında, toplam <% 2 safsızlık içeren yüksek saflıktaki çimentolar, servis sıcaklık limitini 1827 °C (2100 K) 'e kadar yükseltir (Kopanda ve diğer., bt) .

CA-çimento klinkerinin sinterlenmesinde, denklem (1.1) 'de verilen birbirini izleyen reaksiyonlar gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça sinterleme prosesi boyunca

klinkerin yoğunlaşması da artar. (Çimento kimyasına ait kısaltmalar: C=CaO, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, H=H₂O)



C₃A normalde CA-çimentolarında meydana gelmez. Tüm ticari CA-çimento klinkerlerinde, saflığa bakmaksızın, esas hidrat fazı CA 'dır. Yüksek saflıkta klinkerde (ağırlıkça >% 70 Al₂O₃, ağırlıkça <% 28 CaO), CA₂ ikinci esas faz olarak oluşur. C₁₂A₇ 'nin önemi azdır (Kopanda ve diğer., bt).

1.2.3.4.2 Hidratasyon (Sertleşme) Karakteristikleri. Farklı CA-fazları, farklı hidratasyon hızları veya sertleşme karakteristikleri gösterir. CA-fazı endüstrinin ihtiyaçlarını karşılamak için yeterli şekilde hızlı hidrate olur. CA₂ orta derecede hidratasyon hızı gösterir. C₁₂A₇ çok hızlı hidrate olur ve küçük miktarlarda kullanıldığında CA çimentolarının sertleşme oranını kontrol etmek için kullanılabilir (Mathieu, 1993; Parr, Spreafio, Bier ve Mathieu, 1997; Wöhrmeyer, Alt, Krevels, Parr ve Vialle, 1999).

Serbest kirece atfedilen hızlı sertleşme, serbest kirecin (CaO) ağırlıkça <% 0,3 'te kontrol edilmesiyle engellenir. C₂S, C₂AS, C₄AF gibi diğer ikincil fazlar, düşük ve orta saflıktaki CA çimentolarında bulunur. Kür esnasında hidrate olmalarına rağmen, kurutma ve pişirmenin ilk safhasında dehidrate olurlar ve kür ile kurutma esnasında dayanımın gelişimine önemsiz bir katkıda bulunurlar. Bunlar, bununla birlikte, düşük erime noktalı bileşikler oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda agregalarla reaksiyona girer ki bu refrakterliği ve betonun yüksek sıcaklıktaki mukavemetini kötü etkiler. Sinter veya erimiş klinker, cüruf veya alümina gibi katkılarla veya katkısız olarak özel inceliğe öğütülür. Müşteri ihtiyaçlarına bağlı olarak, sertleşme kontrolü veya özellik modifiye edici gibi katkıları karıştırılabilir. Düşük veya çok düşük çimentolu dökülebilirler genellikle ağırlıkça % 70 Al₂O₃ çimento ile formüle edilir ki bu, katkısız, uygun şekilde öğütülmüş yoğun klinkerden oluşur (Bier ve diğer., 1998).

1.2.3.4.3 Hidratasyon Reaksiyonlarına Sıcaklık Etkileri. CA, CA₂, C₁₂A₇ suyla reaksiyona girdiği zaman aynı CA hidrate fazını oluşturur ve refrakter betonun dayanım gelişimine katkıda bulunur. Ortamdaki sıcaklık çalışma süresi üzerinde ve çalışılabilir kararlılık ve arzu edilen akış özellikleri elde etmede büyük bir etkiye sahiptir. Katkı kullanılmadığında, karıştırma ve dökümde ortam sıcaklığı ile çalışma süresi azalır ve su gereksinimi artar. Ortam sıcaklığı kür esnasında hidratasyon olaylarını da önemli ölçüde etkiler (CA fazının hidratasyonu, hidratasyon ürünlerinin değişimi ve dayanım gelişimi) ki bu, kuru dayanım, pişmiş dayanım ve patlayıcı buhar dökülmelerine dayanımı etkiler. Bu, hidratasyon ürünlerinin oluşumu üzerine sıcaklık etkileriyle (daha az boyut ve zaman) açıklanır. Farklı sıcaklıklarda oluşan hidratasyon ürünleri denklem (1.2) 'de gösterilmiştir (Madono, 1999);



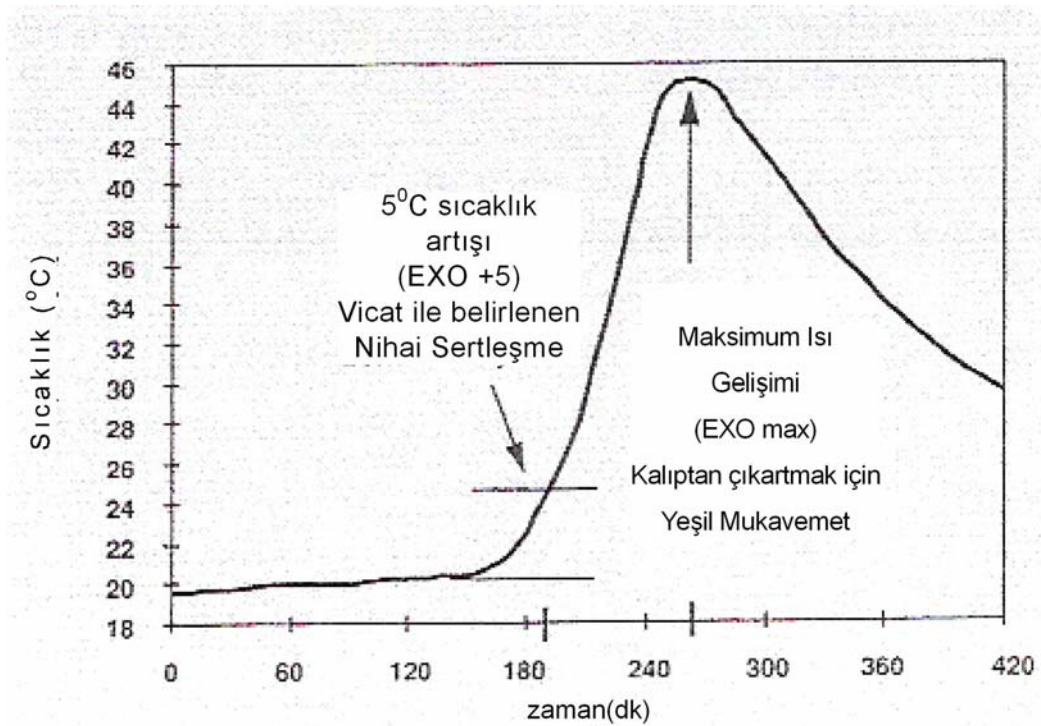
<21 °C (<294K) CAH₁₀ (yarı kararlı hegzagonal prizma) + AH_x (jel)
 21-35°C (294-308K) C₂AH₈ (yarı kararlı hegz. levha) +AH_x (jel) +AH₃(kristalen)
 >35 °C (>308K) C₃AH₆ (Kararlı kübik trapezoedr) + AH₃ (kristalen)
 <21 °C (<294 K) 'de 24 saat kür uygulandığı zaman, CAH₁₀ ve alümina jel sadece oluşan fazlardır.

Sıcaklık <294 K 'de tutulursa (21 °C) (bu refrakter uygulamalarında olmamasına rağmen), bu yarı kararlı CAH₁₀ fazı aylarca orada kalır. Eğer sıcaklık 294 K üzerine yükseltirse, dehidrate olmaya devam eder ve diğer yarı kararlı faz C₂AH₈ 'e dönüşür, ayrıca dehidrate olur ve kararlı C₃AH₆ fazına dönüşür.

Düşük sıcaklık kürü esnasında CAH₁₀ ile aynı zamanda oluşan alümina jel betonun geçirgenliğini düşürür, bu pişirim üzerine patlayıcı buhar dökülmesinin olasılığını artırır. Alümina jel, 300 ve 350 K (27 ve 32 °C) arasında geçirgenlikte bir artışa yol açarak kristallenir. CAH₁₀ fazının kararlı, daha yoğun C₃AH₆ fazına dönüşümü ile birlikte nominal % 50 hacim değişimi gerçekleşir ve boşluklar kübik C₃AH₆ kristallerinin etrafında oluşturulur. Sonuç olarak, bağlayıcı matriks içerisinde göze çarpan yeniden yapılandırma ve yüksek büzülme oluşur ki bu kuru ve pişmiş

dayanımda keskin bir düşüşe sebep olur. Böylece, kür 294 K (21 °C) üzerindeki sıcaklıklarda, tercihen 300 K (27 °C) üzerinde yapılmalıdır. 305 ve 323 K (32 ve 50 °C) arasındaki kür sıcaklığı tavsiye edilmiştir (Kopanda ve diğer., bt; MacZura, Hart ve diğer., 1983).

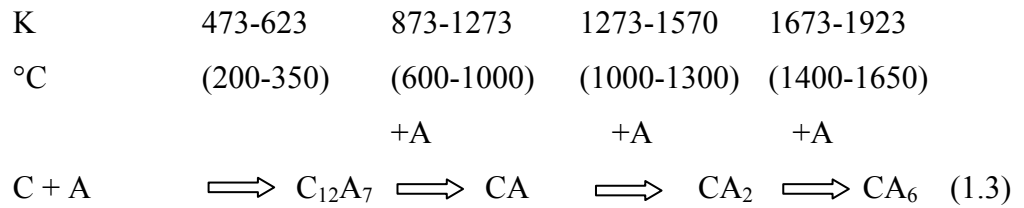
Hidratasyon reaksiyonları ekzotermiktir. Bu reaksiyonlar % 20 çimento ve % 80 tabular alümina esaslı standart test harç kompozisyonuna göre hazırlanan test örneklerinde sıcaklık değişiminin otomatik olarak ölçülmesi ve kaydedilmesi yolu ile yakından izlenebilir. Ekzotermik reaksiyonların zaman-sıcaklık grafiğinde, hidratasyon başlangıcında küçük bir sıcaklık artışı (5 K gibi) ile aynı olan bu zaman, vicat testi ile tayin edilen nihai sertlik ile ve numunenin kalıptan çıkarılması için yeterli ham dayanım gelişimiyle pik sıcaklığı arasında iyi bir ilişki vardır. Bir örnek sistematik olarak Şekil 1.10 'da gösterilmiştir (Alcoa, bt).



Şekil 1.10 Ekzotermik reaksiyon eğrisi, (CA -14M % 70 Al₂O₃ çimento) (Madono, 1999).

1.2.3.4.4 Pişirme. Kür edilmiş beton 377-383 K (104-110 °C) 'de tüm serbest suyunu uzaklaştırmak için (en az 24 saat) kurutulur. Bu, ayrıca yarı kararlı fazların kararlı kübik hidrate C₃AH₆ ve kristalin AH₃ (gibsit) 'e dönüşümünü tamamlar ki bu

fazlar basma dayanımını geliştirir. Kurutma sıcaklığı üzerinde kür edilmiş ve kurutulmuş betonda hidrate olmuş çimento bileşimleri ve alümina hidratlar kristalizasyon suyunu kaybederek kireç ve alümina yeniden ortaya çıkar. Sıcaklık daha çok arttıkça, kireç ve alümina denklem (1.3) 'deki reaksiyona göre birbirleriyle reaksiyona girer, bu, daha önce gösterilen çimento klinkerinin sinterlenmesi için verilene benzerdir (Madono, 1999).



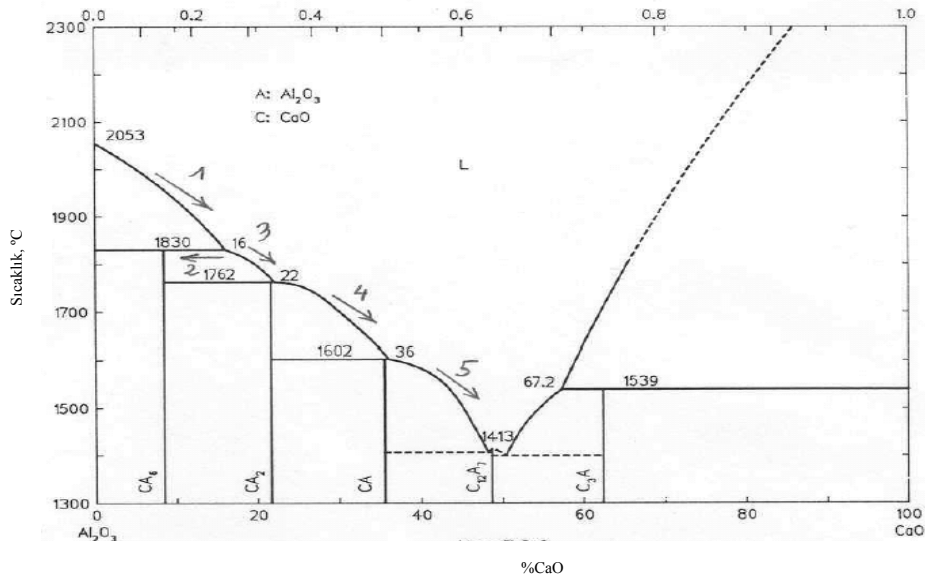
Matrikste veya agregalarda yeterli miktarda alümina bulunduğunda, CA_2 alümina ile reaksiyona girerek hidrate olmayan, refrakter CA_6 ($\text{CA}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$, E.N. 2103 K, 1830 °C) oluşturur. $\text{CA} \rightleftharpoons \text{CA}_2 \rightleftharpoons \text{CA}_6$ dizisi boyunca, matriks ve agregalar arasında seramik bağ oluşur.

1.2.3.5 Kalsiyum Hekzalüminat

Kalsiyum hekzalüminat ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ veya $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), alümina ve kalsiyum karbonat tozlarından hazırlanmış yapay bir seramik malzemedir. Yoğun (Buhr, 2004; Büchel, 2004) ve mikro gözenekli (Garsel, Buhr ve diğer., 1999; Garsel, Gnauck ve diğer., 1998; Lorenz, Buhr ve Racher, 2005) olmak üzere iki türü vardır. CA_6 , tabular alümina ve spineller alümina esaslı yüksek performanslı dökülebilir refrakterlerin agregalarıdır. Agregaları birbirine sıkıca kenetleyen bağlayıcı matriks bileşenleri olarak çok ince kalsine alümina, reaktif alümina, amorf silika ve kalsiyum alüminat çimentoları kullanılmaktadır. Demir-çelik endüstrisinde kullanılmış bu tür refrakterlerin detaylı incelemelerinde (x-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu) belirli orandaki kalsiyum ve alüminanın CA_6 fazı oluşturduğu ve bu fazın cüruf korozyonunu engelleyici bariyer tabaka oluşturduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı yalnızca CA_6 fazı içeren yani CA_6 esaslı mikro gözenekli refrakterlerin üretimi düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca diğer tür olarak CA_6

esaslı mikro gözenekli yalıtım refrakterleri olarak da üretilmiş ve başarıyla endüstride kullanılmaktadır (Garsel ve diğer., 1998). CA_6 üretimi ve malzeme özellikleri ile tabular alümina veya spinel (yüksek alüminalı) yerine CA_6 esaslı dökülebilir refrakterler ile ilgili çalışmalar konunun önemini göstermektedir (Asmi, Low, Kennedy ve Day, 1999; Chan ve Soni, 1999; Criado, Moya ve De Anza, 1981; Daraktchiev, Schaller, Domínguez, Chevalier ve Fantozzi, 2004; Domínguez, Chevalier, Torrecillas, ve Fantozzi 2001; Domínguez ve Torrecillas, 1998; Nagaoka, Kanzaki ve Yamaoka, 1990; Sánchez-Herencia, Moreno ve Baudín, 2000; Utsunomiya, Tanaka, Morikawa, Marumo ve Korima, 1988; Wit, Lorenz, Pörzgen ve Buhr, 2001).

Kalsiyum heksalüminat doğada hibonit minerali olarak da bulunabilir. Bu faz $CaO-Al_2O_3$ sisteminin en zengin alüminalı bileşenidir. CA_6 , peritektik ergime davranışı gösterir. CA_6 ; 3.79 gr/cm^3 teorik yoğunluğa sahiptir, hegzagonal sistemde kristalleşir (Dominguez, 2001). Kalsiyum heksalüminat, $CaO-Al_2O_3$ sisteminin alümina bakımından en zengin bileşenidir ve yüksek ergime sıcaklığına ($1830 \text{ }^\circ\text{C}$) sahiptir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 $CaO-Al_2O_3$ sisteminin faz diyagramı (Buchel ve diğer., 2004).

CA_6 , peritektik ergime davranışı gösterir. Bu durum, yoğun CA_6 agregasının üretimi için önemlidir çünkü, faz kompozisyonuna bağlı olarak homojen hammadde

eldesi için erime prosesinin dışındadır. Eğer tamamen erimiş CA_6 kompozisyonu soğutulursa, korund 1980 °C civarında kristallenmeye bağlayacak ilk faz olacaktır (Büchel ve Buhr, 2004). İlave soğutma ile yani 1830 °C 'de, denge durumunu sağlamak için korund (ağ. % 45), CA_6 'ı oluşturmak için sıvı fazla tamamen tepkimeye girecektir (Şekil 1 ok 2). Bununla birlikte, bu gibi denge koşulları endüstriyel ergitme proseslerinde başari lamamaktadır, örneğin ergimiş alümina agrega üretimi gibi. CA_6 oluşturmak için, kristalleşmiş korundun sadece küçük bir kısmı sıvı ile reaksiyona girecektir, fakat geriye kalan CaO bakımından zengin sıvı denge halinde olmaksızın CA_6 (ok 3) ve CA_2 (ok 4) 'ye ve soğutma esnasında sıcaklık gradyantına bağlı olarak CA ve $C_{12}A_7$ (ok 5) 'e kristallenir. Ergimiş bloktaki sıcaklık gradyantına bağlı olarak, bu durum, istenen CA_6 fazının çok az miktarını içeren homojen olmayan "CA₆" ürünü ile sonuçlanacaktır (Buchel ve diğer., 2004).

CA_6 'nın termal genişleme katsayısı ($8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$, 20-1000 °C) Al_2O_3 'e benzerdir ki; bu her iki malzeme arasında düşük termal genişleme uyumsuzluğu gösterir. Bu özellik, alümina ve CA_6 'nın istenilen oranda hammadde karışımı hazırlanmasına olanak sağlar (Buchel ve diğer., 2004).

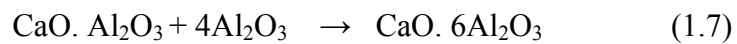
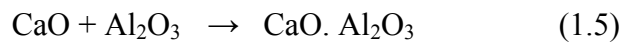
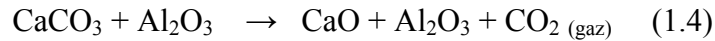
Refrakter malzeme olarak kalsiyum heksalüminatın şu özellikleri dikkati çekmektedir (Buhr, Büchel, Aroni ve Raymand, 2004);

- Demir içeren cüruflarda düşük çözünürlük,
- İndirgen atmosferde (CO gibi) yüksek kararlılık,
- Alkali içeren ortamlarda yüksek kimyasal dayanım,
- Ergimiş metal ve cüruflarda (demir ve demir dışı) düşük ıslatılabilirlik,
- Korunda benzer termal genişleme katsayısı ve
- Çok yüksek refrakterlik (ergime başlangıcı 1830 °C).

CaO- Al_2O_3 - Fe_2O_3 sistemi içinde geniş birincil kristalizasyon alanı oluşur. Bunun anlamı cüruf içeren demir içinde düşük çözünebilirliktir ve indirgen atmosferde yüksek kararlılığa sahip olma özelliğinden dolayı, seramik malzeme korozyonu olmadan yüksek sıcaklıklarda çelik ve demir ile temas halinde olabilir.

Kristalografik bazal yüzeyi, mükemmel bölünme ile fiber-matriks ara yüzeyine paralel yönlendirilebilir ve bundan dolayı CA_6 alümina fiber tabakaları için uygun bir malzeme olur. Hekzalüminat, yüksek sıcaklıklarda geniş yüzey alanı tutabilir ve yüksek sıcaklık katalitik işlemleri için altlık malzeme olarak iyi bir aday olabilir. Hammaddeler arasındaki reaksiyonlardan, ilk önce kalsiyumdialüminat fazı ortaya çıkar, sonra hibonit çekirdekleri kalsiyumdialüminat ve alümina ara fazlarında oluşur. Aglomerasyon, alümina ve kalsiyum karbonat arasındaki temas noktalarını azaltır ve bundan dolayı alümina ve kalsiyumdialüminat arasında birim hacim başına değişen oluşmuş CA_6 çekirdeklerinin sayısını azaltır. Hibonit kristallerinin mikroyapısı, kalsitlerin ve alüminanın tane morfolojisine ve boyut dağılımına ve sinterleşme (ısıtma ve soğutma hızı, sıcaklık süresi ve derecesi) koşullarına bağlıdır (Dominguez ve diğer., 2001).

1.2.3.5.1 Üretimi. CA_6 oluşturmak için $CaCO_3$ ve Al_2O_3 arasındaki birbirini izleyen reaksiyonlar denklem (1.4), (1.5), (1.6) ve (1.7) 'de verilmiştir. Burada, reaksiyon sıcaklığı; tane boyutu, toz dağılımı, oluşum metodunun v.b. bir fonksiyonu olarak değişebilir (Dominguez ve diğer., 2001).



Yukarıdaki birinci reaksiyonda, yalnızca kalsitin parçalanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. İkinci reaksiyonda kalsinasyonla ortaya çıkan CaO ile alümina arasındaki reaksiyondan önce CA fazı oluşmaktadır. Üçüncü reaksiyonda CA fazı ile mevcut alümina reaksiyona girerek CA_2 fazı meydana gelmiştir. Son reaksiyonda CA_2 fazı ile hala yeterli miktarda bulunan alümina ile reaksiyon sonucu istenen CA_6 fazı oluşmuştur. CA_6 fazının oluşum sıcaklığı, tozların büyüklüğüne ve dağılımına bağlı olarak çok çeşitli olabilir. CA_6 kalsiyadan (CaO) alüminaya Ca^{+2} ve O^{-2} iyonlarının difüzyonuyla oluşur. CA_6 reaksiyon sinterlenmesi ile elde edildiğinde plaka gibi tane morfolojisine sahip olur. Bazen reaksiyon sinterlenmesi ile eşeksenli

morfoloji de olabilir. Her iki morfoloji için de CA_6 tanelerinin oluşumu için net bir açıklama yoktur. Ancak mekanik karıştırılıp soğuk izostatik preslenen, atritörde öğütülüp slip dökümüyle şekillendirilen, atritörde öğütülüp soğuk izostatik preste şekillendirilen numuneler 1650 ve 1750 °C 'de sinterlendiğinde farklı mikroyapılar ortaya çıkmıştır (Dominguez ve diğer., 2001).

CA_6 tanelerinin oluşum mekanizması, başlangıç toz dağılımına, ham yoğunluğa ve pişirim sıcaklığına bağlıdır. Ham numunelerin porozitesi yüksek olduğunda, birim hacim başına oluşan hibonit kristalleri, reaksiyon sinterlemesi ilerledikçe düşer. Bu durumda, çekirdeklenmiş CA_6 taneleri, yüksek yönlenme oranı ile gelişmek için yeterli alana sahip olur. Sonuç olarak, aynı mikroyapı gerçek anlamda plaka yapılı tanelerden oluşur. Tabakalı yapı sadece, proses esnasındaki aglomerasyonun sonucu olarak düşük yoğunluk ve büyük poroziteli numunelerde elde edilir. Diğer taraftan, ham numuneler daha yoğun ve daha az poroziteli olduğunda, CA_6 taneleri, diğer hibonit taneleri ile sınırlı olarak hızlı büyüme yönlerini bulur. CA_6 tabakaları, yüksek yön oranında gelişmeden önce birbirini etkiler. Taneler diğer yönlerde gelişmeye başladığı için, eşeksenli taneli mikroyapı oluşturulur (Daraktchiev ve diğer., 2004).

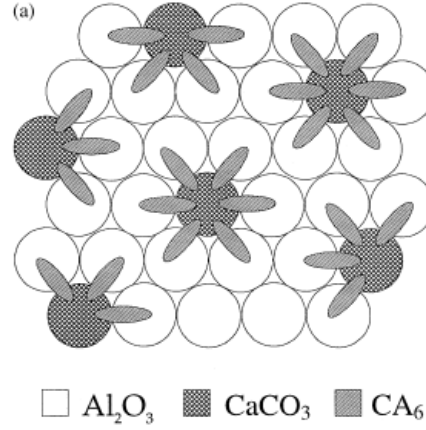
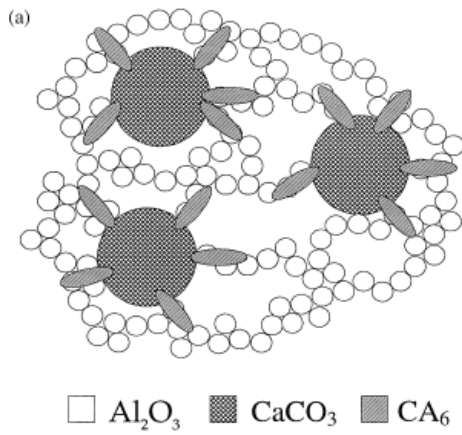
Kalsiyum hekzalüminatın mikroyapı gelişiminin incelendiği bir çalışmada (Dominguez ve diğer., 2001); CA_6 , ağırlıkça % 85,9 alümina (CT 3000 SG) ve % 14,1 kalsiyum karbonat tozu (PG-40) 'nun reaksiyon sinterlemesi ile elde edilmiştir. Üretimde iki farklı proses uygulanmıştır:

- a) Alümina ve kalsiyum karbonat tozu deionize suda 5 saat boyunca karıştırılmış,
- b) Alümina ve kalsiyum karbonat tozu 3 mm zirkonya bilye kullanılarak atritör değirmende 1/2 saat öğütülmüştür.

Daha sonra bu karışımlar kurutulmuş ve 63 μ altına elenmiştir. Her iki karışım 200 MPa basınçta soğuk izostatik preslenmiştir. Ayrıca atritör değirmende öğütülen karışımdan slip döküm yöntemi ile numune hazırlanmıştır. Sonuç olarak aşağıdaki örnekler elde edilmiştir. Bu örnekler 1650 ve 1750 °C 'de 5 saat ısıl işleme tabi

tutulmuştur. Üretilen kalsiyum heksalüminatların şematik gösterimi Şekil 1.12 ve Şekil 1.13 'de, SEM görüntüleri Şekil 1.14 'de verilmiştir.

1. Karıştırma + Presleme (SP)
2. Atritör + Presleme (AP)
3. Atritör + Slip Döküm (AC)

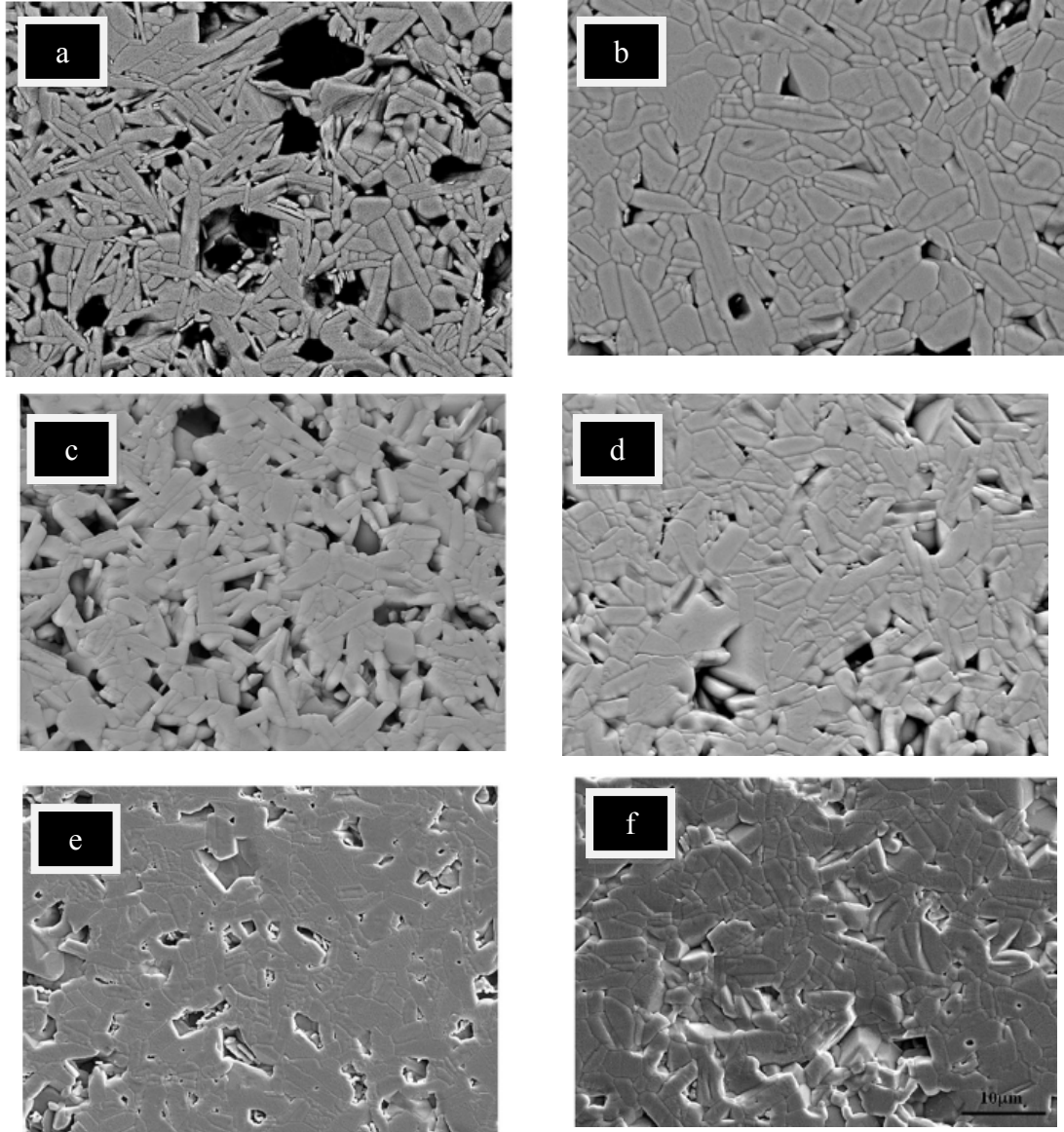


Şekil 1.12 Hammaddeler aglomera olduğunda reaksiyon sinterlenmiş kalsiyum heksalüminatın doku gelişiminin şematik gösterimi. [Domingez ve diğer., 2001].

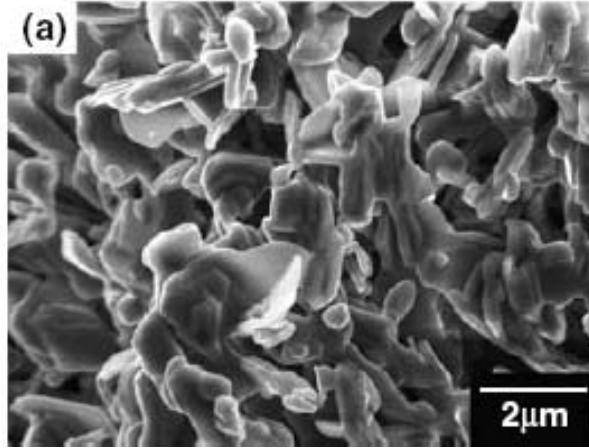
Şekil 1.13 Hammaddeler çok iyi disperse edildiğinde reaksiyon sinterlenmiş kalsiyum heksalüminatın doku gelişiminin şematik gösterimi. [Domingez ve diğer., 2001].

Hidrolik alümina ile poroziteli kalsiyum heksalüminat seramiklerin üretiminin incelendiği diğer bir çalışmada ise (Nagaoka, 2006); 5 µm boyutunda hidrate alümina (% 99,7 saflıkta, su içeriği % 9,8) ve CaCO₃ (% 99,9 saflıkta) 6,0 molar oranında kullanılarak alümina bilyeli değirmende metanol ortamında 1 saat öğütülmüştür. Öğütülen karışım 60 °C 'de 30 dk kurutulduktan sonra 150 mesh elekten elenmiş ve

0-1,6 arasında değişen su ilavesi ile preslenmiştir. 1600 °C ‘de 2 saat sinterleme işleme tabi tutulmuştur. Üretilen numunenin SEM görüntüsü Şekil 1.15 ‘de verilmiştir. Tane morfolojisi ham numunedeki kalsiyum karbonat ve alümina dağılımına bağlıdır (Dominguez ve diğer., 2001).



Şekil 1.14 1650 °C ‘de pişirilen (a) SP, (c) AC ve (e) AP numunelerinin ve 1750 °C ‘de pişirilen (b) SP, (d) AC ve (f) AP numunelerinin SEM görüntüsü. Ham numunede iri boyut aglomerasyonuna sahip mekanik karıştırma ile elde edilen numuneler belirgin tabakalı yapı gösterir [Dominguez ve diğer., 2001].



Şekil 1.15 Elde edilen numunenin SEM görüntüsü (Nagaoka ve diğer., 2006).

1.2.3.5.2 Kullanım Alanları. Alümina (Al_2O_3); yüksek sertlik, korozyon dayanımı, oksidasyon dayanımı ve kimyasal kararlılığından dolayı çok yaygın olarak kullanılan endüstriyel oksit seramik malzemedir. Bununla birlikte, alüminanın yapısal seramik olarak uygulaması, nispeten düşük kırılma tokluğu termal şok dayanımından dolayı sınırlıdır (Asmi ve Low, 2008).

Son zamanlarda, tabakamsı morfoloji sergileyen mikroyapıya sahip seramiklerin üretimine bir ilgi vardır. Bunun sebebi, uzamış tanelerin, çatlağın başladığı yerde köprü vazifesi görerek, gelişmiş mekaniksel davranışla sonuçlanmasından dolayıdır. CA_6 , alümina kompozitlerde, alümina ile kimyasal uyumluluğu ve mekaniksel ve termal genleşme özelliklerinden dolayı kuvvetlendirilmiş malzeme olarak seçilmiştir (Dominguez ve diğer., 2001).

Kalsiyum hekzalüminat, alümina ve alümina-spinel kompozitlerde, sıcakta mukavemetlerini artıran bir reaksiyon ürünüdür. $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ sisteminde geniş birincil kristalizasyon alanı sunar ki; bunun anlamı demir içeren cüruflarda düşük çözünebilirlik ve indirgen atmosferde yüksek kararlılıktır. Bu özellikler CA_6 'ya, yüksek sıcaklıklarda seramik malzeme korozyonu olmadan çelik ve demirle temas halinde olabilir (Domingez ve diğer., 2001). Hekzalüminatlar yüksek sıcaklık uygulamaları için iyi bir malzemedir. Bu bileşenler tabakamsı morfolojiye sahiptir ve

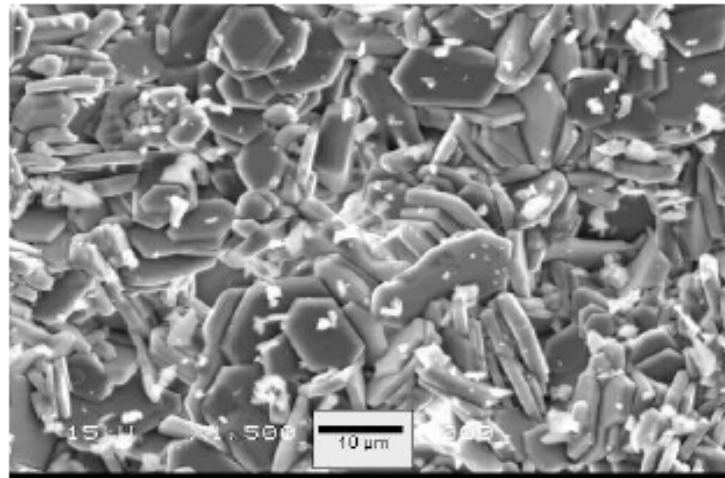
tabakalı kristal yapısından dolayı yüksek sinterleme dayanımına sahiptir. Bundan dolayı heksalüminatlar, katalitik uygulamalar için geniş araştırma konusudur. Dolayısıyla gözenekli heksalüminat seramikler; filtre malzemeleri, hafif yapı bileşenleri ve yüksek sıcaklıklarda katalitik taşıyıcılar için kullanılabilir (Nagaoka ve diğer., 2006).

1.2.3.5.3 Bonit. CA_6 'yı üreten firma Almatıs (Alcoa) ticari ismi "Bonit" olarak nitelendirmiştir. Bonit, % 90 kalsiyum heksalüminat, az miktarda korund ve eser miktarda kalsiyum dialüminattan oluşur. Bonit, % 8,5 CaO, % 0,9 'dan az miktarda SiO_2 ve sadece eser miktarda diğer impüriteleri içerir (Tablo 1.2) (Almatıs, bt).

Tablo 1.2 Bonitin özellikleri (Almatıs, bt)

Kimyasal Özellikler		Fiziksel Özellikler		Boyutlar
Bileşim	%	Kitle Özgül Ağ. (g/cm^3)	3	(mm)
Al_2O_3	90	Görünür Gözenek (%)	7,5	3-6
CaO	8,5	Su Emme (%)	0,01	1-3
Fe_2O_3	0,9	Faz Kompozisyonu		0,5-1
SiO_2	0,9	CA_6	Çok	0-0,5
Fe	01	A- Al_2O_3	Az	-0,04

Bonit, $3,0 g/cm^3$ 'den yüksek hacim ağırlığına sahiptir ki bu, kalsiyum heksalüminatın teorik yoğunluğunun % 90 'ıdır. Şekil 1.16 'da, plaka şekilli CA_6 kristalleri ile karakterize edilen ve aralarında çok az miktarda mikroporozite bulunan bonitin mikroyapısı görülmektedir (Büchel ve diğer., 2004).



Şekil 1.16 Bonitin SEM görüntüsü (Büchel ve diğer., 2004).

Bonit, yüksek sıcaklık sinterlemesiyle elde edilen ön reaksiyon agregasıdır ve bundan dolayı ısıtma esnasında yeni fazların oluşumuna bağlı olarak hacim artışı göstermez (Almatis, bt). Bonitin yüksek porozitesi sayesinde, açık porozitesi ve iyi çalışılabilirlik için gerekli su miktarı tabular alümina esaslı dökülebilirlerden daha fazladır. Dökülebilir bonitler düzgün bir vibrasyon ve kendiliğinden akıcı (self-flow) reoloji gösterir. CA_6 demir içeren cüruflarda düşük çözünübilirlik gösterir. Ayrıca ergimiş demir ve demir dışı metaller ile düşük ıslatılabilirlik gösterir. Bu özelliklerinden dolayı CA_6 alüminyum ve demir dışı ergitme fırınlarında kullanılmak için uygun bir refrakterdir. İndirgen atmosferde yüksek kararlılığı ve alkali atmosferde yüksek kimyasal dayanımı CA_6 'yı kimya, petrokimya ve çimento endüstrisindeki refrakter uygulamalar için de uygun yapar (Buhr ve diğer., 2004; Büchel ve diğer., 2004; Lorenz ve diğer., 2005). Çünkü alternatif yakıtların çimento ve kireç fırınlarında kullanılmasından dolayı alkalilere karşı korozyon direnci daha yüksek olan SiC katkılı andaluzit refrakterleri piyasaya çıkmıştır (Bartha ve Södje, 2001; Wirsing, ve Klischat, 2003). CA_6 malzemelerin alkalilere karşı yüksek dayanımı burada da alternatif refrakter olduğu başarılı endüstriyel sonuçlar elde edilmiştir. Türkiye 'nin çimento sektöründeki yüksek üretimi dikkate alındığında yakın gelecekte CA_6 ülkemiz için önemli olabilir. Bonit esaslı dökülebilirler yüksek alüminalı dökülebilirler göre daha düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Bonitin düşük termal iletkenliği (1000 °C de 1,7 W/mK), aşınma direncinin ve yalıtım davranışının birlikte istendiği uygulamalarda örneğin çelik potaları ve alüminyum ergitme fırınlarının astarlarında kullanımı uygundur. Bonit, yaklaşık % 90 Al_2O_3 , % 8,5 CaO , % 0,9 SiO_2 ve çok az miktarda diğer impüriteleri içerir. 3 g/cm³ 'ten fazla hacim ağırlığı vardır ki bu da CA_6 'nın teorik yoğunluğunun % 90 'ıdır. Bonitin tane boyutları ve partikül boyut dağılımları tabular alümina ve spinel boyutlarına benzemektedir. Bu durum da benzer döküm formülasyonlarını veya farklı agregaların karışımına izin vermektedir. Bonit esaslı dökülebilirler 1500 °C 'de 5 MPa veya üzerinde kırılma modülü (Hot modulus of rupture) ve yüksek termal şok dayanımı gösterir (Buhr ve diğer., 2004; Büchel ve diğer., 2004).

Mevcut tane boyutları ve tane boyut dağılımı, tabular alümina veya spinel boyutlarına benzerdir ve bu durum farklı agregaların benzer dökülebilir

formülasyonlarında veya karışımlarında bunların yerine kullanılmasını sağlar. Bununla birlikte, tüm bonit esaslı dökülebilirler düzgün vibrasyon reolojisi gösterir ki; bu durum, kendiliğinden akıcı reoloji için, dökülebilir matriks kompozisyonunda benzer su oranında ince tanelerin artırılmasıyla kolaylıkla değiştirilebilir (Buchel ve diğer., 2004).

Bonit esaslı dökülebilirler, yüksek alüminalı dökülebilirler göre daha düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Bonitin düşük termal iletkenliği (1000 °C 'de 1,7 W/mK), aşınma direncinin ve yalıtım davranışının birlikte istendiği uygulamalarda örneğin çelik potaları ve alüminyum ergitme fırınlarının astarlarında kullanımı için uygun olmaktadır (Buchel ve diğer., 2004). Bonit; alüminyum endüstrisi (ergimiş alüminyumda düşük ıslatılabilirlik), çimento endüstrisi (alkali ortamda yüksek kimyasal dayanım), çelik endüstrisi (yüksek refrakterlik ve demir içeren cürufta düşük çözülebilirlik) ve petrokimya endüstrisi (indirgen atmosferde kararlılık) 'nde avantaj sağlar (Almatis, bt).

Alüminyum endüstrisindeki başarılı uygulamaları; çimento, demir dışı metaller ve petrokimya endüstrisindeki denemelerin üstün performansla devam ettiği CA₆ esaslı yeni refrakterlerin potansiyelini ortaya koymaktadır. Yukarıda açıklanan bilgiler ışığında bu araştırmada Seydişehir alüminyum hidroksiti/γ-alümina ve kireçtaşı/mermer tozundan istenen özelliklere sahip yoğun CA₆ üretimi amaçlanmıştır.

1.2.3.6 Katkılar, Dağıtıcı Alüminalar

Çimento ve reaktif alüminaların uygun seçiminin yanı sıra, matriks unsurlarının tam dispersiyonu ve çalışılabilirliği ve donma süresinin kontrolü; düşük nemli, düşük/çok düşük çimento dökülebilirler için kritik bir teknoloji parçasıdır. Bu özelliklere genel olarak katkı ilavesi ile ulaşılır. CA çimento esaslı dökülebilirler için katkıların kapsamlı listesi literatürde ve firmalarda mevcuttur. Bunların karakteristikleri ve fonksiyonları da kapsamlı bir şekilde yeniden gözden geçirilmiştir. Henüz bir yüzde karışımın bir fraksiyonunu homojen bir şekilde

karıştırmada güçlük, uygulamada tutarlı ve tekrarlanabilir akış ve katılaşmaya ulaşmada hala bir büyük bir sorun olarak durmaktadır. Sıcaklık ve nemde mevsimsel değişiklik ile katkıların birbirleri ve ince tozlarla etkileşimleri bu problemin çözümlünü daha da zorlaştırmaktadır. Böyle işlemleri kolaylaştırmak için, dağıtıcı alümina denen kimyasal olarak modifiye edilmiş reaktif alüminaların yeni bir ailesi geliştirilmiştir. (silika içermeyen sistem için, Alcoa ADS 1, ADS 3 ve ADW 1 ve mikrosilika içeren reçeteler için M-ADS 1 ve M-ADW 1, ADS priz geciktirici, ve ADW priz hızlandırıcıdır (Altun ve diğer., 2006; Madono, 1999).

1.2.3.7 Hidrate Olabilir Alümina Bağlayıcılar

Mikrosilika içeren bazı monolitik reçeteler düşük sıcaklıkta eriyen, kalsiyum alüminyum silikat oluşum endişesi yaratan daha az CA çimentosu kullanımını gerektirir. Belirli metalürjik uygulamalarda silika ve kalsiyumun her ikisinin de ergimiş metal tarafından alınmasını engellemek için elimine edilmesi istenir. Bu tür uygulamalar için, kalsiya içermeyen, saf alümina bağlayıcılar geliştirilmiştir (örnek olarak Alcoa alpha bond 100, 200 ve 300 gibi). Bu bağlayıcıların bazılarına ortak olarak rho alümina (ρ -alümina) denmektedir. Bunlar yüksek yüzey alanına sahip geçiş alüminalarından yapılırlar ki bunların H₂O ile reaksiyonları, böhmit oluşturur ve diğer taneleri bağlar. Hidrate alümina bağlayıcılar ile bağlanmış yoğun döküm bünyelerin kurutulması patlamaya sebep olmadan kurumunun gerçekeşebilmesi için büyük dikkat gerektirir (Vance ve Moody, 1995).

1.2.4 Yüksek Alümina Esaslı Kendiliğinden Akıcı Dökülebilir Refrakterlerin Yüksek Fırın ve Bazik Oksijen Konverter Cürufları ile Korozyon Davranışları

Kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterlerin kullanım alanları refrakter ürünlerle örülen metalürjik potalar, işlem ve taşınım potaları, ergitme tesisleri, çimento/kireç endüstrisinin yüksek sıcaklık tesisleri bu tür refrakterlerin uygulama alanları arasında sayılabilir. Çelik endüstrisinde kullanılan refrakter malzemeler mekanik, kimyasal ve termal etkileşimlere karşı yüksek dayanım göstermelidirler. Genelde, cüruftan kaynaklanan korozyon sonucu gerçekeşen bozunma mekaniksel bozunmadan daha

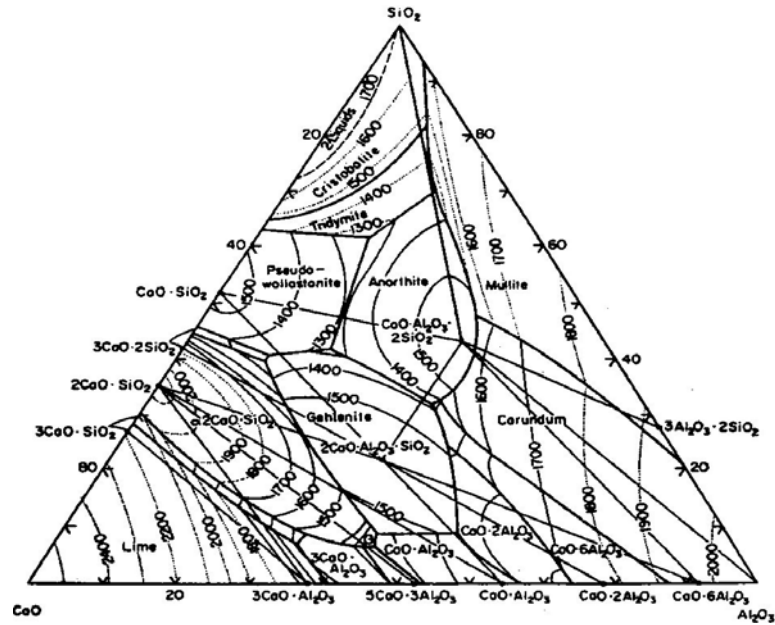
etkilidir. Cüruflar değişik oksitlerin (kalsiya, silika, alümina ve magnezya vd.) karışımından meydana gelen kompleks bir karışımdır. Çelik üretiminde bu oksitler ile birlikte bulunan demir oksitler korozyonda önemli bir etkiye sahiptirler. Değişik refrakter malzemelerin korozyonunda demir veya diğer oksitlerin etkisi faz diyagramları aracılığıyla önceden belirlenebilir (Philips ve Muan, 1962; Shahat ve White, 1964; Zhangs ve Lee, 2000). Bu konuda yapılan araştırmalarda torpedo potalarında kullanılan boksitin bozunması üzerindeki demir oksitlerin etkisini farklı endüstriyel örneklerde (konverterlerde kullanılan magnezya, RH/OB vakumlu gaz gidericisinde kullanılan magnezya-krom ve çelik potalarında kullanılan alümina-magnezya) incelenmiştir (Brachet, Masse, Poirier ve Provost, 1989; Poirier, Frere, Chatillon ve Leduc, 1988). Faz diyagramları, demir oksitlerle (FeO ve Fe_2O_3) temas halindeki refrakter malzemelerin korozyon direncini karşılaştırmak ve belirlemek için kullanılmaktadır.

Yüksek alüminalı ürünler (müllit, boksit, korund, tabular alümina) ve bazik ürünler (magnezya, dolomit, magnezya-krom) demir oksitlerle sürekli temas halindedirler. Alüminalı refrakterlerin demir oksitlerin saldırılarıyla gerçekleşen korozyonda, $Al_2O_3-SiO_2-FeO$ ve $Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ üçlü faz diyagramlarına göre düşük ergime noktasına sahip fazlar ortaya çıkmaktadır. Müllit ve silika içerikli refrakterlerde FeO nedeniyle korozyon meydana gelmektedir; çünkü sıcaklık 1200 °C olduğunda bile refrakter/cüruf ara yüzeyinde sıvı faz oluşur. Yüksek alüminalı refrakter olması durumunda (korund ve müllit içerikli) ise sıcaklık 1380 °C olana kadar sıvı faz oluşumu gözlenmez. Fe_2O_3 ile temas halindeki alümina-silikat refrakterlerin korozyonunda 1460 °C 'de sıvı faz oluşumu azdır. Demir oksitlerle tepkime halindeki saf alüminada, 1740 °C 'de yüksek ergime noktasına sahip $Al_2O_3-Fe_2O_3$ (AF) herzinit spinel fazı oluşur. Fakat AF faz oluşumu refrakter malzeme üzerinde hacimsel değişime yol açtığı için dayanım açısından refraktere zarar verebilir. Buna göre, alümina ve yüksek alüminalı refrakterler demir oksit düşük ergime noktasına sahip bileşenlerden oluşmuşlardır. Refrakter malzemedeki alümina doygunluğu düşük olduğunda demir oksit daha fazla korozif etki gösterir. Alümina refrakterleri, demir oksit saldırısına karşı oksijen miktarına bağlı olarak farklı düzeylerde korozyon direnci gösterirler. Ayrıca karbon ve SiC katkıları ile

iyileştirmeler yapılmaktadır. Endüstriyel torpido potalarında kullanılan yüksek alüminalı refrakter astarlardaki korozyon dayanımı içeren araştırmada (Poirier ve diğer., 1988), pik demirin akışı sırasında, refrakter yüzeyi ile temas halindeki cüruf, gözeneklerden içeri doğru sızarak refrakterlerin karakteristiklerini değiştirdiği açıklanmıştır.

Bu değişim özellikle genleşme katsayısı ve termomekanik özellikler açısından önemlidir. Tekrarlanan şarj ve akıştan kaynaklanan termal değişimlerden dolayı etkilenmemiş bölge ile sızmanın olduğu alan arasındaki ara yüzeyde yüksek mekanik gerilmeler oluşmaktadır ve bu nedenle çatlak oluşumu başlamaktadır. Ayrıca, termal şok refrakter astarların pul pul dökülerek düzensiz bir şekilde aşınmasına neden olmaktadır. Torpido potalarında pul pul dökülme olayı hareketin olduğu tüm bölgelerde görülmektedir, özellikle alt kısımda (yoğun) ve termal şok olayının yüksek olduğu kısımlarda (merkez) daha çok hasar gözlenmiştir (Poirier ve diğer., 1988). Sızma ve pul pul dökülme (spalling) oluşumuna ek olarak, cüruf refrakter malzemede hasara yol açmaktadır. Cürufun mevcut olduğu ve temas ettiği yüzeylerde hasar meydana gelir. Desülfürüzyon işleminden sonra torpido cürufları ağırlıkça % 10 ile % 20 arasında değişiklik gösteren metalik demir içerikli hale gelir. Demir desülfürüzyon işleminin neden olduğu şiddetli çalkalanma sonucu cürufa gider. Tekrarlanan termal çevrimler, ısıtma soğutma şeklindedir ve yüksek alümina içeren refrakterlerde, cüruf içerisindeki demir korozyon ürünleri ile birlikte oksitlenmiş olabilir. Ayrıca refrakterlerin birleşme noktalarındaki bozunma incelenmiş ve cürufun sızmış olduğu yerlerde meydana gelen değişim ve büzülme tuğlaların birleştiği noktalarda cüruf penetrasyonu riskini oluşturduğu, desülfürüzyondan kaynaklanan silika içerikli bileşenlerin indirgenmesi sonucu korozyona uğradığı, pik demirin türbülanslı akışı sonucu birleşim yerlerinde oluşturduğu seçici erozyon olduğu açıklanmıştır (Poirier ve diğer., 1988). Refrakter astarın kontrolü sırasında ve kampanya bitiminde, torpido potalarında karşılaşılan gerilmeleri analiz etmek ve demir oksitlerin etkilerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda refrakter malzemenin kullanımdan önce ve sonra kimyasal ve fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler saptanmıştır (Poirier ve diğer., 1988). Refrakterin bileşimi, yüksek demir oksit içerikli fazın etkisiyle değişmiştir ve bu faz düşük

ergime noktasına sahiptir ve bundan dolayı refrakterin derinliklerine kadar emilir. Bu faz ayrıca yoğunlaşma ve büzülmeyi teşvik eder. Refrakterlerin performansını önemli derecede etkileyen korozyon üzerine yapılan araştırmalar devamlı artmaktadır (Altun, 2002a,b; Altun, Akpınar ve Pala, 2008; Barchet ve diğer., 1989; Herron, Beechan ve Padfield, 1967; Philips ve diğer., 1962; Poirier ve diğer., 1988; Shahat ve diğer., (1964); Zhangs ve diğer., 2000). Düşük çimentolu dökülebilir (LOCC) ve çok düşük çimentolu dökülebilir (ULCC) refrakterlerde kalsiyum alüminat çimentosunun az kullanımı nedeni ile karışım daha az CaO içereceğinden, sinterlenmiş refrakterlerde anortit ve gehlenit fazları (şekil 1.17) gibi düşük ergime sıcaklığına sahip fazlar daha az bulunacaktır.



Şekil 1.17 CaO-SiO₂-Al₂O₃ faz diyagramı.

Bu avantajın yanında ince taneli oksit tozların katılması ile sinterleme sonrası oluşan güçlü seramik bağlar nedeniyle bu tür refrakterleri geleneksel dökülebilir refrakterlerle karşılaştırıldığında, refrakterlik ve termal şok dayanımlarının daha yüksek olduğu, cüruf ve ergimiş metallerin korozyon ve erozyon etkilerine karşı daha fazla direnç gösterdikleri bildirilmiştir (Altun, 2002a,b; Altun ve diğer., 2008; Studart ve diğer., 2005).

1.3 Seydişehir Alüminyum Tesisleri Üretim Teknolojisi

1.3.1 Boksit İşletmesi

Boksit cevheri üretimi genellikle açık ocak işletmeciliği ile yapılmaktadır. Alümina üretiminden işlenen boksitlerin en az % 40 Al_2O_3 , en fazla % 0,15 SiO_2 içermesi, yani silis modülünün (Al_2O_3/SiO_2) en az 7 olması gerekir. Birincil alüminyum üretiminde kullanılan boksitlerin kimyasal ve mineralojik bileşenlerine bağlı olarak, yaklaşık 4-5 ton boksitten 2 ton alümina, 2 ton alüminadan da 1 ton alüminyum elde edilmektedir (ETİ Alüminyum, 2009).

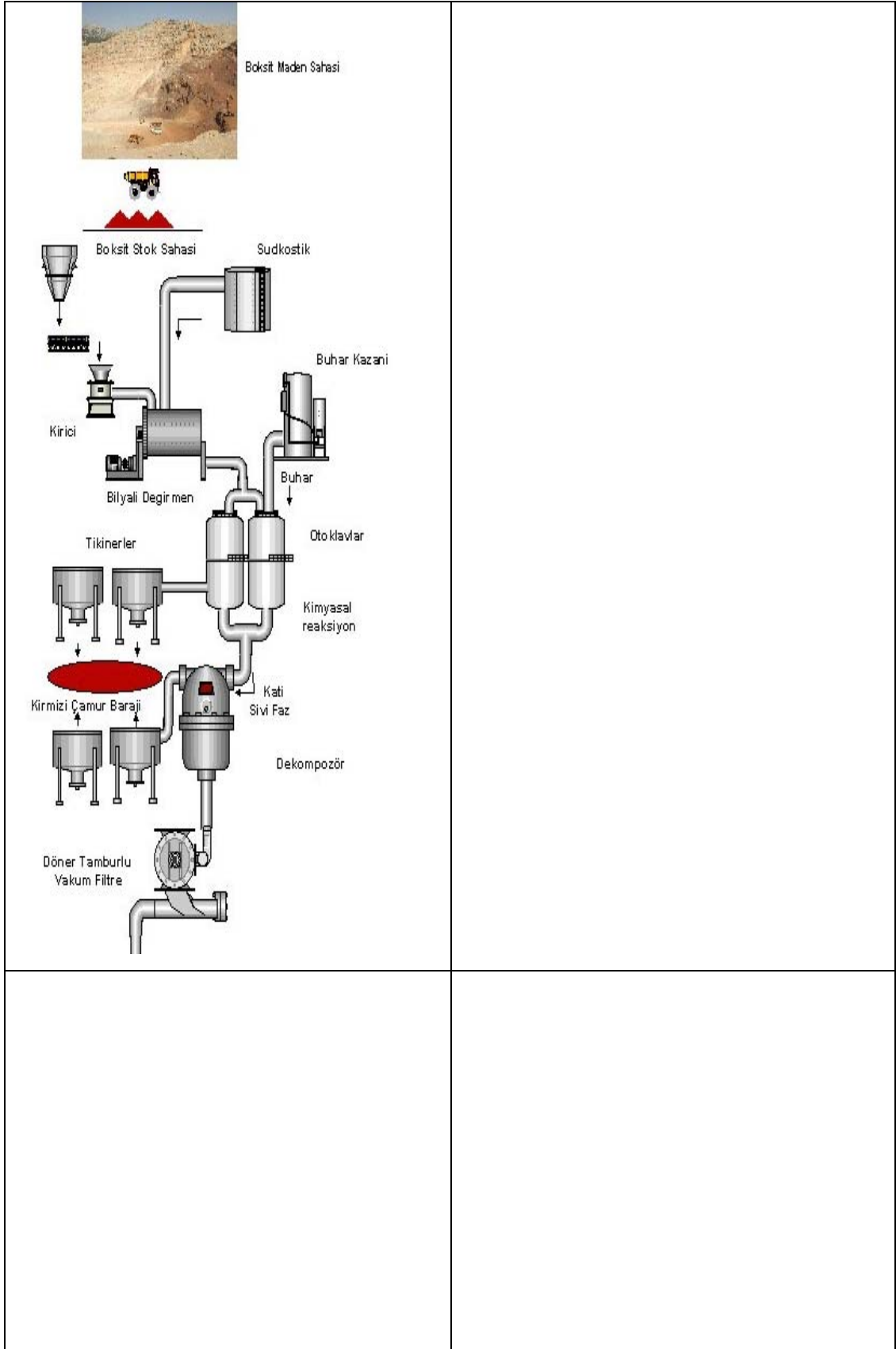
Mortaş ve Doğankuzu yataklarından yapılan boksit cevheri üretiminde açık işletme yöntemi uygulanmaktadır. Seydişehir alüminyum işletmesi boksit cevheri satış analiz değerleri Tablo 1.3 'de verilmiştir (ETİ Alüminyum, 2008).

Tablo 1.3 Seydişehir alüminyum işletmesi 2008 yılı boksit satış analiz değerleri (ETİ Alüminyum, 2008)

Bileşim	(%)
Al_2O_3	40,1-61,3
Fe_2O_3	17,48-25,10
SiO_2	4,1-9,9
TiO_2	0,8-2,95
CaO	0,6-2,1
CO_2	-
V_2O_5	0-0,05
P_2O_5	0-0,06
S	
K.K	12,1-13,36
Nem	-
Modül (Al_2O_3/SiO_2)	5-10

1.3.2 Alümina Fabrikası

Kurulu kapasitesi yılda 200.000 ton alümina olan Seydişehir Alümina Fabrikası 6 ana bölümden meydana gelmektedir (Şekil 1.18). Bunlar;



Şekil 1.18 Seydişehir alüminyum tesisleri faaliyet akım şeması (ETİ Alüminyum, 2009).

- Hammadde hazırlama,
- Otoklavlar-kırmızı çamur,
- Dekompozisyon-hidrat,
- Buharlaştırma,
- Kalsinasyon ve
- Alüminyum sülfat.

1.3.2.1 Hammadde Hazırlama Bölümü

Alümina üretiminde kullanılan yöntem Bayer Prosesi 'dir. Hammadde hazırlama bölümünün işlevi, boksit cevherinin bu proste işlenebilir duruma getirilmesini sağlamaktır. Bu bölümde, stok sahasındaki boksit önce siloya (1000 ton), oradan da çekiçli kırıcıya (400 ton/saat kapasiteli) beslenerek 30 mm 'nin altına kırılmaktadır. Kırılan cevher iki ayrı boksit deposunda harmanlanmaktadır. Depolardan beslenen boksitten 6 adet bilyeli değirmende iki kademeli öğütmeye tabi tutularak yapılan kostik katılımı ile "ham pülp" elde edilmektedir. Bu işlem için 255 g/L Na₂O içeren ve kostik modülü (Na₂O/Al₂O₃ mol oranı) 5 civarında olan geri dönüş sodyum alüminat çözeltisi kullanılmaktadır (ETİ Alüminyum, 1977 ve 2009).

1.3.2.2 Otoklavlar ve Kırmızı Çamur Bölümü

Otoklavlar ve Kırmızı Çamur bölümünde öğütülmüş boksiti sudkostik (NaOH) çözeltisi ile kimyasal reaksiyona sokarak Al₂O₃ 'ü sıvı faza almak, kırmızı Çamur kısmının görevi ise çözülmeyen komponentleri (demir, silis gibi) çöktürerek temiz Sodyum Alüminat (NaAlO₂) çözeltisi elde etmek ve 6 kademe yıkanan kırmızı çamuru çamur barajına basmaktır.

Burada ham pülp desilise tanklarından geçirilerek pistonlu pompalar vasıtası ile 33 atmosfer basınç altındaki 4 adet otoklav bataryalarına gönderilmeden önce ısıtıcılarda 160 °C 'ye kadar ısıtılmaktadır. Ön ısıtıcılarda ayırıcılardan (separatör) gelen indirekt buhar kullanılmaktadır. Otoklavlarda gerekli olan 235 °C 'lik sıcaklık ise kazan dairesinden gelen 38 atü 'lük buharın doğrudan sisteme verilmesi ile sağlanmaktadır.

Otoklavlarda 2 saat kalan karışım ayırıcılara verilip seyreltilmektedir. Bu işlemle beraber 4 kademede basınç ve sıcaklık düşürülmesi gerçekleşmektedir. Böylece seyreltilen pülp (140 g/L Na₂O) çöktürücülere (32 m çap, 3700 m³ hacim) alınarak üst ve alt akıma (kırmızı çamur) ayrılmaktadır. Üst akım gerektiğinde süzmeye tabi tutularak dekompozisyon bölümüne sevk edilmekte, kırmızı çamur ise 6 kademeli yıkama işleminden sonra kırmızı çamur barajına pompalanmaktadır (ETİ Alüminyum, 1977, 2009).

1.3.2.3 Dekompozisyon ve Hidrat Süzme Bölümü

Dekompozisyon-Hidrat Bölümünde Sodyum Alüminat çözeltisi hidrolize edilerek Alüminyum hidroksit (Hidrat) Al(OH)₃ elde edilir. Hidrat ünitesinin kapasitesi 340.000 ton/yıl hidrattır. Üretilen hidratin bir kısmı alüminyum sülfat ünitesine gönderilirken diğer kısmı da kalsine alümine üretimi için prosese devam etmektedir.

Sodyum alüminat çözeltisinden oluşan üst akım ise, bu bölümdeki vakum soğutucuları ve plakalı ısı değiştiricileri kullanılarak 55 °C 'a kadar soğutulup, aşılama hidratı katılmasından sonra, bir seri dekompozörlere gönderilmektedir. Bölümdeki dekompozör sayısı 20 olup hacimleri 1800 m³ 'tür. Burada hidratin çökmesi için gerekli sürede (75 saat) kalan karışım (hidrat pülpü) sürekli olarak sonuncu dekompozörden alınarak hidroseparatör ve çöktürücülere gönderilir. Çöktürücülerde hidrat pülpünün katı-sıvı oranı artırılarak döner vakum filtrede (toplam 7 adet, toplam filtre yüzeyi 200 m²) yapılacak süzme işlemi için elverişli hale getirilmektedir. Süzme sonucu elde edilen filtrat (zayıf çözelti) buharlaştırma bölümüne gönderilirken, filtre keki olarak ayrılan hidratin 2/3 'ü aşılama ürünü olarak dekompozisyon devresine, 1/3 'ü ise üretim filtrelerinde yıkanmaya tabi tutularak kalsinasyon bölümüne gönderilmektedir (ETİ Alüminyum, 1977, 2009) .

1.3.2.4 Buharlaştırma Bölümü

Buharlaştırma bölümünde, zayıf çözeltinin buharlaştırılması ve soda (Na₂CO₃) ile organik safsızlıkların çöktürülerek procesten uzaklaştırılması yapılır. Bir üst bölümde

"zayıf çözelti" olarak adlandırılan filtratın otoklavlara tekrar geri dönüş (kapalı devre) çözeltisi olarak kullanılabilmesi için söz konusu çözeltinin konsantrasyonunun yükseltilmesi gerekmektedir. Bunu gerçekleştirmek için çözeltideki suyun uçurulması sağlanarak (evaporatör bataryaları Kestner tipi aparatlardan oluşur) Na_2O konsantrasyonu 140 g/L 'den 255 g/L 'ye çıkarılmaktadır. Bu bölümde ayrıca zamanla dönüş çözeltisinde birikebilen safsızlıkların çözeltiden ayrılması sağlanmaktadır (ETİ Alüminyum, 1977, 2009).

1.3.2.5 Kalsinasyon Bölümü

Kalsinasyon bölümünde, Bayer Prosesi sonucunda elde edilen hidratın döner fırınlarda fiziksel ve kimyasal suyu uçurularak kalsine edilir ve alümina (Al_2O_3) elde edilir. Bayer Prosesi ile alümina üretiminde son yıllarda kaydedilen en önemli gelişme, kalsinasyon işleminin döner fırınlar yerine akışkan yataklı fırınlarda yapılmasıdır. Ancak Seydişehir Alüminyum Tesislerinde kalsinasyon işlemi halen döner fırınlarda yapılmaktadır. Üretim filtrelerinde süzülerek ayrılan hidrat keki çok önemli olan su ile yıkama işlemine tabi tutularak, olabildiğince sodyum alüminattan arındırılmaktadır. Daha ilerde de görüleceği gibi bu yıkama kalitesi alüminanın kalitesini ve birim fiyatını doğru orantılı olarak etkilemektedir. Böylece yıkanmış hidrat, fuel-oil yakılarak 1100 °C 'lik sıcaklıkta çalışan 2 adet döner fırında (çap 3,6 m, uzunluk 75 m) kalsine edilerek nem ve yapısal suyunu kaybetmektedir. Seydişehir 'de yalnız metalurjik kalitede alümina üretilmekte olup, proses gereği mamül üründe en az % 25 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün bulunması gerekmektedir. Her birinin kapasitesi 16 ton/saat alümina olan kalsinatörlerden çıkan ara ürün pnömatik nakliyat sistemiyle depolara sevk edilmektedir (ETİ Alüminyum, 1977, 2009).

1.3.2.6 Alüminyum Sülfat Bölümü

Alüminyum Sülfat Ünitesinde, üretilen hidratın bir kısmı kullanılarak sisteme sülfürik asit ilavesi ile reaksiyona sokulup, daha sonra kristalize edilmesi ile alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) elde edilmektedir. Alüminyum sülfat, proses içinde

daha sonraki aşamalarda kullanılan bir ürün değildir. Alüminyum sülfat ünitesinin kapasitesi 35.000 ton/yıl alüminyum sülfattır (ETİ Alüminyum, 2009).

1.3.3 Sıvı Alüminyum Üretimi

Alümina üretiminden sonraki aşama, alüminanın ergimiş kriyolit banyosunda elektrolizi ile metalik alüminyuma dönüştürülmesidir. Birincil alüminyum, alüminanın alüminyum elektroliz hücrelerinde yüksek akım (100-400 kA) altındaki 960-970 °C sıcaklıkta elektrolit adı verilen kriyolit-alüminyum florür ergimiş tuz eriği içinde çözünmesi, ayrışması ve indirgenmesi sonucu nötrleşen alüminyum metalinin tabanda birikmesi ile elde edilmektedir. Proses sırasında alüminanın parçalanmasıyla açığa çıkan oksijen ise petrol koku ve bağlayıcı olarak taş kömürü ziftinden oluşan anot karbonu ile birleşerek oluşan CO₂, CO, C_nH_n ve elektrolitteki reaksiyonlar sonucu gaz fazına geçen flor bileşikleri ile birlikte gaz temizleme sistemine gitmektedir.

Tabanda biriken sıvı alüminyum belirli periyotlarla kapalı vakum pompalarıyla çekilip alaşımlandırma ve kalıplara dökülmek üzere dökümhane birimine gönderilmektedir. Hall-Heroult Prosesi'nde anot malzemesi olarak karbon kullanılır. Elektroliz işlemi süresince anot karbonu tükenir. Oluşturma biçimlerine göre iki ayrı tip anot vardır: Prebaked (önceden pişmiş) ve Soderberg (kendi kendine pişen) anotlar. Önceden pişmiş anotlar, elektroliz ünitesinden ayrı bir tesiste, zift ve kok karışımının blok halinde şekillendirilmelerinin ardından bir fırında pişirilmeleriyle elde edilir. Hücre boyutlarına bağlı olarak değişen sayılarda anot bloğu bir araya getirilerek bir mekanizmalar grubu yardımıyla hücrelerin üzerine bağlanır. Soderberg anotlar ise daha farklıdır. Elektroliz ünitesinden ayrı bir tesiste belirli oranlarda zift ve kok içeren bir karışım hazırlanır. Peletler halinde üretilen bu karışıma "Anot Pasta" denir. Elektroliz işlemi süresince Soderberg anot alttan tükendikçe, üstten taze anot pasta beslemesi yapılır. Hücrenin ürettiği sıcaklık yardımıyla pasta içindeki zift önce ergimeye, daha sonra belli bir sıcaklığa erişince, kok taneciklerini birbirine bağlayarak koklaşmaya başlar (ETİ Alüminyum, 2009).

Sonuçta tek parça bütün bir anot karbonu haline gelir. Hem önceden pişmiş hem de Soderberg tipi anotların temel hammaddesi olarak zift (genel olarak taş kömürü zifti) ve petrol koku kullanılır. Bunlardan zift bağlayıcı, petrol koku ise dolgu malzemesi olarak görev yapmaktadır. Alüminyum fabrikasında 4 adet elektroliz ünitesi bulunmaktadır. Her bir üniteye 62 hücre olmak üzere toplam 248 hücre yer almaktadır (ETİ Alüminyum, 2009).

1.3.4 Sıvı Alüminyum Dökümü

Alüminyumun ergitilmesinde yaygın Reverber fırınları kullanılmaktadır. Büyük miktarlarda metalin ergitilmesinde, hurdaların değerlendirilmesinde ve ön alaşım hazırlanmasında Reverber fırınları özellikle tercih edilmektedir. Seydişehir Alüminyum Tesisleri dökümhanesinde fuel oil yakıtlı 4 adet Reverber fırını kullanılmaktadır. Bunların iki adedi yassı ingot ve T-İngot döküm fırınlarına diğer iki adedi ise yuvarlak ingot döküm fırınlarına ergimiş metal hazırlamaktadır. Reverber fırınlarında hazırlanmış sıvı metal, mikser fırınlarına alınarak döküm süresince sabit sıcaklıkta tutulur. Mikser fırınlarında gerekirse rafinasyon ve gaz giderme işlemleri de yapılmaktadır. Mikser fırınları, erintinin çevreden az etkilenecek temiz kalması ve gerekli hassas ısı kontrolünün sağlanması için genellikle elektrik enerjisi ile ısıtılır (ETİ Alüminyum, 2009).

Dökümhanede 5 adet oda tipli, 16 ton kapasiteli, sabit yapıda, elektrik ısıtmalı ve döküm deliği tıkaçlı mikser fırınları bulunmaktadır. Mikser fırınlarının iki adedi yassı ve T-İngot üretimine, iki adedi ise yuvarlak ingot üretimine ayrılmıştır. Bu 4 mikser fırınının ön tarafına dairesel konveyör bağlanarak 2-10 kg 'lık külçeler üretmek mümkündür. Beşinci mikser fırınında hem yassı ve T İngot hem de önünde kurulu sabit konveyörde külçe üretilmektedir. İndüksiyon fırınları çeşitli ağır ve hafif metaller ve alaşımların ergitilmesinde, ısıtılmasında ve sıcak tutulmasında kullanılmaktadır. İndüksiyon fırınları, indüktörleriyle oluşturdukları manyetik alanı fırın içinde malzeme de akıma, akımı da ısıya çevirerek ergitme yaparlar. Dökümhanede iki adet 2,5 ton şarj kapasitede nüvesin ve yağ dövme astarlı

indüksiyon fırını bulunmaktadır. Bu fırınlarda döküm alaşımları ve ön alaşımlar üretilmektedir (ETİ Alüminyum, 2009).

1.3.5 Döküm Ürünlerinin Haddelenmesi

Entegre prosesin son halkasını oluşturan haddehaneler bünyesinde üç üretim ünitesi bulunmaktadır. Bunlar; Profil ünitesi, Levha ünitesi ve Folyo ünitesidir. Talep edilen alaşım, çap ve boyutlarda dökümhanede üretilen yuvarlak ingotlar homojenleştirilerek profil ünitesine alınır. İngot ısıtma fırınlarında ortalama 450 °C sıcaklığa ısıtılan ingotlar 1250 ve 2500 TF 'luk ekstrüzyon preslerinde şekillendirilerek doğrama ve sanayi tipi profil haline getirilmektedir . Levha ünitesinde sıcak hadde, soğuk hadde ve değerlendirme (levha, şerit, disk) olmak üzere üç ayrı bölüm bulunmaktadır. Dökümhanede istenen alaşımda üretilen yassı ingotlar yüzey temizleme işleminden sonra 460-470 °C metal sıcaklığı elde edecek şekilde 8 saat tav fırında ısıtılarak sıcak hadde tezgahında çift yönlü olarak haddelenir (ETİ Alüminyum, 2009).

1.3.6 Türkiye Boksit Cevheri Üretimi ve İthalatı

Türkiye'nin böhmitik ve diasporitik boksit ithalatı yoktur. Türkiye 'de tek alüminyum izabe tesisi olan Seydişehir Alüminyum İşletmesi, üretim için gerekli olan boksiti (alüminyum cevheri) tümüyle yöredeki işletmeye ait yataklardan üretmektedir (Tablo 1.4). Dolayısıyla söz konusu işletmenin herhangi bir şekilde cevher ithalatı bulunmamaktadır. Buna karşılık, Türkiye 'ye yılda 25-50 bin ton aralığında boksit ithal edilmekte olup, ithalatın hemen hemen tamamı refrakter sanayi tarafından gerçekleştirilmektedir. Ülkedeki refrakter sanayinin gelişmesine paralel olarak 1982 'den itibaren refrakter boksit ithal edilmektedir. Türkiye'nin refrakter boksit ithalatı Tablo 1.5 'de verilmektedir.

Tablo 1.4 Türkiye boksit cevheri üretimi (DPT, 2007)

Yıllar	Miktar (1000 Ton)	Değer (YTL)
1999	198	3.363.000
2000	437	10.918.000
2001	231	9.813.000
2002	287	14.279.000
2003	364	18.378.000
2004	366	25.392.000
2005	415	29.794.000

Tablo 1.5 Türkiye refrakter boksit cevheri ithalatı (DPT, 2007)

Yıllar	Miktar (1000 Ton)	Değer (milyon \$)	CIF Fiyatı (\$/ton)
1999	25.2	3.0	119.5
2000	35.8	4.1	115.4
2001	25.3	3.5	138.6
2002	33.4	4.4	131.4
2003	39.1	5.3	134.2
2004	34.6	6.7	194.1
2005	46.0	9.7	210.4

1.4 Dökülebilir Refrakter Üretiminde Kullanılan Alüminalarla Seydişehir Alüminasının Karşılaştırılması

Seydişehir alüminyum işletmesinden temin edilen gipsit (alüminyum hidroksit) ve alümina tozu (kalsine alümina) ile dökülebilir refrakter üretiminde kullanılan ALMATİS alüminalarının özellikleri Tablo 1.6 'da görülmektedir.

Tablo 1.6 'da verilen sonuçlar incelendiğinde; Seydişehir gipsiti ve kalsine alüminasının Fe_2O_3 ve SiO_2 yönünden Almatıs ürünlerinden daha iyi olduğu fakat soda içeriği yönünden ise kötü olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle Seydişehir alüminasının yıkama ile soda uzaklaştırma işleminden geçirilmesi gerekmektedir.

Tablo 1.6 Seydişehir gipsiti, alüminası ile Almatıs alüminaların karşılaştırılması (Almatıs, bt.; Köroğlu, Yüzer ve Taşcıoğlu, 1993)

	Birim	CT3000 SG*	CL370C	CTC 50	CT9FG	Seydişehir Gipsit	Seydişehir Alümina
Al ₂ O ₃	%	99,8	99,7	99,8		65,12	97,59
Na ₂ O	%	0,08	0,10	0,16	0,15	0,26	0,41
Fe ₂ O ₃	%	0,02	0,03	0,03	0,04	0,009	0,016
MgO	%	0,07	0,01	0,10	0,01		
SiO ₂	%	0,03	0,03	0,03	0,03	0,006	0,018
CaO	%	0,02	0,02	0,03	0,02		
K.K	%					34,61	1,98
BET	m ² /g	7,5	3,0	4,1	0,8		
D ₅₀	µm	0,8	2,6	1,7	5,0		38,62
D ₉₀	µm	2,5	9,0	9,4	15		78,37
Tane boyut dağılımı		Mono Modal	Bi- modal	Multi- Modal	Mono modal		Mono Modal
Pres Yoğunluğu (90 MPa)	g/cm ³	2,25					
Yeşil Yoğ. 5000Psi	g/cm ³		2,60	2,60			
Pişmiş Yoğ.	g/cm ³	3,90	3,40	3,60			
Küçülme	%	16,8					
Pişirme Sıc. (1 saat süre)	°C	1540	1600	1600			

Seydişehir 'de yıkanmış alümina trihidratın (gipsitin) döner fırında 1100 °C 'de kalsinasyonu sonucunda sadece metalurjik kalitede alümina üretilmekte olup, proses gereği üründe en az % 25 α-Al₂O₃ 'ün bulunması istenmektedir. Buradan da anlaşıldığı gibi Seydişehir 'de üretilen metalurjik kalitedeki alüminanın tamamı α-Al₂O₃ değildir ve beraberinde geçiş alüminaları denen gama, delta ve teta alüminalar bulunmaktadır. Bu alüminaların bünyesinde kristal su bulunduğu için Seydişehir 'de üretilen alüminada kızdırma kaybı % 1,98 olarak bulunmuştur. Geçiş alüminaları şekillendirme ve sinterleme aşamalarında sorun oluşturduğundan, şekillendirme öncesi Seydişehir kalsine alüminasının tamamının α-Al₂O₃ 'ya dönüştürülmesi için 1200 °C 'de tekrar kalsine edilmesi gerekmektedir.

Seydişehir alüminası yaklaşık 70 µm altı inceliğe sahiptir. Almatıs alüminaları ise ince tanelidir. Seydişehir alüminasının daha ince boyuta indirilmesi için öğütülmesi gerekmektedir. Kalsinasyon işlemi sonucunda oluşan α-Al₂O₃ tanelerinin kristal büyüklüğünün 1 µm civarında olması istenmektedir. Bunun için kalsinasyon hızının kontrolü gerekebilir.

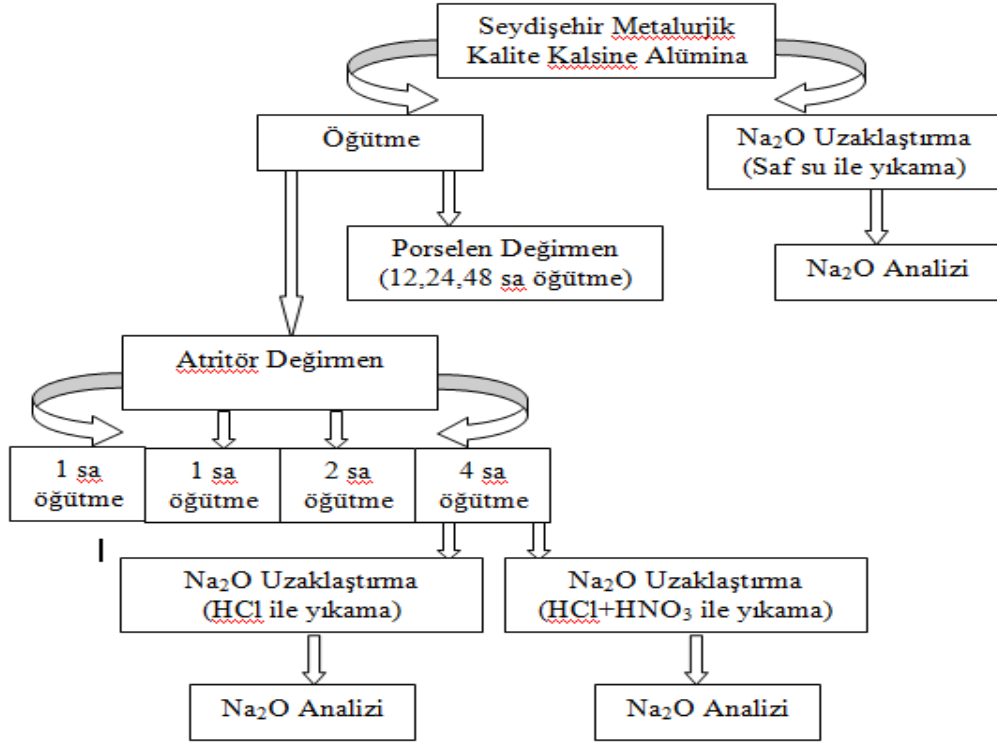
B Ö L Ü M İ K İ

DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alümina Tozunun Karakterizasyonu ve Reaktif Alümina Üretimi

2.1.1 Deney Programı

Bu çalışmanın amacı Seydişehir metalurjik kalitedeki alüminanın karakterizasyon çalışmalarını yapmak ve reaktif alümina üretmektir. Bu çalışma kapsamında Seydişehir alüminasının komple kimyasal analizi, tane boyut dağılımı testleri yapılmış ve XRD ile de içerisindeki fazlar belirlenmiş, alümina bilyeli porselen ve atritör değirmenlerde izopropil alkol sıvısı içerisinde öğütme deneyleri yapılmış, öğütme süresi değiştirilerek öğütme süresinin tane boyutuna etkisi araştırılmış, atritör değirmende yapılan boyut küçültme işleminden sonra Na_2O içeriğinin HCl , $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ ve deiyonize su ile yıkayarak uzaklaştırılmasına çalışılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Seydişehir metalurjik kalitedeki alüminadan reaktif alümina üretimi akım şeması.

2.1.2 Materyal ve Metot

2.1.2.1 Seydişehir Alüminası

Deneylerde kullanılan Seydişehir alümina tozunun komple kimyasal analizi Tablo 2.1 'de, tane boyut dağılımı, Şekil 2.2 'de verilmiştir. Şekil 2.2 'de görüldüğü gibi, Seydişehir 'de üretilen kalsine alümina iri taneli ve monomodal tip alüminadır.

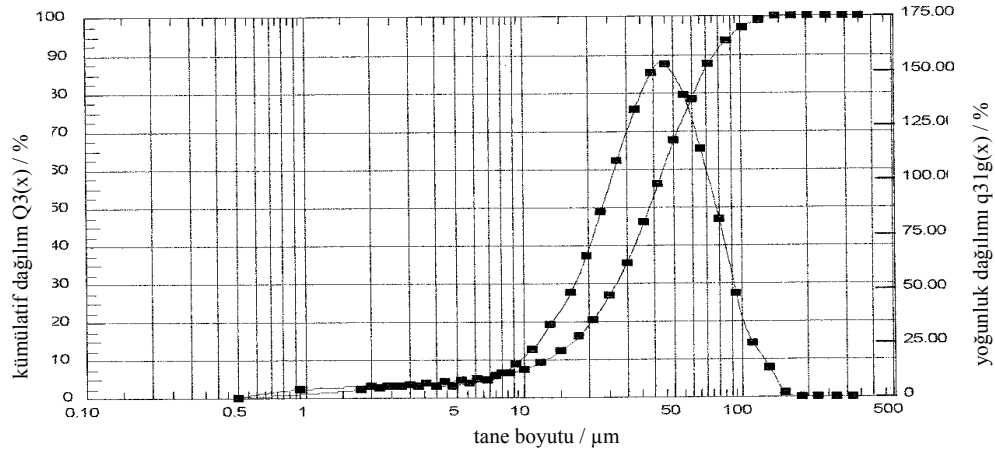
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
Seydişehir orijinal toz	13.03 µm	38.62 µm	78.37 µm

Seydişehir 'den satın alınan metalurjik kalitedeki alüminanın (a), 1200 °C tekrar kalsine edilmiş alüminanın (b) ve saf su ile yıkanmış daha sonra 1200 °C tekrar kalsine edilmiş alüminanın (c) XRD analiz sonuçları Şekil 2.3 'de sunulmuştur.

Tablo 2.1 Seydişehir alüminasının komple kimyasal analizi

Bileşenler	Eti Alüminyum Ortalaması (%)
C	-
S	-
Ateş Zayırlığı*	0,41
SiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	0,02
Na ₂ O	0,42
TiO ₂	0,08
CaO	-
P ₂ O ₅	0,001
V ₂ O ₅	0,0028
SO ₃	0,08
K ₂ O	-
Al ₂ O ₃	98,97
Mutlak Yoğunluk (g /cm ³)	3,52
Yığılma Yoğunluğu (g /cm ³)	1,07

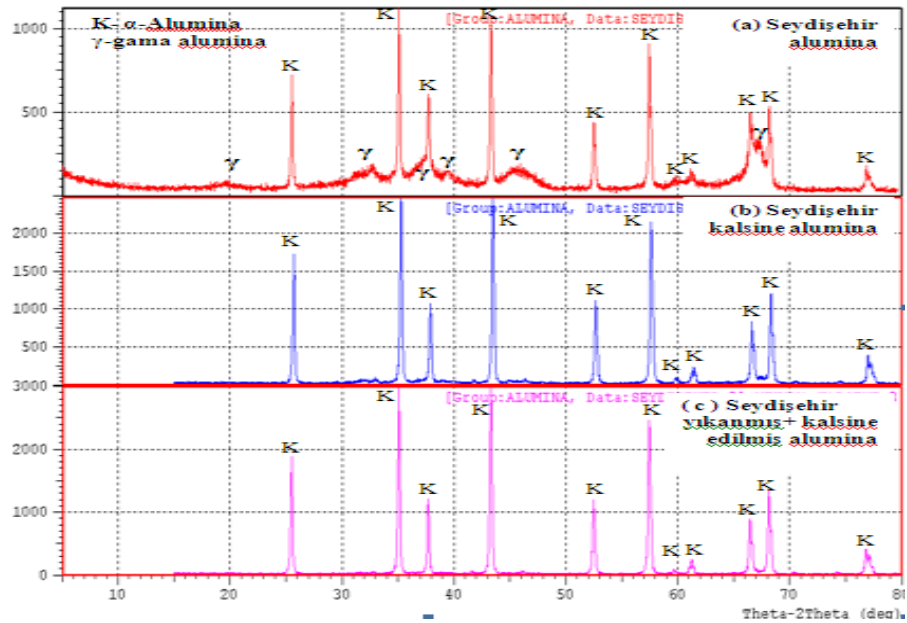
* Afyon Kocatepe Üniversitesinde yapılan analizde A.Z. % 1,98 olarak bulunmuştur.



Parçacık Dağılımı (x0/μm mikron olarak elek açıklığını ifade eder)

x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%
1.00	0.79	35.00	43.91	95.0	95.39	190.0	100.00
5.00	4.28	40.00	52.28	100.0	96.48	195.0	100.00
10.00	7.17	45.00	59.93	110.0	97.69	200.0	100.00
15.00	12.10	50.00	67.15	115.0	98.17	212.0	100.00
20.00	18.79	60.00	78.12	120.0	98.65	250.0	100.00
25.00	26.66	75.00	88.49	160.0	99.94	300.0	100.00
30.00	35.22	85.00	92.98	170.0	99.98	350.0	100.00
32.00	38.70	90.00	94.30	180.0	100.00		
x10 =	13.03 μm	Ortalama =	38.62 μm	x90 =	78.37 μm		
x16 =	18.07 μm	x84 =	67.82 μm	x100 =	174.00 μm		
VMD =	42.8 μm	Sm =	1.09E+03 cm ² /g	c_opt =	1.66 %		

Şekil 2.2 Seydişehir alümina tozunun tane boyut dağılımı.



Şekil 2.3 Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminanın (a), 1200 °C tekrar kalsine edilmiş alüminanın (b) ve saf su ile yıkanmış daha sonra 1200 °C tekrar kalsine edilmiş alüminanın (c) XRD analiz sonuçları.

Şekil 2.3 'de görüldüğü gibi Seydişehir metalurjik kalitedeki alüminanın tamamı α - Al_2O_3 olmayıp beraberinde geçiş alüminaları içermektedir. Ürünün tamamının α - Al_2O_3 'ya dönüştürülmesi için Şekil 2.3 (c) 'de görüldüğü gibi önce soda uzaklaştırılması daha sonra 1200 °C 'de tekrar kalsine edilmesi yeterlidir. Şekil 2.3(b) 'de görüldüğü gibi soda içeriği, kalsinasyon sırasında α - Al_2O_3 'ya tamamen dönüşü olumsuz yönde etkilediği için, kalsinasyon öncesi ürünün soda uzaklaştırma işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Aksi halde α - Al_2O_3 'ya tamamen dönüşüm için 1200 °C sıcaklık yetmemektedir.

2.1.2.2 Öğütme Deneyleri

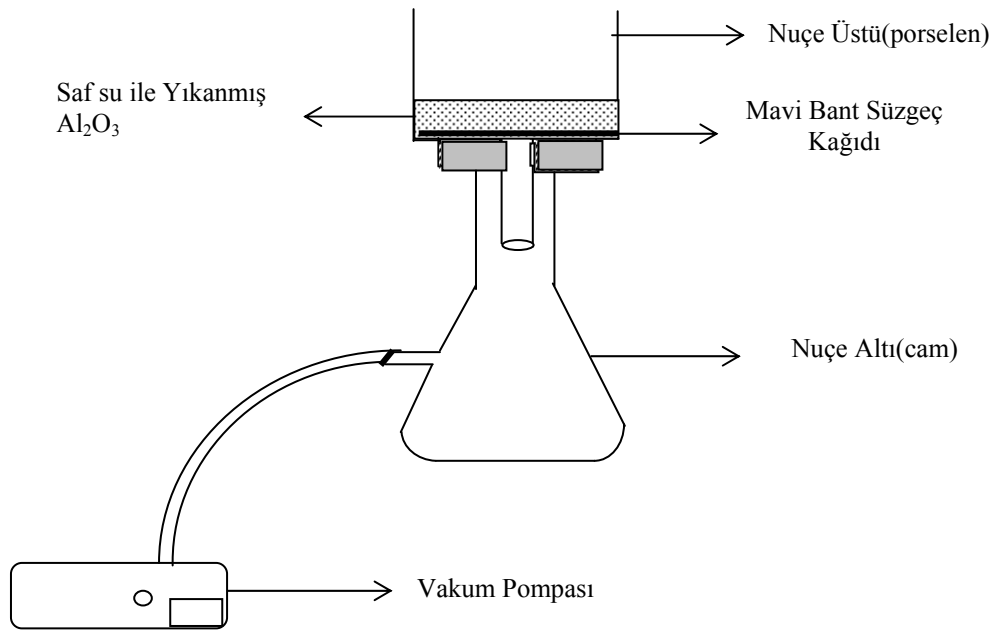
3-4 mm çaplı alümina bilye kullanılan atritör değirmenlerde yapılan öğütme ile 1-2 cm çaplı alümina bilye kullanılan porselen değirmende yapılan öğütmenin karşılaştırılması amacı ile iki farklı değirmen öğütmelerde denenmiştir. Değirmenlerde öğütme sıvısı olarak alkol kullanılmıştır. Alkol hem kolay buharlaştığı ve hem de kuruma sonucunda taneler serbest kaldığı için tercih edilmiştir. Sulu öğütmede ise kuruma aşamasında taneler birbirine yapışmakta, yapışan taneleri ayırmak için tekrar öğütme gerekmektedir.

Atritör değirmen öğütme deneylerinde 1 L iç hacimli atritör değirmen kullanılmıştır. Seydişehir Metalurjik kalite alüminanın atritör değirmende öğütme deneylerinde karıştırıcı dönüş hızı 220, 350 ve 660 d/dk, öğütme süresi de 0.5, 1, 2 ve 4 saat olarak değiştirilmiştir. Porselen değirmende öğütme işlemlerinde değirmen iç boyu 17,5 cm, değirmen ağız çapı 15 cm olan; 3 L hacimli porselen değirmen kullanılmıştır. Pülp te katı oranı % 60 olarak alınmıştır. Bu amaçla porselen değirmende yapılan öğütme deneylerinde 1 kısım hammadde (600 gr Seydişehir alüminası), 1,5 kısım izopropil alkol (900 gr izopropil alkol) ve 2,5 kısım bilye (1-2 cm çaplı 1,5 kg alümina bilye) kullanılmıştır. Bu oranlar ayarlanırken; öğütme sırasında alkolün uçmasıyla değirmen içindeki katı- sıvı oranı değişeceği için biraz daha fazla alkol kullanılmıştır. Porselen değirmende; 12, 24 ve 48 saat olmak üzere üç değişik sürede öğütme yapılmıştır. Öğütme işlemi sırasında değirmen dönüş hızı 70 d/dk 'ya ayarlanmıştır.

2.1.2.3 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alümina Na_2O Azaltma Deneyleri

Yıkama deneylerinde öğütülmemiş ve atritör değirmende öğütülmüş Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminaları kullanılmıştır.

2.1.2.3.1 Saf Su ile Yıkama Deneyleri. Bu çalışmada Seydişehir Eti Alüminyum İşletmesinde döner fırın sonrası ara ürün olarak elde edilen metalurjik kalitedeki kalsine alümina tozu kullanılmıştır. Seydişehir alüminasındaki toplam Na_2O miktarı % 0,40 olarak belirlenmiştir. Alüminanın saf su ile yıkanması işlemi Şekil 2.4 'de görülen düzenekte gerçekleştirilmiştir. Karıştırma aşamasında sıvı- katı oranı 5 : 4 olarak alınmıştır. Deney oda sıcaklığında yapılmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Na_2O içeriğinin deiyonize su ile azaltılması işlemi.

100 ml 'lik behere 30 g alümina ve 38 g saf su alınarak manyetik karıştırıcıda 120 d/dk hızda 15 dk süre ile karıştırılmış, daha sonra süzme işlemine geçilmiştir. Süzme işleminin en etkili şekilde gerçekleşmesi için vakum sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde vakum pompası olarak Ulvac Sinko Kiko Co. Ltd. tarafında üretilen 5×10^{-4} torr vakum sağlayabilen oil rotary vakum pompası kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcıdan alınan karışım süzildükten sonra her defasında 25 cc saf su

kullanılarak 8 defa yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işleminde toplamda 200 ml saf su kullanılmıştır. Süzme işlemi sonunda ürün etüvde, 105 °C 'de kurutulmuştur. Elde edilen yıkanmış kuru Al₂O₃ toz numunesindeki Na₂O miktarı analizi Eti Alüminyum İşletmesi Laboratuvarında yapılmıştır.

2.1.2.3.2 HCl ile Yıkama İşlemi. Atritör değirmende 4 saat süre ile öğütülmüş metalurjik kalite kalsine alümina HCl asitle soda uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu tozdan 30 g tartım alınarak 250 ml 'lik behere boşaltılmış, üzerine 200 ml saf su topaklanma olmaması için yavaş yavaş ilave edilmiş ve hazırlanan çözelti 60 d/dk hıza ayarlı magnetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlanmıştır. Çözeltinin pH değeri 8 olarak ölçülmüştür. Daha sonra pH = 1-2 arasında olacak şekilde HCl asit ilavesi yapılmıştır. Karıştırma işleminin başlangıcında 10 ml HCl ilavesi yapılmış pH değeri 5 'e inmiştir. Karışmakta olan çözeltinin 60 saniyede bir pH ölçülmüştür. pH değerini 1-2 arasında tutabilmek için ilk başlarda dakikada iki defa; daha sonra da birer defa üçer damla HCl asit ilavesi yapılır. İşleme 100 dakika boyunca aralıksız olarak devam edilmiştir. 70 dakika karıştırma sonunda pH 1-2 arasında sabit tutulmuştur. 24 saat sonra çözeltinin pH değeri 2 olarak ölçülmüştür. Çözeltinin pH değerinin 1-2 arasında sabitlendiği; renginin beyaz olduğu görülmüş toplam 17 ml HCl asit ilave edilmiştir. Oluşan bu çözeltiden Al₂O₃ tozunu ayırmak için süzme işlemi yapılmıştır. Süzme işlemi sonunda elde edilen katı kısım etüvde kurutulduktan sonra Na₂O analizi için Seydişehir Eti Alüminyum İşletmesine gönderilmiştir.

2.1.2.3.3 HCl + HNO₃ ile Yıkama İşlemi. Atritör değirmende 4 saat süre ile öğütülmüş metalurjik kalite kalsine alümina toz numunesinden 30 g tartım alınıp 100 ml 'lik behere boşaltılmıştır. Bu toz numunesinin üzerine 30 ml; 3:1 oranında hazırlanmış HCl + HNO₃ karışımı ilave edilmiştir. Karışım ısıtıcıda üzerine saat camı kapatılarak ısıtılmaya başlanmış, NO₂ gaz çıkışı tamamlandığında saat camı alınarak ısıtmaya bir süre daha devam edilmiştir. Soğuma işlemi sonunda süzme işlemine geçilmiş ve 30 ml saf su ile de yıkama yapılmıştır. Elde edilen katı kısım etüvde kurutulduktan sonra Na₂O analizi için Seydişehir Eti Alüminyum İşletmesine gönderilmiştir.

2.2 Seydişehir Gibsit Tozunun Karakterizasyonu ve Reaktif Alümina Üretimi

2.2.1 Deney Programı

Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminanın tamamının alfa alüminaya dönüştürülmesi için ikinci bir kalsinasyon işlemi gerektirmesi reaktif alümina maliyetini önemli ölçüde artırmaktadır. Ayrıca yapılan literatür araştırmalarında reaktif alümina üretiminde başlangıç noktasının Bayer gibsite olduğu, çöktürme şartlarından itibaren kalsinasyon işlemi sonuna kadar proses parametrelerinin kontrolünün önemli olduğu ve çeşitli katkı maddelerinin kalsinasyon öncesi eklendiği bildirilmektedir. Bu bilgilerden hareketle çalışmanın ikinci bölümünde başlangıç ürün olarak Seydişehir gibsite seçilmiştir.

Literatürde belirtildiği gibi gibsitin $Al(OH)_3$ kalsinasyonu sonucunda mikron altı incelikte toz üretilmektedir. Kalsinasyon ve kristal tane büyüklüğüne ısıtma hızının etkisini incelemek, Na_2O 'nun $Al(OH)_3$ aşamasında veya kalsinasyon sonrasında yıkanabilirliğini incelemek amacı ile iki bölümden oluşan çalışmalar yapılmıştır.

Birinci bölümde Seydişehir gibsitinin komple kimyasal analizi yapılmış, saf su ile yıkama işlemleri, HCl ve borik asit katkısı+ısıtma işlemi sonucu Na_2O içeriğinin azaltılması, borik asit ile Na_2O azaltma işleminde ısıtma sıcaklığının etkisi, ısıtma işlem sıcaklığının alfa fazı oluşumuna, ısıtma hızının kristal tane büyüklüğüne ve öğünelirlik üzerine, öğütme süresinin tane boyut dağılımına etkileri araştırılmış ve en iyi şartlarda elde edilen reaktif alümina dökülebilir refrakterlerde reaktif alümina olarak denenmiştir.

2.2.2 Materyal ve Metot

2.2.2.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

2.2.2.1.1 *Seydişehir Gibsite*. Deneylerde kullanılan Seydişehir gibsite $[Al(OH)_3]$ tozunun komple kimyasal analizi Tablo 2.2 'de verilmiştir.

2.2.2.1.2 *İzopropil Alkol* ($CH_3CHOHCH_3$). Deneylerde kullanılan izopropil alkol ATABAY marka olup, yoğunluğu $0,785-0,787 \text{ g/cm}^3$, molekül ağırlığı $60,09 \text{ g}$, buharlaşma noktası $81-83 \text{ }^\circ\text{C}$, saflığı da $\% 99,70$ 'dır.

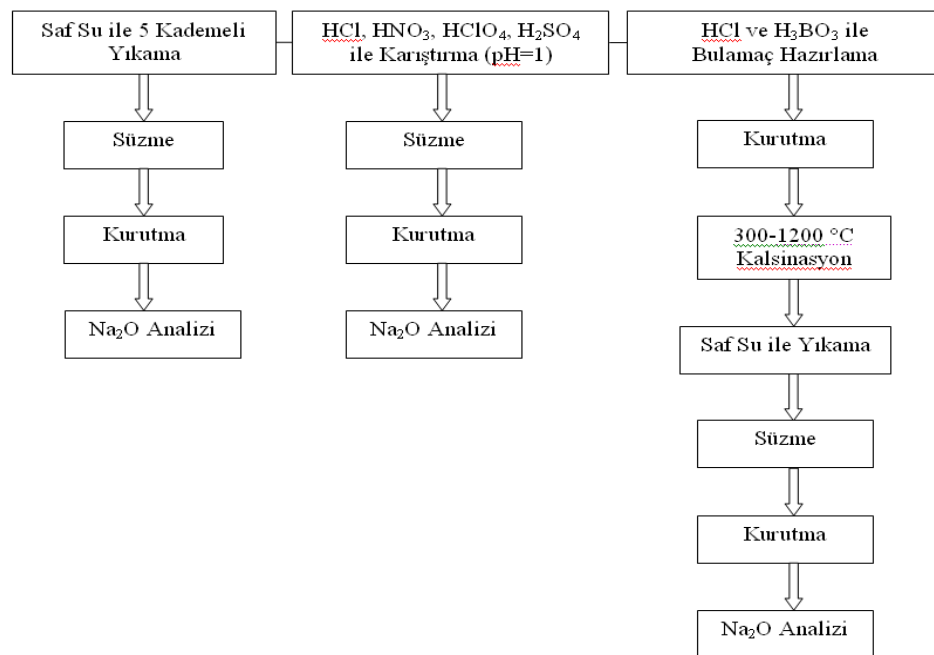
Tablo 2.2 Seydişehir gipsit tozunun kimyasal analizi ve analiz yöntemleri (Köroğlu ve diğer.,1993)

Bileşen	Ağırlık (%)	Analiz Yöntemi
Al_2O_3	65,10	Atomik Absorbsiyon (AAS)
Kızdırma kaybı ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$)	34,60	Kantitatif analiz
Na_2O	0,32	AAS
Nem ($110 \text{ }^\circ\text{C}$)	10,38	Kantitatif analiz
Fe_2O_3	0,01	AAS
TiO_2	0,0047	AAS
V_2O_5	0,0016	AAS

2.2.2.1.3 *Borik Asit*. Bandırma Asit Borik İşletmeleri Müessese Müdürlüğü 'nden satın alınmıştır. Borik asitin bileşiminde $\% 56,3$ bor oksit (B_2O_3) bulunmaktadır.

2.2.2.2 Seydişehir Gipsiti Na_2O Azaltma Deneyleri

Seydişehir Eti Alüminyum İşletmesinden alınan gipsit [$Al(OH)_3$] Şekil 2.5 'de açıklandığı şekilde yıkama işlemlerine tabi tutulmuş ve bu işlemler sonucunda elde edilen ürünlerin Na_2O analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.5 Seydişehir gipsiti Na_2O azaltma deneyleri akım şeması.

2.2.2.2.1 *Saf Su ile Yıkama Deneyleri.* Saf su ile yıkama deneylerinin ilkinde yıkama kademe sayısının Na_2O azalması üzerine etkisini incelemek amacı ile 5 kademeli bir yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Gibsit yıkama deney ve süzme setleri Şekil 2.6 ve 2.7 'de, yıkanmış ürün de Şekil 2.8 'de verilmiştir.



Şekil 2.6 Gibsit yıkama deney seti.



Şekil 2.7 Yıkanmış gibsitin süzülmesi.



Şekil 2.8 Yıkanmış gibsit.

Yıkama işlemleri aşağıda açıklandığı şekilde yapılmıştır.

1. *Kademe Yıkama* : 200 g gipsit alınarak üzerine 250 cc saf su eklenmiş ve mekanik karıştırıcıda 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda karışım vakum ortamında nuçe erleni ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak süzildükten sonra yıkama amacı ile üzerine kademeli olarak toplam 250 cc saf su eklenmiş ve süzme işlemine devam edilmiştir. Elde edilen ürün SG-1 olarak kodlanmıştır.

2. *Kademe Yıkama* : 200 g 1. kademe yıkama ürünü gipsit alınmış, 1.kademe yıkama işlemindeki yol izlenerek yıkama ve süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün SG-2 olarak kodlanmıştır.

3. *Kademe Yıkama* : 200 g 2. kademe yıkama ürünü gipsit alınmış, 1.kademe yıkama işlemindeki yol izlenerek yıkama ve süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün SG-3 olarak kodlanmıştır.

4. *Kademe Yıkama* : 200 g 3. kademe yıkama ürünü gipsit alınmış, 1.kademe yıkama işlemindeki yol izlenerek yıkama ve süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün SG-4 olarak kodlanmıştır.

5. *Kademe Yıkama* : 200 g 4. kademe yıkama ürünü gipsit alınmış, 1.kademe yıkama işlemindeki yol izlenerek yıkama ve süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün SG-5 olarak kodlanmıştır.

Yıkanmış daha sonra kalsine edilmiş ürünün tane boyut dağılımı Andreasen pipet tekniği kullanılarak ölçülmüş ve Seydişehir alüminasından çok daha ince taneli olduğu görülmüştür.

2.2.2.2.2 *Asit İle Yıkama Deneyleri*. Yıkama deneylerinde asit olarak HCl, HNO₃, HClO₄ ve H₂SO₄ kullanılmış olup yıkama işlemlerinin yapılışı aşağıda sunulmuştur.

HCl İle Yıkama : 200 g 1.kademe yıkama ürünü gipsit alınarak üzerine 250 cc saf su eklenmiş, pH = 1 olacak kadar konsantre HCl eklenerek magnetik karıştırıcıda 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda vakum ortamında nuçe erleninden süzümüştür. Daha sonra üzerine kademeli olarak toplam 250 cc saf su

daha eklenmiş ve süzme işlemine devam edilmiştir. Elde edilen ürün AY-1-HCl olarak kodlanmıştır.

HClO₄ İle Yıkama : 200 g 1. kademe yıkama ürünü gipsit alınarak üzerine 250 cc saf su eklenmiş, pH = 1 olacak kadar konsantre HClO₄ eklenerek magnetik karıştırıcıda 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda vakum ortamında nuçe erleninden süzölmüştür. Daha sonra üzerine kademeli olarak toplam 250 cc saf su daha eklenmiş ve süzme işlemine devam edilmiştir. Elde edilen ürün AY-2-HClO₄ olarak kodlanmıştır.

HNO₃ İle Yıkama : 200 g 1. kademe yıkama ürünü gipsit alınarak üzerine 250 cc saf su eklenmiş, pH = 1 olacak kadar konsantre HNO₃ eklenerek magnetik karıştırıcıda 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda vakum ortamında nuçe erleninden süzölmüştür. Daha sonra üzerine kademeli olarak toplam 250 cc saf su daha eklenmiş ve süzme işlemine devam edilmiştir. Elde edilen ürün AY-3-HNO₃ olarak kodlanmıştır.

H₂SO₄ ile Yıkama : 200 g 1. kademe yıkama ürünü gipsit alınarak üzerine 250 cc saf su eklenmiş, pH = 1 olacak kadar konsantre H₂SO₄ eklenerek magnetik karıştırıcıda 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda vakum ortamında nuçe erleninden süzölmüştür. Daha sonra üzerine kademeli olarak toplam 250 cc saf su daha eklenmiş ve süzme işlemine devam edilmiştir. Elde edilen ürün AY-4-H₂SO₄ olarak kodlanmıştır.

2.2.2.2.3 HCl ve H₃BO₃ Katkılı Seydişehir Gipsitinin 300-1200 °C Aralığında Kalsinasyon Sonrası Saf Su ile Yıkaması. Saf su ve asit ile yıkama deneyleri sonucunda Na₂O miktarının istenen seviyeye indirilemeyeceğinin anlaşılması üzerine Seydişehir gipsiti ve Yıkamış Seydişehir Gipsiti (SG-2) kullanılarak yeni 5 ayrı grup numune oluşturulmuştur:

1. *Grup* : Seydişehir gipsiti alınmış, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra saf su ile yıkanmıştır.

2. *Grup* : 100 g Seydişehir gipsiti alınmış, 2 cc konsantre HCl ile sulandırıldıktan sonra kurutulmuş ve daha sonra 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra saf su ile yıkanmıştır.

3 *Grup* : 100 g Seydişehir gipsiti alınmış, 2 g H₃BO₃ ile sulandırıldıktan sonra kurutulmuş ve daha sonra 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra saf su ile yıkanmıştır.

4. *Grup* : 100 g yıkanmış Seydişehir gipsiti (SG-2) alınmış, 2 cc konsantre HCl ile sulandırıldıktan sonra kurutulmuş ve daha sonra 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra saf su ile yıkanmıştır.

5. *Grup* : 100 g yıkanmış Seydişehir gipsiti (SG-2) alınmış, 2 g H₃BO₃ ile sulandırıldıktan sonra kurutulmuş ve daha sonra 300,400, 500 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda kalsinasyon işleme tabi tutulduktan sonra saf su ile yıkanmıştır.

Seydişehir gipsiti (Al(OH)₃) 'nin Na₂O yüzdesini %0,1 'in altına düşürmek için yapılan deneylerde en iyi sonucu HCl ile muamele edilmiş 4.grup deney sonucunda elde edilmiştir. HCl asitin korozif etkisi nedeni ile H₃BO₃ ile (100 g gipsit için 2 g H₃BO₃) muamele edilmiş numune deney sonucu tercih edilmiş (Na₂O: % 0,05) ve bundan sonraki deneylerde bu yöntem uygulanmıştır.

2.2.2.3 Öğütme Süresinin Tane Boyutu Üzerine Etkisi

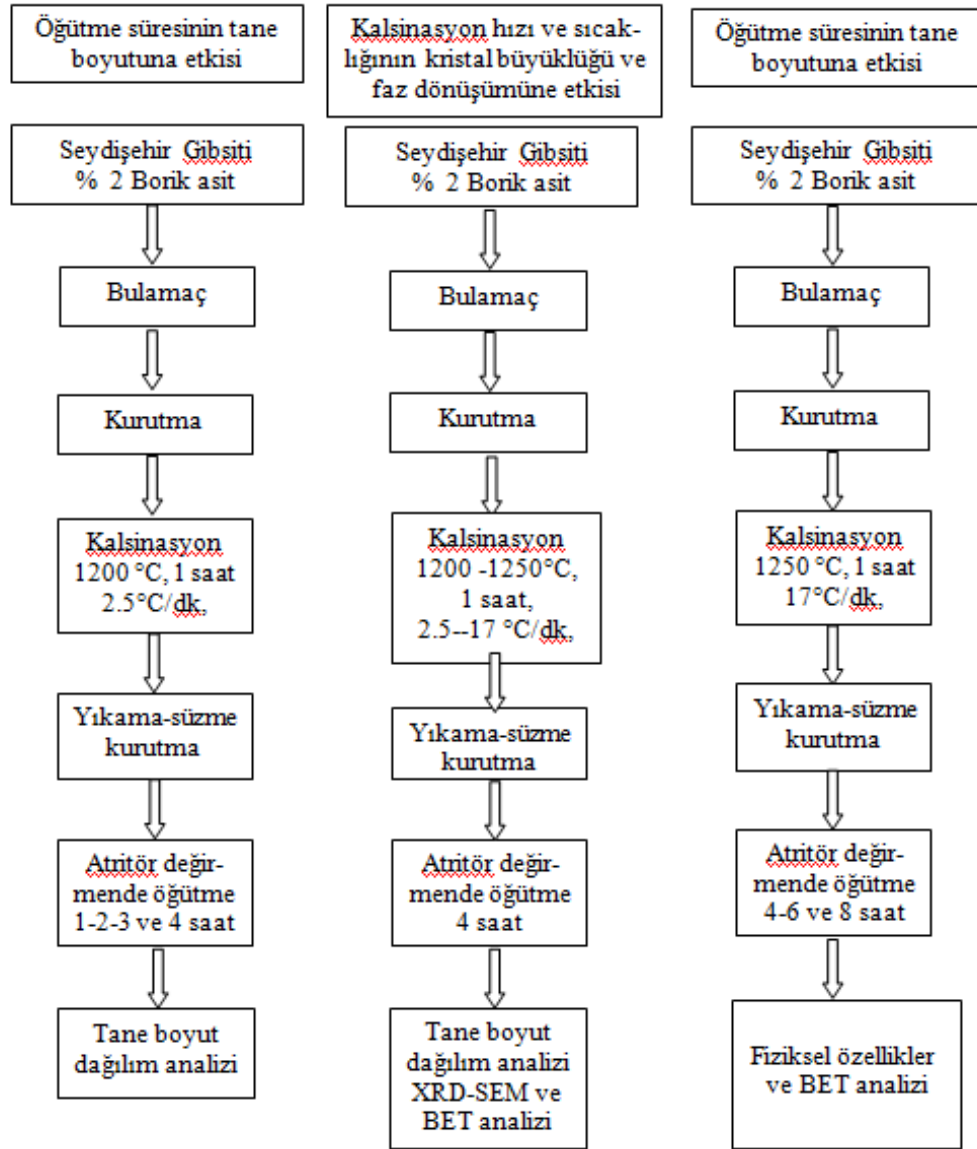
Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış Seydişehir gipsiti, kurutulmuş, 2,5 °C/dk ısıtma hızı ile 1200 °C 'de 1 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanmış, Eskişehir Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi (SAM) da bulunan ≈ 3 mm çaplı alümina bilyeli atritör değirmende (Şekil 2.9) izopropil alkol ortamında 4 saat süre ile öğütülmüş ve öğütme sırasında her saat başı numune alınarak bu numunelerin Mastersizer cihazında tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır (Şekil 2.10).



Şekil 2.9 Öğütme deneylerinde kullanılan 10 L hacimli atritör değirmen (Eskişehir Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi Laboratuvarı).

2.2.2.4 Kalsinasyon Hızı ve Sıcaklığının Kristal Büyüklüğüne ve Faz Dönüşümü Üzerine Etkisi

Ağırlıkça % 2 borik asit katılmış ve kurutulmuş Seydişehir gipsiti, kalsinasyon hızının kristal tane büyüklüğüne etkisini incelemek amacı ile farklı ısıtma hızlarında (2.5, 5, 7.5, 10, 15 ve 17 °C/dk) 1200 ve 1250 °C 'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Belirtilen ısıtma hızlarında kalsine edilen alüminaların faz analizleri XRD ile, mikro yapıları da SEM 'de incelenmiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Öğütme ve kalsinasyon deneyleri akım şeması.

2.2.2.5 Kalsinasyon Hızı ve Sıcaklığının Özgül Yüzey Alanı Üzerine Etkisi

Isıtma hızının kristal tane büyüklüğünü etkileyeceği, taneler arası bağların tane içi bağlara göre daha zayıf olacağı dolayısı ile taneler arası bağların daha kolay kopacağı ve en küçük kristal büyüklüğüne sahip numunenin daha kolay öğünebileceği düşüncesinden hareketle ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, değişik ısıtma hızlarında ısıtılmış numuneler aynı şartlarda 1 L hacimli

atritör değirmende 4 saat süre ile öğütme işlemine tabi tutulmuş daha sonra BET özgül yüzey alanı analizleri yapılmıştır (Şekil 2.10).

2.2.2.6 Kalsinasyon Hızının Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkisi

Değişik ısıtma hızlarında 1200 °C 'de 1 saat ve 2 saat süre ile kalsine edildikten sonra atritör değirmende 4 saat süre ile öğütülen numunelerin tane boyut dağılımları ölçülmüştür. Bu öğütme deneyleri sonucunda elde edilen tozların tane dağılımının tipi (monomodal, bimodal veya multimodal) incelenmiştir (Şekil 2.10).

2.2.2.7 Öğütme Süresinin Özgül Yüzey Alanı Üzerine Etkisi

Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 17 °C /dk ısıtma hızı ile 1250 °C 'de 1 saat süre ile kalsine edilmiş numuneler 1 L iç hacimli atritör değirmende 4, 6 ve 8 saat süre ile öğütüldükten sonra alkolü uzaklaştırılmış daha sonra BET özgül yüzey alanı analizleri yapılmıştır (Şekil 2.10).

2.2.2.8 Öğütme Öncesi ve Sonrası Yıkamanın Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkisi

Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 17 °C /dk ısıtma hızı ile 1250 °C 'de 1 saat süre ile kalsine edilmiş numuneler 8 L iç hacimli atritör değirmende 8 saat süre ile öğütülmüştür. Alkolü uzaklaştırılan numune 3 eşit parçaya ayrıldıktan sonra Tablo 2.3 'deki işlemler uygulanmıştır. Daha sonra numunelerin Kütahya Porselen 'de Mastersizer cihazında tane boyut dağılımları ölçülmüştür.

Tablo 2.3 Öğütme öncesi ve sonrası yıkanmış numuneler

Numune	%2 H ₃ BO ₃ , 17 °C/dk 1250 °C 1 saat	Öğütme Öncesi Yıkama	Atritör Değirmende 8 saat Öğütme	Öğütme Sonrası Yıkama
AA	+	-	+	-
BB	+	-	+	+
CC	+	+	+	-

2.2.2.9 Kalsinasyon Hızı ve Sıcaklığının Sinterleme Üzerine Etkisi

Kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon hızının toz yapısını etkileyeceği bunun da sinterlemeyi etkileyeceği düşünülmüştür, 2.5, 2.6, 2.7 'de yapılan optimum kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon hızının belirlenmesi deney sonuçlarının sinterleme deney sonuçları ile doğrulanması amacı ile bu grup deneyler planlanmıştır. Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 1200 ve 1250 °C sıcaklıklarda değişik ısıtma hızlarında üretilmiş tozlar 1 L iç hacimli atritör değirmende 4 saat öğütüldükten sonra alkolü uzaklaştırılmış, 0,5 mm elekten elenmiş, nemlendirilmiş ve daha sonra 100 MPa basınçta 2,5 cm çaplı tabletler halinde preslenmiştir. Numuneler Nabertherm marka MoS₂ ısıtıcı elemanla elektrikli fırında 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1600 °C 'de 1 saat süre ile sinterlendikten sonra akım kesilerek fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Sinterlenen numunelerin kuru, su emmiş ve su içinde ağırlıklarından hareketle su emme ve hacim ağırlığı, görünür yoğunluk, açık, kapalı ve toplam gözenek miktarları hesaplanmıştır (Şekil 2.10).

2.2.2.10 Pülp pH'sının Tanenin Yüzey Elektrik Yükü Üzerine Etkisi

Su ile karıştırılmış taneler yüzey elektrik yüküne sahiptirler. Tanelerin yüzey elektrik yükleri negatif, nötr veya pozitif olabilir. Yüzey elektrik yüklerinin mV olarak ifade edilen sayısal değerleri de vardır. Tanelerin yüzey elektrik yüklerinin işaretleri ve sayısal değerleri pH 'ya ve çeşitli elektrolit cinslerine ve katkı miktarlarına bağlı olarak değiştirilebilir. Su içindeki tanelere taneler arası itme kuvveti ve taneler arası çekme kuvveti (Van der Waals çekme kuvveti) olmak üzere iki kuvvet etki eder. Van der Waals çekim kuvveti taneleri birbirine bağlamak (koagülasyon, flokülasyon) isterken taneler arası itme kuvveti taneleri dağıtmak (dispersiyon) ister. Taneler arası itme kuvveti Van der Waals çekim kuvvetini yendiği durumlarda pülp disperse haldedir, aksi durumda flokülasyon söz konusudur.

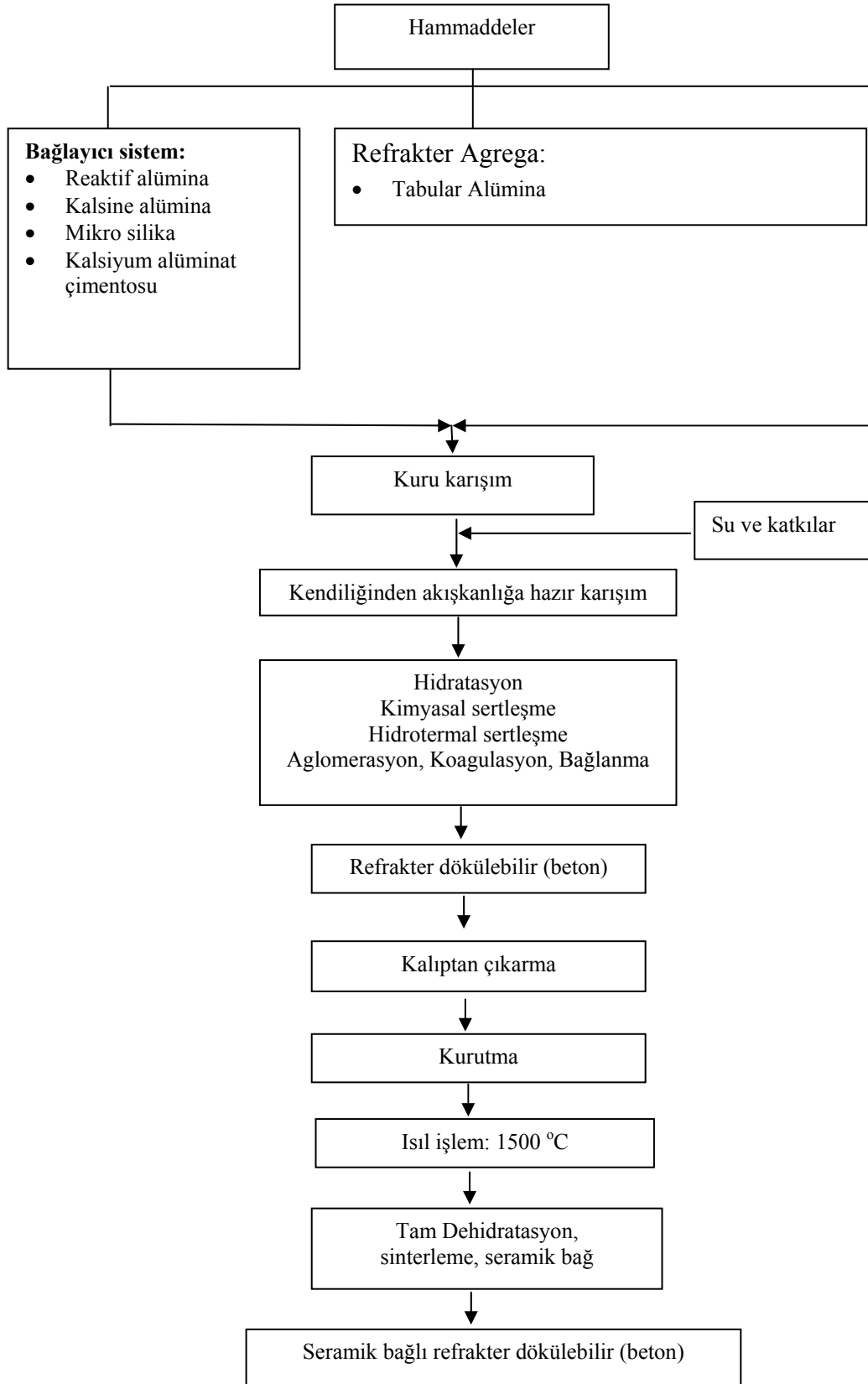
Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş optimum kalsinasyon sıcaklığı olan 1250 °C 'de 17 °C/dk ısıtma hızı ile kalsine edilmiş tozlar 8 L iç hacimli atritör değirmende 8 saat süre ile öğütüldükten sonra alkolü buharlaştırılarak

kurumaları sağlanmıştır. Kurutulmuş tozdan 2 'şer gram 10 adet tartım alınmıştır. 50 cc 'lik beher içerisine 2 g 'lık toz boşaltıldıktan sonra pH=2 olarak ayarlanmış saf sudan bunun üzerine 15 cc ilave edilmiş ve bir manyetik karıştırıcıda 4 saat süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma sırasında her yarım saatte bir süspansiyonun pH 'sı ölçülmüş, başlangıç pH değişmiş ise seyreltik HCl veya NaOH çözeltisi ile ilk pH durumuna getirilmiştir. 4 saatlik karıştırma sonucunda süspansiyon 25 cc 'lik cam tüp 'e aktarılmış, beher içerisinde kalan kısımlar da 10 cc civarında pH=1 olan su ile yıkanarak cam tüpe eklenmiştir. Cam tüpün ağzı plastik tıpa ile kapatılarak çökmeye bırakılmıştır. Aynı şekilde pH = 3-9 'a ayarlanmış saf su kullanılarak pH=2 için yapılan işlemler tekrarlanmış bu işlem sonucunda 8 adet tüp içerisinde herşeyi aynı fakat sadece pH 'ları farklı olan 8 adet süspansiyon elde edilmiştir (Ceserano, 1998).

2.3 Seydişehir Gibsitinden Üretilen Reaktif Alüminanın Dökülebilir Refrakterlerde Kullanılabilirliğinin Araştırılması

2.3.1 Deney Programı

Seydişehir gibsitinden üretilen reaktif alüminanın piyasada mevcut reaktif alüminaların yerine kullanılıp kullanılmayacağını test etmek ticari bir firma ile görüşülmüş ve firmadan piyasaya verdikleri hazır dökülebilir refrakter örneği (1A) ile bu örneğin reaktif alümina katılmamış halinden (1B) yaklaşık 50 'şer kg 'lık numuneler alınmıştır. 1A ve ağırlıkça % 5 oranında Seydişehir gibsitinden üretilen reaktif alümina (BB) eklenmiş 1B dökülebilir refrakter karışımlarından standartlara uygun numuneler hazırlanmış, kurutma ve sinterleme işlemlerinden sonra benzer testlere tabi tutularak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, hazırlanan refrakter harcın kendiliğinden akıcı özellikleri belirlenmiş ve daha sonra 25x25x152 mm (genişlik x yükseklik x boy) ve 50x50 mm boyutlarındaki kalıplarda şekillendirilmiştir. İkinci aşamada, 20 °C 'de 24 saat bekletilen refrakter örnekler kalıptan çıkarılmış, 110 °C 'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan örnekler 5 °C /dk ısıtma hızı ile 1500 °C 'de 4 saat süreyle kalsine edilmiştir. Üçüncü aşamada sinterlenen örneklerin su emme deneyi, basma dayanımı, 3 nokta eğme dayanımı, korozyon ve termal şok dayanımı testleri yapılmıştır.



Şekil 2.11 Refrakter dökülebilir örneklerin üretim akış şeması

2.3.2 Materyal ve Metot

2.3.2.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

2.3.2.1.1 *1A Malzemesi.* Deneylerde ticari bir firmadan alınan 1A karışımı kullanılmıştır. Bu karışım sentetik sinter alümina (0-6 mm) esaslı, yüksek alüminalı, düşük çimentolu dökülebilir karışımıdır. Tabular alümina, kalsine alümina, reaktif alümina (% 5), mikro silika, kalsiyum alüminat çimentosu ve dağıtıcı katkısından oluşmaktadır. Yoğun dökülebilir uygulamalarında vibrasyonlu şekillendirmede (4-5 L/100 kg su) başarılıdır. Malzemenin akışkanlık ve doldurma özelliği % 5 sulu karışımla vibrasyon altında gözlemlenebilir. Vibrasyonsuz akışkanlık kontrolü için su miktarı yükseltilmelidir. (% 6-8)

2.3.2.1.2 *1B Malzemesi.* 1B, 1A karışımının reaktif alümina içermeyen ön karışım halidir.

2.3.2.1.3 *Seydişehir Reaktif Alüminası.* Bu çalışmalarda kullanılan reaktif alümina ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş optimum kalsinasyon sıcaklığı olan 1250 °C 'de 17 °C/dk ısıtma hızı ile kalsine edilmiş, 8 L iç hacimli atritör değirmende 8 saat süre ile öğütüldükten sonra saf su ile yıkanmış BB tozudur. 1B karışım malzemesinde reaktif alümina ağırlıkça % 5 oranında kullanılmıştır.

2.3.2.1.4 *Dağıtıcı Alüminalar.* Dökülebilir refrakter karışımlarında tanelerin zeta potansiyelini yükselterek disperse olmalarını ve bu sayede akışkanlığının artmasını sağlamak amacı ile Almatis firması üretimi olan ADW-1 ve ADS-3 dağıtıcı alüminaları kullanılmıştır. Kullanılan dağıtıcı alüminaların özellikleri Tablo 2.4 'de sunulmuştur.

2.3.2.1.5 *Cüruf.* İthal ve Seydişehir reaktif alümina katkılı 1A ve 1B karışımlarından hazırlanan krozelerde cüruf atağı testleri için İskenderun Demir Çelik Fabrikasından temin edilen Yüksek Fırın Cürufu ile Çelikhane Konverter Cürufları kullanılmıştır. Kurutulan daha sonra öğütülen cüruflar krozeler içerisine

yarı seviyede doldurulduktan sonra 1650 °C 'de 2 saat süre ile ısıl işleme tabi tutulmuştur. Fırından alınan krozeler kesme işlemine tabi tutulmuş, kesilen parçaların düzeltilmiş ve kırık yüzeyleri Leo 1430 VP model SEM 'de incelenmiştir. Kullanılan cürüfların kimyasal bileşimleri Tablo 2.5 'de sunulmuştur.

Tablo 2.4 Deneyleerde kullanılan dağıtıcı alüminalar (Almatis)

Kimyasal Bileşimi (%)	ADS-3	ADW-1
Al ₂ O ₃	76	80
Na ₂ O	0,10	0,10
CaO	1,80	1,80
B ₂ O ₃	2,80	0,03
1050 °C'de kızdırma kaybı	20,0	18,0
Fiziksel Özellikleri		
D ₅₀ [µm]	2,6	2,6
D ₉₀ [µm]	9,0	9,0

Tablo 2.5 İSDEMİR yüksek fırın ve çelikhane cürüflarının kimyasal bileşimleri (24.04.2008)

Bileşenler (%)	Y. Fırın Cürufu	Çelikhane Cürufu
SiO ₂	38,17	13,15
CaO	35,96	45,92
Al ₂ O ₃	12,43	1,37
MgO	5,77	2,67
FeO	0,206	21,45
S	0,572	0,12
MnO	1,96	5,47
K ₂ O	1,022	0,05
TiO ₂	0,62	0,35
K.B	0,942	3,76
B.B	0,82	3,58
FE	0,42	24,48
P ₂ O ₅	0,03	1,09
Fe ₂ O ₃	0,23	8,86
Na ₂ O	0,32	0,01
BAZ	1,09	3,97
Toplam	97,30	100,51
FeO+MnO	0	26,92

2.3.2.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması

2.3.2.2.1 Refrakter Karışımların Kendiliğinden Akıcı Özelliklerinin Belirlenmesi.

Refrakter karışımların kendiliğinden akıcı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ağırlıkça % 6,5 su ile 8 dakika boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılan refrakter harç karışımları (Tablo 2.6), alt çapı 10 cm, üst çapı 7 cm ve yüksekliği 5 cm olan koni şeklindeki kalıba doldurulduktan sonra yukarı kaldırmak suretiyle harcın yayılması sağlanmıştır. Dağıtıcı miktarları Almatis firmasının literatürdeki (Lorenz ve diğer., 2004) verilerine göre seçilmiştir.

2.3.2.2.2 *Bileşim Hazırlama ve Şekillendirme.* Ticari bir firmadan alınan 1A ve ağırlıkça % 5 Seydişehir reaktif alümina katkılı 1B karışımların kendiliğinden akıcı özellikleri belirlendikten sonra ağırlıkça % 6 oranında su kullanılarak mekanik karıştırıcıda 8 dakika süre ile karıştırılmıştır. ASTM C 862-02 'e göre hazırlanan refrakter harç 25x25x152 mm (genişlik x yükseklik x boy) ölçülerinde kalıplara dökülerek şekillendirilmiştir. Korozyon test numuneleri paslanmaz çelikten yapılmış 50x50 mm boyutlarındaki silindirik kalıplar kullanılarak, korozyon testi için ortası 20 mm çaplı delik bırakılarak şekillendirilmiştir. Soğukta basma mukavemeti testi için 40x40x40 mm boyutlarındaki paslanmaz çelik kalıp kullanılarak şekillendirme yapılmıştır. Dökülebilir refrakter reçeteleri Tablo 2.6 'da verilmiştir.

Tablo 2.6 Kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakter reçeteler

	1A (%)	1B (%)
Tabular alümina		
Kalsine alümina		
Mikrosilika		
Dağıtıcı		
Toplam	95	95
Reaktif Alümina (ALM)	5	-
Reaktif Alümina (SRA)		5
ADW-1	0,11	0,11
ADS-3	0,05	0,05
Su	6	6

2.3.2.2.3 Kurutma ve Sinterleme. 20 °C ‘de 24 saat bekletilen refrakter örnekler kalıptan çıkarıldıktan sonra, 110 °C ‘de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan örnekler 5 °C /dk ısıtma hızı ile 1500 °C ‘de 4 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme işlemlerinde Alser Marka SiC ısıtıcı elemanlı elektrikli fırın kullanılmıştır.

2.3.2.3 Numunelere Uygulanan Testler

Refrakter harç karışımların kendiliğinden akıcı özellikleri test edildikten sonra, pişmiş şekilli refrakterlerin birincil özellikleri; görünür porozite, su emme, görünür yoğunluk ve hacim ağırlığıdır. Bu özellikler ürün kalitesini kıyaslamada ve değerlendirmede yaygın olarak kullanılır ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda refrakter ürünlerin kullanımı ve seçiminde bir kriterdir.

1A ve 1B karışımlarından hazırlanmış refrakter numunelerin mukavemet gelişimi 3 nokta eğme mukavemetleri ölçülerek değerlendirilmiştir. Refrakterler yüksek sıcaklıkta kullanılan malzemeler olduğu için yüksek sıcaklık dayanımları çok önemlidir. Bu nedenle numunelerin yüksek sıcaklıktaki eğme dayanımları da ölçülerek değerlendirilmiştir. 25 x 25 x 152 mm boyutlarındaki prizmatik numuneler gerek oda sıcaklığı gerekse yüksek sıcaklık eğme mukavemetlerini ölçmede kullanılmıştır. Bununla birlikte refrakter numunelerin soğukta basma mukavemetleri, 40x40x40 mm boyutundaki numuneler kullanılarak ölçülmüştür.

2.3.2.3.1 Refrakter Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi. 1A ve 1B refrakter numuneleri ASTM C 20-00 ‘a uygun olarak su içerisinde 2 saat süreyle kaynatılmıştır. 12 saat su içerisinde bekletildikten sonra, su emmiş ve su içerisindeki ağırlıklarından hareketle görünür porozite, su emme, görünür yoğunluk ve hacim ağırlıkları hesaplanmıştır.

2.3.2.3.2 Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı. Refrakter numunelerin oda sıcaklığında üç nokta eğme dayanımları (CMOR), Shimadzu marka mekanik test cihazında ASTM C 133-97 ‘e uygun olarak ölçülmüştür. 25x25x152 mm

boyutlarındaki prizmatik numuneler 1,3 mm/dk yükleme hızında test edilmiştir. 1A ve 1B numune grubundan 4 adet numune test edilerek ortalaması alınmıştır.



Şekil 2.12 Netzsch marka yüksek sıcaklık üç nokta eğme dayanımı ölçüm cihazı

2.3.2.3.3 Yüksek Sıcaklıkta Üç Nokta Eğme Dayanımı. Refrakter numunelerin yüksek sıcaklık üç nokta eğme (HMOR) dayanımları, Netzsch marka yüksek sıcaklık üç nokta eğme dayanım ölçüm cihazında ASTM C 583-05 'e uygun olarak ölçülmüştür (Şekil 2.12). 25x25x152 mm boyutlarındaki prizmatik numuneler, oda sıcaklığından 980 °C 'ye max. 330 °C/saat, 980 °C 'den 1480 °C 'ye max. 110 °C/saat ısıtma hızı ile çıkılarak, test sıcaklığında minimum 3 saat bekletilmiştir. Yükleme hızı 778 N/dk 'dır. 1A ve 1B numune grubundan 5 adet numune test edilerek ortalaması alınmıştır.

2.3.2.3.4 Soğukta Basma Dayanımı. Refrakter numunelerin soğukta basma dayanımları (CCS), soğukta basma dayanım ölçüm cihazında ASTM C 133-97 'e uygun olarak ölçülmüştür. 40x40x40 mm boyutlarındaki prizmatik refrakter numuneleri 12 MPa/dk yükleme hızında test edilmiştir. 1A ve 1B numune grubundan 5 adet numune test edilerek ortalaması alınmıştır.

2.3.2.3.5 *Termal Şok Dayanımı*. Bu test, refrakter malzemenin ani sıcaklık değişimlerinden kaynaklanan strese karşı koyma kabiliyetini gösterir. Çevrim testinde fırın sıcaklığı 1200 °C olduğu için refrakter malzemenin daha düşük veya daha yüksek sıcaklıklarda yapılan çevrimlere karşı koyma kabiliyetini belirlemeyebilir, ancak refrakter malzemeleri kıyaslamada olduğu kadar araştırma ve geliştirme için gerekli bir testtir. Bu testte, termal çevrim yapılmış prizma şeklindeki numunelerin dayanım kaybı ve sürekliliğindeki azalma belirlenir. Dayanım kaybı, termal çevrim yapılmış ve yapılmamış numunelerin üç nokta eğme dayanımı (MOR) arasındaki farktan hesaplanır. Yapısal sürekliliğindeki azalma, termal çevrim öncesi ve sonrasındaki ultrases şiddeti arasındaki farktan tahmin edilir.

$$V = L / t \dots\dots\dots(2.1)$$

L : Numune boyu (metre)

t : Ölçülen ses geçiş zamanı (saniye)

V : Ultrases şiddeti (m/s)

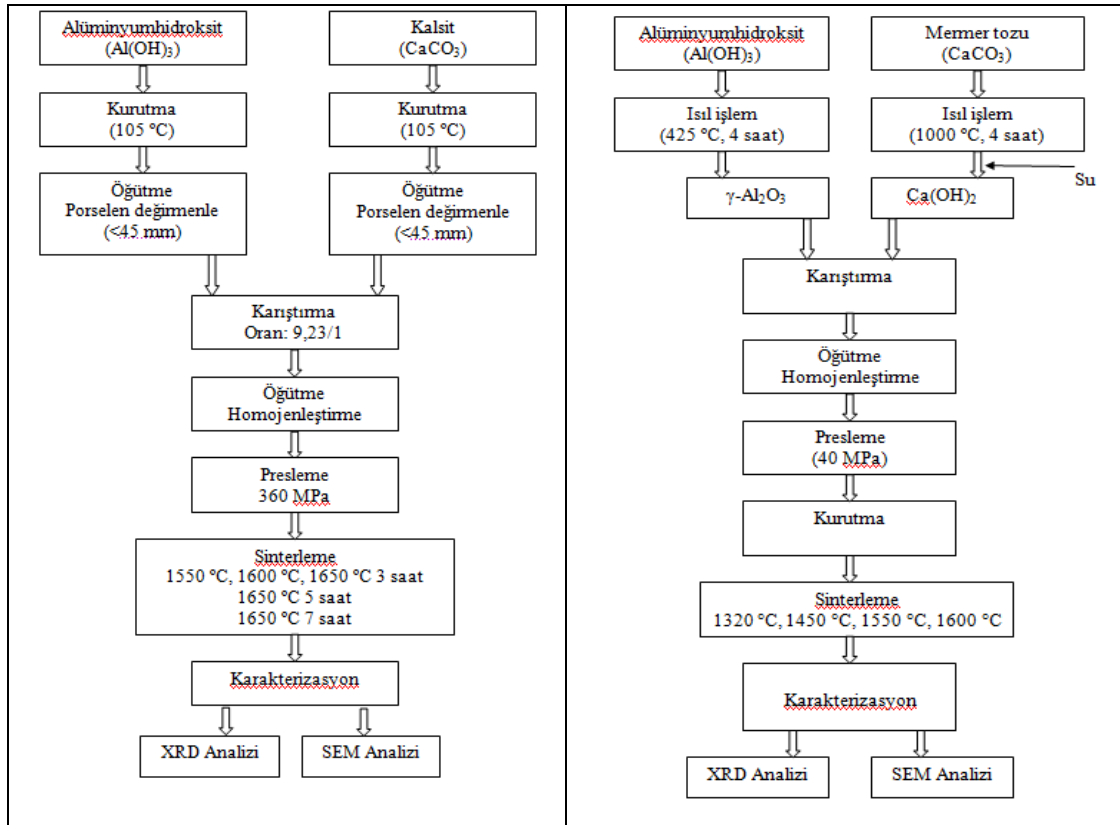
Refrakter numunelerin termal şok dayanımları ASTM C 1419-99a 'ya uygun olarak ölçülmüştür. 25x25x152 mm boyutlarındaki prizmatik numuneler ultrases cihazında ses dalgasının geçiş süresi (µs) ölçüldükten sonra ultrases şiddetleri (m/s) hesaplanmıştır. Daha sonra numuneler 2 eşit gruba ayrılarak 1. grup ASTM C 133-97 'a uygun olarak oda sıcaklığı üç nokta eğme dayanımları ölçülmüş, 2. grup ise ASTM C 1171-05 'e uygun olarak 1200 °C 'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta fırın içerisinde 10-15 dakika bekletildikten sonra fırın dışarısına çıkarılarak havada 10-15 dakika süreyle soğutulmuştur. Bu çevrim 5 defa uygulanmıştır. 5. çevrim sonunda numuneler ultrases cihazında ultrases şiddetleri hesaplandıktan sonra oda sıcaklığında üç nokta eğme dayanımları ölçülmüştür. Termal çevrim öncesi ve sonrası ölçülen ultrases şiddeti ve oda sıcaklığı üç nokta eğme dayanımı değerinden ultrases şiddeti kaybı ve oda sıcaklığında üç nokta eğme dayanım kaybı yüzde olarak hesaplanmıştır. 1A ve 1B numune grubundan 8 adet numune test edilerek ortalaması alınmıştır.

2.3.2.3.6 *Korozyon Davranışının İncelenmesi.* 50x50 mm boyutlarına sahip silindirik şekilli numunelerin içi 20 mm çapında pota şeklinde işlenerek içerisine öğütülmüş sabit ağırlıktaki pota cürufu konulmuştur. 1650 °C 'de 1 saat süreyle fırında bekletilen numuneler fırın içinde soğutulmaya bırakılmıştır. Korozyon testine tabi tutulan numuneler merkezlerinden iki ayrı parçaya kesilmiştir. Kesit boyunca cüruf ve refrakter arasında meydana gelen etkileşimler görsel olarak incelenmiştir. Meydana gelen cüruf sızmasının miktarı, refrakterdeki kopmalar göz önüne alınmıştır. Refrakter numunelerden kesilen temsili numuneler seramografik hazırlama aşamalarından geçirildikten sonra farklı numunelerde meydana gelen korozyon miktarı ve cüruf refrakter reaksiyonu sonucu oluşan bölgeler Leo 1430 VP model SEM cihazında incelenmiştir.

2.4 Kalsiyum Hekzalüminat Üretimi

Kalsiyum hekza alüminatın ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CA}_6$) termal genleşme katsayısı $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak Al_2O_3 'e benzerliğinden dolayı her iki malzeme arasında termal ($20^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$) genleşme katsayısı uyumsuzluğu küçüktür. CA_6 özellikle alüminyum endüstrisinde (alüminyum eriyiklerinde düşük ıslanabilirliği), çimento endüstrisinde (alkalili ortamda yüksek kimyasal direnci), çelik endüstrisi (yüksek refrakterlik ve demir içerikli cürufların düşük çözünürlüğü), petrokimya endüstrisi (indirgen atmosferde kararlılık) avantajlı kullanım alanlarıdır. CA_6 fazı yeni sentetik yoğun refrakter agrega olarak alüminyuma karşı direnci, termomekanik özellikleri ve termal iletkenlik özellikleri olumlu etkilemektedir. Tabular alümina ve MA-spinelleri sentetik alümina esaslı olarak yüksek performanslı alümina refrakterleridir. Bu malzemeler, ince matriks bileşenler olarak kalsine ve refrakter alüminalar, kalsiyum alüminat çimentosu ve dağıtıcı alüminalar ile birlikte refrakter dökülebilirleri oluştururlar. 1300°C 'nin üzerinde kalsiyum alüminat çimentolu bağlı dökülebilirlerde mineralojik faz olarak CA_6 oluşur ve alümina ve spinel tanelere kuvvetlice bağlanır. Bu faz kullanılmış astarlarda XRD ile saptanmış ve SEM incelemelerinde cürufun sızmasını engelleyen bariyer tabaka olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada dökülebilirde ısıl işlem esnasında hacimsel büyüme gerçekleşmeyen önceden hazır (preformed) CA_6 oluşturulması amaçlanmıştır. Bu

konudaki çalışmalar Almanya’da Almatıs GmbH şirketinin AR-GE bölümünde ve Bonn Refrakter ve Seramik Araştırma Enstitüsünde yapılmış ve devam etmektedir. Buradaki çalışmalardan farklı olarak bu araştırmada ısıtma ve soğutma rejiminin kinetiğine yoğunlaşıp daha ekonomik ve küçük kristalli CA_6 fazının üretimine odaklanılacaktır.



Şekil 2.13 Kalsiyum heksalüminat üretim akış şeması.

2.4.1 Deney Programı

Bu çalışmanın amacı kalsiyum heksalüminat (CA_6) üretim şartlarını araştırmaktır. Deneysel çalışmalarda alümina kaynağı olarak; Seydişehir gibsit, Seydişehir kalsine gibsit, kalsiyum oksit kaynağı olarak da kalsine Reis mermer tozu [$Ca(OH)_2$] ve İzmir-Öztüre yöresine ait kireçtaşı kullanılmıştır (Tablo 2.7). Kalsiyum heksalüminat yapacak oranlarda alümina ve kalsiyum oksit içeren hammaddeler karıştırma, öğütme, kurutma, presleme ve değişik sıcaklıklarda sinterleme işlemlerinden sonra

elde edilen numunelerin fiziksel özellikleri belirlenmiş ve faz analizleri yapılmıştır (Şekil 2.13).

Tablo 2.7 Deneyleerde kullanılan karışımlar

Hammaddeler	1. Karışım	2. Karışım
Seydişehir gipsit	X	
Seydişehir kalsine gipsit (γ -alümina)		X
Kalsine mermer tozundan sönmüş kireç Ca(OH)_2		X
Kireçtaşı	X	

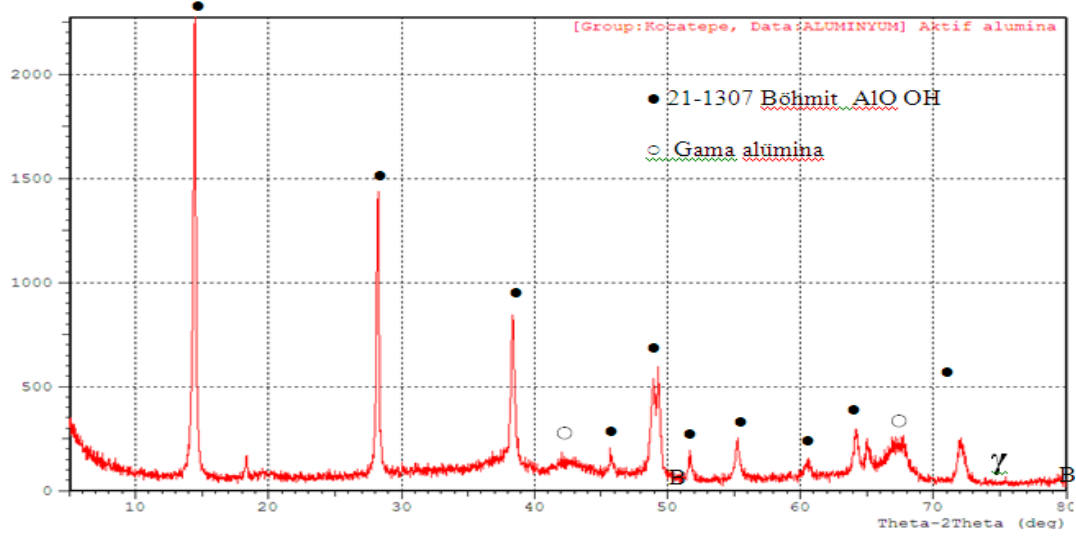
2.4.2 Materyal ve Metot

2.4.2.1 Deneyleerde Kullanılan Malzemeler

2.4.2.1.1 *Seydişehir Gipsiti*. Seydişehir 'de üretilen alüminyum hidroksit [Gipsit, Al(OH)_3] kurutulduktan sonra 400 °C 'de kalsinasyon sonrası karışımlarda kullanılmıştır. Seydişehir gipsiti 400 °C 'de 4 saat süre ile kalsine edildiğinde böhmüt + γ - Al_2O_3 fazları oluşmakta ve yaklaşık 300 m²/g özgül yüzey alanına sahip olmaktadır. Seydişehir gipsitin kimyasal bileşimi tablo 2.8 'de ve kalsine edilmiş gipsitin XRD paternleri de Şekil 2.14 'da verilmiştir.

Tablo 2.8 Deneyleerde kullanılan hammaddelerin özellikleri

	Birim	Seydişehir Kalsine Gipsit	Seydişehir Gipsit	Reis Mermer Tozu	Öztüre-İzmir Kireçtaşı
Al_2O_3	%		65,12		
Na_2O	%		0,26		
Fe_2O_3	%		0,01	0,02	
MgO	%			2,21	
SiO_2	%		0,01	0,24	
CaO	%			49,53	55,89
K.K	%		34,61	40,00	43,91
BET	m ² /g	300			



Şekil 2.14 Seydişehir kalsine gibsitin XRD paterni.

2.4.2.1.2 Mermer Tozu. Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan mermer tozu Afyon – Ankara yolu 10. km 'de bulunan Reis Mermer Fabrikası filtre pres ünitesinden alınmıştır. Reis Mermer tozu % 97,5 oranında kalsiyum karbonat içermektedir. -125 µm boyutundaki filtre pres ürünü mermer tozu sulu olarak öğütülmüş ve -63 µ 'a sulu olarak elenmiştir. Reis mermer tozunun XRD paternleri Şekil 2.15 'de sunulmuştur.

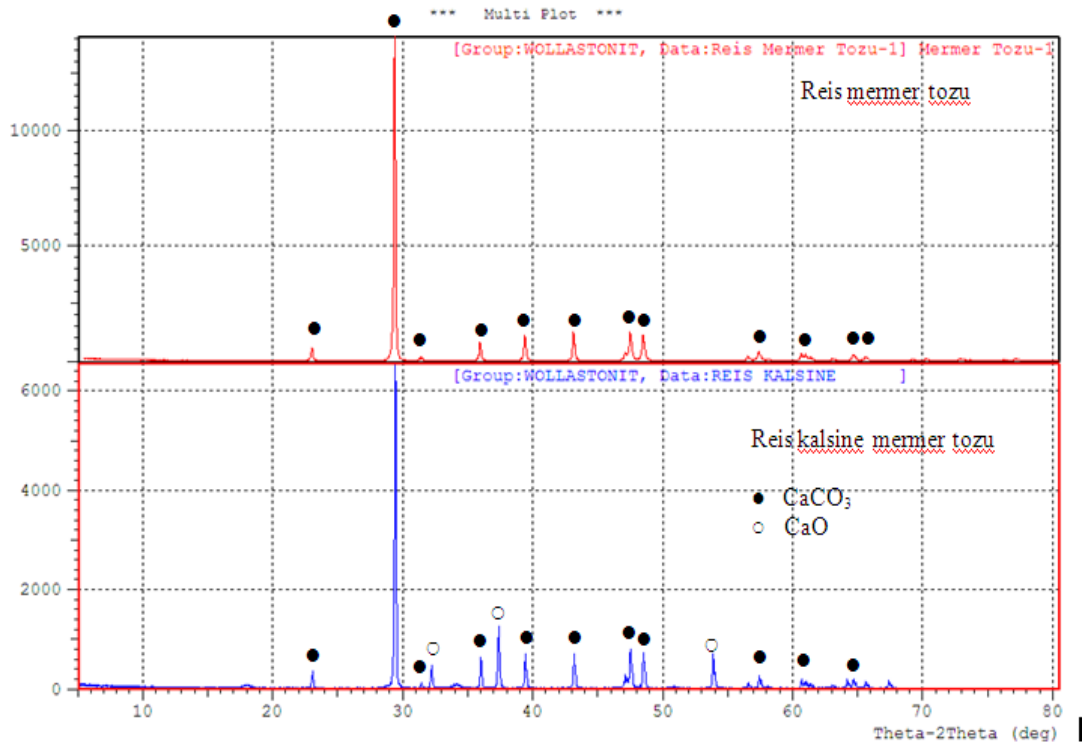
2.4.2.1.3 Sönmüş Kireç [$Ca(OH)_2$]. 400 °C/saat ısıtma hızı ile 1200 °C 'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat süre ile kalsine edilmiş Reis mermer tozu (+4 mm elek fraksiyonu) su ile $Ca(OH)_2$ 'e dönüştürülerek kullanılmıştır. Reis kalsine mermer tozunun XRD paternleri Şekil 2.15 'de sunulmuştur.

2.4.2.1.4 Kireçtaşı. Deneyde kullanılan $CaCO_3$, İzmir-Öztüre yöresine ait olup, % 99,8 saflıktadır.

2.4.2.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması

Kalsine gibsit ve kalsine mermer tozu kullanılan numunelerde ağırlıkça % 90 kalsine gibsit ve % 10 kalsine mermer tozu kullanılmıştır. Bu karışım homojenizasyon amacı ile jet değirmende 30 dk süre ile az miktarda bilye kullanılarak öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütülmüş karışımdan 8 'er gram alınarak

tek eksenli preste 40 MPa 'lık basınç altında presleme yapılmıştır. Şekillendirilmiş numuneler 1 gün süreyle oda sıcaklığında bekletilmiş, daha sonra etüvde 105 ± 5 °C 'de kurutulmuştur. Kurutulan numuneler Nabertherm marka fırında 1320 °C, 1450 °C, 1550 °C ve 1600 °C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Belirtilen sıcaklıklara 5 °C / dk hızla çıkılmış ve bu sıcaklıklarda 2 saat süreyle bekletildikten sonra fırın kendi halinde soğumaya geçmiştir. 1320 °C, 1450 °C, 1550 °C ve 1600 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin faz analizi AKÜ 'de bulunan X-Işınları difraksiyonu (XRD) ile incelenmiştir.



Şekil 2.15 Mermer tozu ve kalsine mermer tozunun XRD paternleri.

Alüminyum hidroksit ve kalsit 105 °C 'de kurutulmuş ve alümina bilyeli porselen değirmen kullanılarak öğütülmüştür. Öğütmede Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü atölyesindeki porselen değirmen kullanılmıştır. Değirmenin boyutları 200mmX170mm, bilye şarjı 3797 g, değirmen hızı 70 d/dk ve öğütme işlemi sonucunda 45 µm elek altına ulaşılmıştır. Her iki hammadde 45 µm 'ye indirildikten sonra gerekli oranlarda karıştırılmıştır. Karışım tekrar değirmende öğütülerek homojenizasyonu sağlanmıştır. Homojenliğin belirlenmesinde, karışımların farklı

bölgelerinden alınan örneklerin kızdırma kayıp oranlarının her yerde aynı olması prensibinden yararlanılmıştır. Hazırlanmış olan toz karışım 25 mm çapında silindirik numuneler halinde preslenmiştir. Presleme sonrası numuneler 115 °C 'de 30 dakika kurutulup 1550 °C, 1600 °C 'de 3 saat, 1650 °C 'de 3, 5 ve 7 saat sinterleme sürelerinde pişirilmiştir. Sinterleme rejiminin faz değişimlerine ve hibonit kristallerinin mikro yapısına etkisi için farklı fırın rejimleri seçilmiştir. Sinterleme sonrası oluşan fazlar X-Işınları difraksiyonu (XRD) cihazı ile belirlenmiş ve sinterlenen numunelerin mikroyapısı DEÜ 'de bulunan SEM cihazı ile karakterize edilmiştir.

B Ö L Ü M Ü Ç

DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

3.1 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alüminadan Reaktif Alümina Üretimi Deney Sonuçları

Yerli kaynaklardan reaktif alümina üretiminde ilk akla gelen ürün Seydişehir Eti Alüminyum İşletmesi 'nde elektrolizhane için üretilen ve ara ürün olan metalurjik kalite kalsine alüminadır. Bu bölümde Seydişehir metalurjik kalite kalsine alümina ile ithal Almatis alüminaları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda Seydişehir alüminasının tamamının alfa alümina olmadığı, Na₂O oranının yüksek ve iri taneli olduğu ($d_{90} = 78,37 \mu\text{m}$) görülmüştür. Bunun üzerine aşağıda açıklanan deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.1.1 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alüminayı α -Alüminaya Dönüştürme Deney Sonuçları

Seydişehir 'de üretilen metalurjik kalite kalsine alüminanın incelenmesi ve Seydişehir fabrika yetkilileri ile yapılan görüşmeler sonucunda; bu fabrikanın alüminyum metali üretmek üzerine projelendirildiği, bu projede tamamı α -alümina olan ara ürün istenmediği, üretilen alüminanın % 25 civarında α -alümina içermesinin yeterli olduğu, diğer kısmının geçiş alüminalarından oluşması gerektiği bu nedenle gibsitin kalsinasyon işleminin 1150 °C civarında gerçekleştirildiği ifade edilmiştir. İthal ürünlerdeki reaktif alüminalardaki α -alümina miktarı %95-98 aralığında değişmektedir. Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminanın özgül yüzey alanının yüksek olmasının (60-70 m²/g) nedeni geçiş alüminalarıdır. Bu inceleme üzerine Seydişehir alüminasını alfa alüminaya dönüştürülmesi için 1200 ve 1250 °C 'lerde yeniden kalsine edilmiş, deney sonuçları Şekil 3.21-3.33 'de verilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde 1200 °C 'de kalsine edilmiş ürünlerde bir miktar geçiş alüminasının bulunduğu görülmüştür. 1250 °C 'de kalsine edilen ürünlerin tamamı α -alüminadan oluşmaktadır.

3.1.2 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alümina Öğütme Deney Sonuçları

Örnek olarak alınan Almatis reaktif alüminası 1 µm altı incelikte alüminadır. Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminanın yaklaşık 80 µm altı incelikte olması öğütme işlemini gerektirmiştir. Öğütme işleminde porselen ve atritör değirmen karşılaştırma amacı ile denenmiştir.

3.1.2.1 Porselen Değirmende Yapılan Öğütme Deneyleri ve Sonuçları

Porselen değirmende 12, 24 ve 48 saat olmak üzere üç değişik sürede öğütmeler yapılmıştır (Tablo 3.1). Öğütme işlemi sırasında değirmen dönüş hızı 70 d/dk 'ya ayarlanmıştır. Kuruma sırasında tanelerin birbirine yapışmalarını önlemek amacı ile su yerine alkol kullanılmıştır.

Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3. 'da 12, 24 ve 48 saat süreli öğütme sonucu elde edilen tozların tane boyut dağılımları görülmektedir. Bu sürelerde öğütmeler tozların D₁₀, D₅₀ ve D₉₀ değerleri Tablo 3.2 'de sunulmuştur. Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3 'da görüldüğü gibi 48 saat süre ile öğütme ile ancak ürünün D₉₀ boyutu 6,36 µm 'a indirilebilmiştir. Öğütme işleminin daha kısa sürede ve 1 µm altı incelikte olabilmesi için kullanılan bilyelerin 2-3 mm çapında ve kurutma sonrası tanelerin serbest kalmasını sağlamak amacı ile de öğütmenin alkol sıvısı içerisinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

12 ve 24 saatlik öğütme ürünleri bimodal iken, 48 saat öğütme sonunda iri taneler ince tane grubuna dönüştüğü için monomodal tane yapısı oluşmuştur. Bu deney sonuçlarına göre 48 saat süreli öğütme yapılmasına rağmen tozların tamamının 1 µm altı inceliği öğütülmesi mümkün olmamıştır.

Tablo 3.1 Alümina bilyeli porselen değirmende 12, 24 ve 48 saat süreli öğütme deneyleri sonuçları

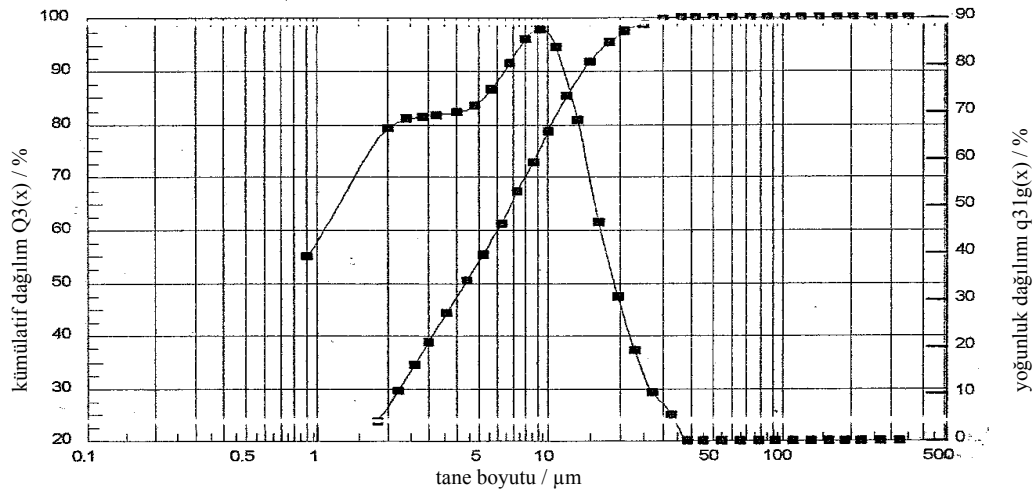
Alümina bilyeli Porselen değirmende	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
12 saat öğütme	1,05	4,39	14,26
24 saat öğütme	0,94	3,19	11,59
48 saat öğütme	0,80	2,09	6,36

3.1.3.2 Atritör Değirmende Yapılan Öğütme Deneyleri ve Sonuçları

Atritör değirmende öğütme devri 220, 350 ve 660 d/dk, öğütme süresi de 0,5, 1, 2 ve 4 saat olarak değiştirilmiştir. Öğütme sonuçları Şekil 3.4-3.10 'da verilmiştir. Atritör değirmende yapılan öğütme deneylerinin sonuçları toplu olarak Tablo 3.2 'de sunulmuştur. Tablo 3.2 'de görüldüğü gibi 660 d/dk 'da 4 saat öğütme sonucunda tozun % 90 'ı 4,59 μm olmuştur. Öğütme süresi 6 saate çıkarıldığında tozun tamamı 1 μm altına inebilir.

Tablo 3.2 Alümina bilyeli atritör değirmende öğütme deneylerinin sonuçları

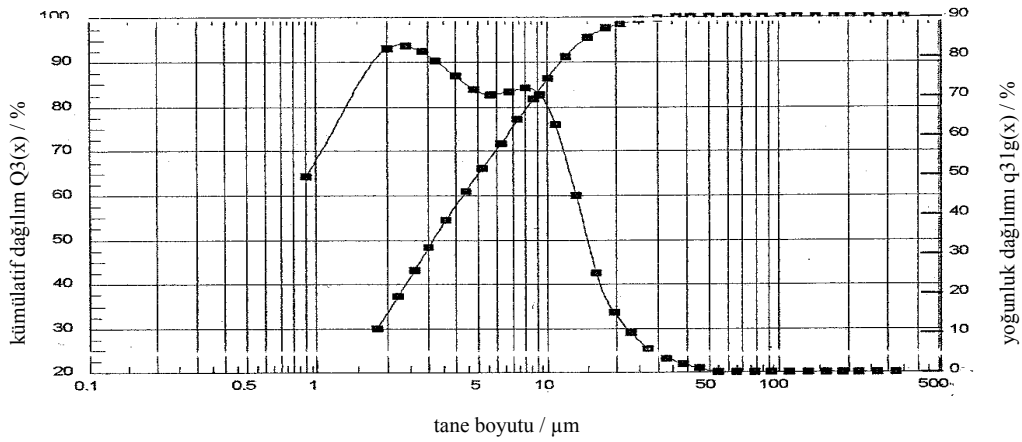
Değir. Hızı (d/dk)	Öğütme Süresi(saat)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
220	1	1,05	5,03	16,40
220	2	1,02	4,57	17,46
350	1	1,03	4,68	20,64
660	0,5	1,20	7,02	22,58
660	1	1,00	3,90	11,96
660	2	0,82	2,18	6,36
660	4	0,77	1,86	4,59



Parçacık Dağılımı

x0/ μm	Q3/%	x0/ μm	Q3/%	x0/ μm	Q3/%	x0/ μm	Q3/%
1.80	23.50	7.40	67.09	30.00	99.57	122.00	100.00
2.20	29.28	8.60	72.66	36.00	100.00	146.00	100.00
2.60	34.24	10.00	78.40	42.00	100.00	174.00	100.00
3.00	38.51	12.00	85.01	50.00	100.00	206.00	100.00
3.60	43.99	15.00	91.62	60.00	100.00	246.00	100.00
4.40	50.07	18.00	95.29	72.00	100.00	294.00	100.00
5.20	55.23	21.00	97.33	86.00	100.00	350.00	100.00
6.20	60.93	25.00	98.77	102.00	100.00		
x10 =	1.05 μm	x50 =	4.39 μm	x90 =	14.26		
x16 =	1.39 μm	x84 =	11.69 μm	x99 =	26.44		
VMD =	6.34 μm	Sv =	2.15 m ² /cm ³	c _{opt} =	2.47		

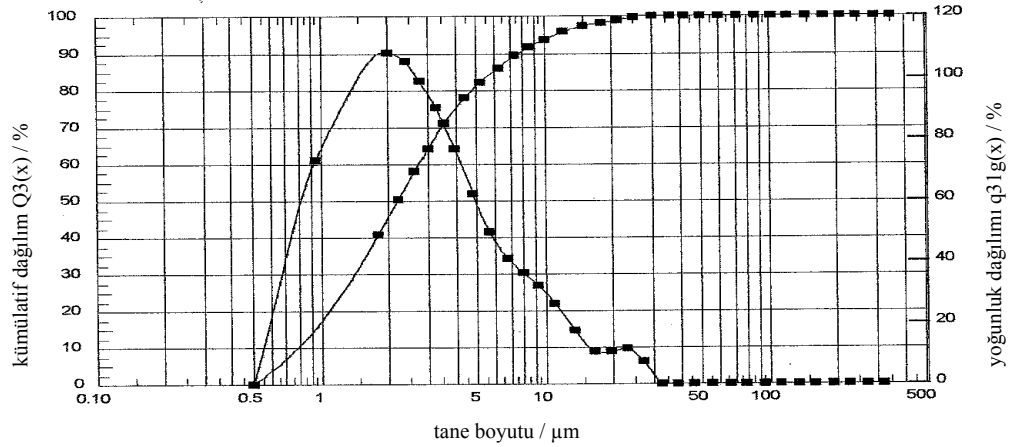
Şekil 3.1 Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminasının alümina bilyeli porselen değirmende 12 saat öğütme deney sonuçları.



Parçacık Dağılımı

x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%
1.80	29.80	7.40	76.76	30.00	99.55	122.00	100.00
2.20	36.94	8.60	81.46	36.00	99.82	146.00	100.00
2.60	42.94	10.00	86.06	42.00	99.94	174.00	100.00
3.00	47.98	12.00	91.01	50.00	100.00	206.00	100.00
3.60	54.20	15.00	95.35	60.00	100.00	246.00	100.00
4.40	60.74	18.00	97.34	72.00	100.00	294.00	100.00
5.20	65.93	21.00	98.35	86.00	100.00	350.00	100.00
6.20	71.30	25.00	99.10	102.00	100.00		
x10 =	0.94 μm	x50 =	3.19 μm	x90 =	11.59		
x16 =	1.20 μm	x84 =	9.37 μm	x99 =	24.48		
VMD =	5.08 μm	Sv =	2.53 m ² /cm ³	c_opt =	2.32		

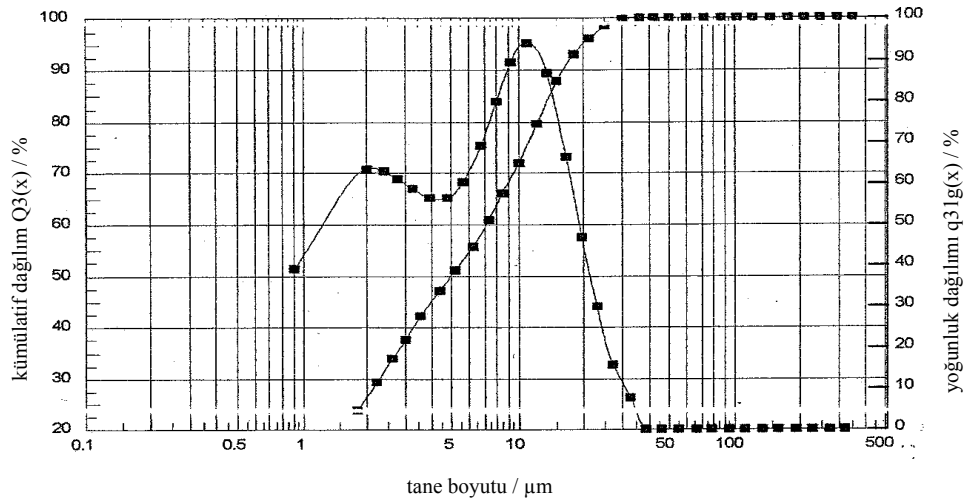
Şekil 3.2 Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminasının alümina bilyeli porselen değirmende 24 saat öğütme deney sonuçları.



Parçacık Dağılımı (x0/μm mikron olarak elek açıklığını ifade eder)

x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%
1.00	15.61	35.00	100.00	95.0	100.00	190.0	100.00
5.00	80.86	40.00	100.00	100.0	100.00	195.0	100.00
10.00	93.36	45.00	100.00	110.0	100.00	200.0	100.00
15.00	97.09	50.00	100.00	115.0	100.00	212.0	100.00
20.00	98.37	60.00	100.00	120.0	100.00	250.0	100.00
25.00	99.44	75.00	100.00	160.0	100.00	300.0	100.00
30.00	100.00	85.00	100.00	170.0	100.00	350.0	100.00
32.00	100.00	90.00	100.00	180.0	100.00		
x10 =	0.82 μm	Ortalama =	2.20 μm	x90 =	7.96 μ		
x16 =	1.01 μm	x84 =	5.73 μm	x100 =	30.00		
VMD =	3.61 μm	Sm =	1E+04 cm ² /g	c_opt =	1.95 %		

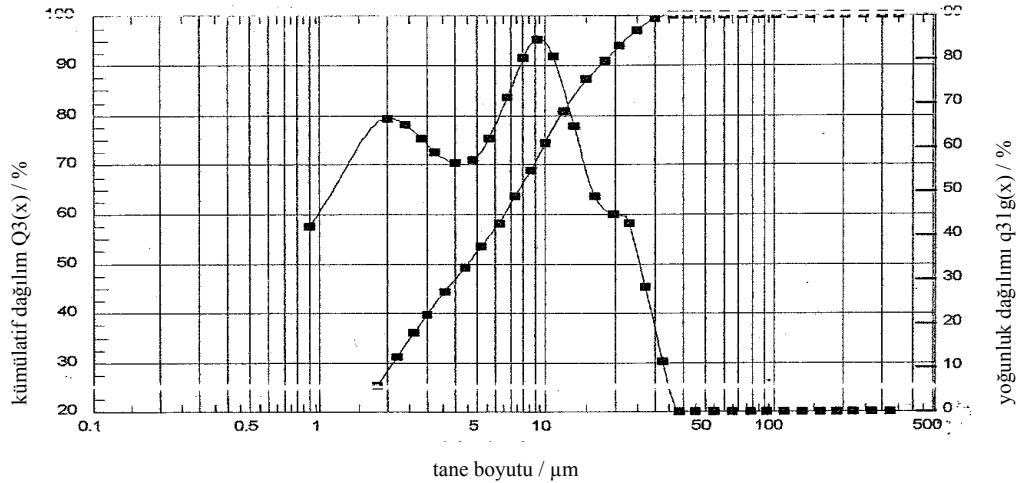
Şekil 3.3 Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminasının alümina bilyeli porselen değirmende 48 saat öğütme deney sonuçları.



Parçacık Dağılımı

x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%
1.80	23.44	7.40	60.70	30.00	99.40	122.00	100.00
2.20	28.94	8.60	65.90	36.00	100.00	146.00	100.00
2.60	33.49	10.00	71.73	42.00	100.00	174.00	100.00
3.00	37.26	12.00	79.17	50.00	100.00	206.00	100.00
3.60	41.88	15.00	87.56	60.00	100.00	246.00	100.00
4.40	46.77	18.00	92.79	72.00	100.00	294.00	100.00
5.20	50.84	21.00	95.91	86.00	100.00	350.00	100.00
6.20	55.42	25.00	98.16	102.00	100.00		
x10 =	1.05 μm	x50 =	5.03 μm	x90 =	16.40 μm		
x16 =	1.39 μm	x84 =	13.73 μm	x99 =	28.38 μm		
VMD =	7.19 μm	Sv =	2.08 m ² /cm ³	c_opt =	2.19 %		

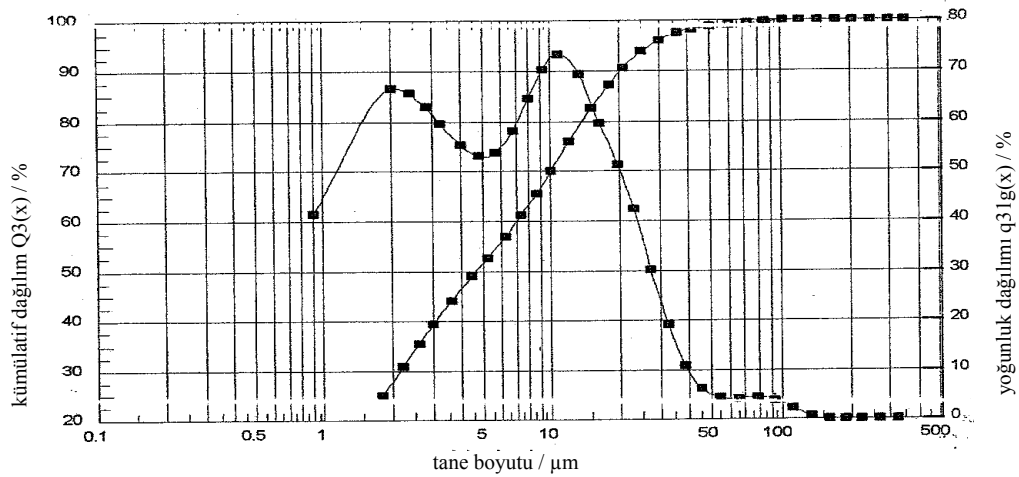
Şekil 3.4 Alümina bilyeli atritör değirmende 220 d/dk 'da 1 saat öğütme sonuçları.



Parçacık Dağılımı

x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%
1.80	25.17	7.40	63.44	30.00	99.12	122.00	100.00
2.20	30.96	8.60	68.66	36.00	100.00	146.00	100.00
2.60	35.68	10.00	74.18	42.00	100.00	174.00	100.00
3.00	39.54	12.00	80.56	50.00	100.00	206.00	100.00
3.60	44.20	15.00	86.84	60.00	100.00	246.00	100.00
4.40	49.10	18.00	90.70	72.00	100.00	294.00	100.00
5.20	53.23	21.00	93.68	86.00	100.00	350.00	100.00
6.20	57.97	25.00	96.90	102.00	100.00		
x10 =	1.02 μm	x50 =	4.57 μm	x90 =	17.46 μm		
x16 =	1.33 μm	x84 =	13.64 μm	x99 =	29.72 μm		
VMD =	7.16 μm	Sv =	2.17 m ² /cm ³	c_opt =	3.14 %		

Şekil 3.5 Alümina bilyeli atritör değirmende 220 d/dk 'da 2 saat öğütme sonuçları.

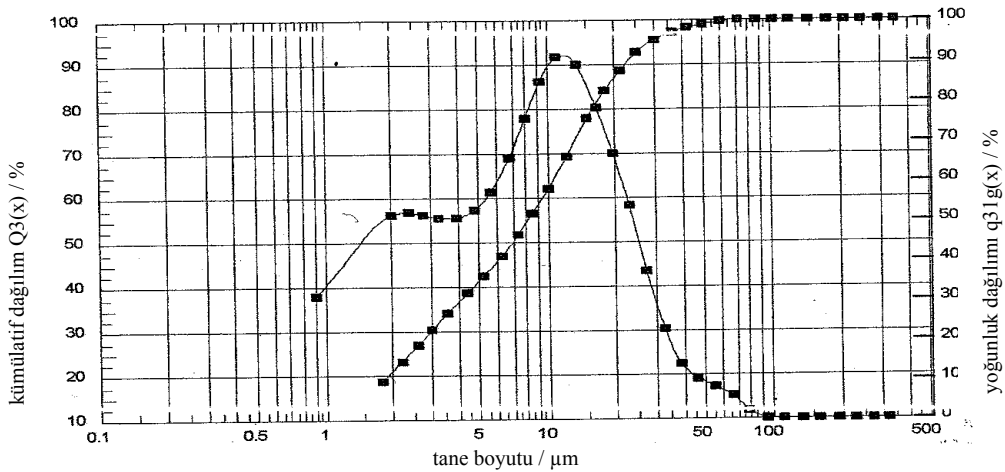


Parçacık Dağılımı

x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%
1.80	24.75	7.40	60.99	30.00	95.95	122.00	99.97
2.20	30.53	8.60	65.18	36.00	97.43	146.00	100.00
2.60	35.27	10.00	69.77	42.00	98.15	174.00	100.00
3.00	39.16	12.00	75.55	50.00	98.59	206.00	100.00
3.60	43.84	15.00	82.26	60.00	98.91	246.00	100.00
4.40	48.64	18.00	86.96	72.00	99.22	294.00	100.00
5.20	52.47	21.00	90.38	86.00	99.55	350.00	100.00
6.20	56.55	25.00	93.59	102.00	99.81		

x10 =	1.03 μm	x50 =	4.68 μm	x90 =	20.66 μm
x16 =	1.34 μm	x84 =	16.11 μm	x99 =	63.40 μm
VMD =	8.9 μm	Sv =	2.12 m ² /cm ³	c_opt =	9.49 %

Şekil 3.6 Alümina bilyeli atritör değirmende 350 d/dk 'da 1 saat öğütme sonuçları.

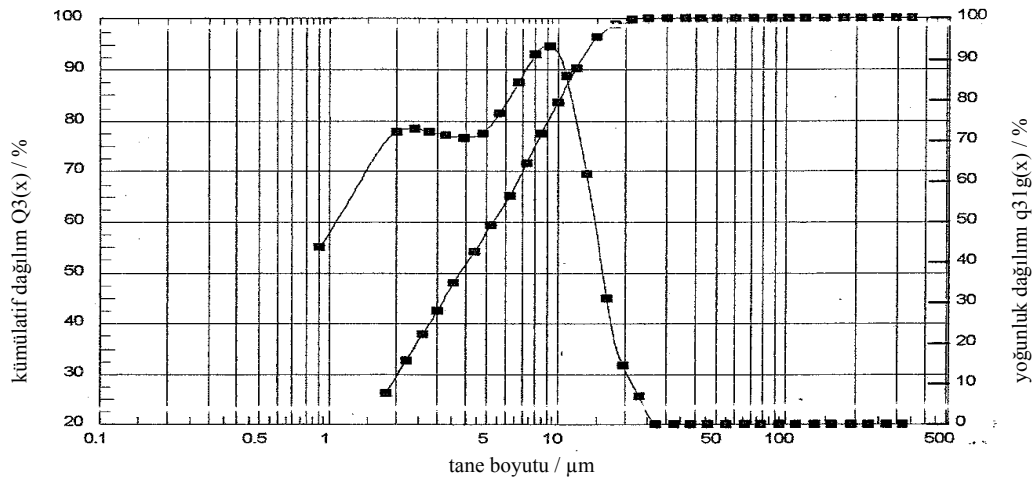


Parçacık Dağılımı

x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%
1.80	18.61	7.40	51.59	30.00	95.39	122.00	100.00
2.20	23.08	8.60	56.51	36.00	97.16	146.00	100.00
2.60	26.83	10.00	62.04	42.00	98.07	174.00	100.00
3.00	30.01	12.00	69.20	50.00	98.82	206.00	100.00
3.60	34.01	15.00	77.80	60.00	99.44	246.00	100.00
4.40	38.42	18.00	83.97	72.00	99.87	294.00	100.00
5.20	42.22	21.00	88.41	86.00	100.00	350.00	100.00
6.20	46.57	25.00	92.45	102.00	100.00		

x10 =	1.20 μm	x50 =	7.02 μm	x90 =	22.58 μm
x16 =	1.62 μm	x84 =	18.02 μm	x99 =	52.88 μm
VMD =	10.1 μm	Sv =	1.75 m ² /cm ³	c_opt =	5.46 %

Şekil 3.7 Alümina bilyeli atritör değirmende 660 d/dk 'da 30 dakika öğütme sonuçları.

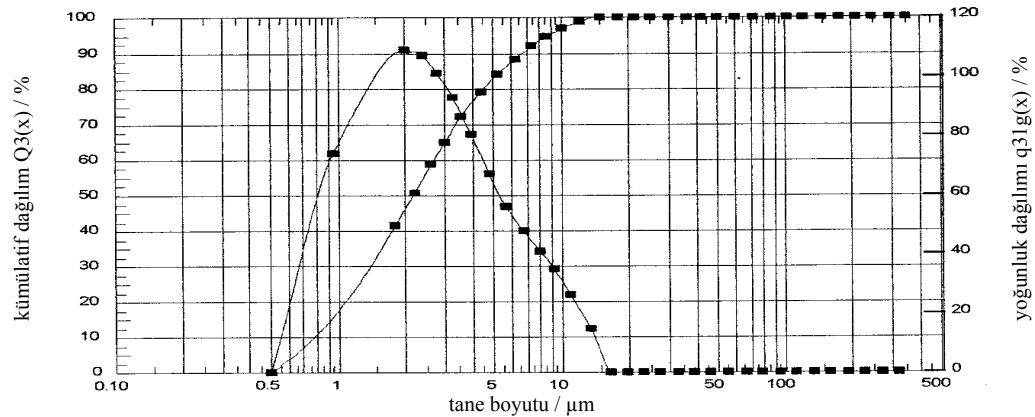


Parçacık Dağılımı

x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%	x0/μm	Q3/%
1.80	26.08	7.40	71.33	30.00	100.00	122.00	100.00
2.20	32.34	8.60	77.26	36.00	100.00	146.00	100.00
2.60	37.62	10.00	83.35	42.00	100.00	174.00	100.00
3.00	42.09	12.00	90.12	50.00	100.00	206.00	100.00
3.60	47.72	15.00	96.08	60.00	100.00	246.00	100.00
4.40	53.86	18.00	98.53	72.00	100.00	294.00	100.00
5.20	59.06	21.00	99.49	86.00	100.00	350.00	100.00
6.20	64.88	25.00	100.00	102.00	100.00		

x10 =	1.00 μm	x50 =	3.90 μm	x90 =	11.96 μm
x16 =	1.30 μm	x84 =	10.19 μm	x99 =	19.47 μm
VMD =	5.43 μm	Sv =	2.31 m ² /cm ³	c_opt =	8.71 %

Şekil 3.8 Alümina bilyeli atritör değirmende 660 d/dk 'da 1 saat öğütme sonuçları.

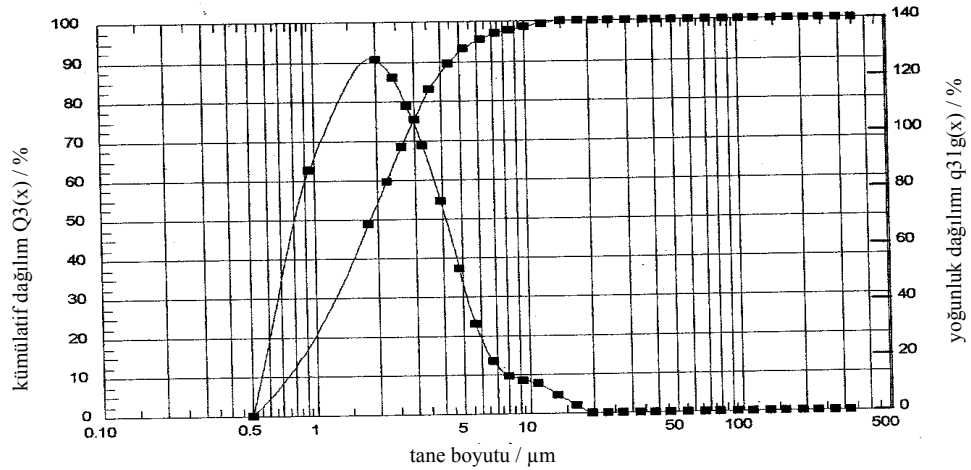


Parçacık Dağılımı (x0/μm mikron olarak elek açıklığını ifade eder)

x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%	x0/μm	EL. ALTI%
1.00	15.79	35.00	100.00	95.0	100.00	190.0	100.00
5.00	82.51	40.00	100.00	100.0	100.00	195.0	100.00
10.00	96.56	45.00	100.00	110.0	100.00	200.0	100.00
15.00	100.00	50.00	100.00	115.0	100.00	212.0	100.00
20.00	100.00	60.00	100.00	120.0	100.00	250.0	100.00
25.00	100.00	75.00	100.00	160.0	100.00	300.0	100.00
30.00	100.00	85.00	100.00	170.0	100.00	350.0	100.00
32.00	100.00	90.00	100.00	180.0	100.00		

x10 =	0.82 μm	Ortalama =	2.18 μm	x90 =	6.86 μm
x16 =	1.01 μm	x84 =	5.27 μm	x100 =	15.00 μm
VMD =	3.11 μm	Sm =	1.02E+04 cm ² /g	c_opt =	2.41 %

Şekil 3.9 Alümina bilyeli atritör değirmende 660 d/dk 'da 2 saat öğütme sonuçları.

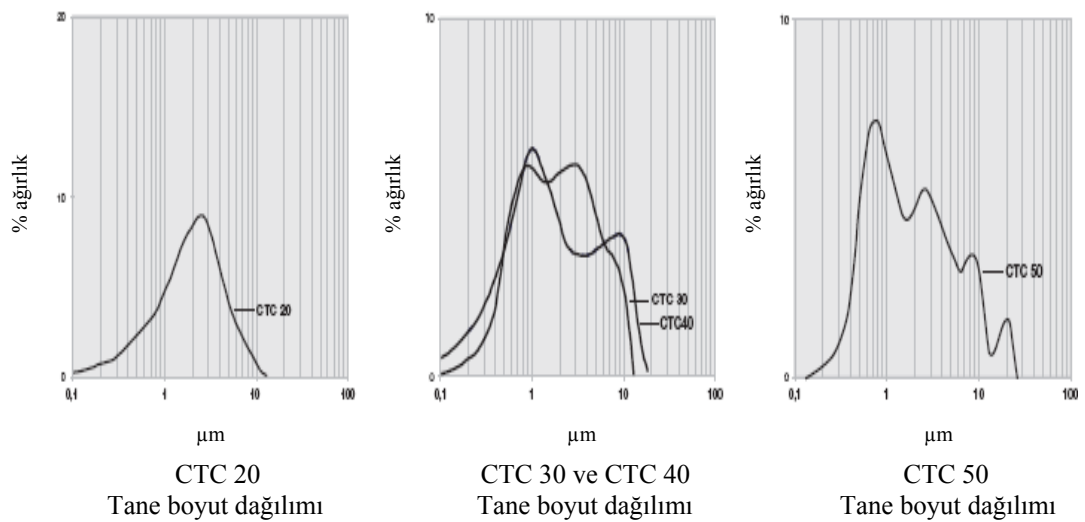


Parçacık Dağılımı (x0/μm mikron olarak elek açıklığını ifade eder)

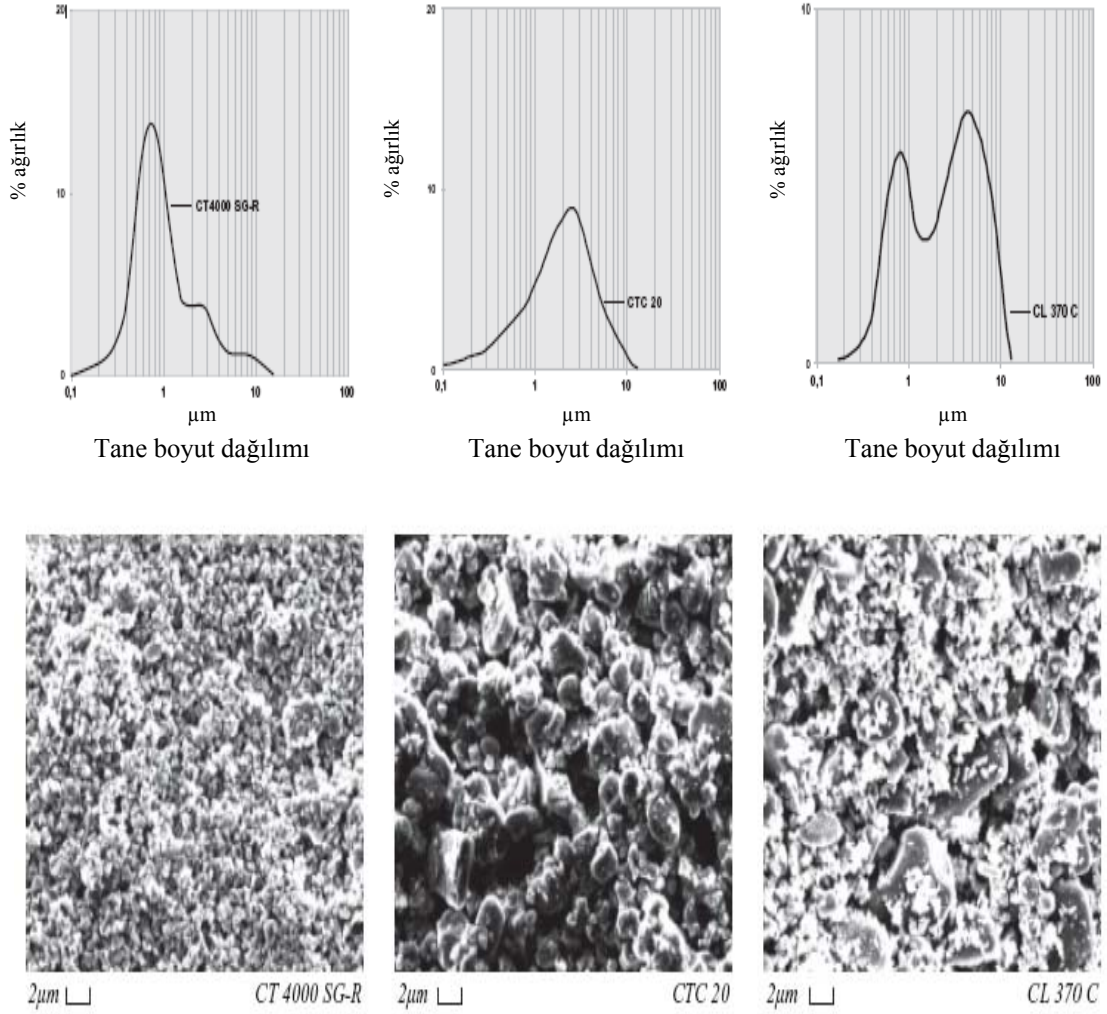
x0/μm	EL.ALTI%	x0/μm	EL.ALTI%	x0/μm	EL.ALTI%	x0/μm	EL.ALTI%
1.00	18.61	35.00	100.00	95.0	100.00	190.0	100.00
5.00	91.91	40.00	100.00	100.0	100.00	195.0	100.00
10.00	98.37	45.00	100.00	110.0	100.00	200.0	100.00
15.00	99.81	50.00	100.00	115.0	100.00	212.0	100.00
20.00	100.00	60.00	100.00	120.0	100.00	250.0	100.00
25.00	100.00	75.00	100.00	160.0	100.00	300.0	100.00
30.00	100.00	85.00	100.00	170.0	100.00	350.0	100.00
32.00	100.00	90.00	100.00	180.0	100.00		
x10 =	0.77 μm	Ortalama =	1.86 μm	x90 =	4.59 μm		
x16 =	0.93 μm	x84 =	3.78 μm	x100 =	18.00 μm		
VMD =	2.45 μm	Sm =	1.14E+04 cm ² /g	c_opt =	6.83 %		

Şekil 3.10 Alümina bilyeli atritör değirmende 660 d/dk 'da 4 saat öğütme sonuçları.

Şekil 3.11 'de verilen Almatıs alüminaları tane boyut dağılımı ile Seydişehir öğütülmüş ürünlerin birbirine benzediği görülmektedir.



Şekil 3.11 Almatıs reaktif alüminaları.



Şekil 3.11 (devam) Al₂O₃ reaktif alüminalleri.

3.1.3 Seydişehir Metalurjik Kalite Kalsine Alüminada Na₂O Uzaklaştırma Deney Sonuçları

Tane boyutunun yıkama işlemlerinde etkili olacağı, ince öğütülmüş üründe Na₂O uzaklaştırma işleminin daha verimli olacağı düşüncesinden hareketle Seydişehir metalurjik kalite kalsine alümina önce atritör değirmende 4 saat süre ile öğütülmüş daha sonra Na₂O uzaklaştırma işlemlerine geçilmiştir. Yıkama işlemleri, kullanılan katkı maddeleri ve analiz sonuçları Tablo 3.1 'de sunulmuştur. Elde edilen yıkanmış kuru Al₂O₃ toz numunelerinin Na₂O analizleri Eti Alüminyum İşletmesi laboratuvarlarında yapılmıştır.

Tablo 3.3 Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminanın (SMKKA) Na₂O uzaklaştırma deney sonuçları

Numunenin Cinsi	Tayin Edilen Bileşenler (%)	
	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
SMKK Al ₂ O ₃	0,027	0,40
4 Saat Öğütülmüş SMKKA Al ₂ O ₃		0,40
HCl ile Yıkanmış SMKKA Al ₂ O ₃		0,07
HCl + HNO ₃ İle Yıkanmış SMKKA Al ₂ O ₃		0,10
Saf Su İle Yıkanmış SMKKA Al ₂ O ₃		0,10

Tablo 3.3 'de görüldüğü Seydişehir metalurjik kalite kalsine alüminanın Na₂O içeriği % 0,40 olup bu miktar HCl içeren saf su ile yıkama sonucunda % 0,40 'dan % 0,07 'e düşürülmüştür. HCl ile işlemin hem asit sarfiyatı ve hem de hidroklorik asidin korozyon etkisi dikkate alındığında 4 saat süre ile atritör değirmende öğütülmüş ürünün sadece saf su ile yıkanması işleminin daha ekonomik ve uygun olacağı düşünülmektedir.

3.2 Seydişehir Gibsitinden Reaktif Alümina Üretimi Deney Sonuçları

3.2.1 Seydişehir Gibsiti Soda Azaltma Deney Sonuçları

3.2.1.1 Saf Su İle Yıkama Deney Sonuçları

Gibsitin içerdiği Na_2O 'nun saf su ile yıkanabilirliği ve yıkama kademe sayısının Na_2O miktarına etkisini incelemek üzere beş kademe yıkama yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 3.4 'de sunulmuştur.

Saf su ile 4 kademeli yıkama işlemi sonucunda Na_2O içeriği % 0,25 (Seydişehir analiz sonucu), 5 kademeli yıkama işlemi sonucunda Na_2O içeriği % 0,13 (Dokuz Eylül Üniversitesi analizi) kadar düşürülebilmiş, % 0.1 'in altına düşürülemediği. Bu sonuca göre saf su ile yıkama işlemi sonucunda % 0.1 'in altında Na_2O içeren ürün üretilmeyeceği anlaşılmıştır. Gibsitteki sodyum oksit bir kısmı gibsit kristalleri tarafından kapatıldığı ve bu tanelerin yıkama işlemleri sırasında saf su ile teması olmadığı için yıkama ile uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır. Ancak gibsit öğütmeye tabi tutulursa çözünen sodyum oksit miktarı artacaktır.

Gibsitte % 33 oranında kristal su bulunmaktadır. % 0,25 oranında Na_2O içeren alüminyum hidroksit kalsine edildiğinde yaklaşık % 0,35 oranında Na_2O içerecektir. 1. Bölümde karşılaştırma tablosunda görüldüğü gibi düşük sodalı reaktif alüminaların % 0,1 'in altında Na_2O içermesi gerekmektedir.

Tablo 3.4 Seydişehir gibsiti saf su ile yıkama deney sonuçları

Ürünler	% Na_2O (Seydişehir Analiz Sonuçları)	% Na_2O (D.E. Ü. Analiz Sonuçları)
SG-O (yikanmamış)	0,32	0,20
SG-1 kez yıkanmış	0,25	-
SG-2 “	0,25	-
SG-3 “	0,25	-
SG-4 “	0,25	-
SG-5 “	-	0,13

3.2.1.2 Çeşitli Asitlerle Yıkama Deney Sonuçları

HCl, HClO₄, HNO₃ ve H₂SO₄ 'li saf su içerisinde Na₂O 'nun çözünebilirliği ve yıkanarak uzaklaştırılabilirliğini incelemek üzere dört farklı deney yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 3.5 'de sunulmuştur.

Tablo 3.5 Çeşitli asitlerle yıkanmış gipsit ürünlerinin Na₂O analizleri

Ürünler	Seydişehir Analiz Sonuçları % Na ₂ O	D.E.Ü Analiz Sonuçları % Na ₂ O
SG-O	0,32	0,20
HCl ile işlem görmüş	-	0,15
HClO ₄ “	-	0,14
HNO ₃ “	-	0,17
H ₂ SO ₄ “	-	0,17
SG-5 “	-	0,13

HCl, HClO₄, HNO₃ ve H₂SO₄ ile liç işlemleri sonucunda da sırası ile % 0,15, % 0,14, % 0,17 ve % 0,17 Na₂O içeren ürünler elde edilmiştir. Bu deneyler sonucunda da 3.2.1.1 'de açıklanan nedenlerle asit liçi ile Na₂O miktarının % 0,1 'in altına indirilemeyeceği anlaşılmaktadır.

3.2.1.3 HCl ve H₃BO₃ Katılmış Seydişehir Gipsitinin 300-1200 °C Aralığında Kalsinasyon Sonrası Saf Su ile Yıkama Deney Sonuçları

Saf su ve asit liçi deneylerinden beklenen sonuçların alınamaması üzerine hidratin (Al(OH)₃) ağırlıkça % 2 oranında borik asit ve HCl ile bulamaç haline getirilmesi, kurutulması ve kalsinasyon sonucunda sodanın uzaklaştırılmasına çalışılmıştır (Tablo 3.6).

Borik asit ile bulamaç hazırlama deneylerinde muhtemelen NaB 'ürlerin oluştuğu ve 1200 °C kalsinasyon sıcaklığında buharlaşarak üründen uzaklaştığı düşünülmektedir. 400 °C 'den başlayarak 1200 °C 'ye kadar devam eden soda uçurma işlemlerinde istenen seviyede soda uzaklaşması ancak 1200 °C kalsinasyonu sıcaklığında gerçekleşmiştir. Buna göre Seydişehirde üretilen hidrata fabrikada kalsinasyon öncesi ağırlıkça % 2 oranında borik asit (20 kg/ton borik asit, gipsitin % 36 oranında kristal su bulundurduğu, kalsinasyon sırasında bunun uzaklaştığı da

dikkate alınır 1 ton kalsine ürün başına 18 dolar ek maliyet getirmektedir) katıldığı takdirde düşük sodalı kalsine α -alümina üretimi sadece 18 dolar/ton bir ek maliyet ile gerçekleşebilecektir. Hidratın ağırlıkça % 2 oranında konsantre HCl ile ve ilave olarak saf su katılarak 400-1200 °C aralığında ısıl işlem sonucunda da borik asit katkılı ürün sonuçlarına göre benzer sonuçlar alınmıştır. Hatta 1200 °C 'de kalsine edilmiş ürünlerde borik asit katkılı ürünün Na₂O içeriği % 0.05 iken, HCl katkılı ürünün Na₂O içeriği % 0.03 bulunmuştur.

Yukarıda açıklandığı gibi laboratuvar ölçekte yapılan çalışmalar sonucunda Bayer hidratından hareketle ve borik asit katarak düşük sodalı kalsine α -alümina ürün elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Tablo 3.6 Seydişehir gibsitinin 300-1200 °C aralığında kalsinasyonu sonrası saf su ile yıkama deney sonuçları

Ürünler	400 °C % Na ₂ O	700 °C % Na ₂ O	800 °C % Na ₂ O	1000 °C % Na ₂ O	1100 °C % Na ₂ O	1200 °C % Na ₂ O
1	0,20	0,30	0,23	0,33	0,25	0,15
2	0,10	0,18	0,15	0,30	0,20	0,08
3	0,23	0,28	0,20	0,28	0,20	0,05
4	0,08	0,15	0,15	0,25	0,18	0,03
5	0,15	0,20	0,15	0,23	0,20	0,05

(1)Katkısız Seydişehir Gibsiti, (2) HCl Katkılı Seydişehir Gibsiti, (3) H₃BO₃ Katkılı Seydişehir Gibsiti, (4) 2 kez saf Su ile Yıkanmış sonra HCl Katılmış Seydişehir Gibsiti, (5) 2 kez saf Su ile Yıkanmış sonra H₃BO₃ Katılmış Seydişehir Gibsiti

3.2.2 Atritör Değirmende Öğütme Deney Sonuçları

Öğütülmemiş ve 1, 2, 3, 4 saat öğütülmüş reaktif alüminanın tane boyut dağılımları Tablo 3.7 ve Şekil 3.12-3.16 'da verilmiştir. Tablo 3.7 'de verilen öğütme sonuçları incelendiğinde öğütme süresi arttıkça beklenildiği gibi tane boyutunun incelendiği buna paralel olarak da özgül yüzey alanında artış olduğu, 4 saat süre ile öğütme yapılmasına rağmen tozların tamamının 1 µm altı inceliğe indirilemediği ve tozların tamamının monomodal olduğu görülmektedir.

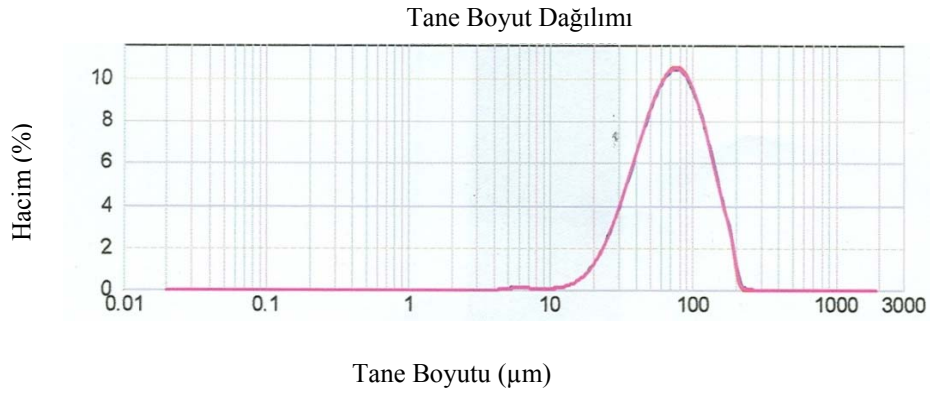
Tablo 3.7 Alümina bilyeli atritör değirmen öğütme deneyleri sonuçları (DEÜ)

Öğütme Süresi (saat)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)
0	31,99	70,08	136,29	0,11
1	1,72	5,36	13,44	1,81
2	1,65	4,73	10,80	1,65
3	1,55	3,09	8,88	2,12
4	1,27	3,79	9,29	2,34

d(0.1): 31,988 µm

d(0.5): 70,083 µm

d(0.9): 136,280 µm

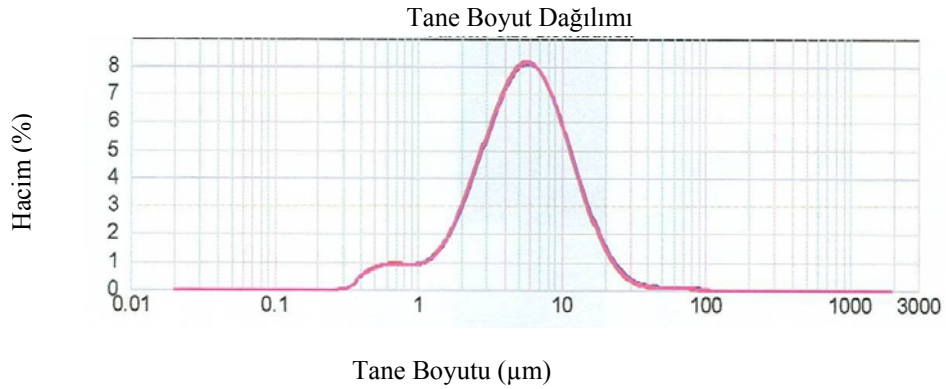


Şekil 3.12 Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 2,5 °C/dk ısıtma hızı ile 1200 °C 'de 1 saat kalsine edilmiş, sonra saf su ile yıkanmış Seydişehir gibsitinin tane boyut dağılımı.

d(0.1): 1,724 µm

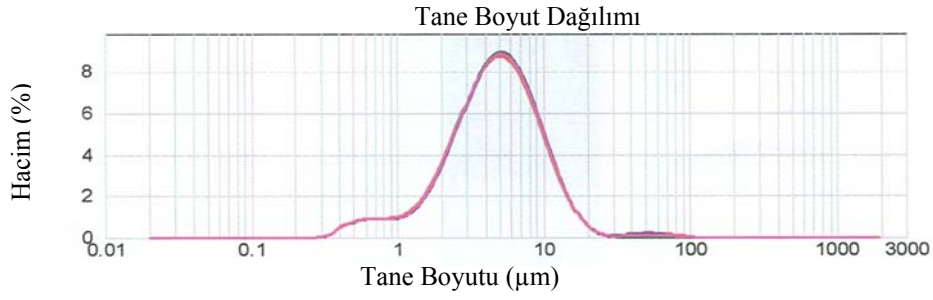
d(0.5): 5,364 µm

d(0.9): 13,443 µm



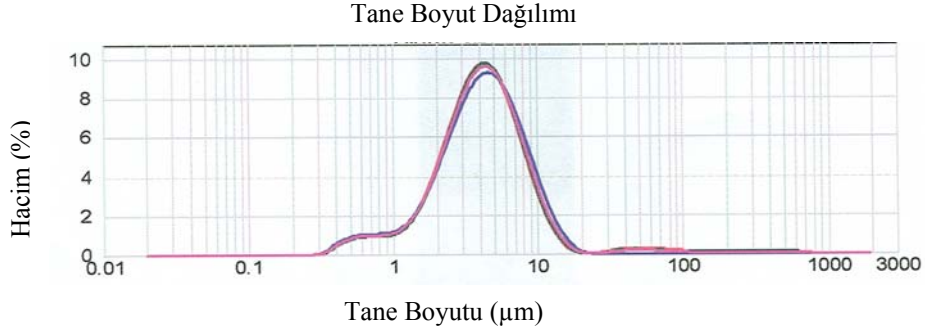
Şekil 3.13 Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 2,5 °C/dk ısıtma hızı ile 1200 °C 'de 1 saat kalsine edilmiş, sonra saf su ile yıkanmış ve atritör değirmende 1 saat süre öğütülmüş Seydişehir gibsitinin tane boyut dağılımı.

d(0.1): 1,651 μm d(0.5): 4,727 μm d(0.9): 10,799 μm



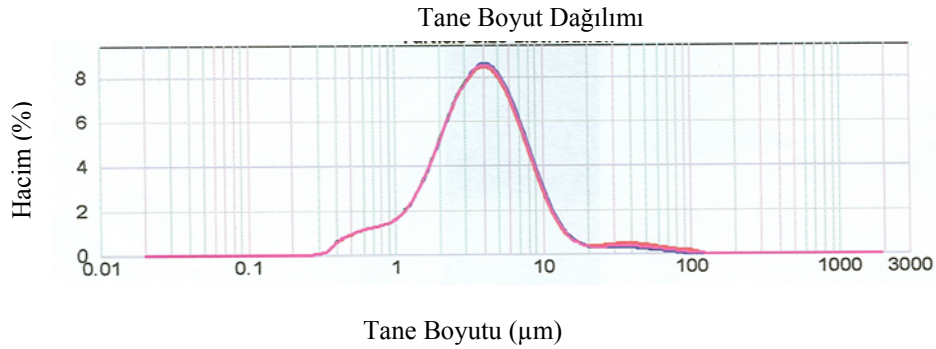
Şekil 3.14 Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 2,5 °C/dk ısıtma hızı ile 1200 °C 'de 1 saat kalsine edilmiş, sonra saf su ile yıkanmış ve atritör değirmende 2 saat süre öğütülmüş Seydişehir gibsitinin tane boyut dağılımı.

d(0.1): 1,549 μm d(0.5): 4,094 μm d(0.9): 8,876 μm



Şekil 3.15 Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 2,5 °C/dk ısıtma hızı ile 1200 °C 'de 1 saat kalsine edilmiş, sonra saf su ile yıkanmış ve atritör değirmende 3 saat süre öğütülmüş Seydişehir gibsitinin tane boyut dağılımı.

d(0.1): 1,267 μm d(0.5): 3,788 μm d(0.9): 9,292 μm



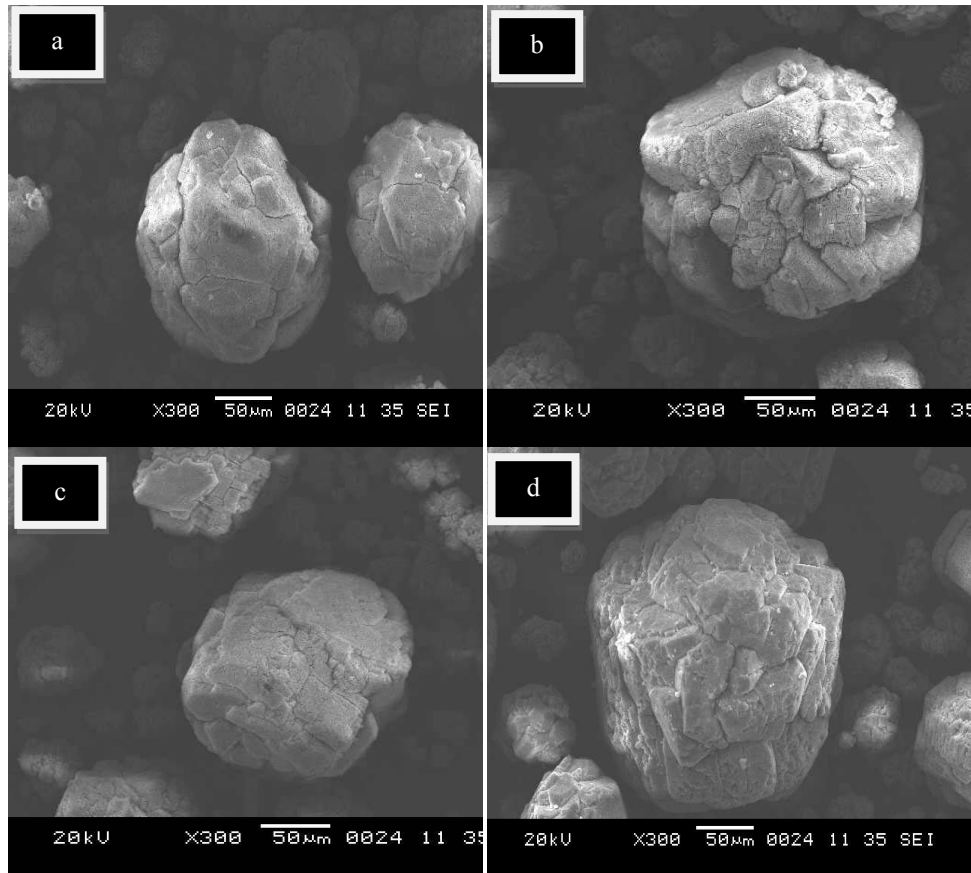
Şekil 3.16 Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 2,5 °C/dk ısıtma hızı ile 1200 °C 'de 1 saat kalsine edilmiş, sonra saf su ile yıkanmış ve atritör değirmende 4 saat süre öğütülmüş Seydişehir gibsitinin tane boyut dağılımı.

3.2.3 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Hızının Tane Büyüklüğüne ve Faz Dönüşümüne Etkisinin İncelenmesi

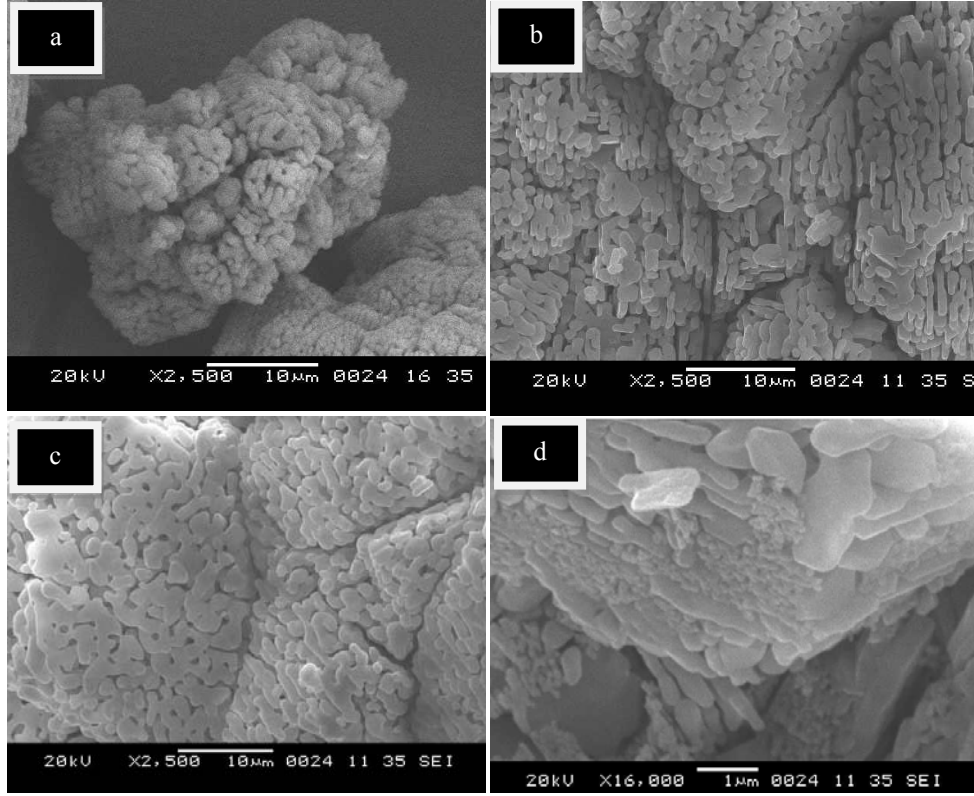
Ağırlıkça % 2 borik asit katılmış ve kurutulmuş Seydişehir gipsiti, ısıtma hızının kristal tane büyüklüğüne etkisini incelemek amacı ile farklı ısıtma hızlarında (2.5, 5.0, 7.5 ve 10 °C/dk) 1200 ve 1250 °C 'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 1 saat tutulmuştur. Belirtilen ısıtma hızlarında kalsine edilen alüminaların faz analizleri XRD ile, mikro yapıları da SEM 'de incelenmiştir.

3.2.3.1 SEM İnceleme Sonuçları

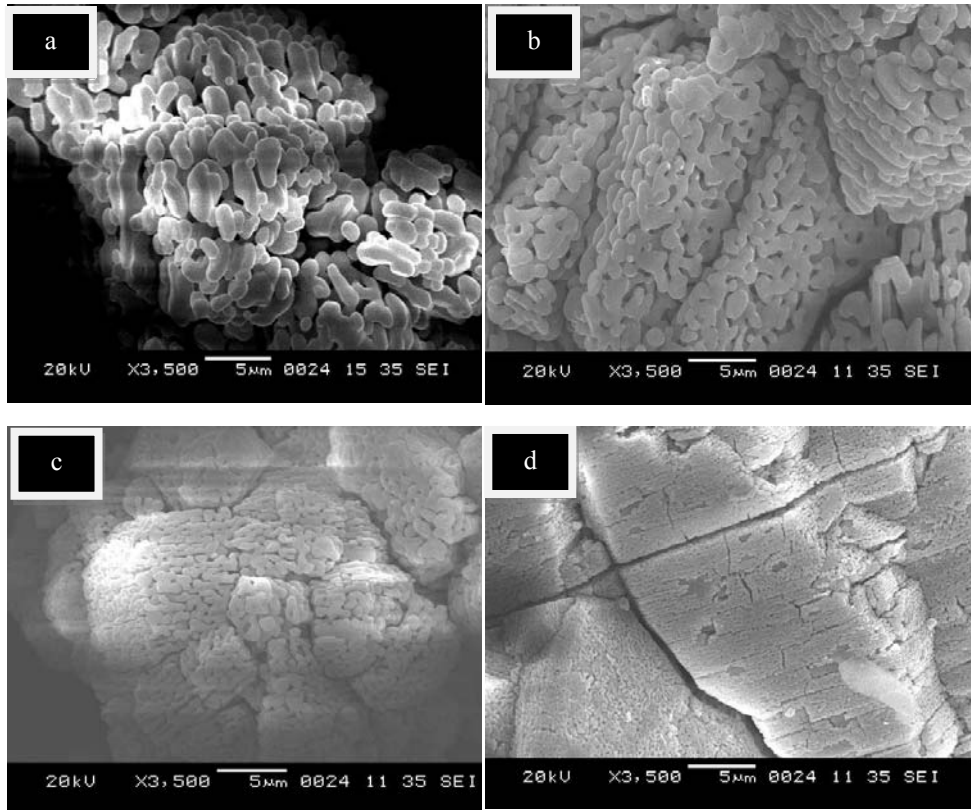
Ağırlıkça % 2 borik asit katılmış ve kurutulmuş Seydişehir gipsiti, 2.5, 5, 7.5, 10 °C/dk ısıtma hızları ile 1200 °C 'ye ısıtılmıştır. Bu ürünlere ait 300, 2550, 3500 ve 10.000 büyütme SEM görüntüleri Şekil 3.17-3.20 'de sunulmuştur.



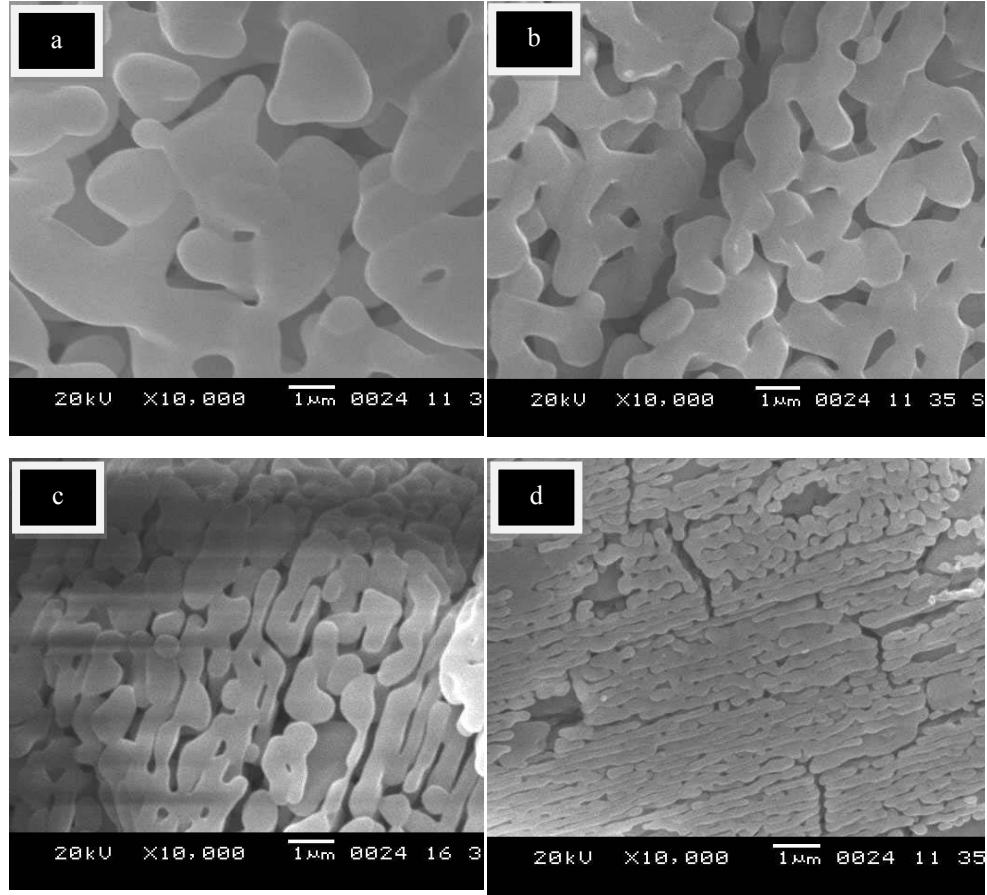
Şekil 3.17 (a) 2.5, (b) 5, (c) 7.5 ve (d) 10 °C/dk ısıtma hızları ile 1200 °C 'de kalsine edilmiş gipsitler.



Şekil 3.18 (a) 2.5, (b) 5, (c) 7.5 ve (d) 10 °C/dk ısıtma hızları ile 1200 °C 'de kalsine edilmiş gipsitler.



Şekil 3.19 (a) 2.5, (b) 5, (c) 7.5 ve (d) 10 °C/dk ısıtma hızları ile 1200 °C 'de kalsine edilmiş gipsitler (3500 büyütme).

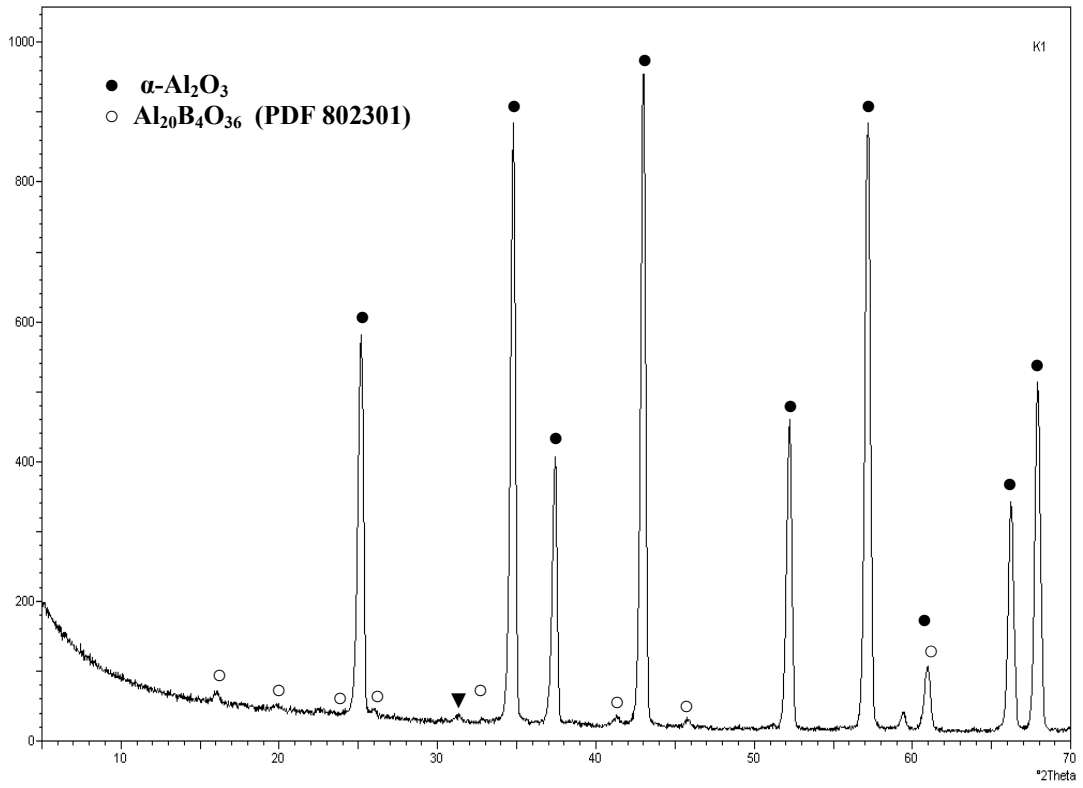


Şekil 3.20 (a) 2.5, (b) 5, (c) 7.5 ve (d) 10 °C/dk ısıtma hızları ile 1200 °C 'de kalsine edilmiş gibsitler.

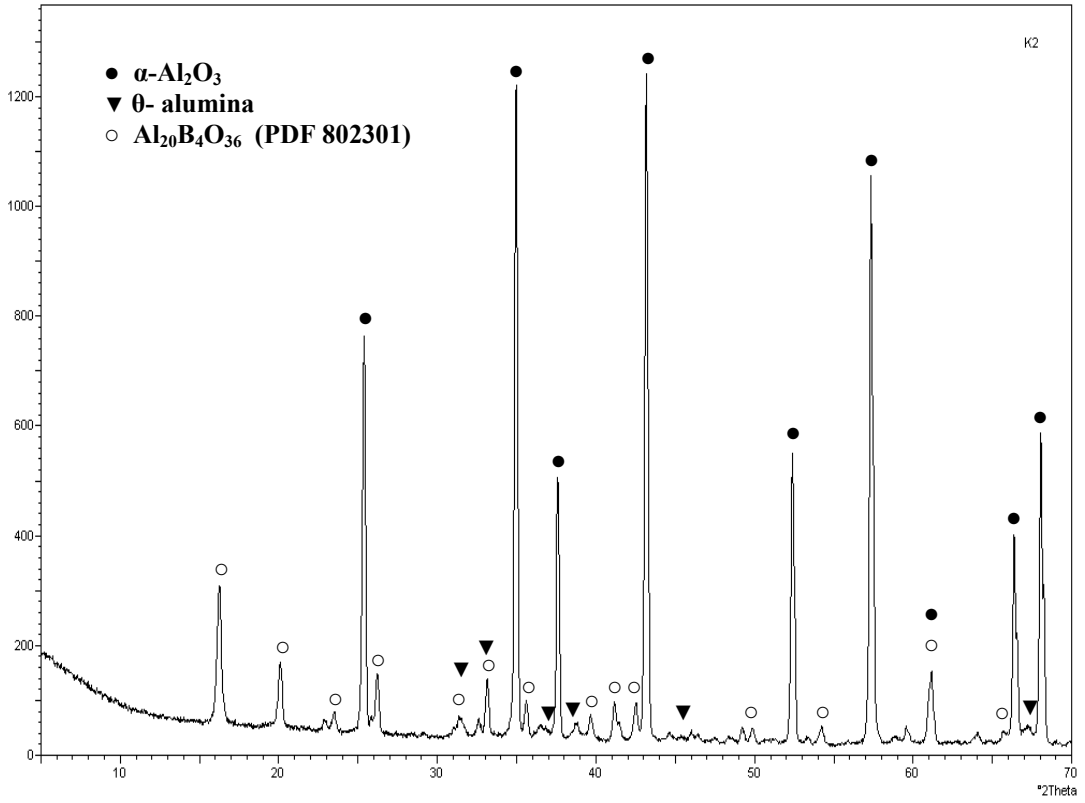
SEM görüntüleri incelendiğinde en ince taneli yapının 10 °C/dk ısıtma hızında olduğu anlaşılmıştır. Bu sonucu öğütme deney sonuçları ile doğrulamak amacı ile değişik ısıtma hızlarında ısıtılmış numunelerin sabit şartlarda öğütme deneyleri yapılmış daha sonra bu ürünlerin tane boyut dağılımları incelenmiştir. Mikro yapı araştırmalarında hızlı ısıtma daha küçük korund tanelerinin olduğu gözlemlenmiştir. Yavaş ısıtmada sıcaklık ile temasın daha fazla olmasından dolayı tane büyümesi görülmüştür. Bunun için hızlı ısıtma ile Şekil 3.20 'de görüldüğü gibi küçük korund taneleri meydana gelmiştir.

3.2.3.2 XRD Analiz Sonuçları

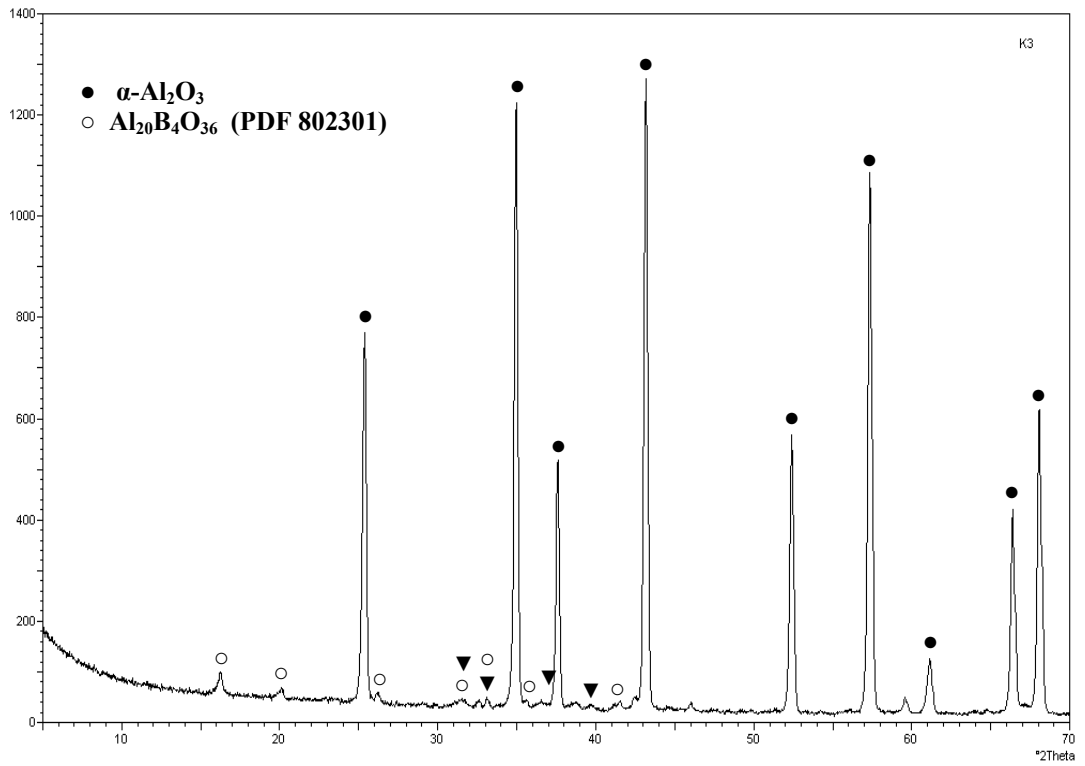
Geçiş alüminaları şekillendirme ve sinterlemede sorun oluşturduğundan, Seydişehir gibsitinin tamamının α - Al_2O_3 'ya dönüştürülmesi ve α - Al_2O_3 'ya tam dönüşümün şartlarını belirlemek üzere farklı ısıtma hızlarında (2.5, 5, 7.5, 10, 15 °C/dk) 1200 °C ve 1250 °C 'de kalsine edilmiş ve bu sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem görmüş kalsine alüminanın İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan Phillips X'Pert Pro marka XRD cihazı ile belirlenen faz analizleri Şekil 3.21-3.33 'de verilmiştir.



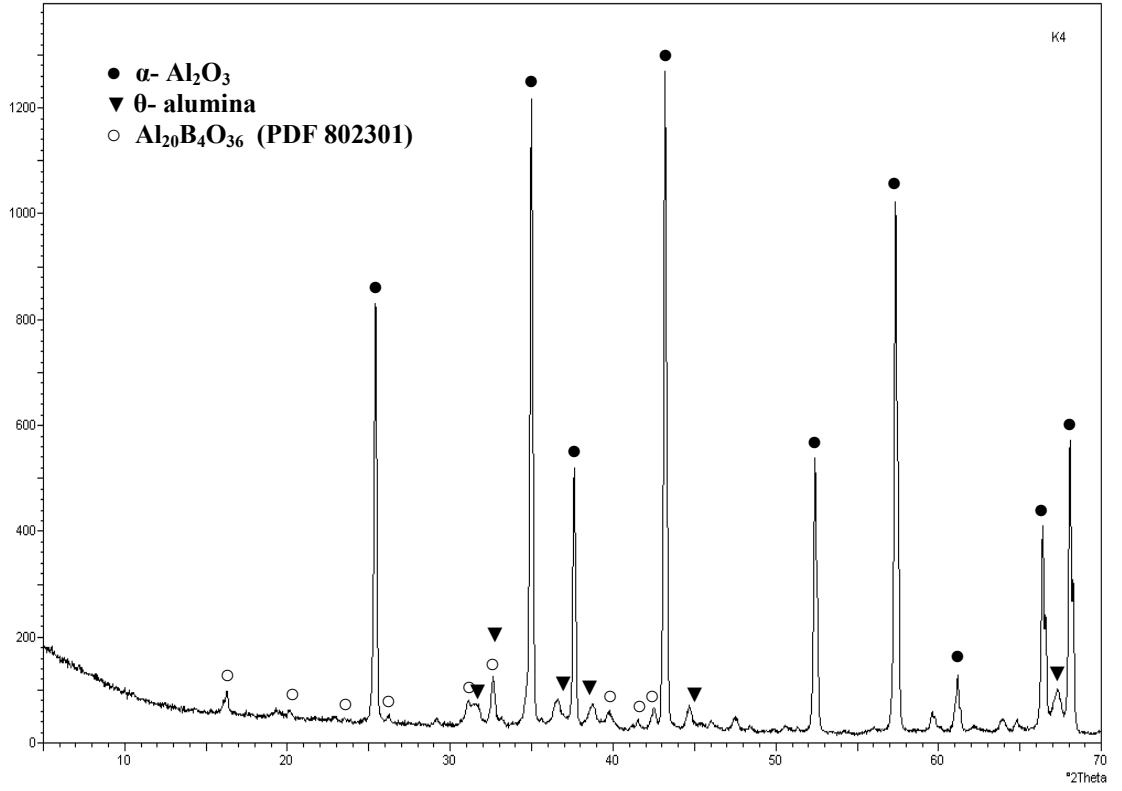
Şekil 3.21 2,5 °C/dk hızla 1200 °C 'de 1 saat ısıl işlem görmüş Seydişehir gibsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



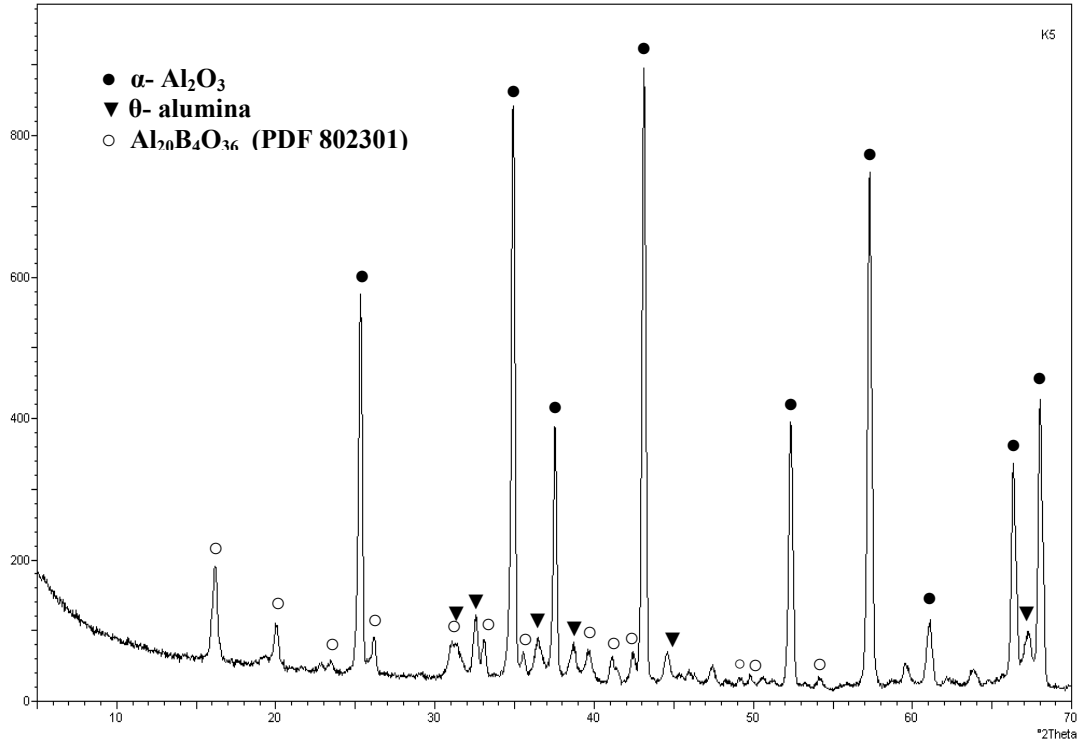
Şekil 3.22 5 °C/dk hızla 1200 °C 'de 1 saat ısıtılmış Seydişehir gibsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



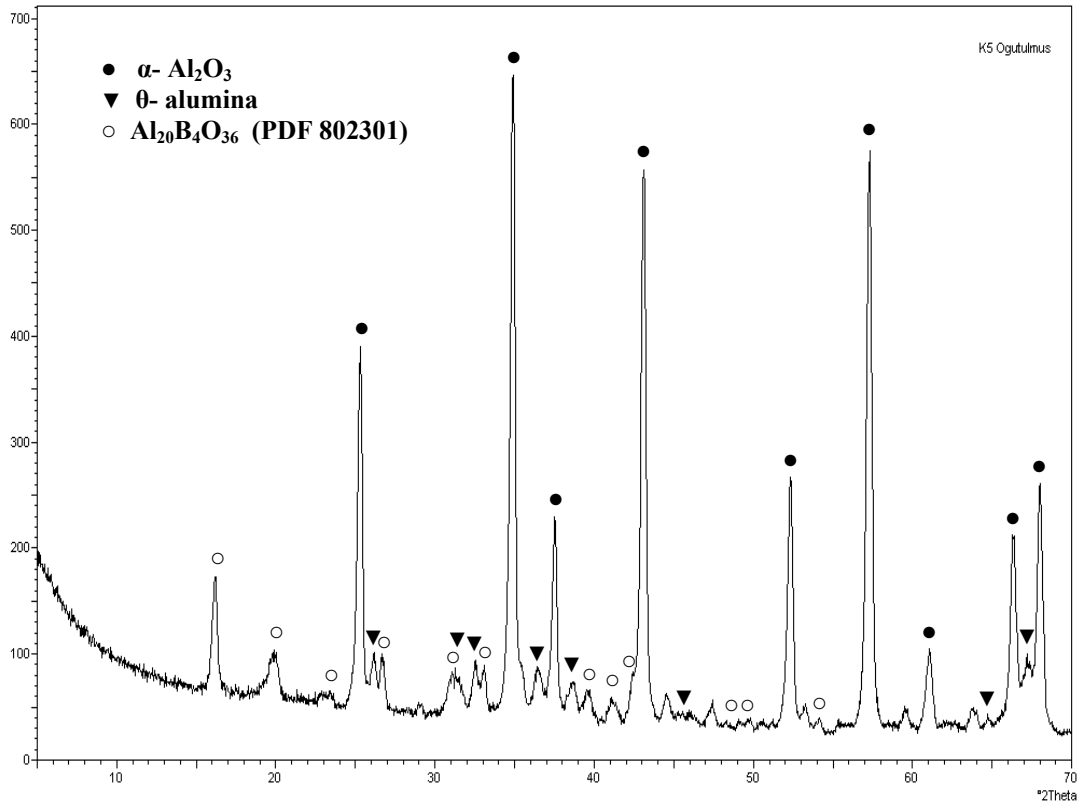
Şekil 3.23 7,5 °C/dk hızla 1200 °C 'de 1 saat ısıtılmış Seydişehir gibsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



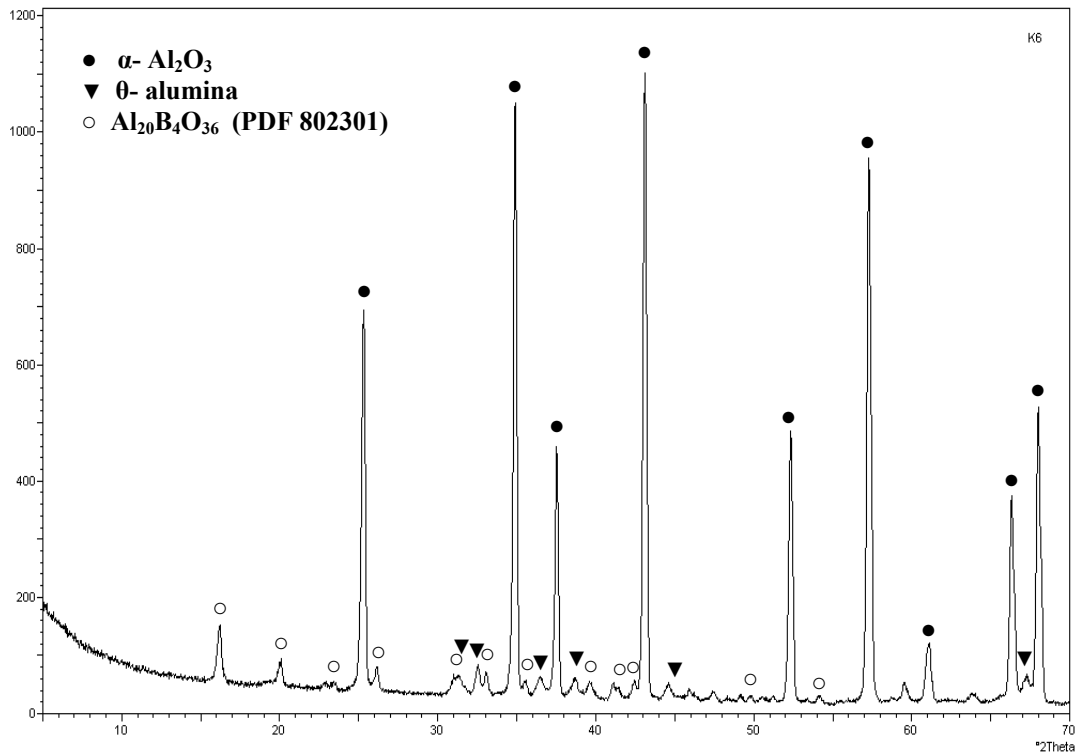
Şekil 3.24 10 °C/dk hızla 1200 °C 'de 1 saat ısıtım işlem görmüş Seydişehir gibsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



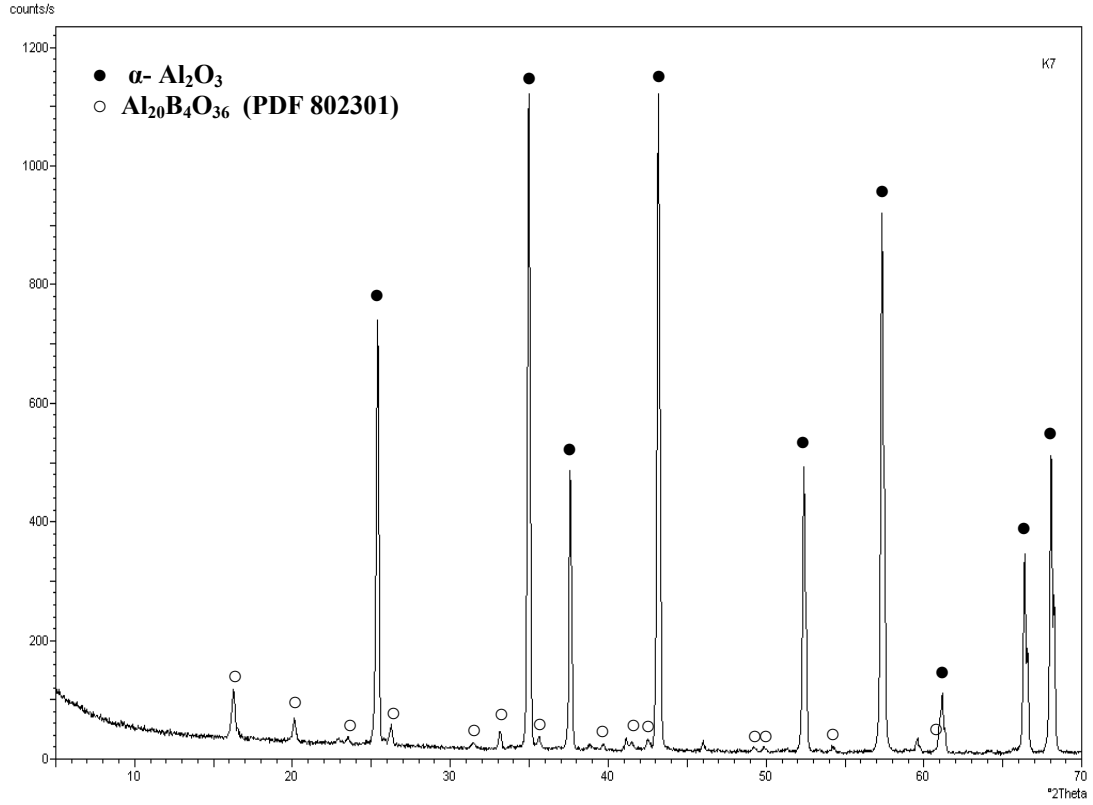
Şekil 3.25 15 °C/dk hızla 1200 °C 'de 1 saat ısıtım işlem görmüş Seydişehir gibsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



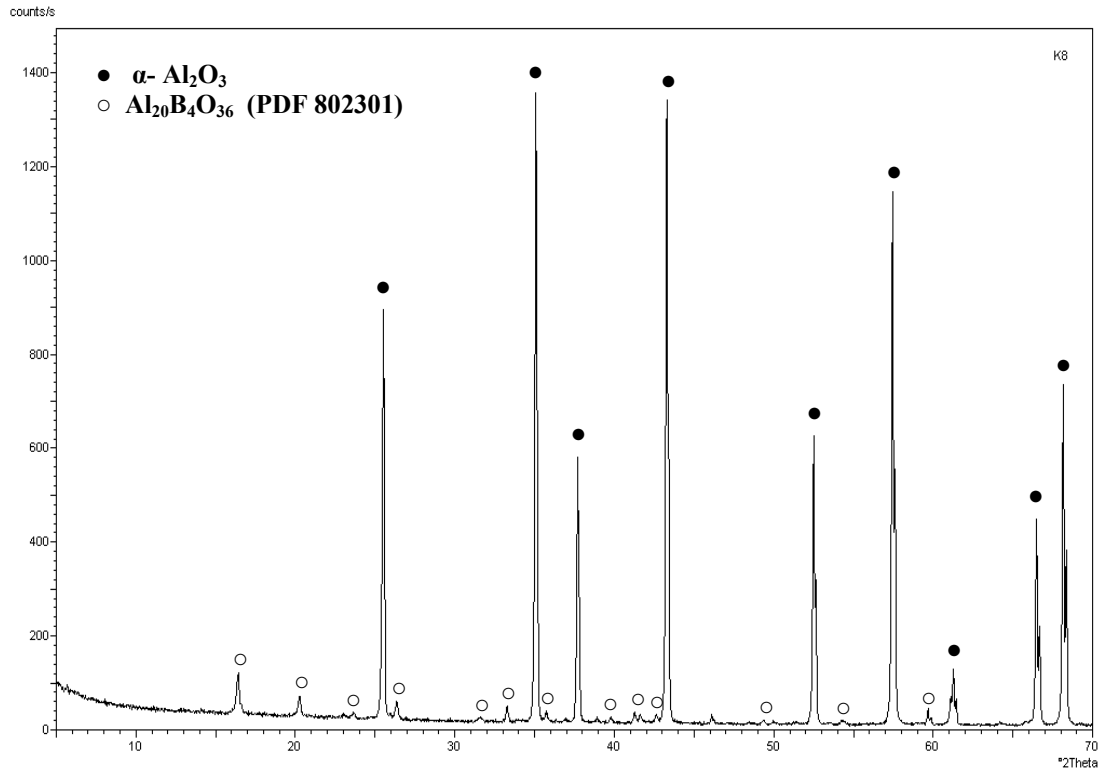
Şekil 3.26 15 °C/dk hızla 1200 °C 'de 1 saat ısıtılmış ve atritör değirmende 4 saat süre ile öğütülmüş Seydişehir gipsinden üretilen alüminanın XRD analizi.



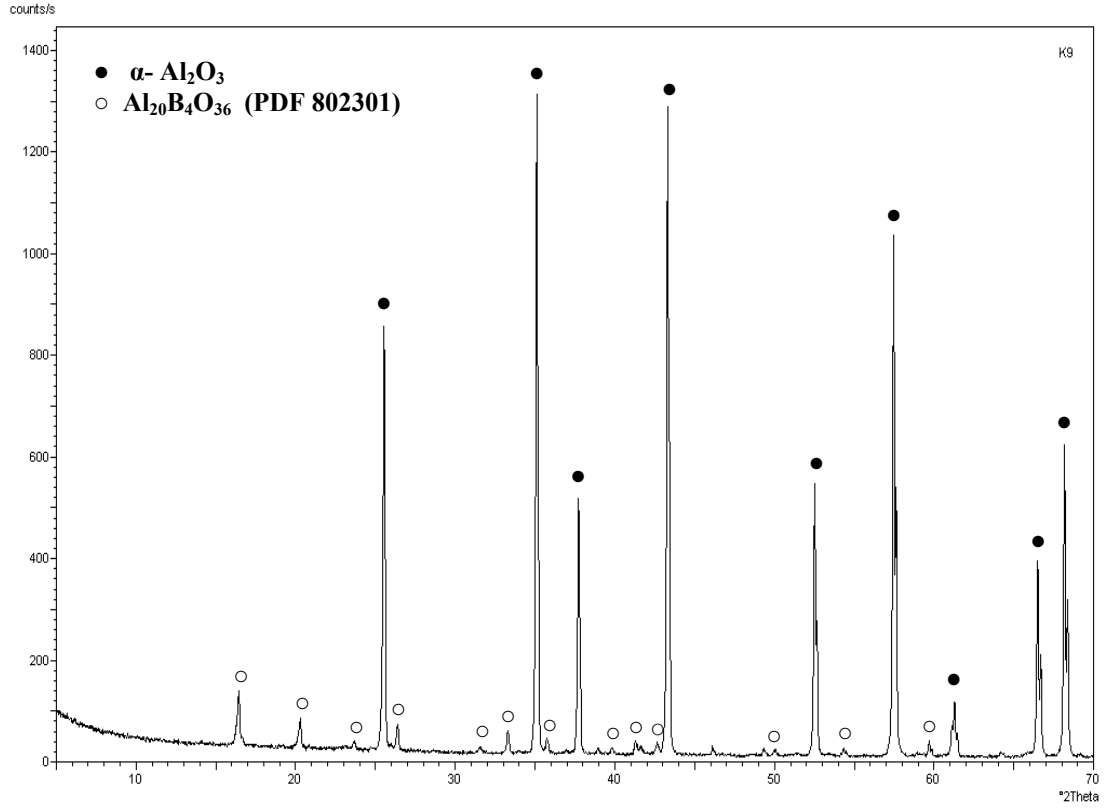
Şekil 3.27 15 °C/dk hızla 1200 °C 'de 2 saat ısıtılmış Seydişehir gipsinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



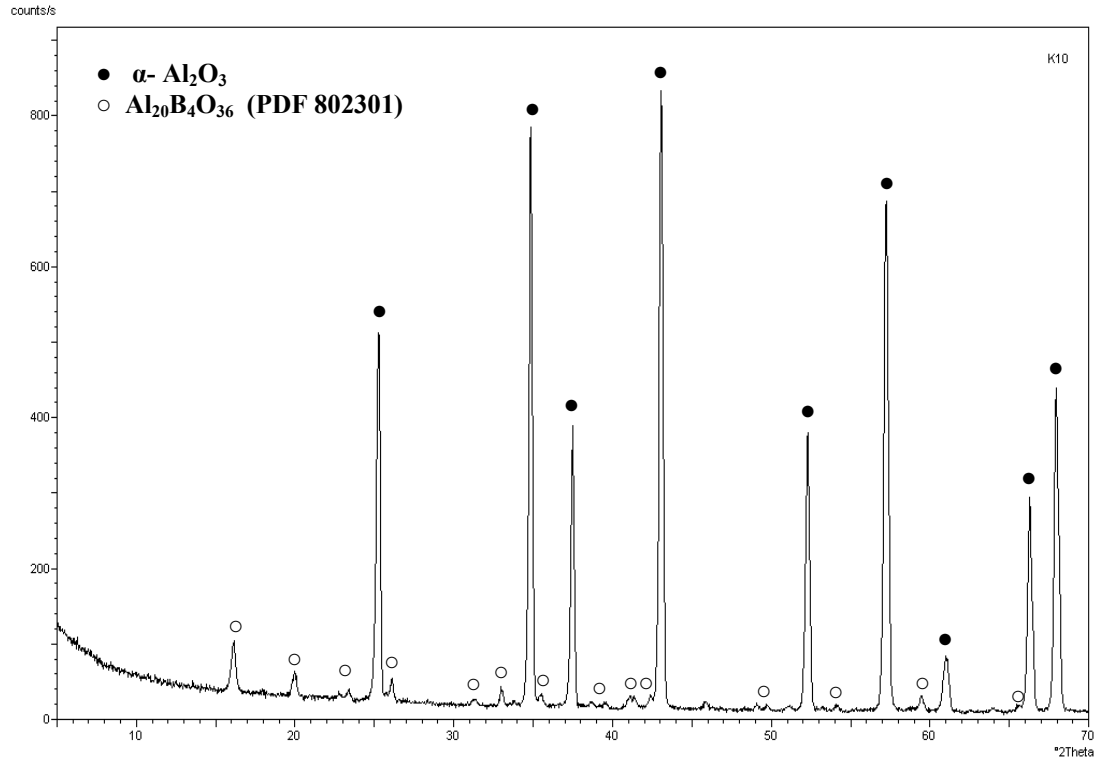
Şekil 3.28 2,5 °C/dk hızla 1250 °C ‘de 1 saat ısıl işlem görmüş Seydişehir gipsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



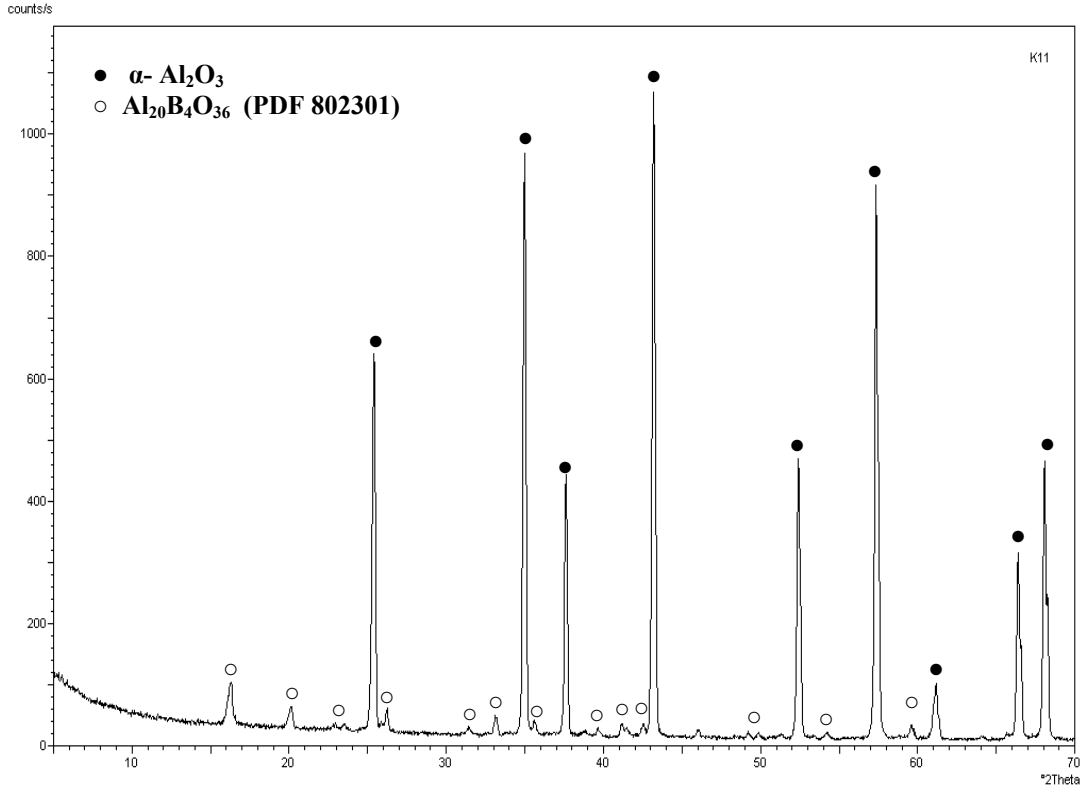
Şekil 3.29 5 °C/dk hızla 1250 °C ‘de 1 saat ısıl işlem görmüş Seydişehir gipsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



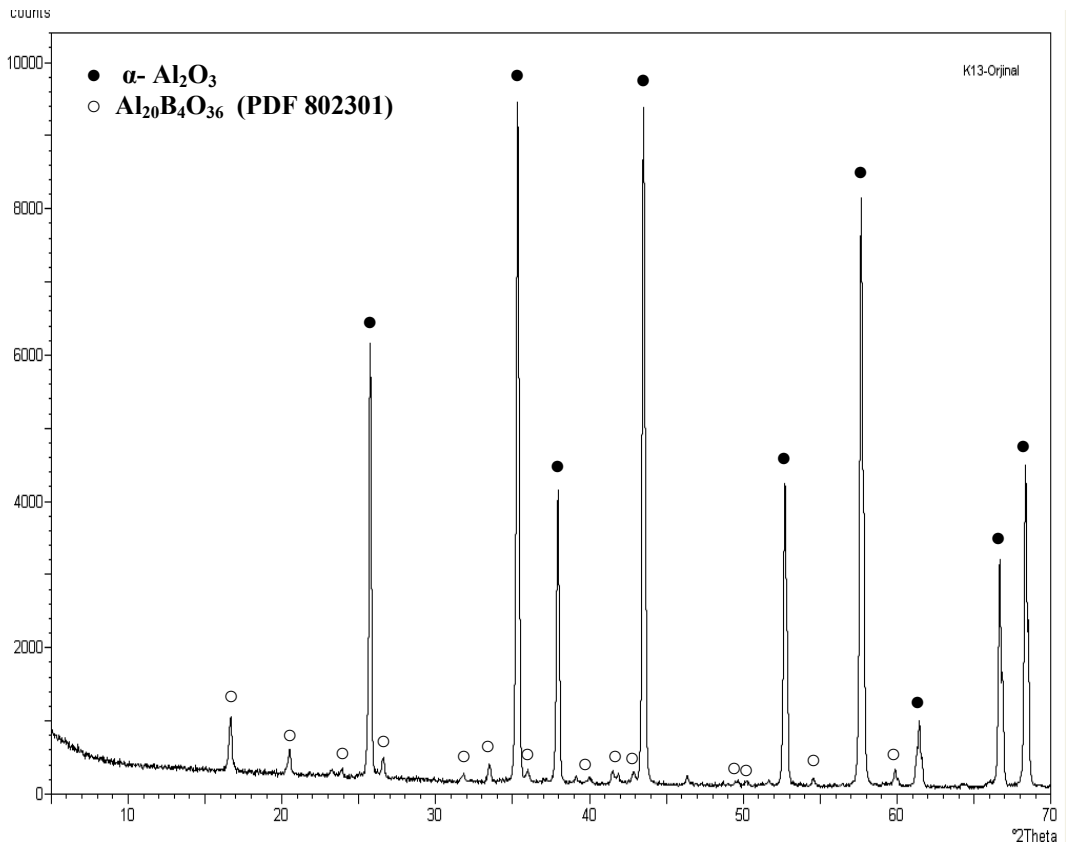
Şekil 3.30 7,5 °C/dk hızla 1250 °C 'de 1 saat ısıl işlem görmüş Seydişehir gıbsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



Şekil 3.31 10 °C/dk hızla 1250 °C 'de 1 saat ısıl işlem görmüş Seydişehir gıbsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



Şekil 3.32 15 °C/dk hızla 1250 °C 'de 1 saat ısıtım görmüş Seydişehir gibsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.



Şekil 3.33 17 °C/dk hızla 1250 °C 'de 1 saat ısıtım görmüş Seydişehir gibsitinden üretilen kalsine alüminanın XRD analizi.

XRD analiz sonuçları incelendiğinde; 1250 °C 'de α -alüminaya dönüşüm başarılmıştır. Hacim ağırlık değerleri incelendiğinde α -alüminaya dönüşümün başarıldığı 1250 °C 'de en iyi sonuç 17 °C/dk hızla 1 saat sinterlenen numunede elde edilmiş, 8 saat öğütme sonucunda 3.48 g/cm³ hacim ağırlık ve 11.2 m²/g yüzey alanı değerine ulaşılmıştır.

Her iki sıcaklıkta görülen diğer bir faz da alüminyum borat (Al₂₀B₄O₃₆, PDF 802301) fazıdır. US Patent No 2.069.060 da kullanılan borik asit miktarı (4B₂O₃/1Na₂O) 4,52 g B₂O₃/1 g Na₂O 'dur. Bu çalışmada kullanılan borik asit miktarı ise 3,76 g B₂O₃/1 g Na₂O 'dur. Bu çalışmada, patentte belirtilenden daha az borik asit kullanılmış olmasına rağmen yine de borik asit miktarının optimizasyon çalışması yapılmalıdır.

3.2.4 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Hızının Özgül Yüzey Alanı Üzerine Etkisi

Isıtma hızının kristal tane büyüklüğünü etkileyebileceği, taneler arası bağların tane içi bağlara göre daha zayıf olacağı dolayısı ile taneler arası bağların daha kolay kopacağı ve en küçük kristal büyüklüğüne sahip numunenin daha kolayca öğünebileceğinden hareketle ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 17 °C/dk hızla 1200 °C ve 1250 °C sıcaklıkta 1 saat kalsine edilmiş ve ayrıca 15 °C/dk hızla 1200 °C sıcaklıkta 2 saat kalsine edilmiş, daha sonra 1 L hacimli atritör değirmende 4 saat süre ile öğütülmüş Seydişehir gibsitinin özgül yüzey alanı değerleri Afyon Kocatepe Üniversitesi'nde bulunan Micromeritics marka BET cihazı ile belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 3.8 'de verilmiştir. Bayer gibsiti ağırlıkça % 34,61 oranında kristal su içerir. 100 g gibsit ısıtıldığında içerdiği 34,51 g kristal suyu 100 °C 'den itibaren hızla kaybetmeye başlar ve 400 °C civarında yaklaşık 25 g su kaybeder ve özgül yüzey alanı da hızla yükselerek 360 m²/g 'a ulaşır (MacZura ve diğer, 1983). Isıtmaya devam edilirse bir müddet daha aynı hızla ağırlık kaybetmeye devam eder. Bu arada özgül yüzey alanı da hızla azalmaya başlar. Kristal suyun uzaklaşma hızı 500 °C civarında yavaşlar ve yaklaşık 1200 °C 'de sıfıra iner. 1200 °C 'de kalsine edilmiş ve tamamı α -Al₂O₃ den oluşan alüminanın özgül yüzey alanı tane

boyut dağılımına bağlı olarak 1-2 m²/g 'dır. Çok ince öğütülürse reaktif alüminalar elde edilir ve bunların özgül yüzey alanı da 2-10 m²/g arasındadır.

Tablo 3.8 Kalsinasyon sıcaklığı ve hızının özgül yüzey alanı üzerine etkisi

Numunelerin Isıtma			Özgül Yüzey Alanı (m ² /g) AKÜ BET
Hızı (°C/dk)	Sıcaklığı (°C)	Süresi (Saat)	
2.5	1200	1	2,30
5.0	1200	1	4,63
7.5	1200	1	3,24
10	1200	1	6,47
15	1200	1	6,62
15	1200	2	3,57
2.5	1250	1	1,25-1,43-1,74
5.0	1250	1	0,91
7.5	1250	1	1,93
10	1250	1	2,18
15	1250	1	3,65
17	1250	1	3,26

Gibsit kalsinasyon işlemi sonucunda tamamen α -Al₂O₃ 'ya dönmez içerisinde geçiş alüminası kalırsa, geçiş alümina miktarına bağlı olarak özgül yüzey alanı artar. Bu nedenle minimum % 25 oranında α -Al₂O₃ içermesi gereken Bayer metalurjik kalite kalsine alüminanın özgül yüzey alanı 60-80 m²/g civarındadır. Seydişehir 'de üretilen metalurjik kalite kalsine alüminanın özgül yüzey alanı da 60-80 m²/g civarındadır.

1200 °C 'de kalsine edilmiş, 4 saat süre ile atritör değirmende öğütülmüş numunelerin özgül yüzey alanları (Tablo 3.8) XRD analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde ısıtma hızının artması ile birlikte kristallerin küçüldüğü, taneler arası bağların koparılması ile de daha küçük tane boyut dağılımı elde edileceği açıktır. Fakat kalsinasyon işleminin krozede yapılması numunelerde farklı oranlarda geçiş alüminalarının bulunmasına neden olmuştur. Bu miktara bağlı olarak da özgül yüzey alanı değiştiği için ısıtma hızının etkisini net olarak görmek mümkün olmamıştır. 1200 °C 'de kalsine edilen numuneler 1250 °C 'de kalsine edilen numunelere göre fazla miktarda geçiş alüminası içerdiği için özgül yüzey alanı biraz daha büyük çıkmıştır.

1200 °C 'de 15 °C/dk ısıtma hızı ile 1 ve 2 saat bekleme süresinde kalsine edilen numunelerde 1 saat bekleme süresinde özgül yüzey alanı 6,62 m²/g iken 2 saat beklemiş numunede özgül yüzey alanı yarıya inmiş ve 3,57 m²/g olmuştur. Fırında bekleme süresinin 1 saatten 2 saate çıkarılması nedeni ile 2 saat beklemiş numunede geçiş alümina miktarı azaldığı için numunenin özgül yüzey alanı da azalmıştır.

1250 °C 'de kalsine edilmiş ürünler incelendiğinde; XRD sonuçlarına göre bu ürünlerde geçiş alümina görülmemektedir. Kristal tane büyüklüğünün ısıtma hızı ile birlikte giderek küçülmesi, bunun da öğütmeyi kolaylaştırmasından kaynaklanan özgül yüzey alanı artışı deney sonuçlarından net olarak görülmektedir. Isıtma hızı artışı ile birlikte 4 saat öğütülmüş numunelerde özgül yüzey alanının giderek artışına ısıtma hızı ile birlikte küçülen kristaller ve daha kolay kopan taneler arası bağlar neden olmuştur. İri kristal taneli numunelerden çok ince toz üretmek için kolay kopan taneler arası bağların yanında zor kopan kristal iç bağlarını da koparmak gerekmektedir. Dolayısı ile aynı sürede öğütülen küçük kristalli aglomerallardan, büyük kristalli aglomerallara göre ortalama tane büyüklüğü daha küçük olan ince toz üretilebilmektedir.

3.2.5 Kalsinasyon Hızının Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkisi

1200 °C 'de 2.5, 5, 7.5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızı ile kalsine edilmiş numunelerin atritör değirmende 4 saat süre ile öğütülmesi sonucu elde edilen ürünlerin Kütahya Porselen AR-GE laboratuvarında Mastersizer cihazında yapılan tane boyut dağılımı analiz sonuçları da Tablo 3.9 ve Şekil 3.34-3.39 'da verilmiştir.

Tablo 3.9 Kalsinasyon sıcaklığı ve hızının öğünebilirlik üzerine etkisini gösteren deney sonuçları

Hızı (°C/dk)	Numunelerin Isıtma		D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
	Sıcaklığı (°C)	Süresi (Saat)			
2,5	1200	1	0,15	1,99	4,61
5,0	1200	1	0,11	1,76	4,36
7,5	1200	1	0,13	1,71	4,10
10	1200	1	0,12	1,74	5,23
15	1200	1	0,14	3,21	42,17
15	1200	2	0,12	1,95	5,17

Tablo 3.9 'da verilen sonuçlar incelendiğinde 1200 °C 'de kalsine edilmiş numuneler değişen oranlarda geçiş alüminalarının bulunması nedeni ile ısıtma hızının öğütme üzerine olan olumlu etkisini görmek mümkün olmamıştır.

Öğütülmüş numunelerin Şekil 3.34-3.39 'da sunulan tane boyut dağılımları incelendiğinde;

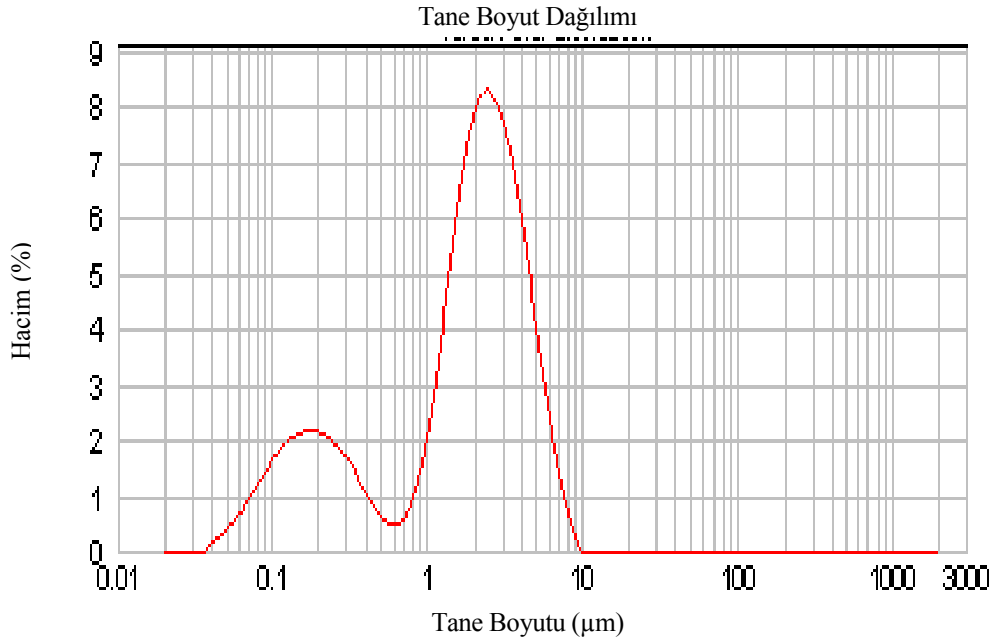
- 2,5 °C/dk, 1200 °C, 1 saat, 4 saat öğütülmüş numunenin bimodal,
- 5 °C/dk, 1200 °C, 1 saat, 4 saat öğütülmüş numunenin bimodal,
- 7,5 °C/dk, 1200 °C, 1 saat, 4 saat öğütülmüş numunenin bimodal,
- 10 °C/dk, 1200 °C, 1 saat, 4 saat öğütülmüş numunenin bimodal,
- 15 °C/dk, 1200 °C, 1 saat, 4 saat öğütülmüş numunenin multimodal,
- 15 °C/dk, 1200 °C, 2 saat, 4 saat öğütülmüş numunenin bimodal

ürünler verdiği görülmektedir. Piyasada satılan reaktif alüminalar da mono, bi veya multimodal olarak satılmaktadır.

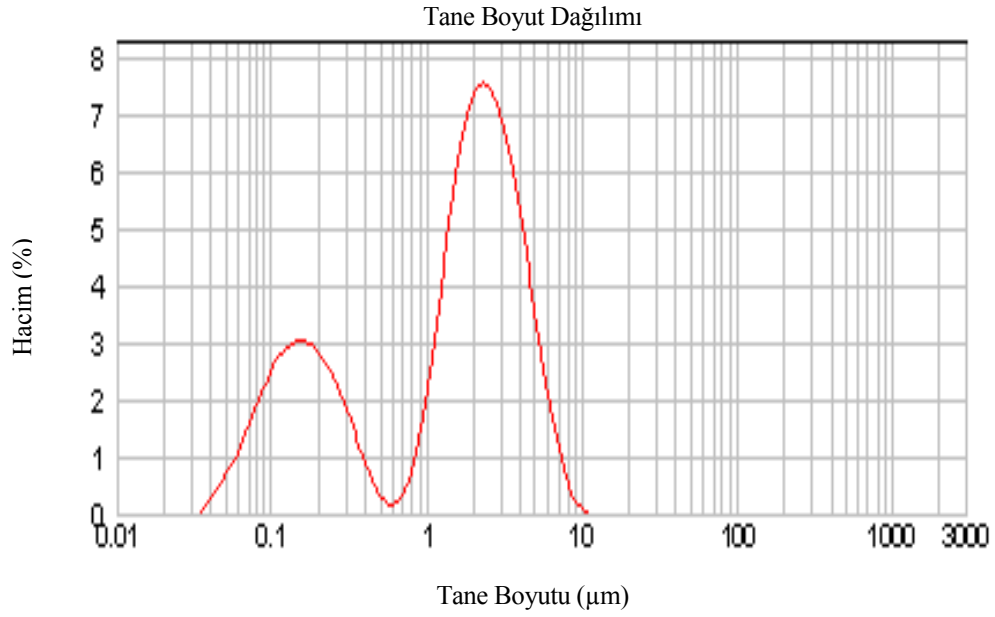
d(0.1): 0,150 µm

d(0.5): 1,993 µm

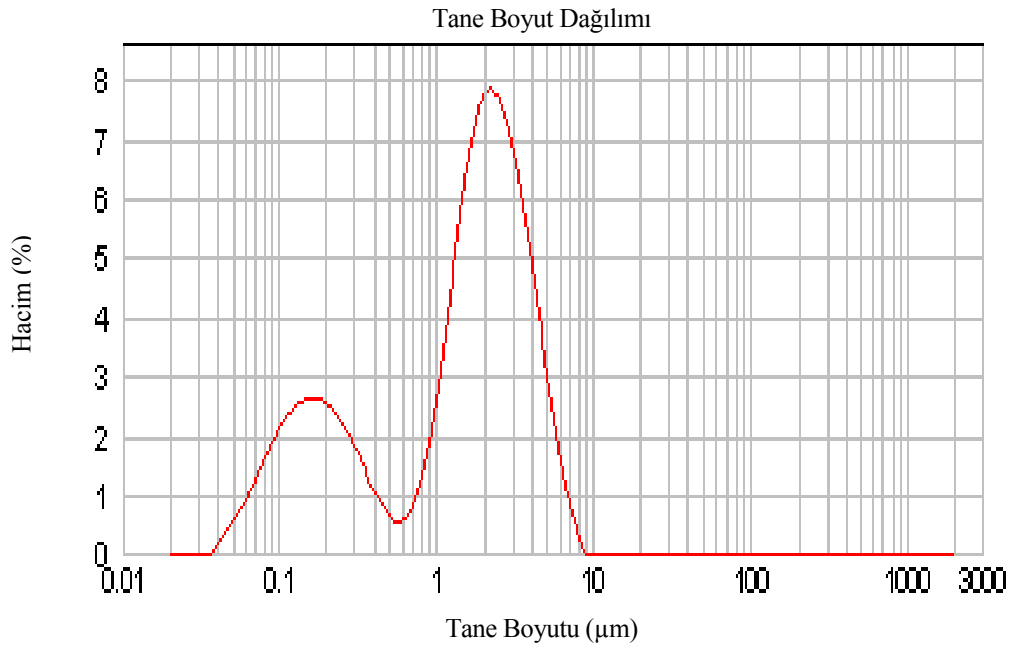
d(0.9): 4,607 µm



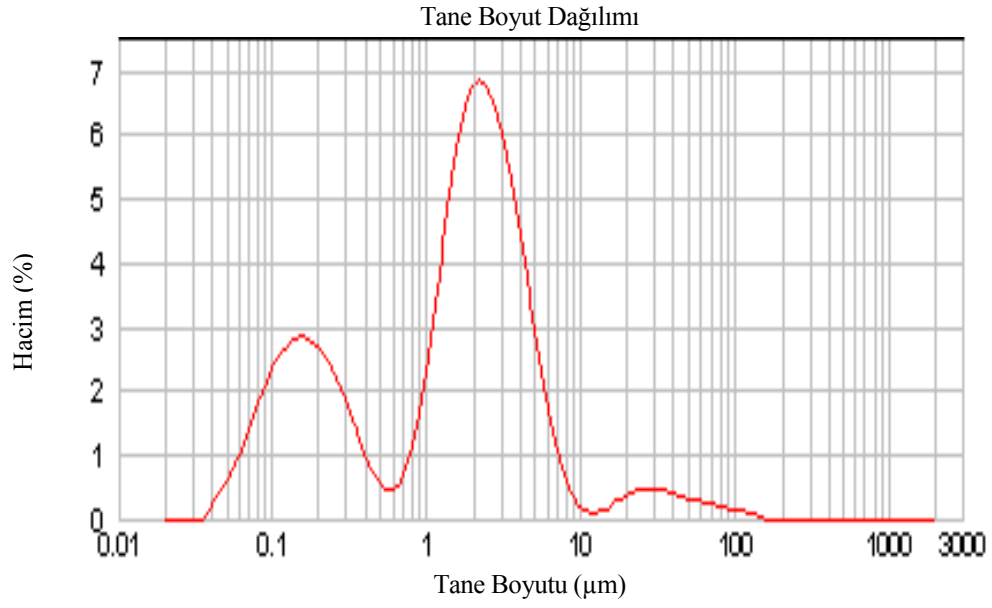
Şekil 3.34 2,5 °C/dk 1200 °C 1 saat ısıl işlem, 4 saat öğütülen numunenin tane boyut dağılımı analizi.

d(0.1): 0,115 μm d(0.5): 1,757 μm d(0.9): 4,384 μm 

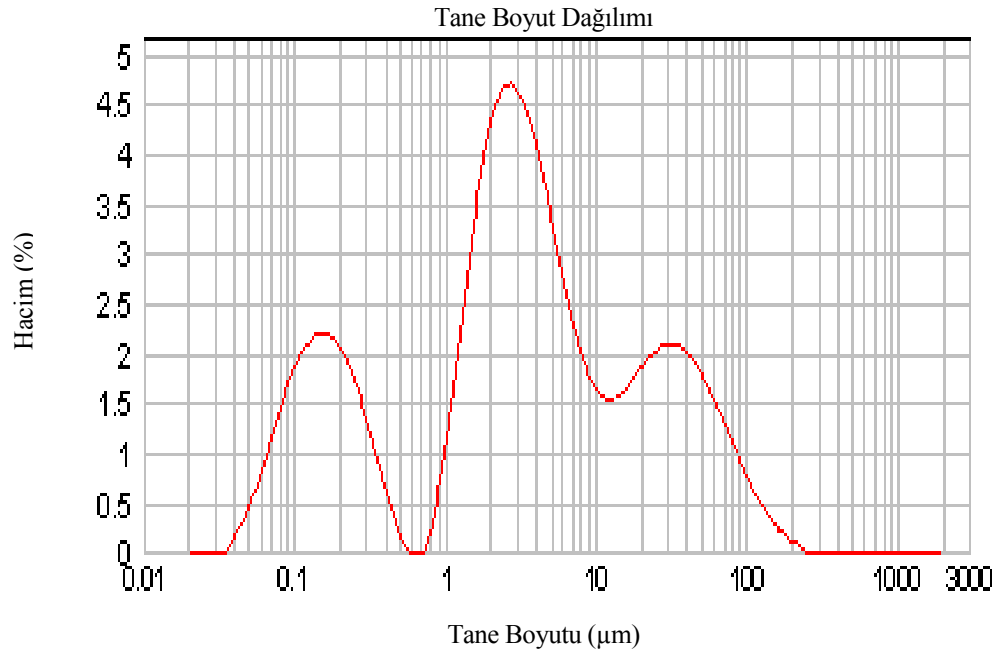
Şekil 3.35 5 °C/dk 1200 °C 1 saat ısıl işlem, 4 saat öğütülen numunenin tane boyut dağılımı analizi.

d(0.1): 0,126 μm d(0.5): 1,707 μm d(0.9): 4,102 μm 

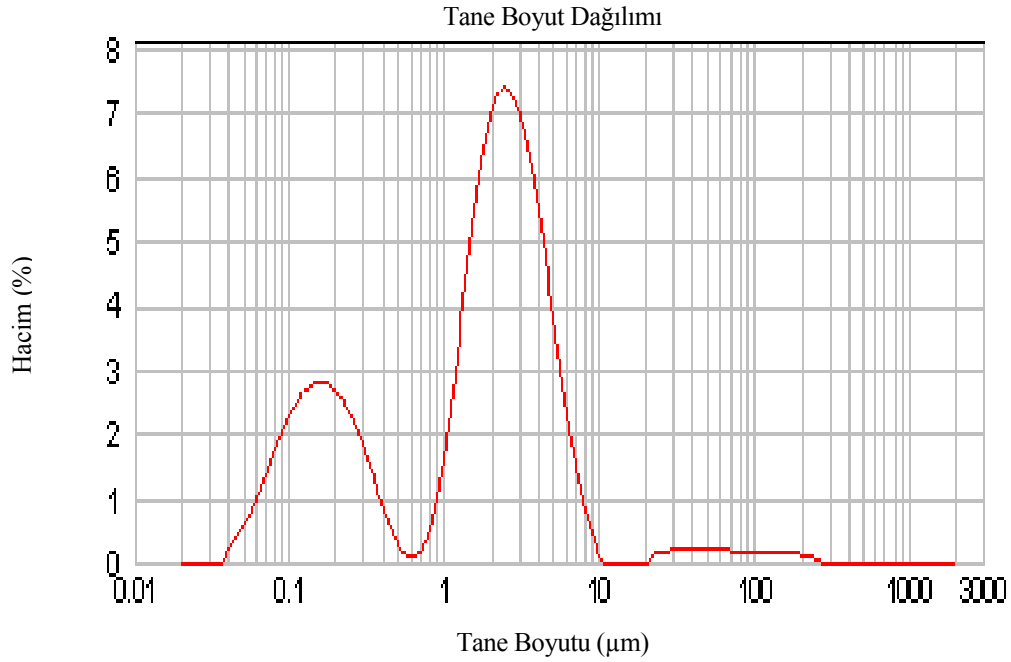
Şekil 3.36 7,5 °C/dk 1200 °C 1 saat ısıl işlem, 4 saat öğütülen numunenin tane boyut dağılımı analizi.

d(0.1): 0,119 μm d(0.5): 1,741 μm d(0.9): 5,230 μm 

Şekil 3.37 10 °C/dk 1200 °C 1 saat ısıtma işlemi, 4 saat öğütülen numunenin tane boyut dağılımı analizi.

d(0.1): 0,139 μm d(0.5): 3,206 μm d(0.9): 42,171 μm 

Şekil 3.38 15 °C/dk 1200 °C 1 saat ısıtma işlemi, 4 saat öğütülen numunenin tane boyut dağılımı analizi.

d(0.1): 0,121 μm d(0.5): 1,949 μm d(0.9): 5,188 μm 

Şekil 3.39 15 °C/dk 1200 °C 2 saat ısıl işlem, 4 saat öğütülen numunenin tane boyut dağılımı analizi.

3.2.6 Öğütme Süresinin Özgül Yüzey Alanı Üzerine Etkisi

Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 17 °C /dk ısıtma hızı ile 1250 °C 'de 1 saat süre ile kalsine edilmiş numuneler 1 L iç hacimli attritör değirmende 4, 6 ve 8 saat süre ile öğütülmüştür. Alkolü uzaklaştırılan numunelerin daha sonra DEÜ 'de BET özgül yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Tablo 3.10 'da verilen sonuçlar incelendiğinde beklenildiği gibi öğütme süresi arttıkça tane boyutu küçüldüğü için özgül yüzey alanı artış göstermiştir.

Tablo 3.10 Öğütme süresine göre özgül yüzey alanı değişimi sonuçları (DEÜ)

Isıtma Hızı (°C/dk)	Isıtma Sıcaklığı (°C)	Isıtma Süresi (saat)	Öğütme Süresi (saat)	Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)
17	1250	1	4	3,26
17	1250	1	6	4,32
17	1250	1	8	11,23

3.2.7 Öğütme Öncesi ve Sonrası Yıkamanın Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkisi

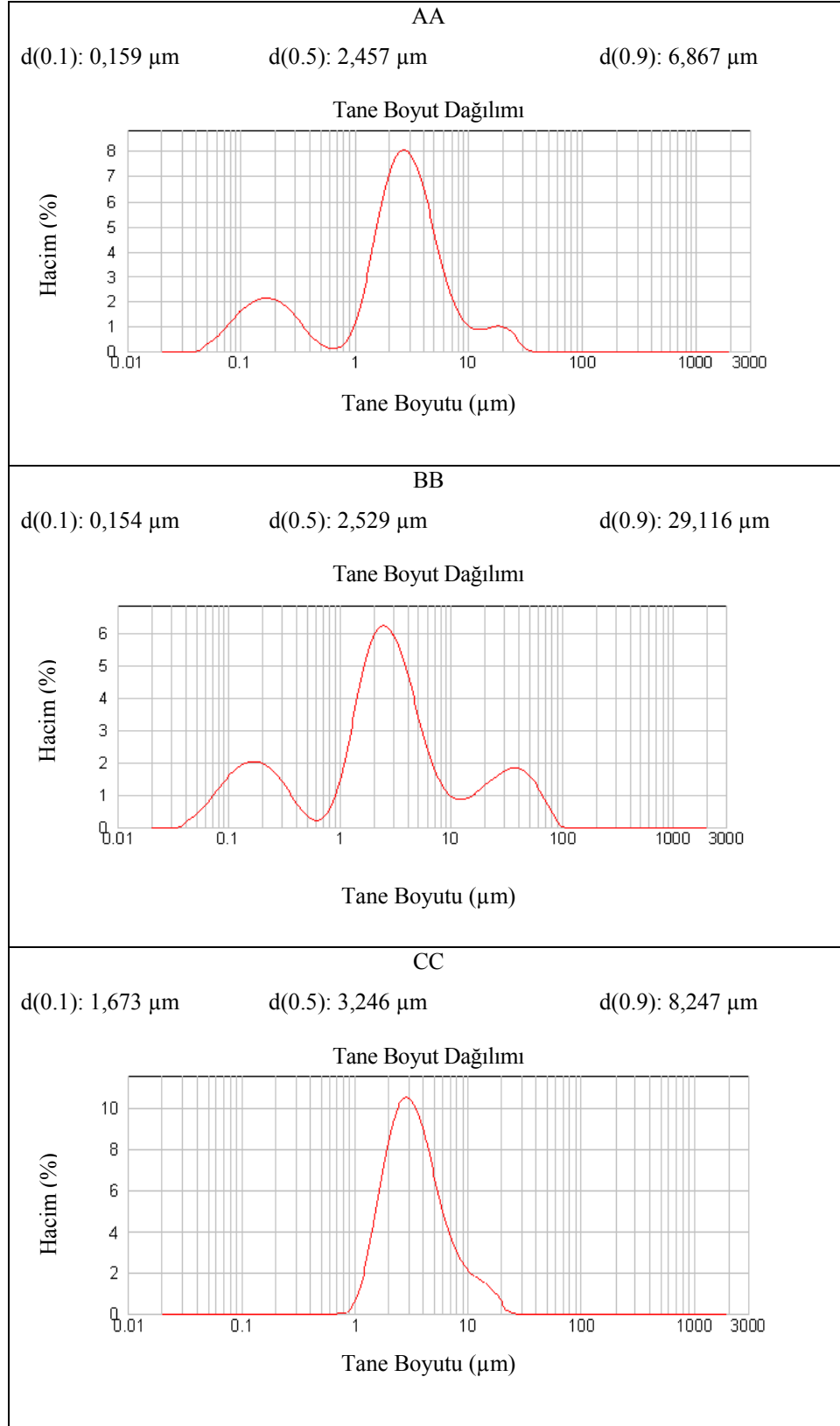
Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 17 °C /dk ısıtma hızı ile 1250 °C 'de 1 saat süre ile kalsine edilmiş numuneler 8 L iç hacimli atritör 8 saat süre ile öğütülmüştür. Alkolü uzaklaştırılan numune 3 eşit parçaya ayrıldıktan sonra Tablo 2.3 'deki işlemler uygulanmıştır. Daha sonra numunelerin Kütahya Porselen 'de Mastersizer cihazında tane boyut dağılımları ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 3.40 'da sunulmuştur.

Şekil 3.40 'da verilen sonuçlar incelendiğinde; öğütme öncesi ve sonrası yıkama işlemine tabi tutulmamış numunenin d_{90} boyutunun 6,86, d_{50} boyutunun da 2,46 μm olduğu ve multimodal tip tane boyut dağılımı gösterdiği, öğütme sonrası yıkama işlemine tabi tutulmuş numunenin d_{90} boyutunun 29,11, d_{50} boyutunun da 2,52 μm olduğu ve multimodal tip tane boyut dağılımı gösterdiği, öğütme öncesi yıkama işlemine tabi tutulmuş numunenin d_{90} boyutunun 8,24, d_{50} boyutunun da 3,24 μm olduğu, monomodal tip tane boyut dağılımı gösterdiği anlaşılmaktadır.

3.2.8 Kalsinasyon Hızı ve Sıcaklığının Sinterleme Üzerine Etkisi

Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş, 1200 ve 1250 °C sıcaklıklarda değişik ısıtma hızlarında üretilmiş tozlar atritör değirmende 4 saat öğütüldükten sonra alkolü uzaklaştırılmış, 0,5 mm elekten elenmiş, nemlendirilmiş ve daha sonra 100 MPa basınçta 2,5 cm çaplı tabletler halinde preslenmiştir. Numuneler fırında 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1600 °C 'de 1 saat süre ile sinterlendikten sonra numunelerin kuru, su emmiş ve su içinde ağırlıklarından hareketle su emme ve hacim ağırlığı, görünür yoğunluk, açık, kapalı ve toplam gözenek miktarları hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.12 'de verilmiştir.

Tablo 3.12 'de verilen sonuçlar incelendiğinde 1200 °C 'de kalsine edilmiş alüminalar geçiş alüminası içerdiği için sinterleşme olumsuz olarak etkilenmiş ve sonuçlarda kalsinasyon hızında artışa bağlı olarak net artış veya azalış görülmemektedir. 1250 °C 'de kalsine edilmiş tozlardan üretilen ürünlerde ise bir değer dışında kalsinasyon hızına bağlı olarak hacim ağırlığı da artmıştır.



Şekil 3.40 Yıkanmamış (AA), öğütme sonrası (BB), öğütme öncesi (CC) yıkanmış numunelerin tane boyut dağılımları.

Tablo 3.12 Kalsinasyon hızı ve sıcaklığının sinterleme üzerine etkisi sonuçları

Isıtma hızı °C/dk	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Hacim Ağırlığı (g/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su Emme (%)
1200 °C						
2,5	10,26	3,82	3,42	3,28	13,54	3,01
5,0	7,50	3,63	3,36	7,71	15,21	2,24
7,5	6,10	3,72	3,49	5,69	11,79	1,75
10	19,03	3,92	3,17	0,82	19,85	6,00
15-1	14,84	3,81	3,24	3,21	18,05	4,59
15-2	14,64	3,83	3,27	2,80	17,44	4,49
1250 °C						
2,5	16,38	3,87	3,24	1,83	18,22	5,06
5,0	9,95	3,79	3,41	3,84	13,79	2,92
7,5	14,37	3,85	3,29	2,48	16,85	4,37
10	7,25	3,71	3,44	5,80	13,05	2,11
15	13,47	3,86	3,34	2,10	15,56	4,03
17	5,53	3,68	3,481	6,57	12,10	1,59

3.2.9 Pülp pH 'sının Tanenin Yüzey Elektrik Yükü Üzerine Etkisi

Su ile karıştırılmış taneler yüzey elektrik yüküne sahiptirler. Tanelerin yüzey elektrik yükleri negatif, nötr veya pozitif olabilir. Yüzey elektrik yüklerinin mV olarak ifade edilen sayısal değerleri de vardır. Tanelerin yüzey elektrik yüklerinin işaretleri ve sayısal değerleri pH 'ya ve çeşitli elektrolit cinslerine ve katkı miktarlarına bağlı olarak değiştirilebilir. Su içindeki tanelere taneler arası itme kuvveti ve taneler arası çekme kuvveti (Van der Waals çekme kuvveti) olmak üzere iki kuvvet etki eder. Van der Waals çekim kuvvet taneleri birbirine bağlamak (koagülasyon, flokülasyon) isterken taneler arası itme kuvveti taneleri dağıtmak (dispersiyon) ister. Taneler arası itme kuvveti Van der Waals çekim kuvvetini yendiği durumlarda pülp disperse haldedir. Aksi durumda flokülasyon söz konusudur.

Ağırlıkça % 2 oranında borik asit katılmış, kurutulmuş optimum kalsinasyon sıcaklığı olan 1250 °C 'de 17 °C/dk ısıtma hızı ile kalsine edilmiş tozlar 8 L iç hacimli atritör değirmende 8 saat süre ile öğütüldükten sonra alkolü buharlaştırılarak kurumaları sağlanmıştır. Kurutulmuş tozdan 2 'şer gram 10 adet tartım alınmıştır. 50 cc 'lik beher içerisine 2 g 'lık toz boşaltıldıktan sonra pH=2 olarak ayarlanmış saf sudan bunun üzerine 15 cc ilave edilmiş ve bir manyetik karıştırıcıda 4 saat süre ile

karıştırılmıştır. Karıştırma sırasında her yarım saatte bir süspansiyonun pH 'sı ölçülmüş, başlangıç pH değişmiş ise seyreltik HCl veya NaOH çözeltisi ile ilk pH durumuna getirilmiştir. 4 saatlik karıştırma sonucunda süspansiyon 25 cc 'lik cam tüp 'e aktarılmış, beher içerisinde kalan kısımlar da 10 cc civarında pH=1 olan su ile yıkanarak cam tüpe eklenmiştir. Cam tüpün ağzı plastik tıpa ile kapatılarak çökmeye bırakılmıştır. Aynı şekilde pH = 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 'a ayarlanmış saf su kullanılarak pH=2 için yapılan işlemler tekrarlanmıştır. Bu işlem sonucunda 8 adet tüp içerisinde her şeyi aynı fakat sadece pH 'ları farklı olan 8 adet süspansiyon elde edilmiştir [Ceserano, 1998].

Sedimentasyon test sonuçları Şekil 3.41 'de sunulmuştur. Şekil 3.41 'de görülen tüpler incelendiğinde pH=2, 3 ve 4 de tanelerin disperse halde olduğu, taneler çok düzenli yerleştiği için çökelti yüksekliğinin az olmasından anlaşılmaktadır. Diğer pH 'larda çökelti yüksekliğinin fazla olması taneleri floküle halde olduğu, aralarında su dolu boşlukların bulunduğu bu nedenle de çökelti yüksekliğinin fazla olmasından anlaşılmaktadır.



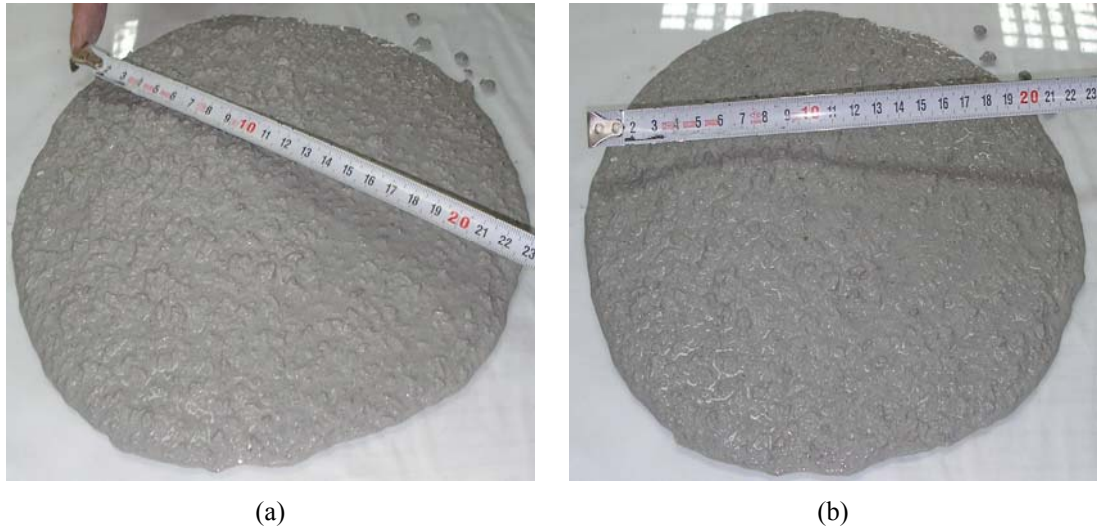
Şekil 3.41 Sedimentasyon test sonuçları.

Sedimentasyon test sonuçlarına göre dağıtıcı kullanılmadan hazırlanacak dökülebilir refrakterlerde kullanılacak suyun pH 'sının 2-4 aralığında seçilmesi, tane boyut dağılımı analizlerinin iyi sonuç vermesi için de tanelerin disperse olduğu pH=2-4 arasında süspansiyon hazırlanması gerektiği anlaşılmaktadır.

3.3 Seydişehir Gibsitinden Üretilen Reaktif Alüminanın Dökülebilir Refrakterde Kullanılabilirliği Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

3.3.1 Refrakter Harç Karışımlarının Kendiliğinden Akıcı Özelliklerini Belirleme Deney Sonuçları

1A ve 1B refrakter harç karışımlarının ASTM C 230 'a uygun olarak ölçülen kendiliğinden akıcı özellikleri Şekil 3.42 'de ve Tablo 3.13 'de verilmiştir.



Şekil 3.42 1A (a) ve 1B (b) refrakter harç karışımlarının kendiliğinden akıcı özelliklerinin ölçümü.

Şekil 3.42 ve Tablo 3.13 'de verilen sonuçlar incelendiğinde akışkanlık değeri, ticari firmadan alınan hazır karışımda % 240, Seydişehir gibsitinden bu çalışma kapsamında üretilen reaktif alümina katkılı karışımda ise % 235 olarak gerçekleşmiştir. Seydişehir gibsitinden üretilen reaktif alümina katkılı örneğin biraz düşük akışkanlık göstermesinin nedeni alüminyum borat fazından kaynaklanabilir.

3.3.2 Refrakter Numunelerin Fiziksel ve Mekanik Özellikler Deney Sonuçları

1A ve 1B refrakter numunelerinin ASTM C 20-00 'a uygun olarak ölçülen görünür gözenek ve hacim ağırlığı sonuçları Tablo 3.13 'de verilmiştir.

Tablo 3.13 'de sunulan sonuçlar incelendiğinde; 1A ve 1B numuneleri arasında görünür gözenek miktarı ve yoğunluklar yönünden önemli bir fark olmadığı, benzer sinterleşme davranışı sergilediği görülmektedir.

Tablo 3.13 Numunelerin özellikleri

Numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri	1A	1B
1500 °C 'de 4 saat sinterlendikten sonra		
Görünür Gözenek (%)	11,76	11,71
Hacim Ağırlığı (g/cm ³)	3,08	3,07
Soğukta Basma Dayanımı (CCS) (MPa)		
110 °C 'de 24 saat kurutulduktan sonra	41,61	40,20
1500 °C 'de 4 saat sinterlendikten sonra	134,79	122,70
Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı (CMOR) (MPa)		
110 °C 'de 24 saat kurutulduktan sonra	8,86	7,29
1500 °C 'de 4 saat sinterlendikten sonra	42,90	50,34
1500 °C 'de 4 saat sinterlendikten sonra,		
Test Sıcaklığı 1480 °C Üç Nokta Eğme Dayanımı (HMOR) (MPa)	3,74	2,39
Tane Boyutu (mm)	0-6	0-6
H ₂ O (%)	6	6
Kendiliğinden Akıcı Özelliği (% cm)	240	235
Termal Şok Öncesi		
Ultrases Şiddeti (V),(m/s)	7003,83	7180,39
CMOR (MPa)	42,90	50,34
Termal Şok Sonrası		
Ultrases Şiddeti (V),(m/s)	5491,36	6377,14
CMOR (MPa)	22,35	27,71
Ultrases Şiddeti Kaybı (%)	17,83	11,17
CMOR Kaybı (%)	47,80	44,95

3.3.3 Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı Deney Sonuçları

Refrakter numunelerin ASTM C 133-97 'e uygun olarak ölçülen oda sıcaklığında üç nokta eğme dayanımı (CMOR) deney sonuçları Tablo 3.13 'da verilmiştir.

Tablo 3.13 'da sunulan sonuçlar incelendiğinde, Seydişehir reaktif alümina katkılı 1B numunesinin ithal reaktif alümina katkılı 1A numunesinden % 22 oranında daha yüksek üç nokta eğme dayanımı verdiği görülmektedir.

3.3.4 Yüksek Sıcaklıkta Üç Nokta Eğme Dayanımı Deney Sonuçları

Refrakter numunelerin ASTM C 583-05 'e uygun olarak ölçülen yüksek sıcaklıkta üç nokta eğme (HMOR) dayanımı deney sonuçları Tablo 3.13 'de sunulmuştur.

Tablo 3.13 'de sunulan sonuçlar incelendiğinde, Seydişehir reaktif alümina katkılı 1B numunesinin ithal reaktif alümina katkılı 1A numunesinden % 36 oranında daha düşük HMOR vermiştir. Seydişehir reaktif alümina katkılı 1B numunesinde bor ve diğer empüritelerin camsı faz oluşturduğu, camsı fazın miktarındaki artış yüksek sıcakta eğme mukavemetini (HMOR) düşürmüş olabilir.

3.3.5 Soğukta Basma Dayanımı Deney Sonuçları

Refrakter numunelerin ASTM C 133-97 'e uygun olarak ölçülen soğukta basma dayanımı deney sonuçları Tablo 3.13 'de verilmiştir.

Tablo 3.13 'de sunulan sonuçlar incelendiğinde, Seydişehir reaktif alümina katkılı 1B numunesinin ithal reaktif alümina katkılı 1A numunesinden % 9 oranında daha düşük soğukta basma dayanımına sahip olduğu görülmüştür. Camsı faz oda sıcaklığındaki mukavemet değerlerini yükseltmesi beklenirken, tam tersi olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni homojenleştirme ve şekillendirme gibi örneğin üretim aşamalarındaki hatalar olabilir.

3.3.6 Termal Şok Dayanımı Deney Sonuçları

Refrakter numunelerin ASTM C 1419-99a 'ya uygun olarak ölçülen termal şok dayanımı deney sonuçları Tablo 3.13 'de verilmiştir.

Tablo 3.13 'de sunulan sonuçlar incelendiğinde, Seydişehir reaktif alümina katkılı 1B numunesi 7180,39 m/s ultrases şiddeti verirken, ithal reaktif alümina katkılı 1A numunesi 7003,83 m/s ultrases şiddeti vermiştir. Ultrases şiddeti gözenek ve mikroçatlak miktarı arttıkça azalmaktadır. Tablo 3.13 'de sunulan görünür, kapalı ve toplam gözenek miktarları incelendiğinde 1A ve 1B numunelerinin toplam gözenek miktarları sırası ile 21,18 ve 21,40 olduğu, 1B numunesinin biraz daha fazla gözenek içerdiği görülmektedir. 1B numunesinin üç nokta eğme dayanımının yüksek çıkması, 1A numunesinde 1B numunesine göre daha fazla mikroçatlakların olabileceği görüşünü kuvvetlendirmektedir.

Termal şok deneyi sonrası yapılan CMOR ve ultrases şiddet ölçüm sonuçları 1B numunesinin daha yüksek dayanım sergilediğini, termal şok testi öncesine göre termal şok sonrası daha düşük seviyede ultrases şiddeti ve CMOR kayıplarının olduğu görülmüştür.

3.3.7 Korozyon Deney Sonuçları

Korozyon test sonuçları hem görsel ve hem de SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir.

3.3.7.1 Görsel İnceleme Sonuçları

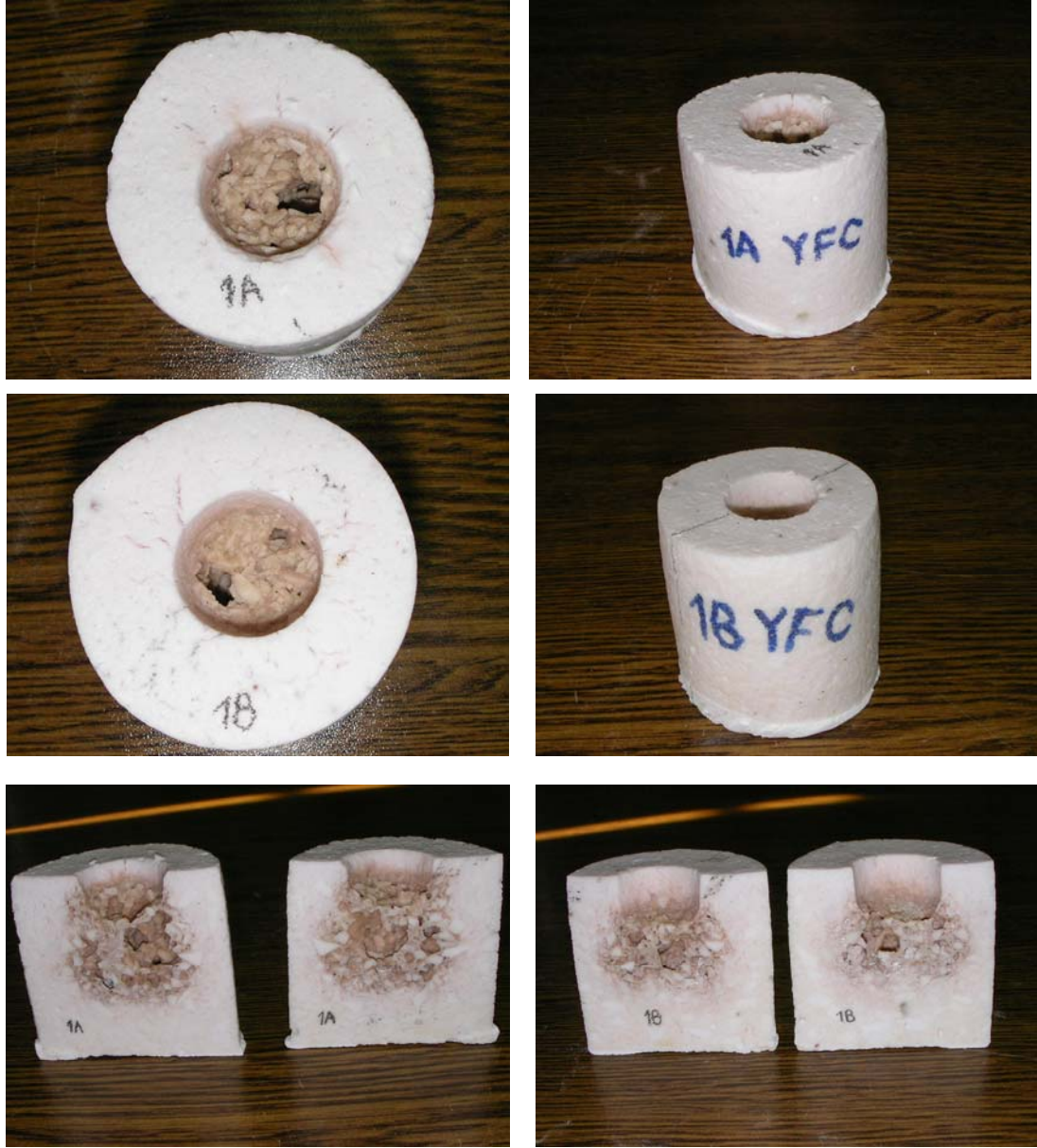
Korozyon testi için içerisine öğütülmüş İSDEMİR çelikhane konverter cürufu yerleştirilen ve daha sonra 1650 °C 'de ısıtılma tabii tutulan 1A ve 1B kodlu potaların kesim öncesi ve sonrası görüntüleri Şekil 3.43 'de, yüksek fırın cürufu yerleştirilen potaların ise Şekil 3.44 'de verilmiştir.

Şekil 3.43 'de verilen görüntülerin yapılan görsel incelemelerinde her iki numunede de İskenderun çelikhane konverter cürufunun test sıcaklığının etkisiyle eridiği ve refraktöre sızdığı gözlenmiştir. 1B numunesinde, 1A numunesine göre biraz daha geniş sızma olduğu görülmektedir. Cürufa karşı yapılan 1650 °C 'deki korozyon testi sonunda numunelerde kopma olmamakla birlikte çatlak oluşumu

sözkonusudur. Şekil 3.44 'de verilen yüksek fırın cürufu kullanılarak 1650 °C 'de yapılan korozyon testinde ise cürufun refraktere temas ettiği bölgede kopmalar gözlenmiştir.



Şekil 3.43 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1A ve 1B korozyon test numunelerinin kesit görüntüleri.



Şekil 3.44 Yüksek fırın cürufu kullanılan 1A ve 1B korozyon test numunelerinin kesit görüntüleri.

Çelikhane cürufunun etkisinin yüksek fırın cürufuna göre (CaO/SiO_2) baziklik oranının yüksek olmasından (Tablo 2.4) dolayı daha şiddetli olduğu ve kısmen çatlak olduğu gözlemlenmiştir. Çelikhane cürufunun yüksek fırın cürufuna göre yüksek alümina esaslı malzemede benzer etkileri S. Mukhopadhyay (2004) 'in çalışmasında da görülmüştür. Cürufun etkilediği bölgeleri daha detaylı tanımlamak, cüruf-refrakter etkileşimini ve reaksiyon sonucu oluşan element değişimlerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi ile incelemeler yapılmıştır.

3.3.7.2 SEM ve EDS İnceleme Sonuçları

1A ve 1B numunelerinin hem korozyon öncesi ve hem de korozyon sonrası SEM görüntüleri incelenmiştir.

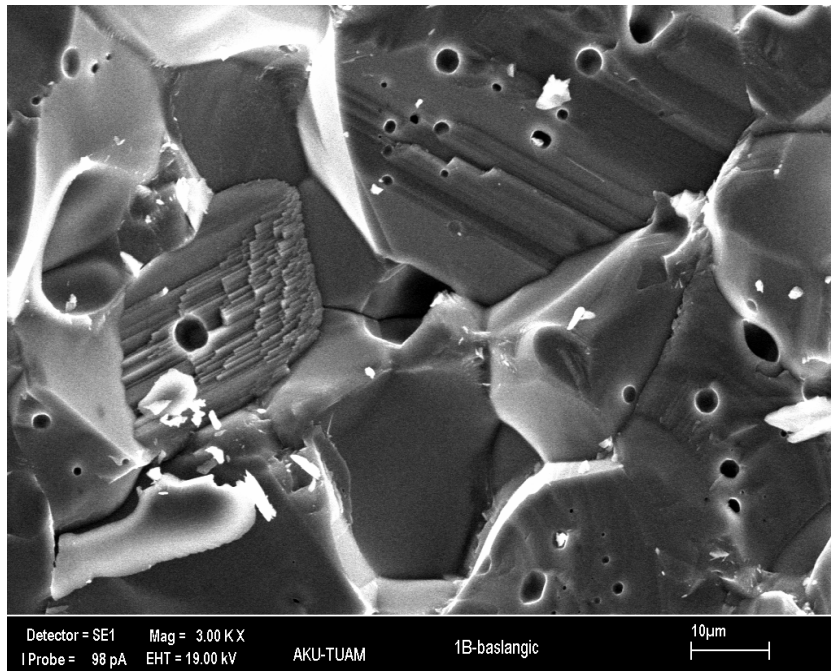
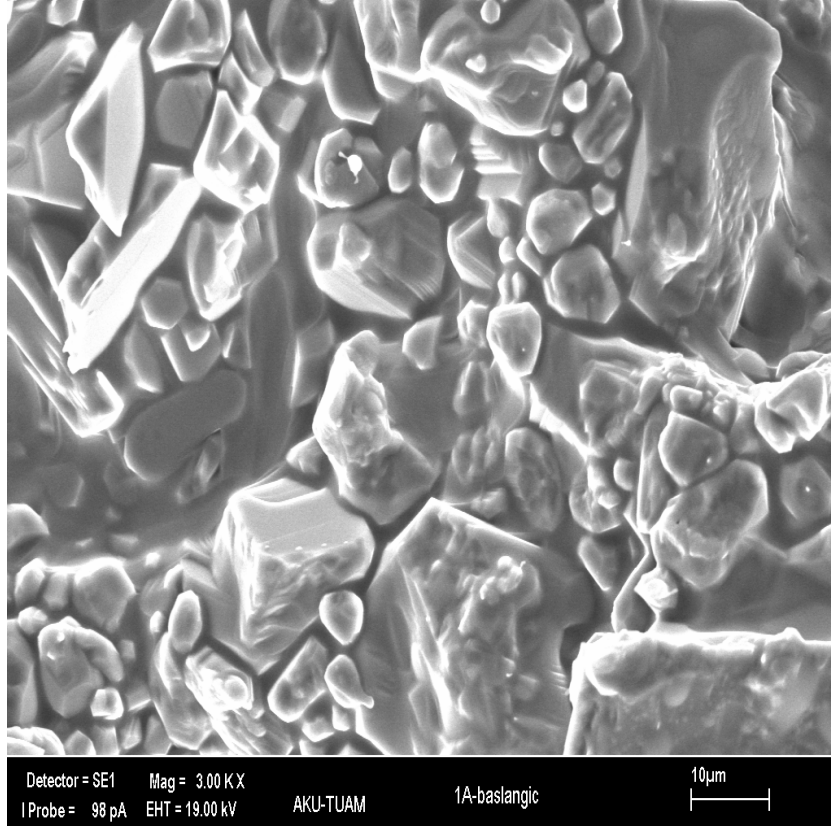
3.3.7.2.1 Korozyon Test Öncesi SEM İnceleme Sonuçları. Orijinal 1A ve 1B numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.45 ve 3.46 'da sunulmuştur.

Şekil 3.45 'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, 1A numunesinin 5-20 µm arası boyutta tanelerden oluştuğu, 1B numunesinin ise 20 µm 'den daha büyük tane yapılı olduğu görülmektedir.

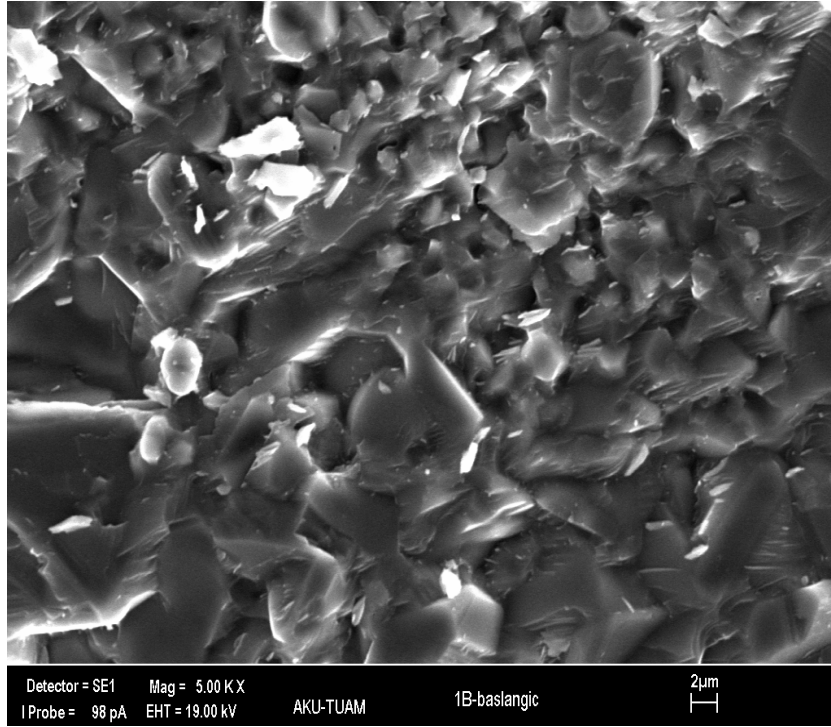
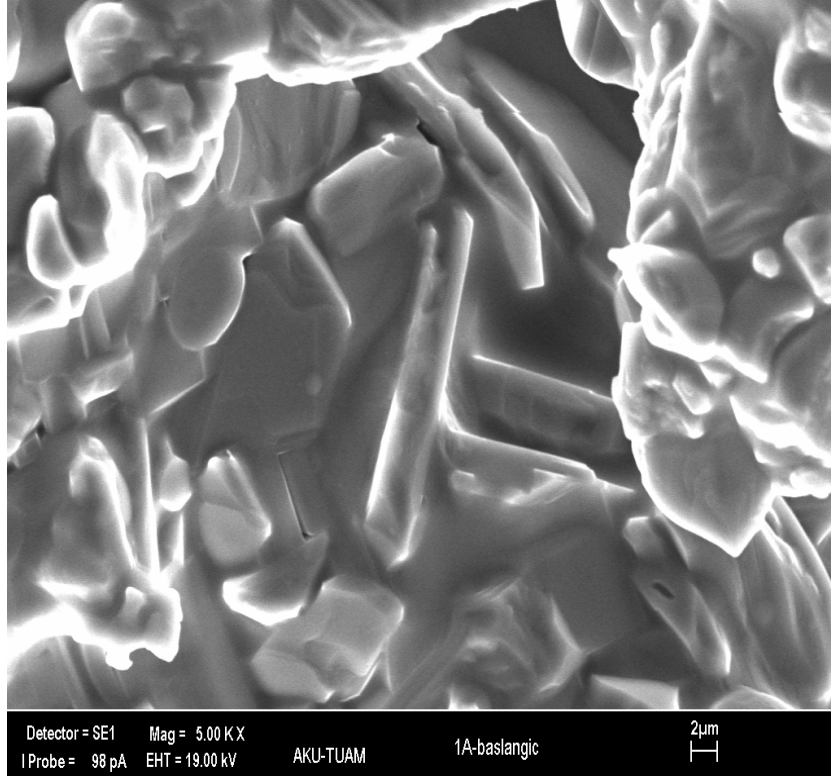
Şekil 3.46 'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, 1A numunesindeki korund tanelerinin camsı bir faz tarafından sarıldığı görülmektedir. 1B numunesinde ise camsı faz görülmemektedir.

3.3.7.2.2 Korozyon Test Sonrası SEM İnceleme Sonuçları. Çelikhane konverter cürufu katılan 1A kodlu potanın korozyon sonrası parlatılmış ve kırık yüzeylerin, cüruf atak bölgesi ve cüruf etkisinde kalmamış orijinal bölgelerin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 3.47-3.50 'de sunulmuştur. 1B kodlu potanın korozyon sonrası parlatılmış ve kırık yüzeylerin, cüruf atak bölgesi ve cüruf etkisinde kalmamış orijinal bölgelerin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 3.51-3.58 'de sunulmuştur.

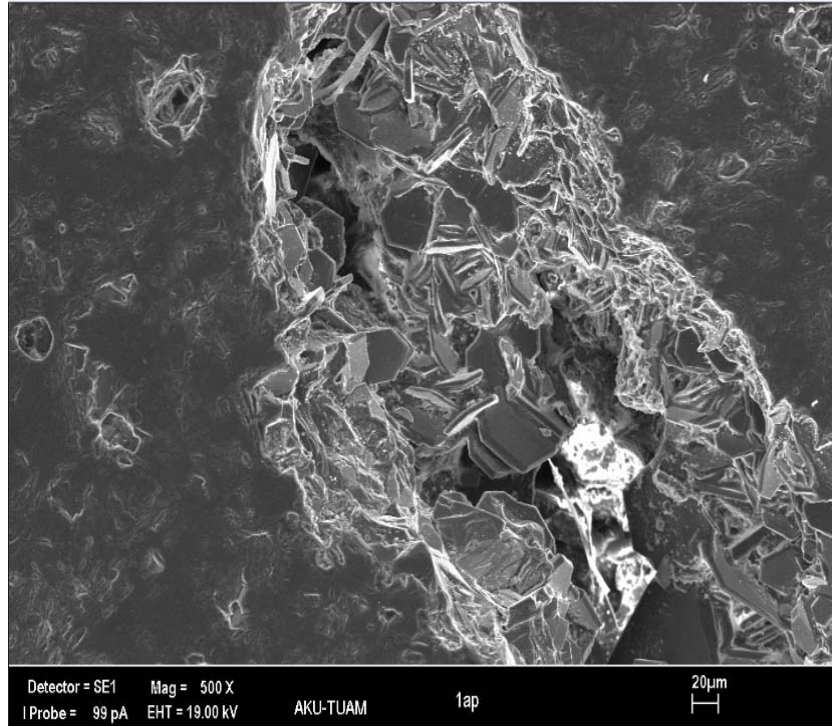
Yüksek fırın cürufu katılan 1A kodlu potanın korozyon sonrası parlatılmış ve kırık yüzeylerin, cüruf atak bölgesi ve cüruf etkisinde kalmamış orijinal bölgelerin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 3.59-3.61 'de sunulmuştur. 1B kodlu potanın korozyon sonrası parlatılmış ve kırık yüzeylerin, cüruf atak bölgesi ve cüruf etkisinde kalmamış orijinal bölgelerin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 3.62-3.65 'de sunulmuştur.



Şekil 3.45 1A ve 1B korozyon test numunelerinin korozyon öncesi orijinal kesit görüntüleri (3000 büyütme).

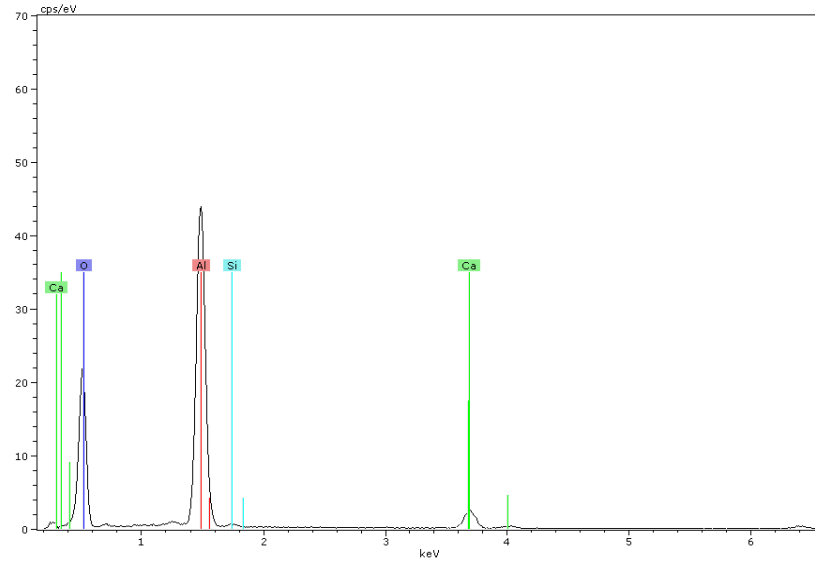
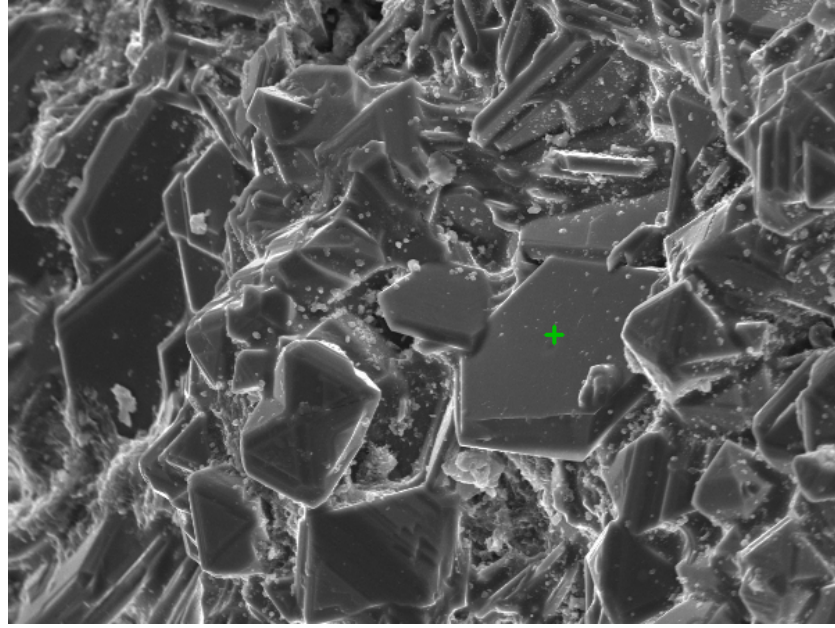


Şekil 3.46 1A ve 1B korozyon test numunelerinin korozyon öncesi orijinal kesit görüntüleri (5000 büyütme).



Şekil 3.47 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1A korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü (parlatılmış yüzey).

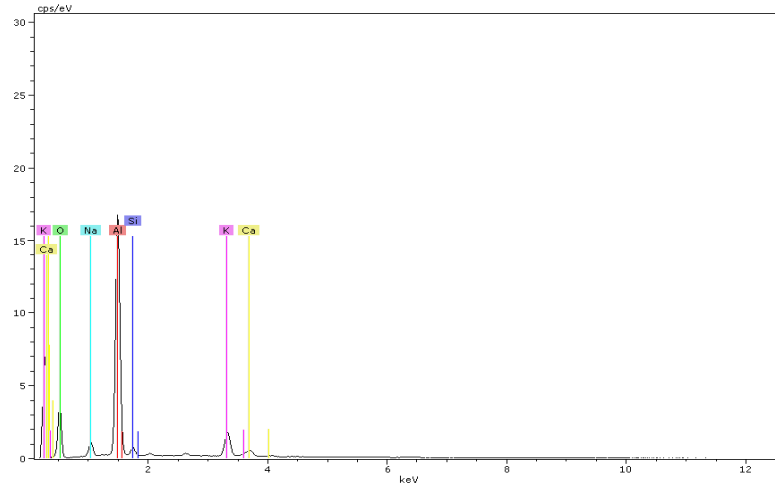
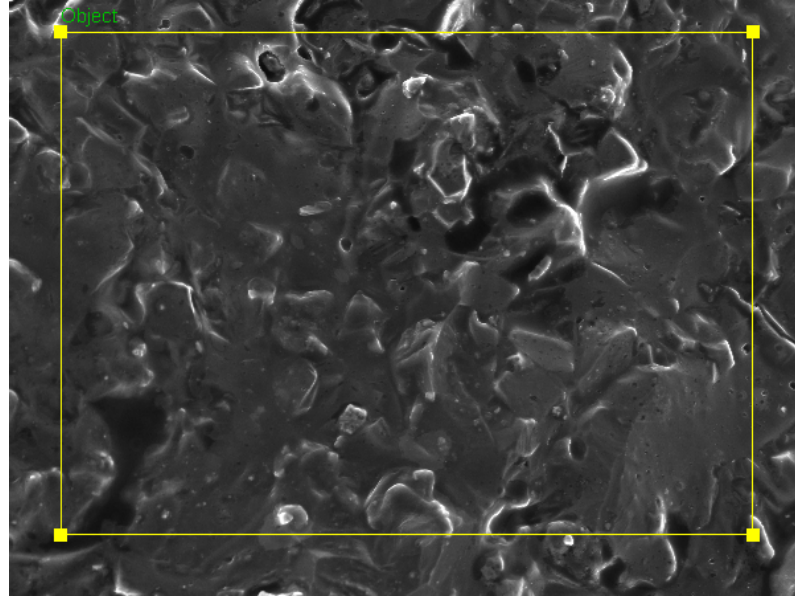
Şekil 3.47 'de çelikhane konverter cürufu kullanılan 1A korozyon test numunesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Şekilde 1B test numunesinde olduğu gibi camsı fazın kalsiyum hekzalüminat tanelerinin yüzeyini kapladığı görülmektedir.



Element	Serisi	Net	C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (%)
Oksijen	K serisi	50329	68.51	70.11	80.78
Alüminyum	K serisi	125579	23.74	24.29	16.60
Silisyum	K serisi	678	0.20	0.21	0.13
Kalsiyum	K serisi	10496	5.27	5.39	2.48
Toplam: % 97,7					

Şekil 3.48. Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1A korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (parlatılmış yüzey)

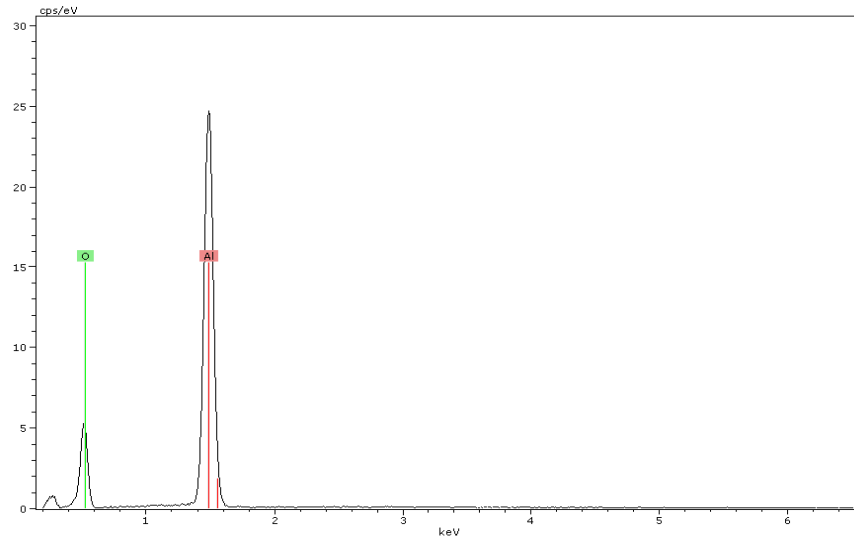
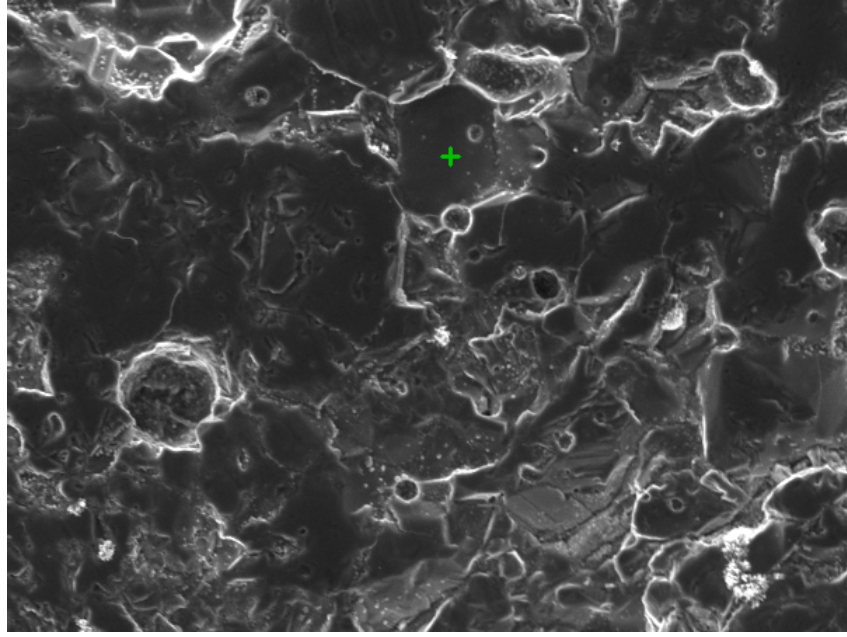
Şekil 3.48 'de reaksiyon bölgesinde heksagonal kalsiyum alüminat tanesinin oluşumu ve EDX analizi görülmektedir.



Element	Serisi	Net	unn. C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (at.-%)
Oksijen	K serisi	33720	49,23	60,85	73,09
Sodyum	K serisi	9281	1,95	2,41	2,02
Alüminyum	K serisi	196862	24,12	29,81	21,23
Silisyum	K serisi	7379	1,11	1,38	0,94
Potasyum	K serisi	26986	3,48	4,30	2,11
Kalsiyum	K serisi	7568	1,02	1,25	0,60
Toplam : % 80,9					

Şekil 3.49 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1A korozyon numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (kırık yüzey).

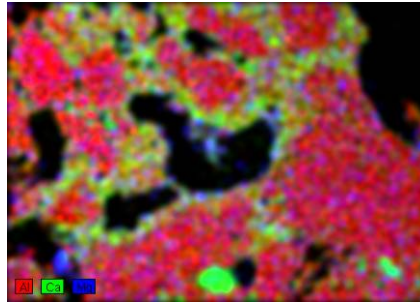
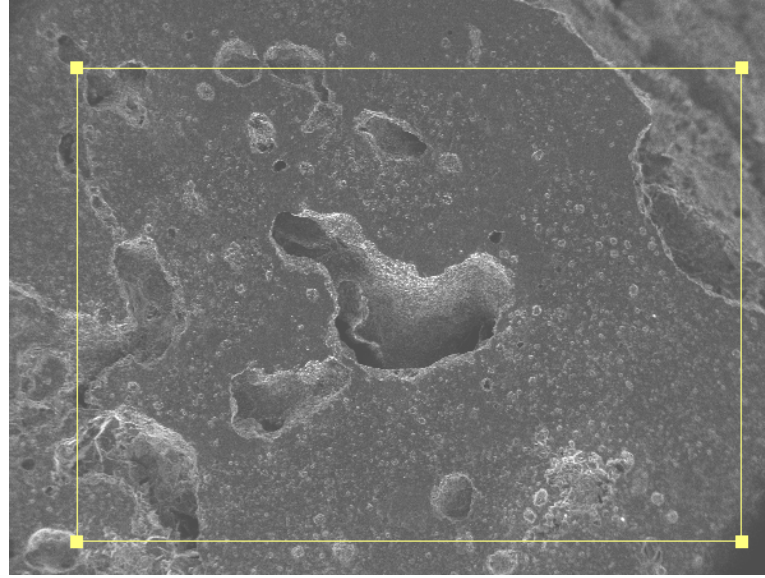
Şekil 3.49 'de reaksiyon bölgesinde cürufun kapladığı yoğunlaşmış bölge ve EDX analizi görülmektedir.



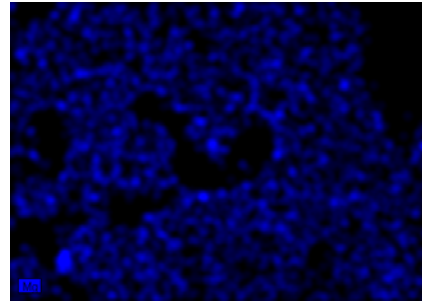
Element	Serisi	Net	unn. C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (at.-%)
Oksijen	K serisi	21031	59,41	54,56	66,94
Alüminyum	K serisi	120436	49,48	45,44	33,06
Toplam : % 108,9					

Şekil 3.50 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1A korozyon test numunesinde orjinal yapının (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi (parlatılmış yüzey).

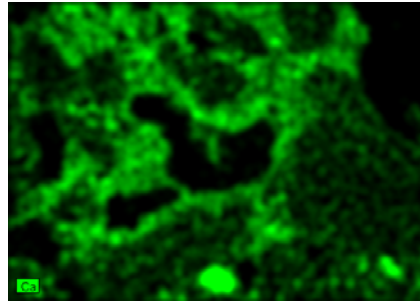
Şekil 3.50 'de cüruflla etkileşime girmemiş içyapı görülmektedir. EDX analizinde görüldüğü gibi yapı tabular alüminadan oluşmaktadır.



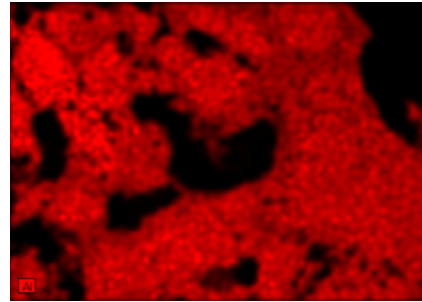
(b)



(c)



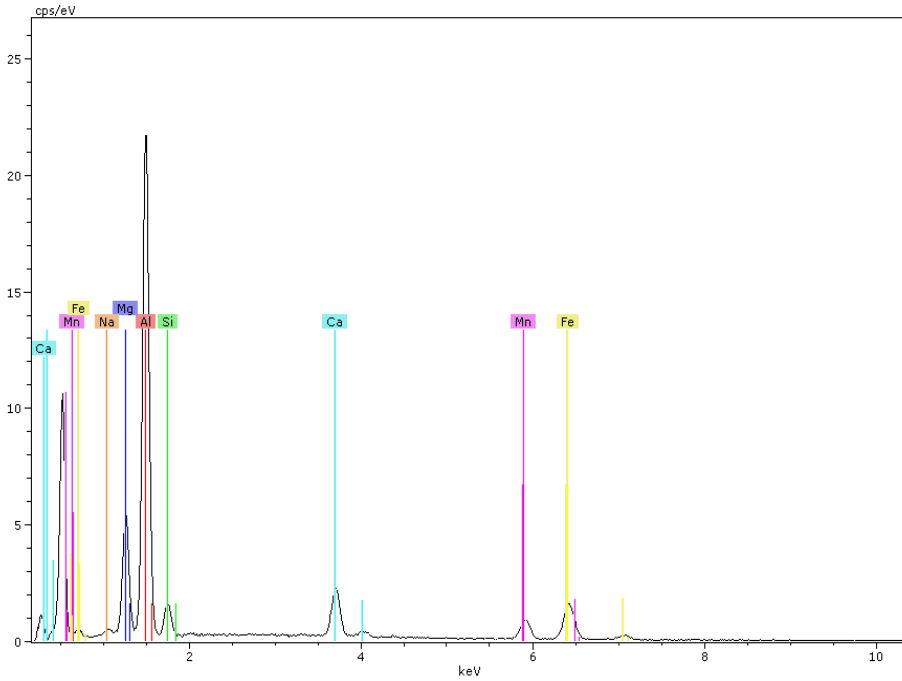
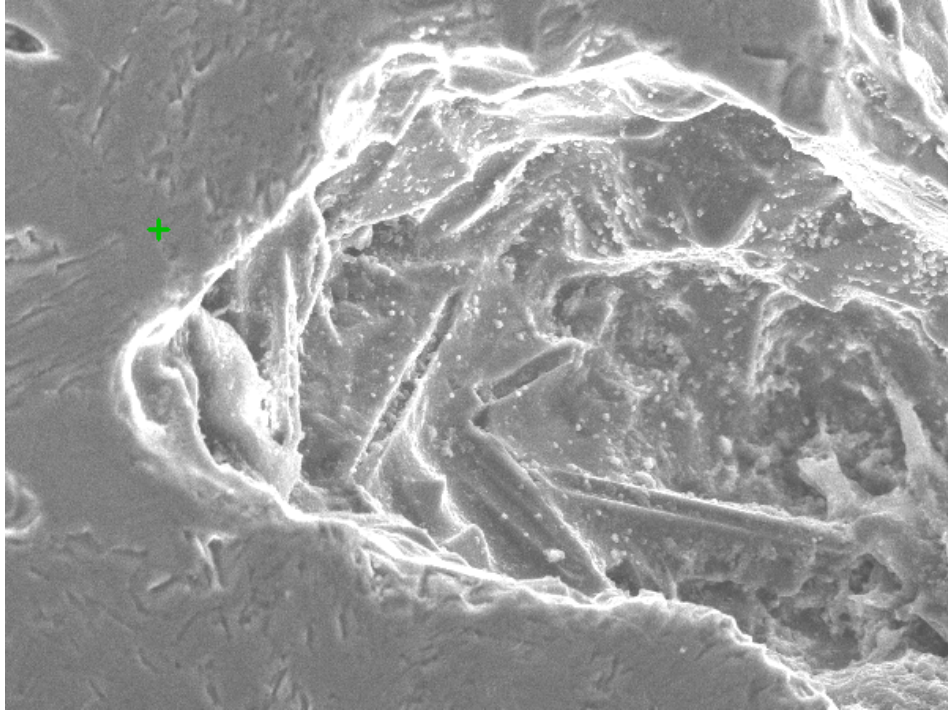
(d)



(e)

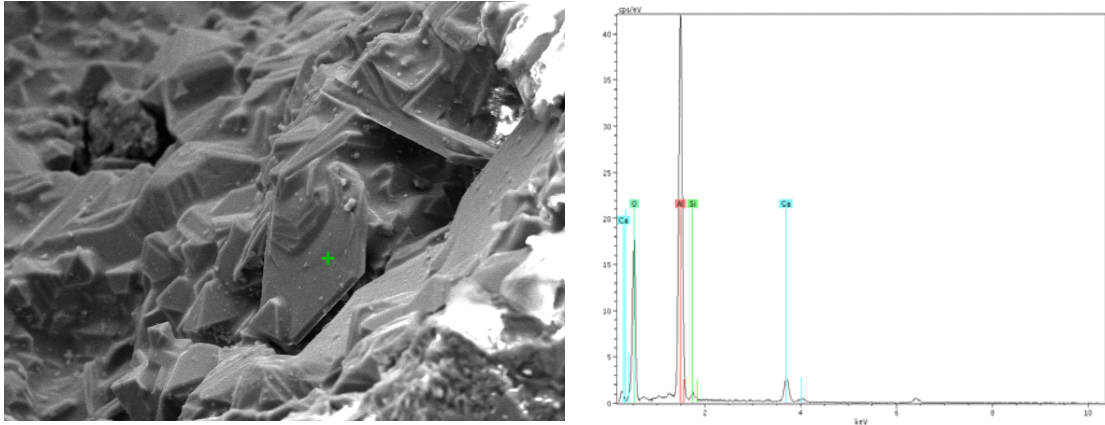
Şekil 3.51 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde cüruf atak bölgesinde haritalama incelemesi (parlatılmış yüzey).

Şekil 3.51 'de çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde cüruf atak bölgesinin mikroyapı ve haritalama incelemesi görülmektedir. Cürufun sızdığı bölgede (Şekil 4.12 b) homojen sızma sözkonusudur. Yeşil bölgeler Ca 'un sızdığı bölgedir ve boşluğun etrafında Ca daha iyi sızmış durumdadır. Kırmızı bölgeler ise Al 'ca zengin bölgedir.



Şekil 3.52 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde cüruf atak bölgesinin (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analizi (parlatılmış yüzey).

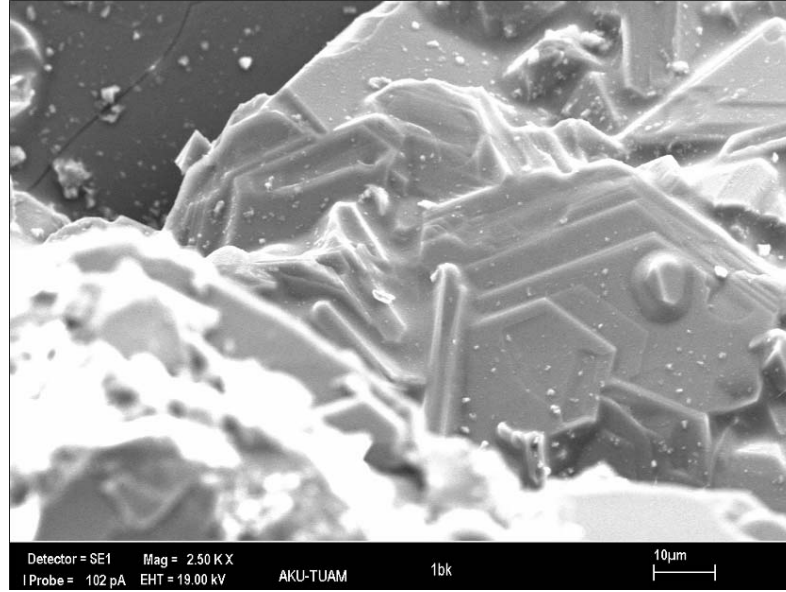
Şekil 3.52 'de cürufun doldurduğu camsı fazlar ve mevcut Al_2O_3 'ün cüruftan gelen CaO ile birleşerek, çubuksu olarak sıralanmış kalsiyum hekzalüminatlar (CA_6) olarak kendini gösteren yeni oluşumlar görülmektedir. Mangan, demir, silis, kalsiyum, sodyum reaksiyon bölgesindeki atağı göstermektedir.



Element	Serisi	Net	C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (%)	Oksit	Oksit C (ağ.-%)
Alüminyum	K serisi	116482	41.78	33.30	23,56	Al ₂ O ₃	89.70
Silisyum	K serisi	2572	1.19	0.95	0.64	SiO ₂	2.89
Kalsiyum	K serisi	10122	4.66	3.72	1.77	CaO	7.41
Oksijen	K serisi	43128	77.82	62.03	74.02		35.62

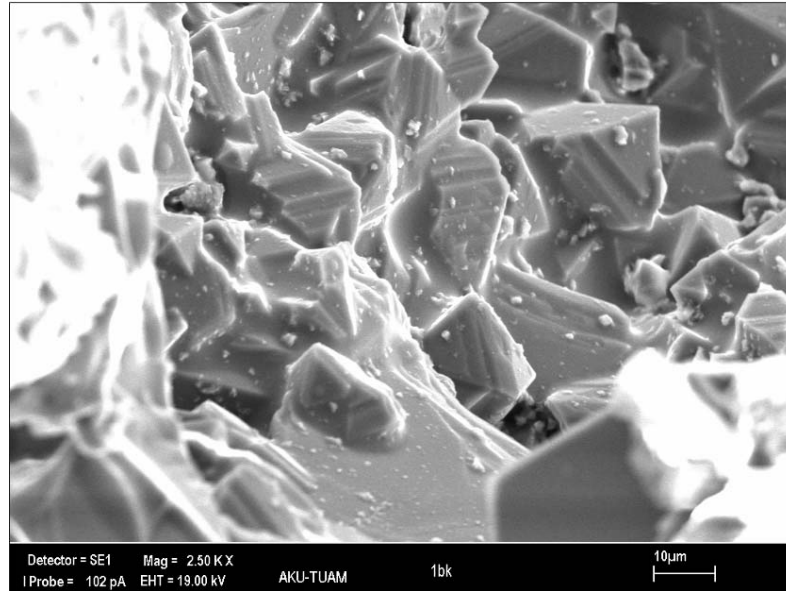
Şekil 3.53 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analizi (kırık yüzey).

Reaksiyon bölgesinde yeni faz oluşumu mevcuttur. Şekil 3.53 'de reaksiyon sonucu oluşmuş hekzagonal kalsiyum alüminat taneleri görülmektedir. Burada mevcut Al₂O₃ 'in cüruftan gelen CaO ile birleşerek plaka şeklinde kalsiyum hekzalüminatlar (hibonit:CA₆) görülmektedir. Şekil 1.17 'deki CaO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramının CaO-Al₂O₃ bölgesinde CaO 'nun azalıp alüminaca zengin tarafa doğru devam edildiğinde CA, CA₂ fazlarından sonra CA₆ fazı, en son olarak korund fazı ortaya çıkmaktadır. CA₆ fazı yüksek ergime sıcaklığına sahip (1867 °C), termal şok dayanımı yüksek ve korozyon direncine sahip olduğu belirlenen bir fazdır (Buchel ve diğer., 2004). CA₆ fazın oluşumuyla korozyon reaksiyonunda cürufun sızması durmakta ve cüruf penetrasyonunun görülmediği bir tabaka bariyer oluştuğu diğer çalışmalarda bildirilmektedir (Altun ve diğer., 2008, Mukhopadhyay ve Poddar 2004). Şekil 3.53 'de hibonit kristalinin 6CaO.Al₂O₃ stokiometrik oranlarında reaksiyon sonucu oluşmuş hekzagonal kalsiyum alüminat taneleri gözlenmektedir. Hibonit kristalleri benzer çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Altun ve diğer., 2008; Buchel ve diğer., 2004; Mukhopadhyay ve diğer., 2004; Zimmerman ve Krause, 2008). Konverter cürufunun reaksiyon bölgesinde yeni faz CA₆ oluşumu Şekil 3.53 'de görülmektedir.



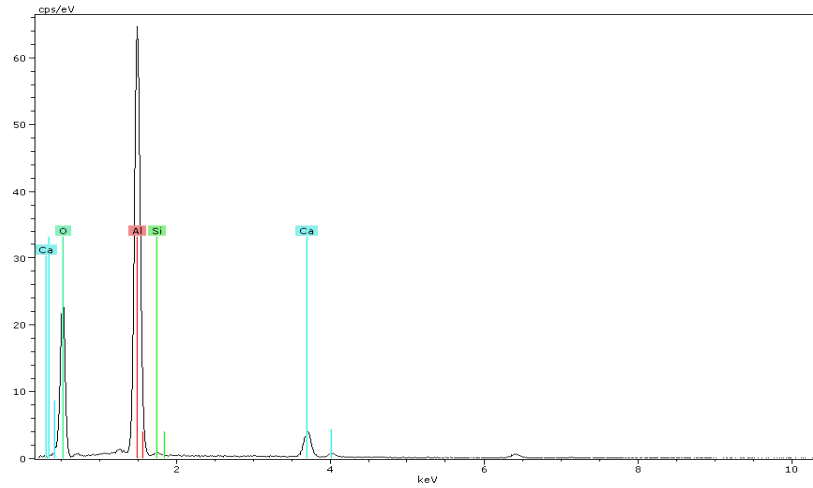
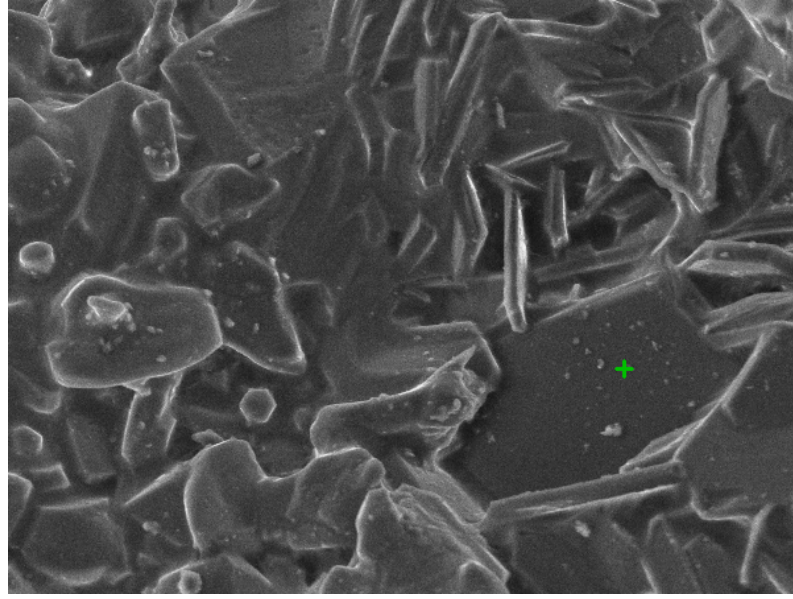
Şekil 3.54 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü (kırık yüzey).

Şekil 3.54 'de reaksiyonun en yoğun olduğu bölgede, başka bir deyişle kalsiyumun en çok atak yaptığı bölgede alümina ile birleşip yeni bir faz oluşumu görülmektedir. Buradaki hegzagonal görüntü kalsiyum alüminattır.



Şekil 3.55 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde sınırdaki bölgenin SEM görüntüsü (kırık yüzey).

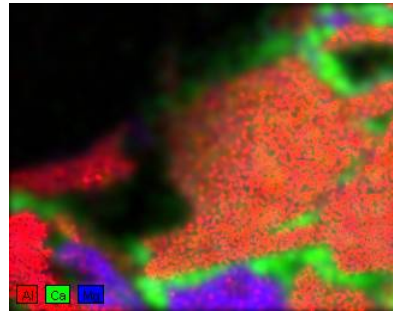
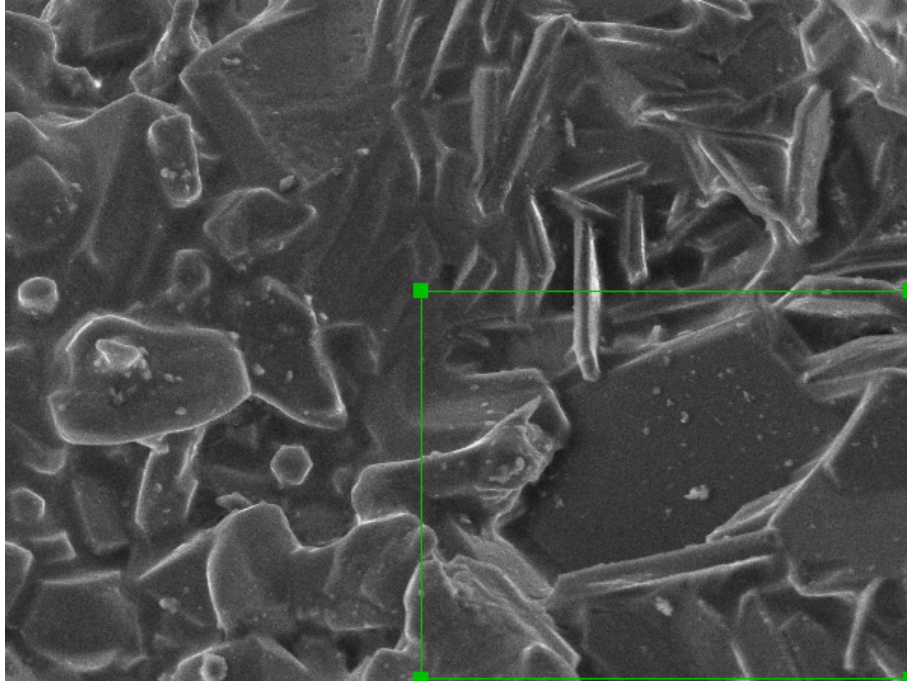
Şekil 3.55 'de de alüminyum tanelerinin kalsiyumca sıvanmış bir biçimde olduğu görülmektedir.



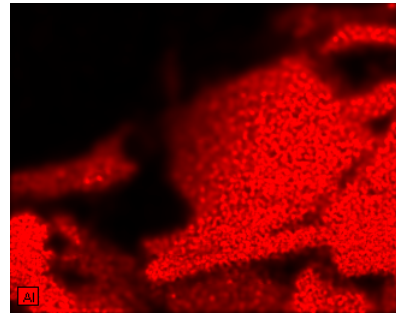
Element	Serisi	Net	unn. C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (%)	Oksit	Oksit C (ağ.-%)	
Alüminyum	K serisi	128015	15,59	15,60	9,99	Al ₂ O ₃	92,39	
Kalsiyum	K serisi	8088	1,73	1,73	0,75	CaO	7,61	
Oksijen	K serisi	39810	82,67	82,67	89,27		73,54	
							Toplam: % 100,0	

Şekil 3.56 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (kırık yüzey).

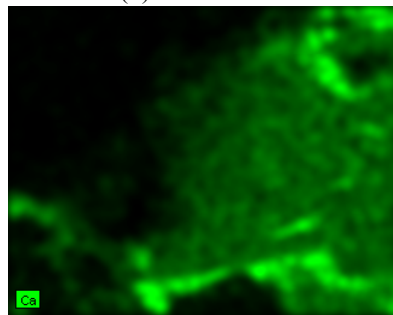
Şekil 3.56 'da cürufun temas ettiği bölge görülmektedir. Burada cüruf kristallerin önüne geçmiş durumdadır. Reaksiyon bölgesindeki işaretli noktada büyük bir blok halinde kalsiyum hekzalüminatın büyümüş hali kendini göstermektedir. Şekil 4.18 'de ise aynı bölgenin haritalama incelemesi görülmektedir.



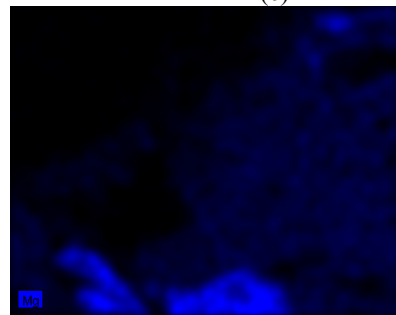
(b)



(c)

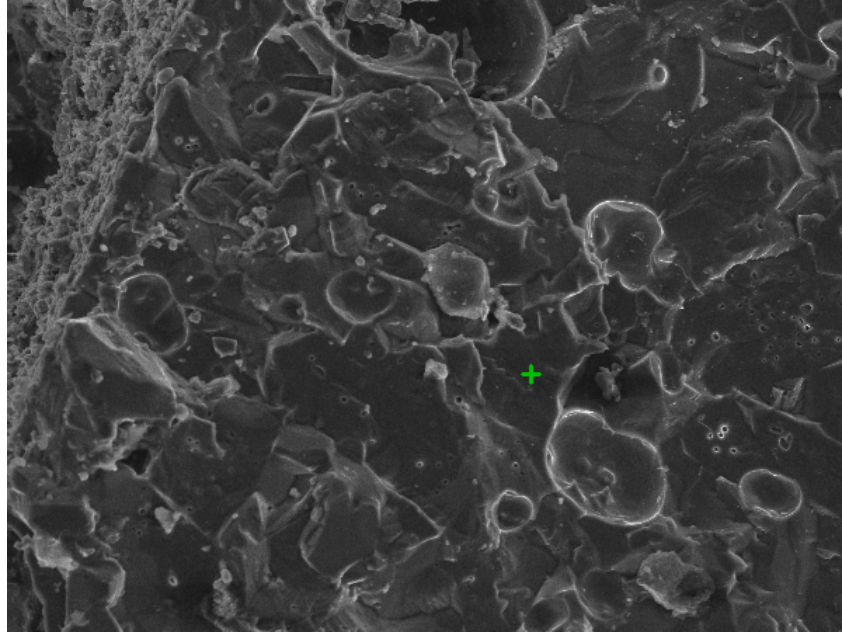


(d)

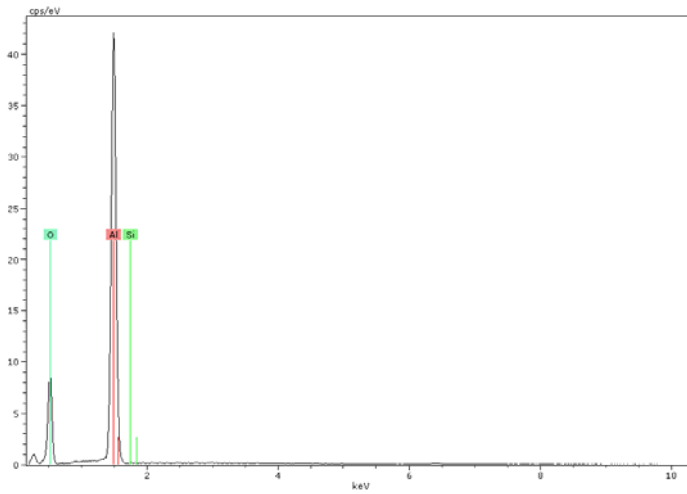


(e)

Şekil 3.57 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinde haritalama incelemesi (kırık yüzey).



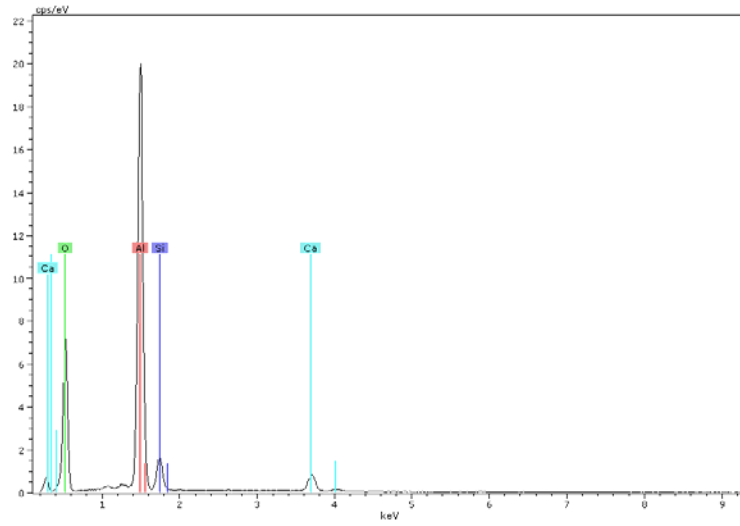
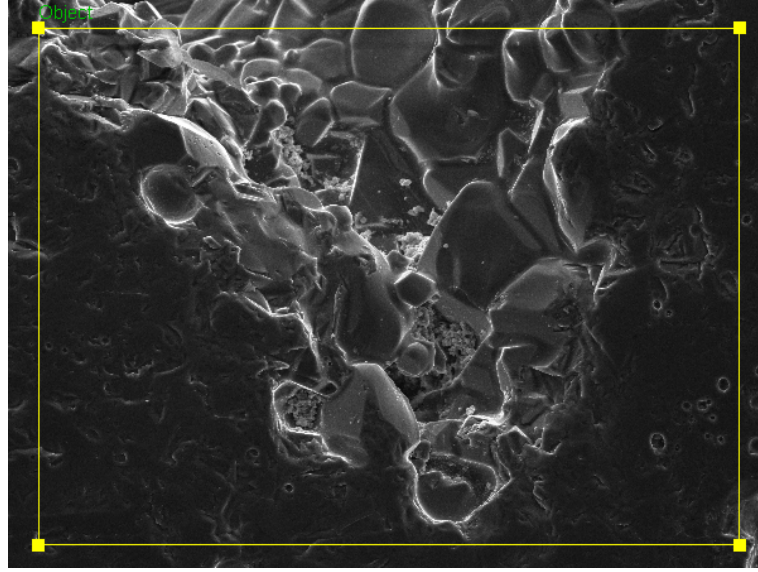
(a)



(b)

Şekil 3.58 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde iç bölgenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi (kırık yüzey).

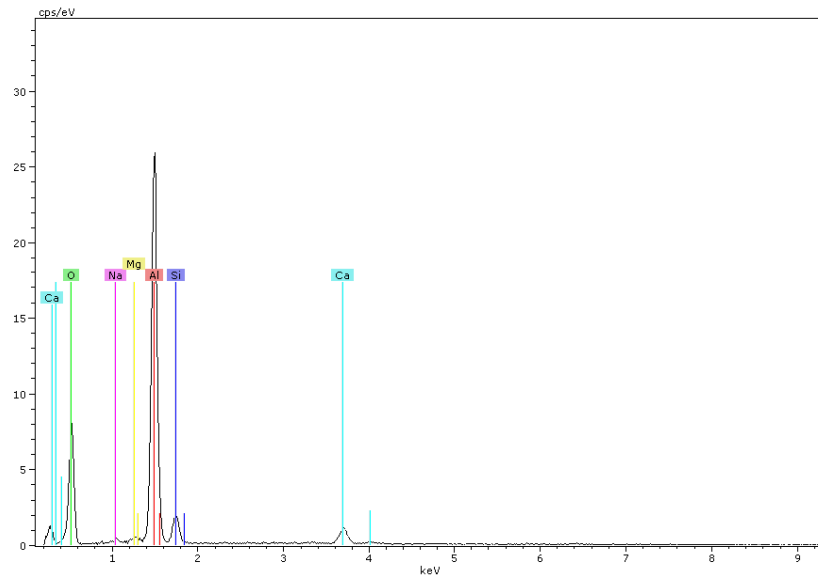
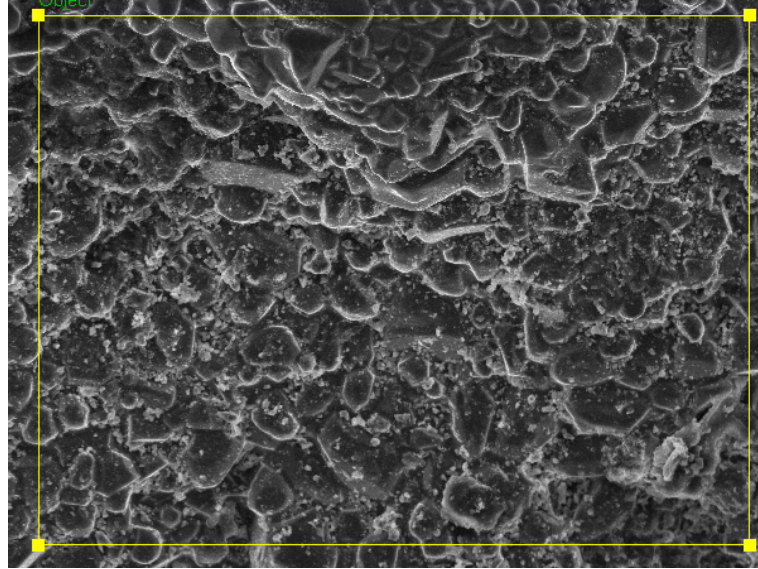
İç bölgelere gidildikçe alüminalar ortaya çıkmakta, kalsiyum azalmaktadır. Daha iç bölgelere gidildiğinde (Şekil 3.58) kalsiyum ya da demire rastlanmamaktadır. Cüruflla etkileşime girmemiş ana matrikse yani orijinal refrakter yapısına ulaşılmaktadır. Yüzeydeki yapı kalsiyum hekzalüminat iken burada tamamen homojen çubuksu tabular alüminalar görülmektedir. Görüntüde dökümden kaynaklanan porlar da görülmektedir.



Element	Serisi	Net	unn. C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (at.-%)
Oksijen	K serisi	66972	72,13	55,67	68,40
Alüminyum	K serisi	234521	48,86	37,70	27,47
Silisyum	K serisi	19213	5,45	4,20	2,94
Kalsiyum	K serisi	12991	3,14	2,42	1,19
Toplam : % 129,6					

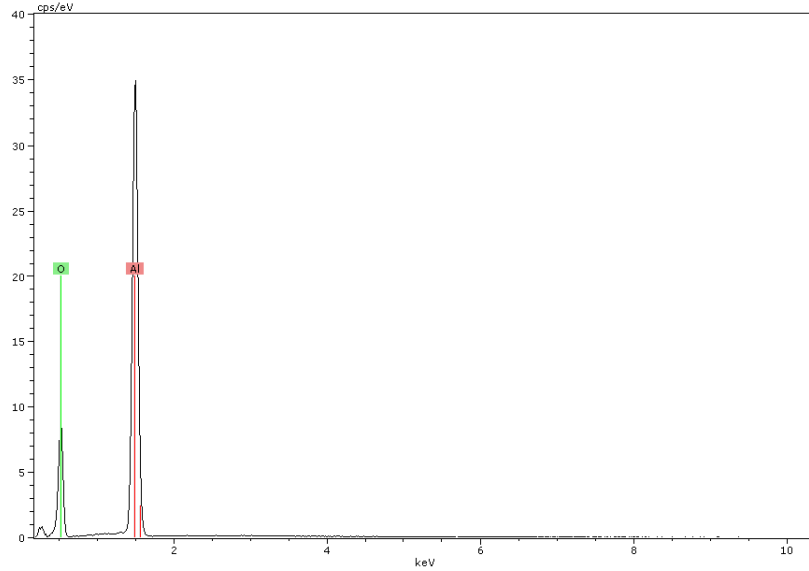
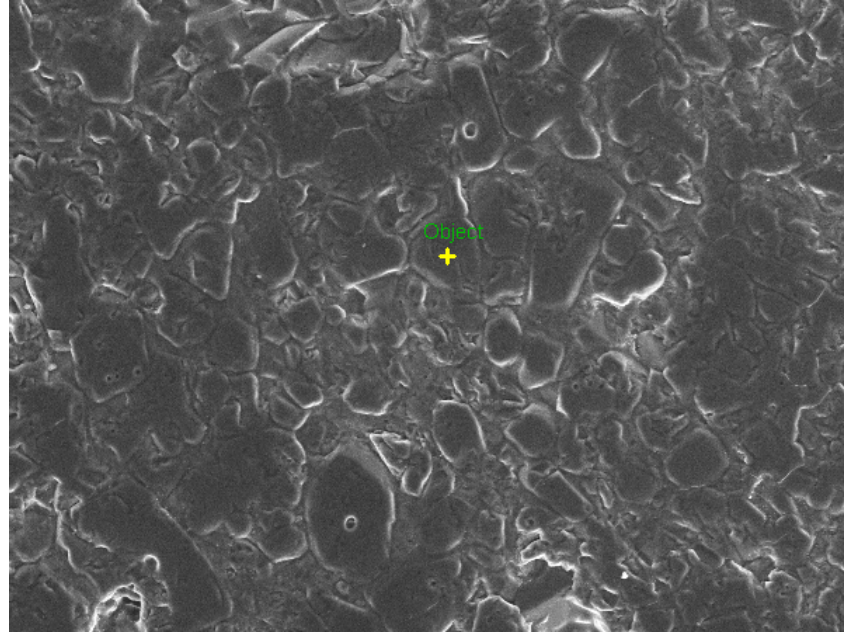
Şekil 3.59 Yüksek fırın cürufu kullanılan 1A korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi (parlatılmış yüzey).

Şekil 3.59 ve 3.60 'da yüksek fırın cürufu kullanılan 1A numunesinin reaksiyon bölgesindeki SEM görüntüsü ve EDX analizi görülmektedir. EDX analizinde alüminyum dışındaki diğer elementlerin varlığı cüruftan kaynaklandığını göstermektedir.



Element	Serisi	Net	C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (%)
Oksijen	K serisi	12293	66.75	52.52	65.35
Sodyum	K serisi	618	1.04	0.82	0.71
Magnezyum	K serisi	807	0.95	0.74	0.61
Alüminyum	K serisi	49549	50.59	39.80	29.37
Silisyum	K serisi	3904	5.53	4.35	3.09
Kalsiyum	K serisi	2605	25	1.77	0.88
Toplam : % 127,1					

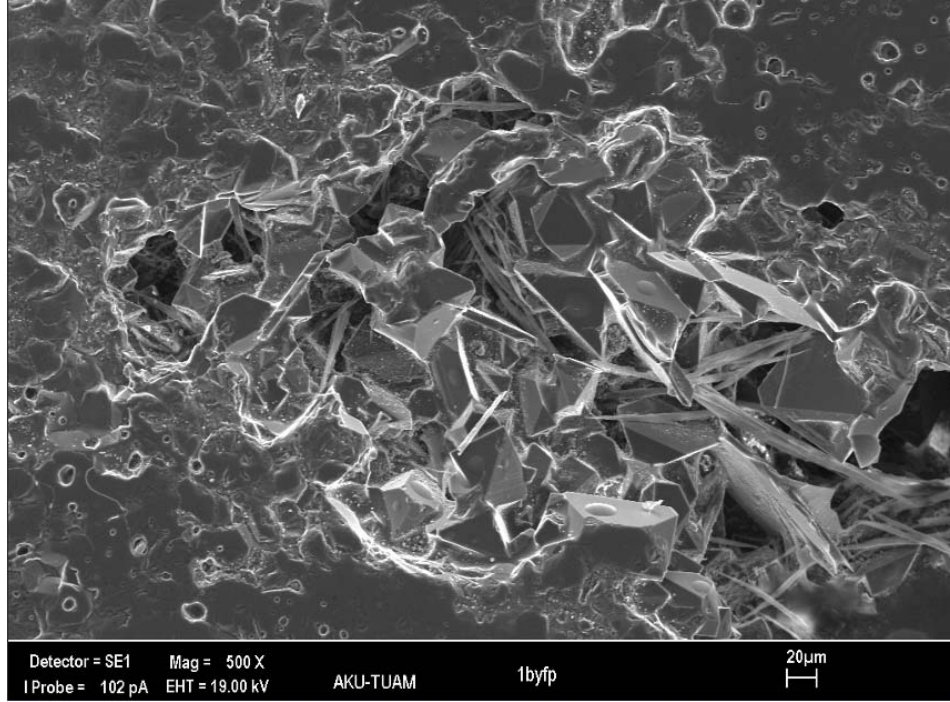
Şekil 3.60 Yüksek fırın cürufu kullanılan 1A korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi (parlatılmış yüzey).



Element	Serisi	Net	C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (%)
Oksijen	K serisi	34337	64.36	56.37	68.54
Alüminyum	K serisi	163356	49.81	43.63	31.46
Toplam : % 114,2					

Şekil 3.61 Yüksek fırın cürufu kullanılan 1A korozyon test numunesinde iç bölgenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi (parlatılmış yüzey).

Şekil 3.61 'de cüruf sızmamış orijinal alümina mikroyapısı görülmektedir. EDX analizinde alüminyum miktarı % 43,63 olduğu görülmektedir.

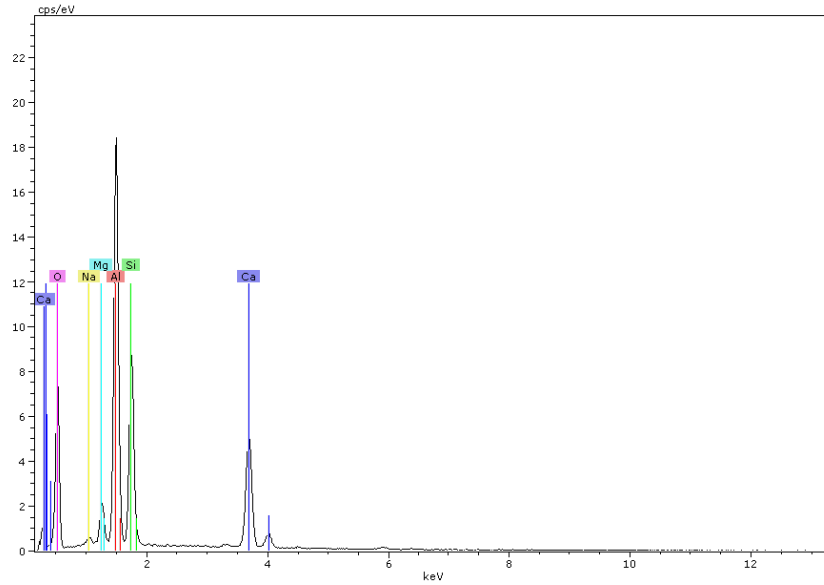
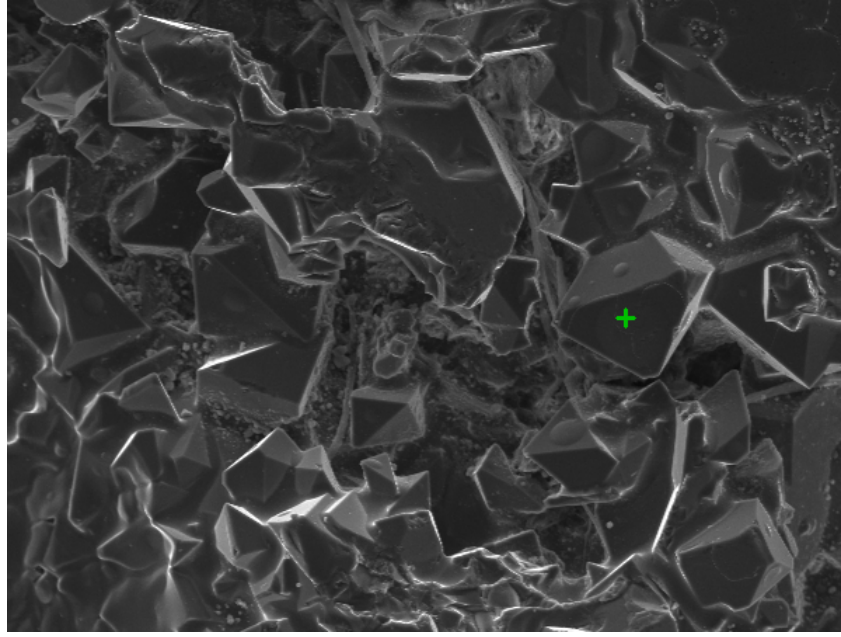


Şekil 3.62 Yüksek fırın cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü (parlatılmış yüzey).

Örneklerin korozyon sonrası parlatılmış ve kırık yüzeylerin, cüruf atak bölgesi ve cüruf etkisinde kalmamış bölgelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri yapılmıştır.

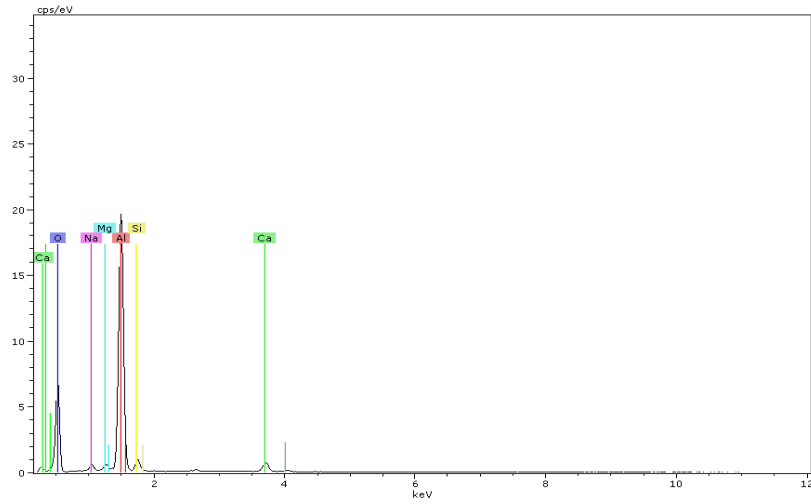
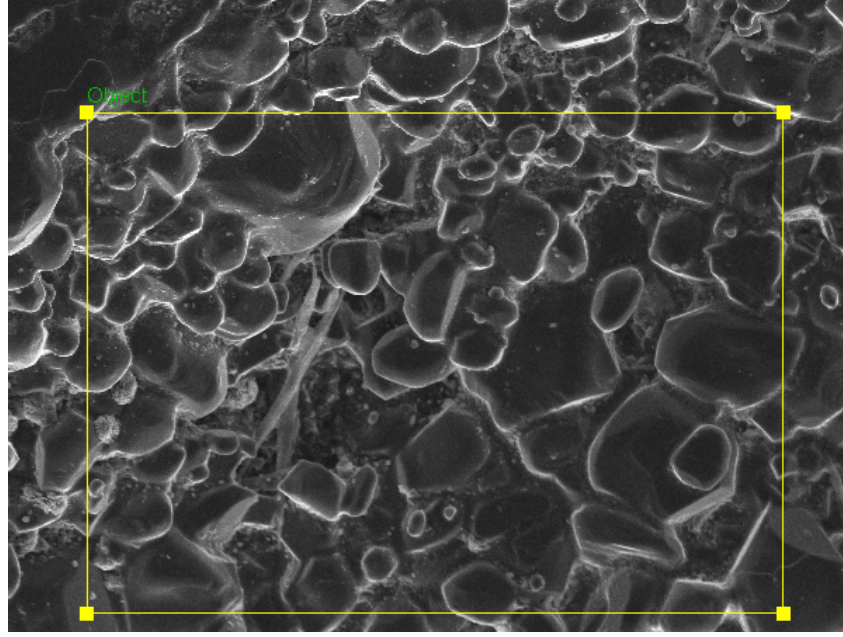
Şekil 3.62 'de yüksek fırın cürufu kullanılan 1B numunesindeki reaksiyon bölgesi görülmektedir. Yapıda camsı fazın kristalin fazların yüzeyini örtmesine rağmen hegzagonal kalsiyum alüminat kristalleri görülmektedir.

Şekil 3.63 'de cüruf atak bölgesi görülmektedir. Bu bölgede alüminyum miktarı % 21,37, kalsiyum miktarı % 10,84 iken, daha iç bölgelere gidildiğinde (Şekil 4.25) alüminyum % 37,47 'ye çıkmış, kalsiyum miktarı ise % 2,01 'e düşmüştür. Bu bölgeye cürufun çok daha az sızdığı saptanmıştır.



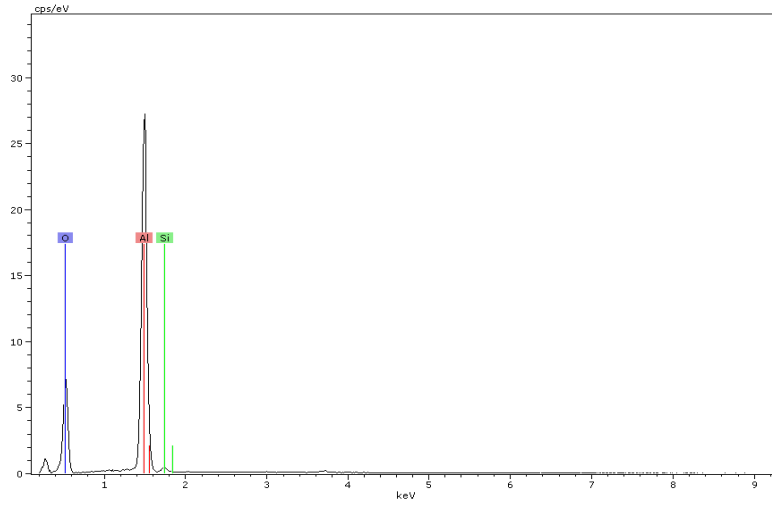
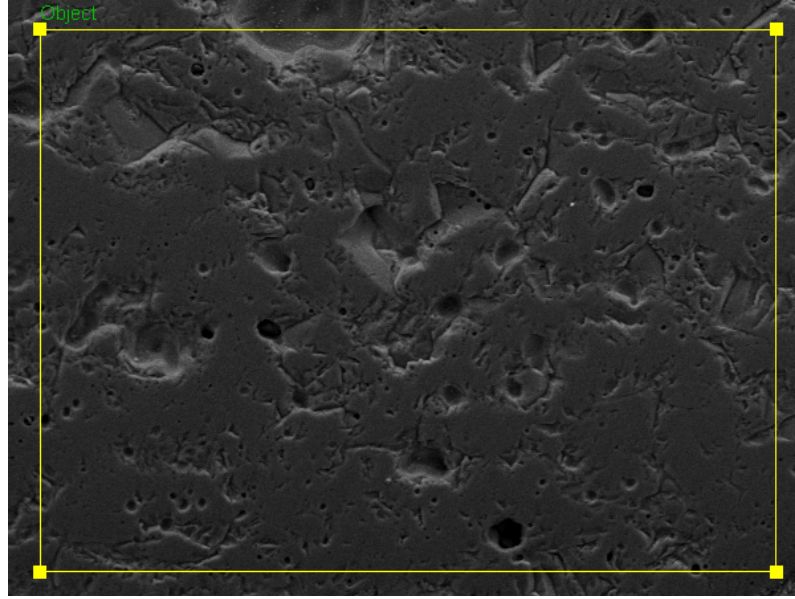
Element	Serisi	Net	C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (%)
Oksijen	K serisi	24460	58.25	52.22	66.59
Sodyum	K serisi	1914	0.99	0.89	0.79
Magnezyum	K serisi	7935	2.84	2.54	2.14
Alüminyum	K serisi	76859	23.84	21.37	16.16
Silisyum	K serisi	38585	13.54	12.14	8.82
Kalsiyum	K serisi	31826	12.09	10.84	5.52
Toplam : % 111,5					

Şekil 3.63 Yüksek fırın cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (parlatılmış yüzey).



Element	Serisi	Net	unn. C (ağ.-%)	norm.C (ağ.-%)	Atom.C (%)
Oksijen	K serisi	47097	69,65	55,30	67,77
Sodyum	K serisi	3952	1,91	1,52	1,29
Magnezyum	K serisi	4487	1,52	1,20	0,97
Alüminyum	K serisi	160801	47,19	37,47	27,23
Silisyum	K serisi	7983	3,14	2,50	1,74
Kalsiyum	K serisi	7969	2,54	2,01	0,98
Toplam : % 126,0					

Şekil 3.64 Yüksek fırın çürüfı kullanılan 1B korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (parlatılmış yüzey).



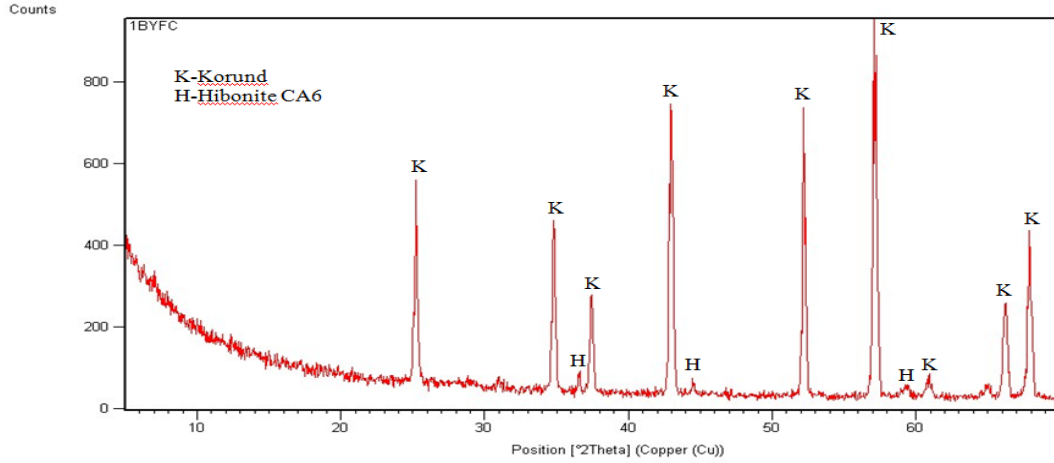
Element	Serisi	Net	C (ağ.-%)	Norm.C (ağ.-%)	Atom.C (%)
Oksijen	K serisi	42094	62.34	59.27	71.06
Alüminyum	K serisi	195081	42.12	40.04	28.47
Silisyum	K serisi	2076	0.73	0.69	0.47
Toplam : % 105,2					

Şekil 3.65 Yüksek fırın cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde iç bölgenin SEM görüntüsü ve EDX analizi (parlatılmış yüzey).

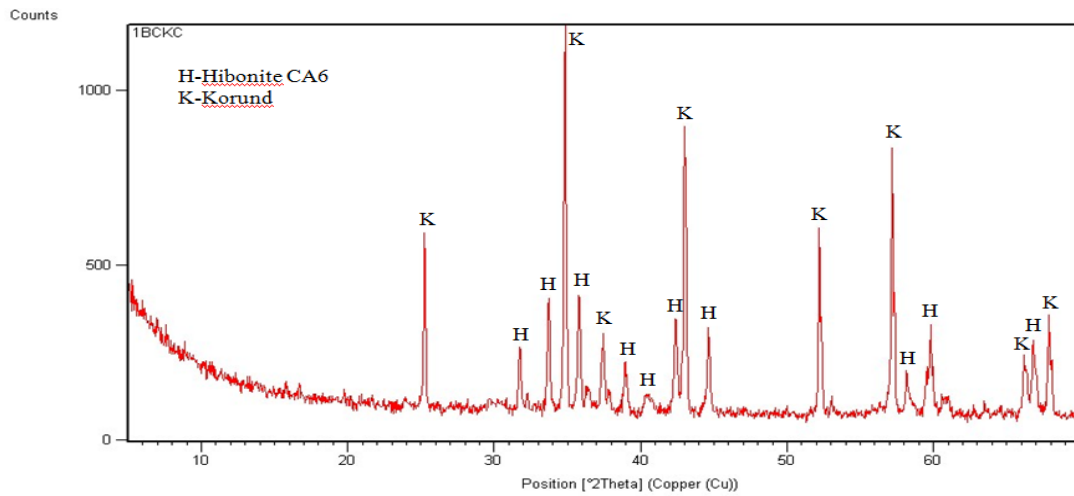
Şekil 3.65 'da verilen EDX analizinde görüldüğü gibi sadece alüminyum yüzde 40,04'e azalmış ve kalsiyumu hiç rastlanmamıştır. Dolayısı ile bu bölge cürufun sızmadığı korund yapıdır.

3.3.7.3 XRD Analiz Sonuçları

Yüksek fırın ve çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunelerinin XRD faz analizleri Şekil 3.66 ve 3.67 'de verilmiştir.



Şekil 3.66 Yüksek fırın cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinin XRD analizi.



Şekil 3.67 Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinin XRD analizi.

Şekil 3.66 ve Şekil 3.67 'de verilen XRD analiz sonuçları incelendiğinde, yüksek fırın cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde sadece korund fazları görülürken, çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde korund fazlarının yanında ikinci faz olarak önemli miktarda hibonit fazlarına rastlanmıştır.

3.4 Kalsiyum Hekzalüminat Üretim Deney Sonuçları

Kalsiyum hekzalüminat üretim deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin XRD ile faz analizleri ve SEM ile de mikroyapı analizleri yapılmıştır.

3.4.1 XRD Analiz Sonuçları

Bu çalışmada Al_2O_3 taşıyıcısı olarak alüminyum hidroksiti seçilmesinin nedeni refrakterlerde bağlayıcı olarak kullanılan kalsiyum alüminat (yüksek alüminalı) çimentosunun eldesi üzerine yapılan çalışmaların başarılı sonuçlar vermesidir (Altun, 2002, Çiçek ve diğer., 2004). Yüksek sıcaklıklarda sinterlenen kalsiyum alüminatların maliyeti yüksek olduğu için düşük sıcaklıklarda pişirme koşulları araştırılmaktadır. Sinterleme yöntemiyle kalsiyum alüminat (CA) çimentolarının üretim prosesi CA_6 eldesine benzerdir.

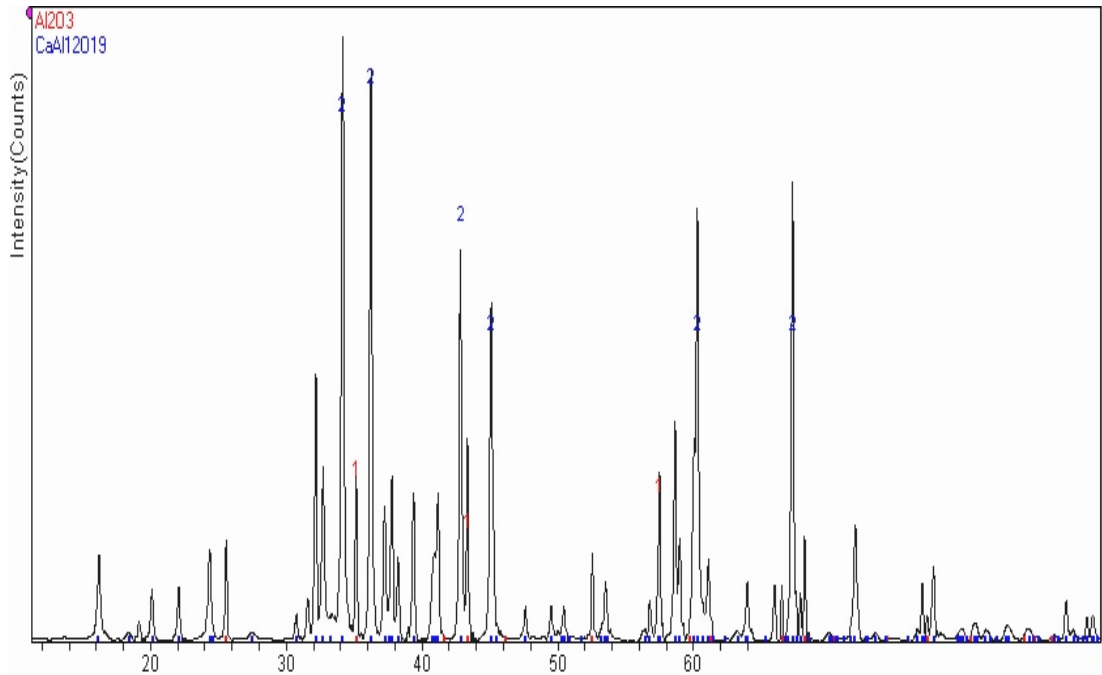
Örneklerin X-Işınları difraksiyonu sonuçları Tablo 3.14 ve Şekil 3.68 ve 3.69 'da verilmiştir. Alüminyum hidroksit ve kireçtaşının sinterlenerek elde edilen örneklerde CA_6 fazı saptanmıştır. 1550 ve 1650 °C 'de 3 saat sinterlenen örneklerde hibonit ($CaAl_{12}O_{19}$), korund $\alpha-Al_2O_3$, mayenit $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, grossit $CaAl_4O_7$ fazları belirlenmiştir. 1650 °C 'de 5 saat sinterlenen örneklerde hibonit ($CaAl_{12}O_{19}$), korund ($\alpha-Al_2O_3$) ve mayenit $Ca_{12}(Al_{14}O_{33})$ fazları tespit edilmiştir. 1650 °C 'de 7 saat sinterlenen örnekte hibonit ve korund fazları saptanmıştır. Ticari bonit malzemesinde bulunan hibonit, korund ve CA_2 fazlarından bu çalışmada CA_2 fazına rastlanılmamıştır.

γ -alümina ve mermer tozu ile yapılan çalışmalarda X-Işını difraksiyonu analizlerine göre sıcaklık arttıkça hibonit fazına dönüşümün gerçekleştiği Tablo 3.14 'de açıkça görülmektedir. 1320 °C 'de grossit CA_2 : $CaAl_4O_7$, CA: $CaO.Al_2O_3$: $CaAl_2O_5$ ve korund fazları saptanmıştır. 1450 °C 'de oluşan CA fazları ortamda yeterli alümina var ise CA_6 fazına dönüşmeye başlamıştır. 1500 °C 'de sıcaklığın etkisiyle daha fazla hibonit fazı ortaya çıkmıştır. 1500 °C 'de bulunan korund fazları sıcaklık 1600 °C 'ye çıktığında tamamen hibonit fazına dönüşmüştür. Tüm

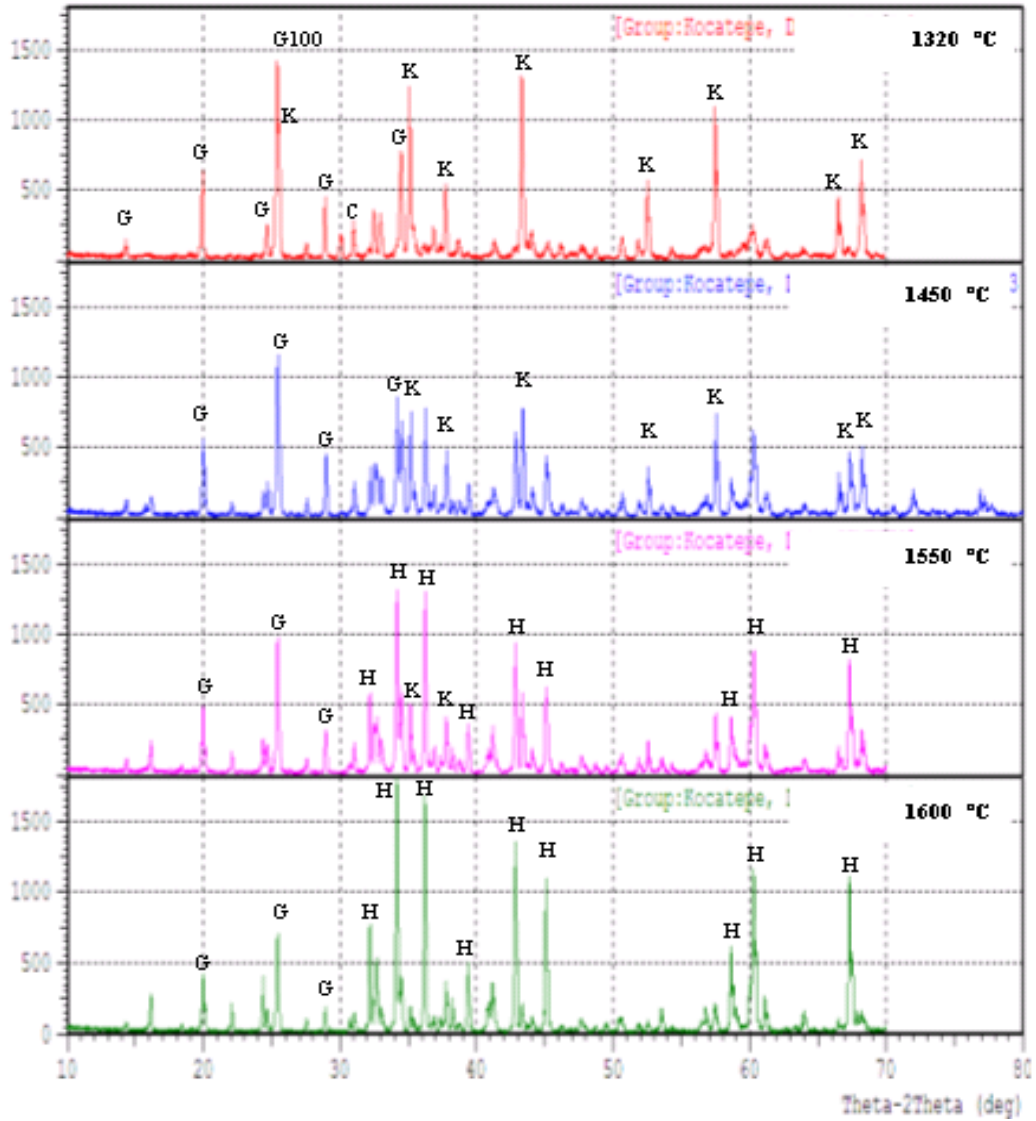
sıcaklıklarda olduğu gibi ayrıca bu sıcaklıkta da grossit (CA_2) fazı bulunmuştur. Her iki yöntemin örneklerinin XRD sonuçları karşılaştırıldığında hibonit fazın oluşumu açısından gibsitin ön ısıtma ile γ -alüminaya dönüştürülmesi avantaj getirmektedir. Ticari ürün (Bonit) yaklaşık % 90 CA_6 ile çok az miktarda korund ve CA_2 fazlarından oluşmaktadır (Buhr ve diğer., 2004; Büchel ve Buhr, 2004) (Tablo 3.14).

Tablo 3.14 Örneklerin X-ışını kırınımı analizi ile belirlenen fazları

Grup-1 : $Al(OH)_3+CaCO_3$	Sinterleme sıcaklığı	Sinterleme süresi	X-ışını kırınımı analizi ile belirlenen fazlar
	1550 °C	3 saat	CA_6 , $C_{12}A_7$, CA_2 , A
	1650 °C	3 saat	CA_6 , $C_{12}A_7$, CA_2 , A
	1650 °C	5 saat	CA_6 , $C_{12}A_7$, A
	1650 °C	7 saat	CA_6 , A
Grup -2 : $\gamma-Al_2O_3+kalsine CaO$			
	1320 °C	2 saat	CA_2 , CA, A
	1450 °C	2 saat	CA_6 , CA_2 , CA, A
	1500 °C	2 saat	CA_6 , CA_2 , A
	1600 °C	2 saat	CA_6 , CA_2
Ticari heksalüminat (Bonit) (Büchel ve Buhr, 2004)			CA_6 , A (minör), CA_2 (iz)



Şekil 3.68 1650 °C 'de 7 saat sinterlenen örneğin XRD analiz diyagramı (1: $\alpha-Al_2O_3$ korund, 2: $CaAl_{12}O_{19}$: hibonit fazları).

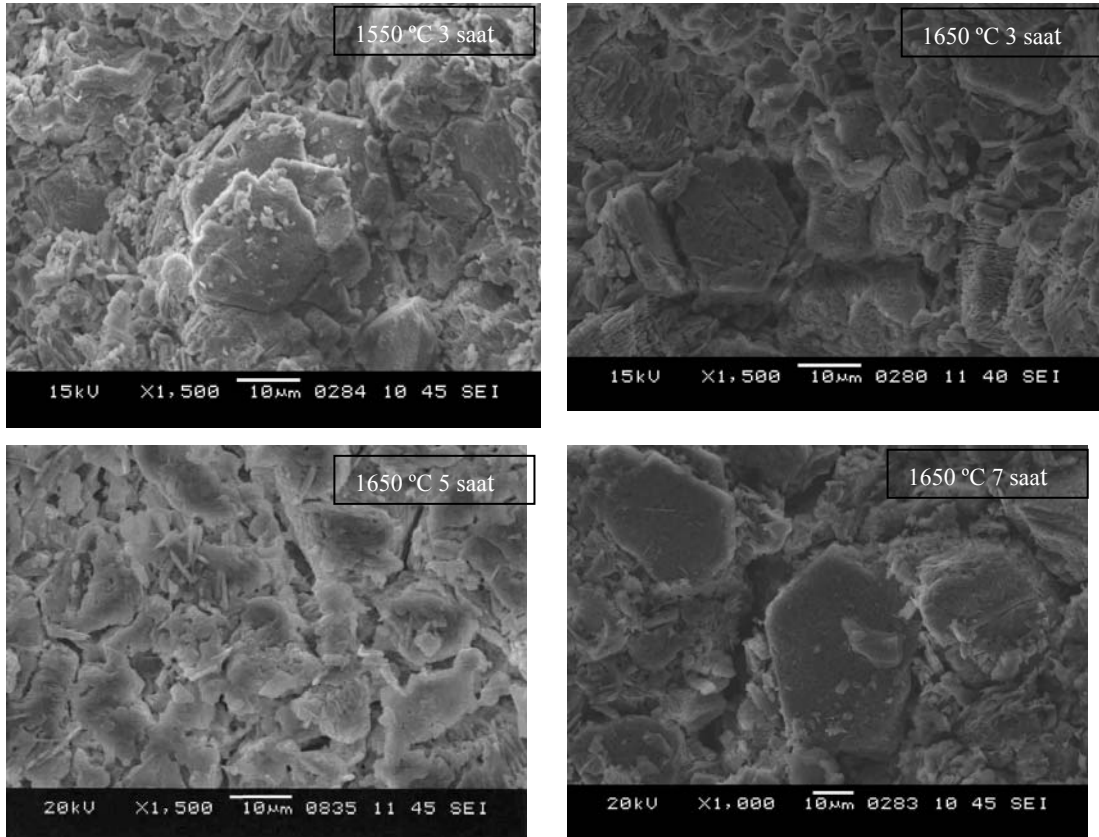


Şekil 3.69 Farklı sıcaklıklarda oluşan (G: Grossit CA_2 , K:Korund, C; CA; H:Hibonit) fazların X-Işınları difraksiyonu analiz diyagramı.

3.4.2 SEM Analiz Sonuçları

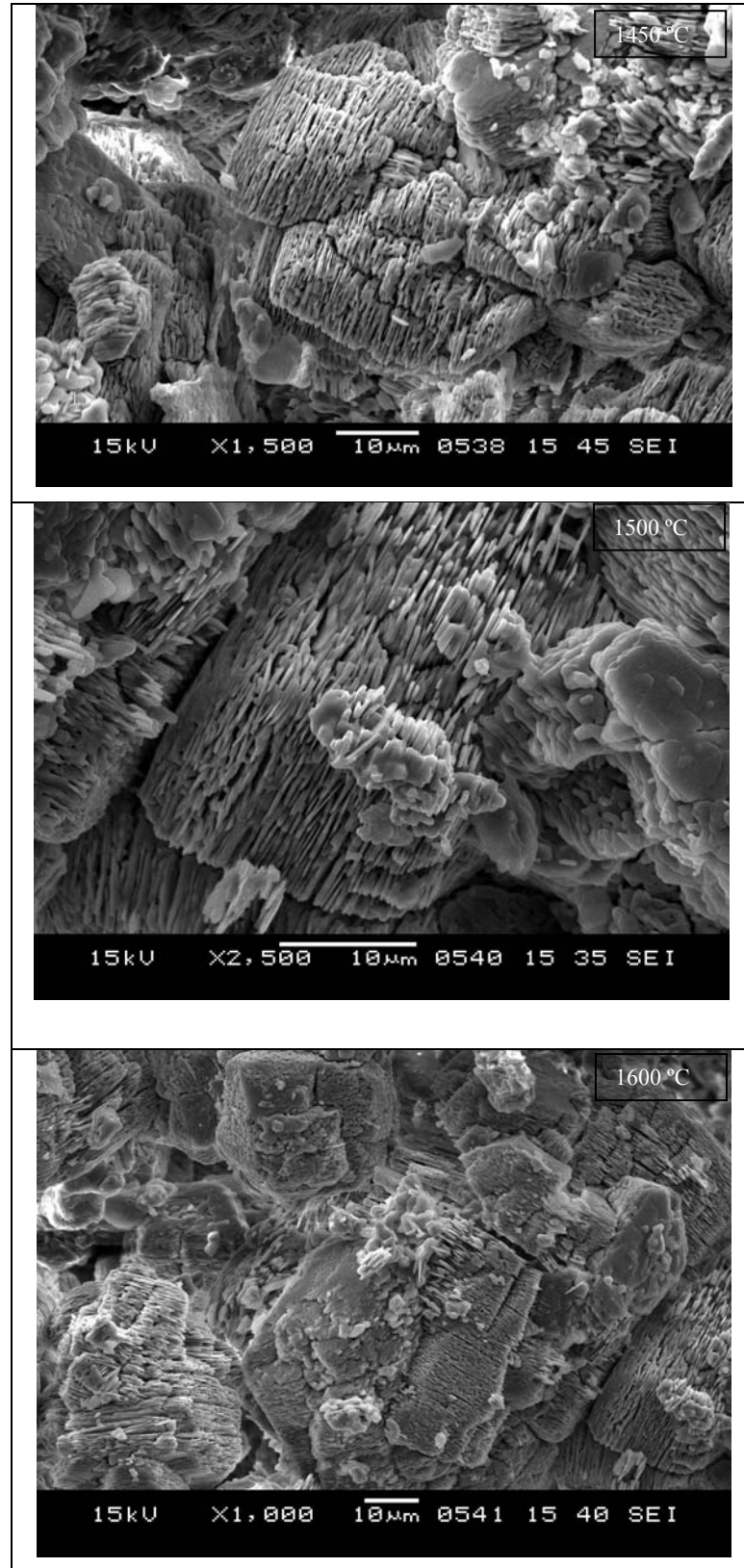
Hibonit tanelerinin yüksek sıcaklıklardaki davranışında kristal boyutlarının da önemli rol oynadığı için örneklerin SEM fotoğrafları incelenmiştir. Şekil 3.70 'de plaka şeklinde hekzagonal hibonit tanesinin 1550 °C ve 3 saat sinterleme süresinde oluşmaya başladığı fakat düzensiz tanelerin çokluğu görülmüştür. 1650 °C 'de 3 saat sinterlenmiş örneklerde plaka şeklindeki hibonitlerin daha fazla oluşmaya başladığı dikkati çekmektedir. 1650 °C 'de 5 saat sinterlenen örneklerde 10 µm boyutlarında

hibonit tanelere daha az rastlanıldığı ve çoğunlukla daha iri yapıda olduğu gözlenmiştir. 1650 °C 'de 7 saat sinterlenen örneklerde ise 10 µm boyutlarında hibonit tanelerinin azaldığı, büyük çoğunlukta hibonitlerin tane boyutlarının yaklaşık 50-65 µm civarında olduğu gözlenmiştir. 10 µm boyutlarında hibonit tanelerin üretiminde tane büyümesinin engellemesi için sinterleme süresinin kısaltılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ticari ürün olan Bonitin mikro yapısında 10 µm boyutunda plaka şeklindeki yapı dikkati çekmektedir (Buhr ve diğer., 2004). X-Işınları difraksiyonu sonuçları da dikkate alındığında sinterleme sıcaklığının (yalnızca istenen hibonit, korund ve CA₂ fazları) çok fazla düşürülemeyeceği düşünülmektedir. Fakat literatürde daha düşük sıcaklıklarda da hibonit fazının oluştuğu belirtilmektedir (Dominguez ve diğer., 2001).



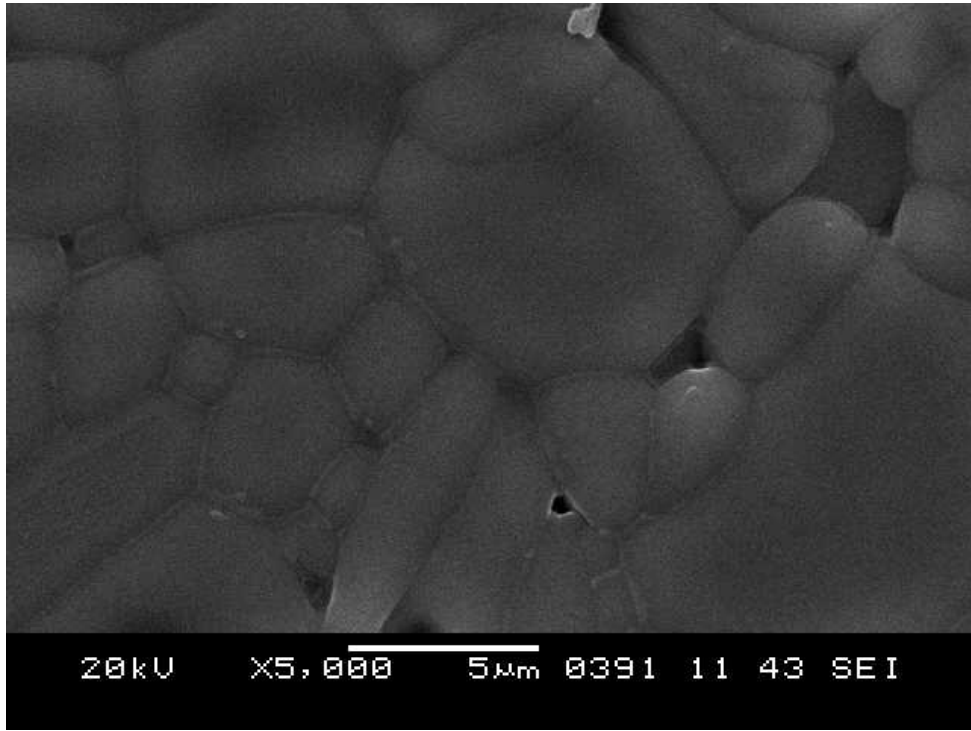
Şekil 3.70 Alüminyum hidroksit ve kalsitten elde edilen 1650 °C 'de 3 saat, 1750 °C 'de 3, 5 ve 7 saat sinterlenen numunelerin mikroyapısı.

γ-alümina ve mermer tozundan elde edilen CA₆ örneklerinin mikro yapıları Şekil 3.71 'de verilmiştir.



Şekil 3.71 Gama alümina ve mermer tozundan elde edilen numunelerin mikro yapısı.

Buradaki içyapının alüminyum hidroksit ve kalsitten elde edilen örneklerden farklı olduğu gözlenmektedir. Hibonit tanelerinin kat kat ve pürüzlü yüzeylerden oluştuğu görülmüştür. Sinterleme süresinin kısa oluşu bu yapıya neden olabilir. EDS analizlerinde $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının başlangıç materyali γ -alümina olan örneklerde yaklaşık 95/5, gibsitli örneklerde ise 88,5/6 olduğu dikkati çekmiştir. Oluşan fazların farklılığı da (XRD) bu miktarların farklı olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 3.72 Alüminyum hidroksit ve kireçtaşından elde edilen 1650 °C 'de 3 saatte sinterlenen örnekteki 1500 °C 'de termal dağlanan hibonit kristallerinin taramalı elektron mikroskopundaki fotoğrafı.

Şekil 3.72 'de 1650 °C 'de 3 saat sinterlenen örneğin parlak kesitte 1500 °C 'de termal dağlama ile ortaya çıkan hibonit kristalleri görülmektedir. Hibonit kristallerinin küçük boyutta (<10 µm) olduğu dikkati çekmektedir.

B Ö L Ü M D Ö R T

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1 Seydişehir Kalsine Alüminadan Reaktif Alümina Üretimi

- Seydişehir kalsine alüminası 1150 °C 'de ısıtılmış alümina olduğu için tamamı alfa alümina değildir. İthal ürünlerindeki reaktif alüminaların da tamamı alfa alümina değildir ve alfa alümina miktarı 95-98 aralığında değişmektedir.
- Seydişehir kalsine alüminasında, ground alüminada ve reaktif alüminalarda spesifik yüzey alanları sırası ile 50-70, 1-12 m²/g arasında değişmektedir. Seydişehir alüminasından reaktif alümina tipinde alümina üretilmek istenirse Seydişehir Döner fırınında fırın sıcaklığının 20-30 °C daha yükseltilmesi ile reaktif alüminaların özgül yüzey alanının seviyesine iner.
- Seydişehir kalsine alüminasında Na₂O miktarı % 0,40 civarındadır. Reaktif alüminalarda 0,05-0,25 arasında değişmektedir. Seydişehir alüminası atritör değirmende 4 saat süre ile öğütüldükten sonra sadece saf su ile yıkanarak % 0,1 Na₂O içeren ürünler üretilmektedir.
- Seydişehir kalsine alüminasının fiatı yaklaşık 755 \$/ton 'dur. Bu alüminanın ithal ürüne benzetilmesi için yapılacak öğütme işlemi (4 saat süre ile) ve saf su ile yıkama işlemi sonunda fiatı 1000 \$/ton civarında olacaktır. İthal alüminanın fiatı ise 2070 \$/ton olup, Na₂O içeriği % 0,1 'dir. Yani Seydişehir öğütülmüş-yıkanmış kalsine alümina kalitesinde olan bu ürün, Seydişehir öğütülmüş-yıkanmış kalsine alüminasının iki katı fiata sahiptir.
- Sonuç olarak Seydişehir kalsine alüminasının kalsinasyon sıcaklığının 20-30 °C yükseltilmesi, daha sonra atritör değirmende öğütüldükten sonra saf su ile yıkanması sonucunda reaktif alümina tiplerine eşdeğer alüminalar üretilbilir.

4.2 Seydişehir Al(OH)₃'den Reaktif Alümina Üretimi

- Düşük sodalı ürün üretim yöntemlerinden birisi de Bayer ürünü gibsite su veya asit ile yıkanması veya kalsinasyon öncesi borik asit veya başka bir kimyasalın katılması ve bu şekilde kalsinasyon sırasında sodanın buharlaşarak

uzaklaştırılmasıdır. Tez çalışması kapsamında Seydişehir ürünü bayer hidrati (gibsite) hem saf su ile 5 kez ve hem de çeşitli asitlerle yıkama işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucunda;

- Saf su ile 4 kademeli yıkama işlemi sonucunda Na_2O içeriği 0,25 (Seydişehir analiz sonucu) , 5 kademeli yıkama işlemi sonucunda Na_2O içeriği 0,13 'e (Dokuz Eylül Üniversitesi analizi) kadar düşürülebilmiş % 0,1 'in altına düşürülememiştir. Bu sonuca göre sadece saf su ile yıkama işlemi sonucunda % 0,1 'in altında Na_2O içeren ürün üretilmeyeceği anlaşılmıştır.
- HCl, HClO_4 , HNO_3 ve H_2SO_4 ile liç işlemleri sonucunda da sırası ile % 0,15, % 0,14, % 0,17 ve % 0,17 Na_2O içeren ürünler elde edilmiştir. Bu deneyler sonucunda da asit liçi ile % 0,1 'in altında Na_2O içeren ürün üretilmeyeceği anlaşılmıştır.
- Su ve asit liçi deneylerinden beklenen sonuçlar alınamaması üzerine hidratin ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ağırlıkça % 2 oranında borik asit ve HCl ile bulamaç haline getirilmesi, kurutulması, 1200 °C 'de kalsinasyonu sonucunda sodanın uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Borik asitle bulamaç hazırlama deneylerinde muhtemelen NaB 'ürlerin oluştuğu ve 1200 °C kalsinasyon sıcaklığında buharlaşarak üründen uzaklaştığı düşünülmektedir. 300 °C 'den başlayarak 1200 °C 'ye kadar devam eden soda uçurma işlemlerinde istenen seviyede soda uzaklaşması ancak 1200 °C kalsinasyon sıcaklığında gerçekleşmiştir. Buna göre Seydişehirde üretilen hidrata fabrikada kalsinasyon öncesi ağırlıkça % 2 oranında borik asit (20 kg/ton borik asit, gibsite % 36 oranında kristal su bulundurduğu, kalsinasyon sırasında bunun uzaklaştığı da dikkate alınır 1 ton kalsine ürün başına 18 dolar ek maliyet getirmektedir) katıldığı takdirde düşük sodalı kalsine alfa alümina üretimi sadece 18 dolar/ton bir ek maliyet ile gerçekleştirilebilir.
- Hidratin ağırlıkça % 2 oranında konsantre HCl ile ve ilave olarak saf su katılarak 300- 1200 °C aralığında ısı işlemi sonucunda da borik asit katkılı ürün sonuçlarına göre benzer sonuçlar alınmıştır. Hatta 1200 °C kalsine edilmiş ürünlerde borik asit katkılı ürünün Na_2O içeriği % 0,05 iken HCl katkılı ürünün Na_2O içeriği % 0,03 bulunmuştur.

- Yukarıda açıklandığı gibi laboratuvar ölçekte yapılan çalışmalar sonucunda bayer hidratından hareketle ve borik asit katarak düşük sodalı kalsine alfa alümina ürün elde edilebileceği anlaşılmıştır.
- XRD sonuçları incelendiğinde 1250 °C 'de α -alüminaya dönüşüm başarılmıştır.
- Hacim ağırlık değerleri incelendiğinde α -alüminaya dönüşümün başarılı olduğu 1250 °C 'de en iyi sonuç 17 °C/dk hızla 1 saat sinterlenen numunede elde edilmiş, 8 saat öğütme sonucunda 3,48 g/cm³ hacim ağırlık ve 11,2 m²/g yüzey alanı değerine ulaşılmıştır.
- 1 kg numunenin 1 saat süre ile öğütme sırasında harcanan elektrik 0,5 kw 'dır. Diğer giderler (bilye aşınması gibi) de dikkate alınır 1 kg numune öğütme maliyeti 0,20 \$/kg, 200 \$/ton 'dur. Borik asit katkılı olarak üretilmiş olan kalsine alümina fiyatı 755+18=773 \$/ton, düşük sodalı kalsine alüminanın 2 saatlik öğütme ile satış fiyatı 773+400=1173 \$/ton, düşük sodalı kalsine alüminanın 4 saatlik öğütme ile satış fiyatı 773+800=1373 \$/ton, 4 saatlik öğütme sonucunda özgül yüzey alanı 3,2 m²/g olan düşük sodalı reaktif alümina üretilmiştir. İthal reaktif alüminanın özgül yüzey alanı 7-9 m²/g arasında değişmektedir. Bu çalışmada 6 saatlik öğütme sonucunda 4,3 m²/g, 8 saat süre ile öğütülen alümina 11,2 m²/g özgül yüzey alanına ulaşmıştır. Bu durumda 6 saat süre ile öğütülmüş Seydişehir kalsine alüminasının fiyatı 1573 \$/ton olacaktır. Aynı özelliklere sahip ithal alüminanın satış fiyatı ise, 2070 \$/ton 'dur. Buna göre Seydişehir alüminasının iyileştirilmesi sonucu üretilecek düşük sodalı alüminanın fiyatı ithal alüminanın ¾ 'ü kadardır.
- Seydişehir ürününden elde edilen reaktif alüminaların korund kristal boyutları kısmen, fiziksel özellikleri (özgül yüzey alanı, tane boyutu dağılımı (D₁₀, D₅₀, D₉₀) hacim ağırlığı), Na₂O-miktarı, mineralojik bileşimi (α -Al₂O₃) açılarından ithal reaktif alüminaların malzeme özelliklerine ulaşmıştır. Kristal boyutlarının küçük olması için mineralizatör katılmamalıdır. Kristal boyutunun 1 µm 'den küçük olması için gerekli araştırmalar devam etmelidir.

4.3 Seydişehir Al(OH)₃'den Üretilen Reaktif Alüminanın Dökülebilir Refrakterlerde Kullanımı

- Akışkanlık değeri, ticari firmadan alınan hazır karışımda % 240, Seydişehir gibsitinden bu çalışma kapsamında üretilen reaktif alümina katkılı karışımda ise % 235 olarak gerçekleşmiştir. Seydişehir gibsitinden üretilen reaktif alümina katkılı örneğin biraz düşük akışkanlık göstermesinin nedeni alüminyum borat fazndan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.
- 1A ve 1B numuneleri arasında gözenek miktarı ve yoğunluklar yönünden bir fark olmadığı, benzer sinterleşme davranışı sergilediği görülmüştür. Refrakter numunelerin su içerisindeki ve su emmiş ağırlıklarından hareketle hesaplanan hacim ağırlıkları 1A numunesinin 3,08 g/cm³, 1B numunesinin ise 3,07 g/cm³ 'tür.
- Refrakter numunelerin oda sıcaklığında eğme mukavemeti deney sonuçları değerlendirildiğinde 1A numunesi CMOR değeri 42,90 MPa, 1B numunesinin CMOR değeri ise 50,34 MPa 'dır.
- Seydişehir reaktif alümina katkılı 1B numunesinin ithal reaktif alümina katkılı 1A numunesinden % 36 oranında daha düşük HMOR vermiştir. Seydişehir reaktif alümina katkılı 1B numunesinde bor ve diğer empüritelere camsı faz oluşturduğu, camsı fazın miktarındaki artışın HMOR 'u düşürdüğü tahmin edilmektedir.
- Termal şok deneyi sonrası yapılan CMOR ve ultrases şiddet ölçüm sonuçları 1B numunesinin daha yüksek dayanım sergilediğini, termal şok testi öncesine göre termal şok sonrası daha düşük seviyede ultrases şiddeti ve CMOR kayıplarının olduğu görülmüştür.
- Korozyon denemelerinde kullanılan potaların görsel incelemelerinde her iki numunede de İskenderun çelikhane konverter cürufunun test sıcaklığının etkisiyle eridiği ve refraktere sızdığı gözlenmiştir. 1B numunesinde, 1A numunesine göre biraz daha fazla geniş sızma olduğu görülmektedir.
- SEM görüntüleri incelendiğinde, 1A numunesindeki korund tanelerinin camsı bir faz tarafından sarıldığı görülmüştür. 1B numunesinde ise camsı faz görülmemiştir.

- Çelikhane konverter cürufu kullanılan 1A korozyon test numunesinin SEM görüntüsü incelendiğinde; 1B test numunesinde olduğu gibi camsı fazın kalsiyum hekzalüminat tanelerinin yüzeyini kapladığı görülmüştür.
- XRD analiz sonuçları incelendiğinde yüksek fırın cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde sadece korund fazları görülürken, çelikhane konverter cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde korund fazlarının yanında ikinci faz olarak önemli miktarda hibonit fazlarına rastlanmıştır.

4.4 Kalsiyum Hekzalüminat Üretimi

- Seydişehir aluminyum hidroksiti ve Öztüre kalsitinden CA_6 'in üretimi için öğütülen hammaddeler öğütülüp preslendikten sonra 1450 °C, 1550 °C, 1600 °C ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiştir. Sinterlenen örneklerin önce faz analizleri ve sonra mikro yapıları incelenmiştir. Buna göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:
- X ışını difraksiyonu diyagramlarına göre 1450 °C 'de sinterlenen örneklerde hibonit, korund ve mayenit fazından başka birçok diğer alüminyum oksit fazları saptanmıştır. 1550, 1600 ve 1650 °C 'de 3 saat ve 5 saat sinterlenen örneklerde hibonit ($CaAl_2O_9$), korund α - Al_2O_3 ve $CaO)_x(Al_2O_3)_{11}$ fazları tespit edilmiştir. 1650 °C 'de 7 saat sinterlenen örnekte hibonit ve korund fazları saptanmıştır. Ticari bonit malzemesinde bulunan hibonit, korund ve CA_2 ve fazlarından çalışmada CA_2 yalnızca fazına rastlanılmamıştır.
- Örneklerin SEM fotoğrafları incelendiğinde 1450 °C plaka şeklinde hegzagonal hibonit tanesini oluşmaya başladığı fakat düzensiz tanelerin çokluğu görülmüştür. 1550 ve 1600 °C 'de sinterlenmiş örneklerde plaka şeklindeki hibonitlerin daha fazla oluşmaya başladığı dikkati çekmektedir. 1650 °C 'de 3 saat ve 5 saat sinterlenen örneklerde hegzagonal yapıda 10 μ m boyutlarında hibonit tanelere az sayıda rastlanıldığı ve çoğunlukla daha iri yapıda olduğu gözlenmiştir. 1650 °C 'de 7 saat sinterlenen örneklerde ise 10 μ m boyutlarında hibonit tanelerine hemen hemen yok denecek kadar azaldığı, büyük çoğunlukta hibonitlerin tane boyutlarının yaklaşık 70-85 μ m civarında olduğu gözlenmiştir.
- İstenen 10 μ m boyutlarında hibonit tanelerin üretiminde tane büyümesinin engellemesi için sinterleme süresi kısaltılmalıdır.

- X Işınları difraksiyonu sonuçları ve taramalı elektron mikrosbu sonuçları dikkate alındığında sinterleme sıcaklığının (yalnızca istenen hibonit, korund ve CA₂ fazları) çok fazla düşürülemez. Daha düşük sıcaklıklarda da hibonit fazının oluştuğu için devam edecek çalışmalarda hem kalsitin (ve/veya mikronize kalsit PCC) hem de alüminyum hidroksitin daha ince boyutlarda kullanılması gerekmektedir.
- Daha hızlı ısıtma hızlarında (> 8 °C/dk) sinterleme çalışmaları yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Alcoa Industrial Chemicals Europe, (b.t.). Tabular alumina T60, AFL alumina, high surface area aluminas, dispersing aluminas product data. Olof Palme Strasse 37 D-60439 Frankfurt am Main, Germany.
- Alcoa Industrial Chemicals Europe (b.t.). Calcium aluminate cements-cement test methods, page.9 Olof Palme Strasse 37 D-60439 Frankfurt am Main, Germany.
- Altun, A. (2002a). Comparative investigations on corrosion behavior of ramming mix and self-flowing castables in blast furnace troughs, *Stahl und Eisen Spec.* September, 98-100.
- Altun, A. (2002b). Investigations in the development of high alumina cements from Turkish (Seydişehir-Konya) Bauxite”, *Stahl und Eisen Spec.* October, 167-168.
- Altun, A., Akpınar, S., ve Pala, H. (2008). Investigation on corrosion behaviors of self-flowing castables in blast furnace slags, *51. Int. Ref. Coll., Proc.* 20-23, Aachen.
- Alumina (2009), U.S. Commodity Statistics and Information, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/index.html>.
- An, L., Chan, H. M., ve Soni, K. K. (1996). Control of calcium hexaluminate composites. *J. Mat. Science*, 31, 3223-3229.
- Anderson, E. M. (1995). Developments in powder processing methods, *Ceramic Industry*, January, 33-35.
- Asmi, D., Low, I. M., Kennedy, S., ve Day, R. A. (1999). Characteristics of a layered and graded alumina/calcium-hexaluminate composite, *Materials Letters*, Volume 40, Issue2, July, 96-102.
- Asmi, D., ve Low, I. M., (2008). Self-reinforced Ca-Hexaluminate/alumina compositeswith graded microstructure, *Ceramic International*, 34, 311-316.

- Bartha, P., ve Södje, J. (2001). Degradation of refractories in cement rotary kilns fired with waste fuels, *CN Refractories*, Special Issues, Vol. 5, 62-71.
- Bier, T. A., Parr, C., Reveals, C., ve Namba, A. (1998). The Roles of fine silica and reactive alumina and their interactions with calcium aluminates in refractory castables, *Technical Paper, presented at the TARJ*, Tokyo, Japan.
- Blayden, L. C., Brondyke, K. J., ve Spear, R. E. (1973). *US Pat. 3737303*.
- Brachet, D., Masse, F., Poirier, J., ve Provost, G. (1989). Refractories behavior in the Sollac Dunkirk RH/OB Steel Degasser, *J. Can. Ceram. Soc.* 58/4 (61-66).
- Brachet, F. G., Avis, R., Clavaud, B., Lafarge, P., ve Meunier, P. (1991). Self-flowing castables, *Unitecr'91 Congress*, Preprint, Aachen, 186-188.
- Bray, L. (2007), Aluminum, *US Geological Survey Mineral Yearbook*, 5.1-17.
- Bray, L. (2008), Aluminum, *US Geological Survey Mineral Commodity Summaries*.
- Buhr, A., Büchel, G., Aroni, J. M., ve Raymond, R. P. (2004). "BONITE-A new raw material alternative for refractory innovations", *Stahl und Eisen*, October, 205-209.
- Büchel, G., ve Buhr, A. (2004). Alkali- and CO-resistance of dense calcium hexaluminate, *Stahl und Eisen*, October, 208, 214.
- Carbone, T.J. (1990). Production, processing, properties and applications for calcined and high purity alumina, *ibid*, 99-108.
- Chan A.L., ve Soni, K. K. (1999), Control of calcium hexaluminate composites." *J. Mat. Science*, 31, 3223-9.
- Chiang, Y. M., Birnie, D. P., ve Kingery, W. D. (1997). *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc, 403.

- Cicek, T., Altun, A., ve Cocen, I. (2004). Investigation into utilization of bayer- $\text{Al}(\text{OH})_3$ in production of calcium aluminate cements, *Key Engineering Materials* Vols. 264-268, 2157-2160.
- Cichy, P. (b.t.), Fused alumina - pure and alloyed – as an abbrasive and refractory material, *ibid*, 393-426.
- Clavaud, B., ve Kiehl, J. P. (1985). A new generation of low-cement castables, *Advances in Ceramics*, 13, 274/84.
- Criado, E., ve De Anza. S. (1991). Calcium hexalüminate as refractory material, *Proc. UNITCR'91*, Aachen, Germany, 403-407.
- Criado, E., Moya, J. S., ve De Anza S. (1981). Alkalines vapour attack on a high alumina refractory, *Ceramics International*, Volume 7, Issue 1, 3 January 1981, 19-21.
- Doerre, E., ve Huebner, H. (1984). Alumina, *Springer Verlag*.
- Daraktchiev, M., Schaller, R., Domínguez, C., Chevalier, J., ve Fantozzi, G. (2004). High temperature mechanical spectroscopy and creep of calcium hexaluminate, *Materials Science and Engineering A*, Volume 370, Issues 1-2, 15 April, 199-203.
- Domínguez, C., Chevalier, J., Torrecillas, R., ve Fantozzi, G. (2001a). Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminate, *J. European Ceramic Society*, Volume 21, Issue 7, July, 907-917.
- Domínguez, C., ve Torrecillas, R. (1998). Influence of Fe^{3+} on sintering and microstructural evolution of reaction sintered calcium hexaluminate, *J. European Ceramic Society*, Volume 18, Issue 9, 1373-1379.
- Dominguez, J., Chevalier, C. J., Torrecillas, R. G., ve Fantozzi, G. (2001b). Microstructure development in calcium hexaluminate", *Journal of the European Ceramic Society* 21,381-387.

- DPT. (2001). Devlet Planlama Teşkilatı, Boksit, *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Raporu ÖİK 636*, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenleri Alt Komisyonu Boksit Çalışma Grubu, Ankara.
- DPT. (2007). Devlet Planlama Teşkilatı, Dokuzuncu Kalkınma Planı, DPT 2793, ÖİK 690, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Ankara.
- ETİ Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü. (b.t.). E11 *SEY KAT DC 02 01 (R1) Ürün Kataloğu*.
- Everts, J. A., ve Mac Zura, G. (1983). High purity aluminas for the refractory industry, *Industrials Minerals Refractory Supplement*, April.
- Fung, J. E., ve Dinger, D. R. (1994). Predictive process control of crowded particulate suspensions - *Applied to Ceramic Manufacturing*, Kluwer Academic Publisher.
- Garsel, D. V., Buhr, A., Gnauck, V., Kriechbaum, G., ve Routschka, G. (1999). Long term high temperature stability of microporous calcium hexaluminate based insulating material, *UNITECR '99* Berlin, Germany, 181-186.
- Garsel, D. V., Gnauck, V., Kriechbaum, G. I., Swansinser T. G., ve Routschka, G. (1998). New insulating raw material for high temperatur application, *41. Int. Coll. On Refractories*, Aachen, 122-128.
- Girgin, İ. (1984). Boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi, *Madencilik Dergisi* Cilt XXIII Sayı 3. Eylül.
- Gitzen, W. H. (1970). Alumina as a ceramic materials, *The American Ceramic Society, Inc.* Columbus, , Ohio Special Publ.No.4.
- Hart, L. D. (1990). Alumina chemicals, Science and Technology Handbook, *The American Ceramic Society, Inc.*
- Herron, R. H., Beechan, C. R. ve Padfield, R. C. (1967). Slag attack on carbon-bearing basic refractories, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 46/12 (1163-68).

- Kazama, S., (1989). Evaluation of powder in alumina chemical makers”, *Taikabutsu Overseas* Vol. 9 No. 1, 61-63.
- Keegan, N. (1998). (Ed.) Raw materials for the refractories industry, 4th Edition, Tabular & Calcined Aluminas-Positive Performance , *IM Raw Materials Survey*, 51-60.
- Kendall, T. (1995). Calcined & tabular alumina-cast iron performance, *Industrial Minerals*, April, 21-45.
- Kopanda, J. E. ve MacZura, G. (b.t.). Production, processes, properties and applications for calcium aluminate cement, *ibid*, 171-183.
- Köroğlu, H. J., Yüzer, H., ve Taşcıoğlu, S. (1993). Bayer trihidrat ve alüminasının sodyum oksit içeriğini düşürebilmek için bir yöntem, *Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü*, Proje No. T4 92 01, Gebze, Kocaeli.
- Krause, O., ve Kreps, R. (2008). Test procedures for unshaped refractories under the aspect of globalisation, *Proc. of 51. Int. Ref. Col.*, Aachen, 49-52.
- Kriechbaum, G. W., Gnauck, V., Laurich, J. O., Stinneshen, I., Rautschka, G., ve Heijden, J. (1996). The matrix advantage system, a new approach to low moisture LC self leveling alumina and alumina-spinel castables, *Stahl und Eisen Special XXXIX International Colloquium on Refractories*, 211-218.
- Krietz, L. P., Fisher, J. G., ve Beetz, J. G. (1990). Evolution and status of refractory castable technology entering the 1990s, *American Ceramic Society Bulletin* 69, No 10.
- Krietz, L. P., ve Fisher, R. E., (b.t.), Alumina in monolithic refractories, *ibid*, 519-523.
- Lafarge Aluminates Catalog, (b.t.). Calcium aluminate cements for refractories.

- Laurich, J. O., ve Buhr, A. (1999). Synthetic alumina raw materials –*Key Elements for Refractory Innovations*, Presented at Unitecr'99, Berlin.
- Lee, W. E. (2000). *Refractories comprehensive composite materials, Volume 4*, 363-385.
- Lindsay, J. D. (1966). *US. Pat.*, 326754.
- Lorenz, R.K., Büchel, G., Buhr, A., Arani, J.M., ve Racher R.P. (2004). Improved workability of calcia free alumina binder alphabond for non-cement castables, *Stahl und Eisen Special*, October, 67-71.
- Lorenz, R. K., Buhr, A., ve Racher R. P. (2005). Industrial application experiences with microporous calcium hexaluminate insulating materials *SLA-92*, 48. *Int. Coll. on Refractories*, 66-71, Aachen.
- Macketta, J. J., ve Cunningham, W. A. (1977). *Encyclopedia of chemical processing and design*, Vol. 3, New York.
- MacZura, G. (b.t.). Production, processing, properties, and applications for tabular alumina refractory aggregates, *ibid*, 109-170.
- MacZura, G., Hart, L. D., Heilich, R. P., ve Kopanda, J. (1983). Refractory cements, *Ceramic Proceedings*, February, The American Ceramic Society.
- MacZura G., Gnauck, V., ve Rathenbuehler, P. T. (1983). Fines aluminas for high performance refractories, *Proceedings of the First International Conference on Refractories*, Tokyo.
- MacZura, G., Goodboy, K. P., ve Koenig, J. J. (1987). Aluminum compounds (aluminum oxides), *Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. 2 Third Edition, John Wiley & Sonc, Inc.
- Madona, M. (1999). Alumina raw materials for the refractory industry, *CN-Refractories*, Vol.6 No.3, 54-63.

- Marra, R. A., McConnell, R. W., ve Racher, R. P. (1999). Use of reactive aluminas, in designing low moisture, ultra high purity monolithic refractories, *Proceedings of the 35th Annual Symposium on Refractories*, St. Louis.
- Mathieu, A. (1993). Aluminous cement with high content and chemical binders, *The Engineering and Use of Monolithic Refractories Conf.*, IRE South Africa.
- Mathieu, A. (1996). Aluminas cement with high alumina content and chemical binders, Lafarge Fondu Int., *The Eng. and use of monolithic refractories*, South Africa.
- Misra, C. (1986). Industrial alumina chemicals, *American Ceramic society*.
- Mukhopadhyay, S., ve Das Poddar, P. K. (2004). Effect of preformed and insitu spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable, *J. Ceram. Int.* 30, 368-380.
- Myhre, B. (1994a). Strength development of bauxite based ultralow-cement castables, *American Ceramic Society Bulletin* 73, No 5.
- Myhre, B. (1994b). The effect of particle-size distribution on flow of refractory castables. *Presented at the Thirtieth Annual Symposium on Refractories*. St. Louis.
- Nagaoka, T., Kanzaki, S., ve Yamaoka, Y. (1990). Mechanical properties of hot-pressed calcium hexaluminate ceramics, *J. Mat. Science Lett.*, 9, 219-221.
- Nagaoka, T., Tsugoshi E. T., Hotta, E. Y., Yasuoka, E. M., ve Watari, E. K., (2006) "Forming and sintering of porous calcium-hexaaluminate ceramics with hydraulic alumina" *J Mater Sci.*, 41:7401–7405.
- Nagai, B., (1989). Recent advances in castable refractories in Japan, *Taikabutsu Overseas* Vol. 9 No. 1, 2-9.
- Parr, C., Spreafio, E., Bier, T. A., ve Mathieu, A. (1997). Calcium aluminate cements (CAC) for monolithic refractories, Technical paper, *1st. Monolithic Conference*, Tehran, Iran.

- Philips, B., ve Muan, A. (1962). Phase equilibrium in the system MgO-FeO-Fe₂O₃ in temperature range 1400-1800 °C, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (588-91).
- Poirier, J., Frere, M., Chatillon, J. M., ve Leduc, G. (1988). The development of 450-ton torpedo ladle linings at Sollac Dunkerque no 2 steel works, 46-53, *Int. Coll. on Ref.* Aachen.
- Prost, L., ve Panillac, A. (1969). *French Patent No.*, 6934405.
- Reaktif alüminalar*, (b.t). 2006, http://www.almatis.com/download/data-sheets/RP-AM_002_Reactives_4_refractories_0608.pdf.
- Richards, N. E. (1990). Alumina in smelting, *The 9th International Course on Process Metallurgy of Aluminium*, Trondheim May 28-June 1.
- Roy, J. M., ve Hughes, K. (b.t.). The effect of reactive alumina on reduced cement castables properties. *Alcan Chemicals Limited*.
- Sánchez-Herencia, A. J., Moreno, R., ve Baudín, C. (2000). Fracture behaviour of alumina–calcium hexaluminate composites obtained by colloidal processing, *J. European Ceramic Society*, Volume 20, Issues 14-15, December, 2575-2583.
- Shahat, R. M., ve White, J. (1964). Systems MgAl₂O₄-MgCr₂O₄-Ca₂SiO₄, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 63 (313-330).
- Studart, A. R., Innocentini, M. D., Oliveira I. R., ve Pandolfelli, V. C. (2005). Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables, *J. European Ceramic Society*, V.2 (13), 3135–3143.
- Sulkowski, M. (2008). Testing of castable refractories – binding system control, *Proc. of 51. Int. Ref. Col.*, Aachen, 130-135.
- Thompson, R. (1981). Specially inorganic chemicals, *Proceeding of a Symposium in University of Salford*, September 10-12, The Royal Society of Chemistry, Burling House, London.

- Thoustad, J. (1990). Alumina, properties, crust and sludge formation and dissolution, *The 9th International Course on Process Metallurgy of Aluminium*, Trondheim May 28-June 1.
- Utsunomiya, A., Tanaka, K., Morikawa, H., Marumo, F., & Korima, H. (1988). Structure refinement of $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, *J. Solid State Chem.*, 75, 197-200.
- Vance, M. W., MacZura, G., ve Kriechbaum, G. W. (1996). Influence of magnesium aluminate spinels on the performance of steel plant castables, Technical Bulletin, Alcan Industrial Chemicals.
- Vance, V. M., ve Moody, K. J. (1995). Use of hydratable alumina binders in refractory compositions and related applications, *Proceedings of the 97th American Ceramic Society Annual Meeting and Exposition*, Cincinnati.
- Yamada, K. (b.t.). Present situation and future technology of alumina chemicals in Japan, *ibid*, 561-567.
- Yamamura, T., Koneshige, T., Miyawaki, T., ve Nanba, M. (1994). Development of self-flow type alumina-spinel castable refractories. *Shinagawa Technical Report* 37, 39-54.
- Watanabe, K. (1989). Rheology of castable refractories, *Taikabutsu Overseas* Vol.9, 41-53.
- White, B., Fletcher, N. C., ve Reeves, T. D. (1991). Use of fume silica and other ultrafine particles in low cement castables, *Unitecr'91, Congress Preprint*, Aachen, 181-185.
- Wefers, K., ve Bell, G. M. (1972). Technical Paper No.19 *Aluminyum Company of America*.
- Wefers, K., ve Misra, C. (1987). Oxides and hydroxides of aluminum, *Alcoa Technical Report No: 19 Revised*.

- Wirsing H., ve Klischat, H. J. (2003). Wear resistant lining concepts in cement kilns using alternative fuels, *Stahl Eisen Special*, November, 52-56.
- Wit, T. D., Lorenz, W., Pörzgen, D., ve Buhr, A. (2001). Innovative ceramic fiber free steel ladle preheaters at CORUS Steel-works, *IJmuiden, Proc. 44 Int. Coll. on Refractories*, Aachen, Germany, 108-112.
- Wöhrmeyer, C., Alt, C., Krevels, N., Parr, C., ve Vialle, M. (1999). Calcium aluminate aggregates for use in refractory castables, *35th, American Ceramic Society Symposium*, St. Louis, Missouri, USA , XXXX1th Colloquim on Refractory, Aachen-Germany.
- Zaiging, L., Luming, Z., Guotian, Y., ve Ninsheng, Z. (1992). The effect of some ultrafine oxides on the properties of ultralow-cement corundum based castables, *35th International Collquim on Refractories*, Aachen, 149/152.
- Zhangs, S., ve Lee, W. E. (2000). Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion, *Int. Mater. Rev.*, 45 [2] 41- 58.
- Zimmerman, J., ve Krause, O. (2008). Phase evolution of calcium aluminate cement in refractory castables at temperature exeeding 1000 °C, 51. *Int. Ref. Coll., Proc.* 20-23, Aachen.