İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNA ESASLI DÜŞÜK ÇİMENTOLU KENDİ KENDİNE AKABİLEN DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Erdinç KARADENİZ

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ

OCAK 2004

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNA ESASLI DÜŞÜK ÇİMENTOLU KENDİ KENDİNE AKABİLEN DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Erdinç KARADENİZ
(506011175)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Ocak 2004

Tez Danışmanı: Prof Dr. Süheyla AYDIN
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Serdar ÖZGEN
Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

OCAK 2004

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmalarım sırasında verdiği destekten dolayı sayın hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Serdar ÖZGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bana verdikleri destekten dolayı SÜPERATEŞ Ref. Fab. Ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, gösterdiği sınırsız anlayış ve sabırdan ötürü Araştırma Görevlisi Cüneyt GÜRCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için gerekli malzeme teminindeki yardımlarından dolayı ERAL PPROTEK'ten Yeşim YILDIRIM Hanıma, METAMİN'den Çağatay DURMUŞ Bey'e ve HAZNEDAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde bana verdikleri destekten dolayı aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ARALIK 2003 Erdinç KARADENİZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vi
SEMBOL LİSTESİ vii
ÖZET viii
SUMMARY ix

1. GİRİŞ 1

2. REFRAKTER MALZEMELER 3
2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması 4
2.1.1. Şekilli Refrakterler 4
2.1.2. Şekilsiz Refrakterler 5
2.1.3. İzole Refrakterler 6

3. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER 7
3.1. Genel Uygulamaları ve Özellikleri 7
3.2. Dökülebilir Refrakterlerin Bileşenleri 10
3.2.1. Tabular Alumina 10
3.2.2. Kalsine ve Reaktif Alumina 12
3.2.3. Ergitilmiş Alumina 14
3.2.4. Kalsine Boksit 15
3.2.5. Mikrosilika 16
3.2.6. Alumina-Magnezya Spinel 17
3.2.7. Kalsiyum Aluminat Çimentosu 18
3.3. Dökülebilir Refrakterlerin Yapısal Özellikleri 20
3.3.1. Porozite ve Hacim Ağırlığı 20
3.3.2. Partikül Paketlenmesi 21
3.3.3. Reolojik Özellikler 23
3.4. Çimento Reaksiyonları ve Kurutma Kademesi 25
3.5. Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi 26
3.6. Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakterler 28

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 32
4.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri 32
4.1.1. Tabular Alumina 32
4.1.2. Kahverengi Korund 33
4.1.3. Beyaz Korund 34
4.1.4. Kalsine Boksit 35
4.1.5. Kalsine Alumina 36
4.1.6. Reaktif Alumina 37

4.1.7. Mikrosilika 37
4.1.8. Çimento 38
4.1.9. Dispersan 39
4.1.10. Geciktirici 39
4.2. Numunelerin Hazırlanması 40
4.2.1. Numunelerin Üretimi 40
4.2.2. Numunelerin Sınıflandırılması 41
4.2.2.1. 1. Grup Numuneler 41
4.2.2.2. 2. Grup Numuneler 43
4.2.2.3. 3. Grup Numuneler 43
4.2.2.4. 4. Grup Numuneler 44
4.2.2.5. 5. Grup Numuneler 45
4.2.2.6. 6. Grup Numuneler 46
4.3. Numunelere Yapılan Testler 47
4.3.1 Akış Testi 47
4.3.2. Porozite ve Yığın Yoğunluğu 49
4.3.3. Soğukta Basma Mukavemeti 50

5. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ 51
5.1. 1. Grup Numunelerin Sonuçları ve Tane Boyut Dağılımının Etkisi 51
5.1.1. Tane boyut dağılım modulunun kullanılan su oranına etkisi 52
5.1.2. Tane boyut dağılım modulunun akış özelliklerine etkisi 52
5.1.3. Tane boyut dağılım modulunun görünür poroziteye etkisi 53
5.1.4. Pişirme sıcaklığının soğukta basma mukavemetine etkisi 54
5.1.5. Pişirme sıcaklığının görünür poroziteye etkisi 57
5.1.6. Suyun refrakter malzemedeki etkisi 57
5.2. 2. Grup Numunelerin Sonuçları, Reaktif ve Kalsine Alüminanın karşılaştırılması 58
5.3. 3. Grup Numunelerin Sonuçları ve Alümina Hammaddelerinin karşılaştırılması 59
5.3.1 Alümina hammaddelerinin akış özellikleri yönünden 60
5.3.2 Alümina hammaddelerinin görünür porozite yönünden İncelenmesi 61
5.4. 4. Grup Numunelerin Sonuçları ve Mikrosilikanın Etkisi 61
5.4.1 Mikrosilikanın akış özelliklerine etkisi 62
5.4.2. Mikrosilikanın görünür poroziteye etkisi 63
5.5. 5. Grup Numunelerin Sonuçları ve Kalsine Alüminanın Etkisi 64
5.6. 6. Grup Numunelerin Sonuçları ve Sitrik Asitin Etkisi 65

6. GENEL SONUÇLAR 66

7. ÖNERİLER 67

KAYNAKLAR 68

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	Dökülebilir refrakterlerin genel uygulamaları	10
Tablo 3.2	Bazı ticari aluminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
Tablo 3.3	Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri	13
Tablo 3.4	Kahverengi ergitilmiş alüminaların kimyasal bileşimleri	14
Tablo 3.5	Beyaz fused alüminanın kimyasal ve fiziksel özellikleri	15
Tablo 3.6	Boksit minerallerinin kimyasal bileşimleri	16
Tablo 3.7	Mikrosilikaların kimyasal bileşimleri	17
Tablo 3.8	Alümina-Magnezya Spinel Bileşimleri	18
Tablo 3.9	Ticari Kalsiyum Alüminat Çimentoları	19
Tablo 3.10	Kalsiyum Alüminat çimentolarında oluşan fazlar ve hidrasyon hızları	20
Tablo 4.1	Deneyler sırasında kullanılan tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel özelikleri	32
Tablo 4.2	Deneylerde kullanılan tabular aluminanın tane boyutu aralıkları	32
Tablo 4.3	Deneylerde kullanılan kahverengi korundun kimyasal bileşimi	33
Tablo 4.4	Deneylerde kullanılan beyaz korundun kimyasal bileşimi	34
Tablo 4.5	Deneylerde kullanılan rotary boksitin kimyasal bileşimi	35
Tablo 4.6	Deneylerde kullanılan kalsine aluminanın kimyasal bileşimi	36
Tablo 4.7	Deneylerde kullanılan reaktif aluminanın kimyasal bileşimi	37
Tablo 4.8	Deneylerde kullanılan mikrosilika kimyasal bileşimi	38
Tablo 4.9	Deneylerde kullanılan çimentonun kimyasal bileşimi	39
Tablo 4.10	Andreasen Denklemine göre kullanılan hammaddelerin yüzdeleri	40
Tablo 4.11	1. grup numunelerin bileşimleri	42
Tablo 4.12	2. grup numunlerin bileşimleri	43
Tablo 4.13	3.grup numunelerin bileşimleri	44
Tablo 4.14	4. grup numunelerin bileşimleri	45
Tablo 4.15	5. grup numunelerin bileşimleri	46
Tablo 4.16	6. grup numunelerin bileşimleri	47
Tablo 5.1	1. grup numunelerin sonuçları	51
Tablo 5.2	1B grubu numunelerin sonuçları	58
Tablo 5.3	2. grup numunelerin sonuçları	59
Tablo 5.4	3. grup numunlerin sonuçları	60
Tablo 5.5	4. grup numunelerin sonuçları	62
Tablo 5.6	5. grup numunelerin sonuçları	64
Tablo 5.7	6. grup numunelerin sonuçları	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	Potada dökülebilir refrakter uygulaması	9
Şekil 3.2	Korundun kristal yapısı	11
Şekil 3.3	Yüksek alüminalı dökülebilir refrakterde alümina tanelerinin SEM görüntüsü	12
Şekil 3.4	Ergitilmiş alüminanın SEM görüntüsü	14
Şekil 3.5	Yüksek alüminalı dökülebilir refrakterde mikrosilika tanelerinin görüntüsü	17
Şekil 3.6	Refrakterlerde görülen por şekilleri	21
Şekil 3.7	Elektrisel çift tabaka ve potansiyel düşüşü	24
Şekil 3.8	Dökülebilir Refrakterlerin Üretim Akış Şeması	27
Şekil 3.9	Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterleri etkileyen faktörler	29
Şekil 3.10	Dökülmüş malzeme yüzeylerinin hemen ve 45 dakika sonraki görüntüleri	29
Şekil 3.11	Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter bileşenleri	30
Şekil 3.12	Tandişlerin monolitik örümü	31
Şekil 4.1	Kullanılan tabular aluminanın X-Işınları analizi	33
Şekil 4.2	Deneylerde kullanılan kahverengi korundun X-Işınları analizi	34
Şekil 4.3	Kullanılan beyaz korundun X-Işınları analizi	34
Şekil 4.4	Deneylerde kullanılan kalsine boksitin X-Işınları analizi	35
Şekil 4.5	Kalsine alüminanın X-Işınları analizi	36
Şekil 4.6	Deneylerde kullanılan reaktif aluminanın X-Işınları analizi	37
Şekil 4.7	Deneylerde kullanılan mikrosilikanın X-Işınları analizi	38
Şekil 4.8	Kullanılan çimentonun X-Işınları analizi	39
Şekil 4.9	1. grup numuneler	42
Şekil 4.10	Akış tablası	48
Şekil 4.11	Konik saç	48
Şekil 4.12	Akış düzeneği	49
Şekil 4.13	Örnek bir akış	49
Şekil 5.1	Tane boyut dağılımının kullanılan su oranına etkisi	52
Şekil 5.2	Tane boyut dağılımın akış özelliklerine etkisi	52
Şekil 5.3	1300^{O}C'de 5 saat pişirilmiş numunelerde boyut dağılım modulunun poroziteye ve yoğunluğa etkisi	53
Şekil 5.4	n = 0,23 durumunda pişirme sıcaklığının mukavemete etkisi	54
Şekil 5.5	n=0,23 durumunda değişik sıcaklıklarda pişirilmiş numunlerin X-Işınları analizi	56
Şekil 5.6	n = 0,23 durumunda pişirme sıcaklığının poroziteye etkisi	
Şekil 5.7	Mikrosilikanın akış özelliklerine etkisi	57
Şekil 5.8	n = 0,23 durumunda 1300^{O}C'de pişirilmiş numunelerde mikrosilikanın görünür poroziteye etkisi	62
Şekil 5.9	n = 0,23 durumunda kalsine aluminanın akış çapına etkisi	63

SEMBOL LİSTESİ

CPFT : D' den daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi
D : Tane boyutu
Ds : Karışımdaki minimum tane boyutu
D_L : Karışımdaki maksimum tane boyutu
n : Tane boyut dağılım modülü
r : Bir elekteki tanelerin hacminin bir sonraki elekteki tanelerin hacmine oranı
V : Potansiyel
n : Tane boyut dağılım modülü
σ_{sbm} : Soğukta basma mukavemeti (kg/cm^2)
P_{max} : Kırılma anındaki pres basıncı (kg)
F_0 : Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı (cm^2)
X : α-Al_2O_3
C : CaO
A : Al_2O_3
S : SiO_2
1 : $CaO.Al_2O_3$
2 : $CaO.2Al_2O_3$
F : Fe_2O_3
H : H_2O
T : TiO_2
a : $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$
M : $3Al_2O_3.2SiO_2$
H : $CaO.6Al_2O_3$

ALUMİNA ESASLI DÜŞÜK ÇİMENTOLU KENDİ KENDİNE AKABİLEN DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN İNCELENMESİ

ÖZET

Son 30 yıldır demir çelik endüstrisinde görülen teknolojik gelişmeler sonucu kullanılan refrakter sektörü de değişim göstermiştir. Son senelere kadar tuğla refrakter kullanımının yaygın olmasına karşın birçok avantajı nedeniyle dökülebilir refrakterler tuğla refrakterlerin yerini almaya başlamıştır. Özellikle dökülebilir refrakter sınıfına giren ve mekanik etki uygulanmaksızın kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter kullanımı endüstride önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada ilk planda, kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde tane boyut dağılımının etkisi incelenmiştir. Bu bölümde Andreassen denklemindeki tane boyut dağılım modulüne (n) 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24 ve 0.25 değerleri verilerek tane boyut dağılımının, tabular alumina esaslı kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter malzemelerde akış, yığın yoğunluğu ve porozite özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bunun yanında değişik pişirme sıcaklıklarının refrakterlerin özelliklerine etkileri incelenmiştir. Daha sonra, kahverengi korund, beyaz korund ve kalsine boksit kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde alümina hammaddesi olarak denenmiştir ve kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter malzemelerde bu hammaddelerin uygun olup olamayacağı belirlenmiştir. Bu temel alümina hammaddelerin yanında malzemenin reolojik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla ilave edilen kalsine alumina (%6-15 arası), mikrosilika (%3-12 arası), ve sitrik asit (%0,02-0,08 arası) refrakter malzemeye değişik oranlarda ilave edilip malzemedeki etkileri incelenmiştir.

Deneyler sonucunda tane boyut dağılım modulu 0,23 olduğu zaman en yüksek akış değeri 238 mm olarak elde edilmiştir. Bunun yanında tabular alumina, kahverengi korund ve beyaz korundun kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde kullanılabileceği tesbit edilmiştir. Kalsine boksit ise refrakter örümü sırasında mekanik etkiye ihtiyaç duyacaktır. Refrakter malzemelerde kalsine aluminanın reaktif aluminaya oranla akış özelliklerini geliştirmekte daha etkili olduğu belli olmuştur.. Kalsine alümina refrakter bileşiminde %6'dan %12'ye kadar arttırıldığında, akış özelliğin geliştiği ancak %12'nin üstündeki kalsine alüminanın akışı fazla etkilemediği görülmüştür. Mikrosilika %3 ile %9 arasında kullanıldığında, mikrosilika oranının artmasının poroziteyi azalttığı fark edilmiştir. Malzemeye priz alma süresini geciktirmek için ilave edilen sitrik asit %0,02 ile %0,08 arasında ilave edildiğinde malzemenin priz alma süresini arttırdığı görülmüştür ancak bu deneyler sonucunda malzemeye ilave edilen su miktarının da malzemenin priz alma süresini etkilediği görülmüştür.

THE INVESTIGATION OF ALUMINA BASED LOW-CEMENT SELF FLOWING CASTABLE REFRACTORIES

SUMMARY

In the last 30 years, development in iron and steel industry effected the refractory industry. In the previous years brick refractories were mostly used but in the last years castable refractories started to replace brick refractories because of having a lot of advantages. Especially self flowing castable refractories which don't need any mechanical effect to setle down, have important role in industry.

In this thesis firstly, particle size distribution of low-cement alumina based self-flowing castables are invastigated. In this part, for "n" (particle size distrubition module) in Andreassen Equation, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24 and 0.25 were taken by this, the effects of particle size distribution on tabular alumina based self-flowing castables are determined. The measured properties on this part are; flow distance, bulk density, porousity and cold crushing strenght changed by firing temperature. In the following experiments, alternative alumina types are used except tabular alumina. These alumina types are brown fused alumina, white fused alumina and calcine bauxite. Their appropriateness are discussed. Addition to these experiments, some components of self flowing castables which are used for improving the reological and physical properties are examined. These components are microsilica (used 3% to 12% in refractory) and calcine alumina (used 6% to 15% in refractory). At the last effects of the retarder are examined. Citric asit (used 0,02% to 008 in refractory) was chosen as the retarder which delays the hidration of refractory.

Consequently when the "n" value was 0,23, the best flow (238 mm) had seen. In addition to this brown fused alumina and white fused alumina can be used as alternative alumina refractory for tabular alumina. But calcine bauxite needs vibration for settle down. In the experiments properties of self flowing castables are improved when calcine alumina, reactive alumina and microsilica was used. But their excess usage effected them badly. Citric acid delayed hydration of refractory and it is understood that water is also effective in hydration time.

1. GİRİŞ

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklarda her türlü ergimiş metal, curuf, asit vb. korozif maddelere dayanıklı, mekanik darbe ve sürtünme etkilerine karşı fiziksel ve kimyasal özelliğini kaybetmeyen, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir. Refrakter malzemelerin tüketiminin en fazla olduğu sektör demir-çelik sektörüdür. Demir-çelik endüstrisinin son senelerde gelişmesi, bu endüstrinin ihtiyacı olan refrakterlerin kalite olarak gelişmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu nedenle günümüzde dökülebilir refrakter kullanımı artmaya başlamıştır.

Dökülebilir refrakterler, iri ve ince refrakter agrega karışımının, bağlayıcı nitelikte olan daha ince vizkoz bir faz sayesinde bağ yaptığı ve genellikle çimentonun hidrasyon reaksiyonları sonucu sertleşmesiyle taneler arasındaki bağ kuvvetinin oluştuğu yapı olarak tanımlanabilir. Dökülebilir refrakterler yapılarında refrakter agregası, hidrolik bağlayıcı görevindeki yüksek aluminalı çimento, dispersan, su, reaktif alumina, kalsine alumina, mikrosilika, silika v.b. malzemeler bulundurmaktadır.

Dökülebilir refrakterler, refrakter endüstrisine ilk olarak 1928 yılında girdi. Ticari anlamda ilk kullanımı 1930'da gerçekleşti. Bu refrakterlerin üretiminde hammadde olarak refrakter artıkları kullanılması, bu tarihlerde kullanılan refrakterlerin performanslarını kötü yönde etkiliyordu. Bu malzemelerin geliştirilmesi 60'lı yılların sonlarında gerçekleştirilmiştir. 70'li senelerde dökülebilir refrakterlerin kalitesi kullanılan çimentonun saflığı ve yüksek oranda kullanımı üzerine kurulmuştu. Bu şekilde malzemelerin soğukta dayanımları artıyor; ancak yüksek sıcaklıktaki refrakterlik özellikleri azalıyordu. Yüksek miktarda çimento kullanımı ile sistemde bulunan CaO bulabildiği SiO_2 ve Al_2O_3 ile anortit ve/veya gehlenit fazlarını oluşturmaktadır. Bu fazların ergime sıcaklığı düşük olduğundan, yüksek sıcaklıkta bağ mukavemetini, korozyon ve erozyon direncini düşürür. 1970 öncesinin test yöntemleri ancak numunenin belli bir sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra soğukta kırılma modulu değerlerinin ölçümüne imkan tanıyordu. Sıcaklık altındaki performansları

.

nadiren gündeme geliyordu. Bu durum dökülebilir refrakterlerin 70'li yılların ortalarına kadar tam anlamıyla verimli olarak kullanılamamasına sebep oldu[16].

Dökülebilir refrakterler vibrasyon ile kalıplar içerisinde şekil alan tiksotropik kolloidal sistemlerdir. Kolloidal sistemlerde mekanik davranışlar, o sistemin reolojik özelliklerini belirler. Çelik potalarının monolitik olarak örümünün önem kazanmasıyla, dökülebilir refrakterlerin reolojik özellikleri incelenmeye başlanmıştır. Bu incelemeler sonucunda, refrakter malzemeye vibrasyon uygulamadan refrakter malzemenin yerçekimin etkisi ile kalıp şeklini alması, araştırma konusu olarak ön plana çıkmıştır. Bu tür malzemelere "kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterler" adı verilmiştir.

Bu çalışmada birinci planda kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde tane boyut dağılımının etkisi incelenmiştir. Bunun sonucunda optimum tane boyut dağılımı belirlenmeye çalışılmıştır. Tane boyut dağılımı incelenirken tabular alumina temel alumina hammaddesi olarak kullanılmıştır. Tabular aluminaya alternatif olabilecek diğer bazı alumina hammaddelerinin de özellikleri deneyler aşamasında incelenmiştir. Bu çalışmada ilave olarak, kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlere, refarakterin özelliklerini geliştirmek için ilave edilen bazı bileşenlerin bu yapı içerisindeki etkileri incelenmiştir. Bu malzemeleri kalsine alumina, reaktif alumina, mikrosilika ve sitrik asit olarak sayabiliriz.

.

2. REFRAKTER MALZEMELER

Kelime olarak inatçı anlamına gelen refrakter, yüksek sicaklıklarda her türlü ergimis metal, curuf, asit vb. korozif maddelere dayaniklı, mekanik darbe ve surtunme etkilerine karsi fiziksel ve kimyasal özelligini kaybetmeyen, yüksek ergime sicakliğına sahip malzemelerdir. Refrakter malzemelerde bünye; saç kaplı tuglalarda oldugu gibi metalik bir bilesene sahip olabilir, ama tamamen metal veya alasim olamaz.Bu yüzden bu malzemeler ISO tarafından soyle tanımlanmaktadır[10, 24, 28].

“Bünyelerinin tamami metal veya alasim olmayan, fakat metalik bir bilesime sahip olabilen ve refrakterligi en az $1500^{O}C$ olan malzeme ve mamullerdir." [28]

Bu ozellikleri nedeniyle, endüstride yüksek sıcaklğın gerekli oldugu tüm proseslerde, konstrüksiyonu koruma ve izole etme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalısma sartları bu kadar degisken olabilen bir baska malzeme turü yoktur. Bu nedenle, her türlü calışma sartlarına uyabilen bir refrakter yapımı da mümkün degildir [24, 28].

Tarihsel gelisimi, teknolojinin gelisimine paralel olarak yeni çalışma ortamlarının ortaya çıkmasi ve bu yeni şartlara uygun malzeme arayışları ile olmustur [24].

M.Ö. 3000 yılında güneste kurutulmus kilden tuglalar kullanılarak yapılan piramitler, Mısırlıların tugla üretimine baslamis olduklarının gostergesidir. Kilin ilk defa pisirilmesi ise Asurlular ve Babillilerce gerçeklestirilmistir. İlk pismis silika tugla kullanımı, M.Ö. 500 yılında, Darius'un sarayının yapımında gorülmektedir. Bu tarihten sonra tugla yapim ve kullanımı, tarihsel olayların gelisimi ile batıya dogru açılmıs ve ilk samot tuglanın yapımı onsekizinci yüzyılın ortalarına dogru Ingiltere'de gerçeklesmistir. Refrakter malzemelerin günümüze kadar gelen gelisimi için bu tarih baslangiç olarak alınabilir. Teknolojinin gelisim düzeyine uygun olarak gelisen refrakterlerin kalite ve üretimleri, ozellikle 2. Dünya Savası yıllarında büyük

.

bir atılım yapmistir. Günümüzde de; daha iyi performanslara ve daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakter üretmek için, araştırma ve geliştirmeler kesintisiz devam etmektedir[24].

2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Refrakterlerin sınıflandırılmasında, üzerinde tam olarak anlaşmaya varılmış tek bir yöntem yoktur. Değişik esaslara göre değişik sınıflandırmalar yapılmaktadır. Sıcaklık, refrakter malzemenin cinsi, kimyasal özellikleri, hammadde kaynakları, üretim türü, fiziksel şekli vb. hususlar esas alınarak yapılan sınıflandırmalar vardır. Günümüzde çok çeşitli refrakterler kullanıldığı için, yapılacak her türlü sınıflandırmada, gruplar arasında birbiri içine geçmeler önlenemez durumdadır. Daha önceleri kimyasal özellikler gözönüne alınarak yapılan sınıflandırmalar tercih edilmekteyken, günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma, fiziksel sekil esas alınarak yapılandır [24].

Kimyasal özellikler esas alınarak yapılan refrakter sınıflandırması şöyledir [24]:

a) Asidik Refrakterler
Silika, semi silika, şamot gibi malzemeler bu grup içine girer. Bu malzemelerden yapılan her türlü refrakteri kapsar.

b) Bazik Refrakterler
Dolomit, magnezya, krom gibi malzemelerden yapılan her türlü refrakteri kapsar.

c) Nötr Refrakterler
Karbon, grafit vb. refrakterler bu grup içine girer.

Fiziksel şekil esas alınarak yapılan refrakter sınıflandırması ise şöyledir [24]:

2.1.1. Şekilli Refrakterler

a) Silika tuğlalar
Ergitilerek dökülmüş türleri de vardır
b) Semi silika tuğlalar
c) Şamot tuğlalar

.

Al_2O_3-SiO_2 ihtiva eden, maksimum %45 Al_2O_3'lı refrakterlerdir.

d) Yüksek Al_2O_3 tuğlalar

Al_2O_3 oranları %50-99 arasındadır. Al_2O_3 miktarına göre alt gruplara ayrılırlar. Yüksek sıcaklıklarda pişirilmiş, katran veya reçine bağlı, kromit ilaveli, ergitilerek dökülmüş vb. çeşitleri varılır

e) Dolomit tuğlalar

Katran bağlı, dolomit-magnezya, dolomit-grafit vb. türleri vardır.

f) Magnezya tuğlalar

Kimyasal bağlı, pişmiş, katran veya reçine bağlı, katran emdirilmiş, magnezya-karbon. magnezya-krom, metal kaplı vb. türleri vardır

g) Krom tuğlalar

Kimyasal bağlı, pişmiş, krom-magnezya (kimyasal bağlı veya pişmiş) vb. türleri vardır.

h) Karbon tuğlalar

i) Grafit tuğlalar

j) Semi-grafît tuğlalar

k) Silisyum-karbür tuğlalar

l) Forsterit tuğlalar

m) Zirkon tuğlalar

Özel şekilli refrakterler; silika, yüksek Al_2O_3, magnezya, karbon vb. malzemelerden yapılmış olabilirler. Ayrı grup altında toplanmış olmalarının nedeni, belli bir işte kullanılmak üzere ve belli şekillerde üretimlerinin yapılmasındandır. Döküm deliği blokları, çeşitli nozullar, tıkaçlar, üfleme kafaları, sürgülü sistem plakaları, yüksek fırın çekerleri vb. bu tür refrakterlere örnek olarak verilebilir [24].

2.1.2. Şekilsiz Refrakterler

a) Dökme refrakterler (Al_2O_3-SiO_2, yüksek Al_2O_3, magnezya ve karbon)

b) İzole dökme refrakterler

c) Dövme refrakler malzemeler

d) Plastik refrakterler

e) Püskürtme refrakterler

f) Örgü harçları

g) Kaplama ve yapıştırma malzemeleri ile mastikler [24]

.

2.1.3. İzole Refrakterler

Bu grup altında toplanan refrakterlerin bir kısmını şekilli refrakterler (izole tuğla, izole plaka vb.), bir kısmını da şeklisiz refrakterler (izole betonlar) başlığı altında toplamak mümkündür. İzole refrakterler başlığı altında toplanmalarının nedeni, işlevlerinin farklı olmasındandır. Başlıca türleri şunlardır [24]:

- İzole tuğlalar
- İzole plakalar
- İzole sıva ve kaplama malzemeleri
- İzole betonlar
- Mastik, yapıştırıcı ve harçlar
- Seramik fiber malzemeler

Teknolojik olarak geçmiş dönemlerde çoğunlukla tuğla refrakterler kullanılmıştır. Ancak demir-çelik sanayisinin gelişmesi ve bu sanayinin değişik refrakter malzeme gereksinimi, teknolojiyi dökülebilir refrakterlerin üretimine sevketmiştir. Özellikle dökülebilir refrakterler ile örüm ve onarım işlemlerinin tuğla refrakterlere göre daha kolay olması ve daha kısa sürede gerçekleşmesi bu sektörde dökülebilir refrakterlerin yaygınlaşmasını sağlamıştır. Tuğla refrakterlerdeki işçilik masrafının yerini dökülebilir refrakterlerde titreşim için gerekli teçhizatı almıştır. Ancak halen dökülebilir refrakterlerin titreşim için gerekli teçhizat masrafını yok etmek için araştırmalar sürmektedir. Bu araştırmalarda en çok ön plana "kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterler" çıkmaktadır. Bu malzeme dökülebilir refrakterler sınıfına girmektedir ve bu malzemeyi dökülebilir refrakterler içinde sivrilten özelliği tane boyut dağılımının ve içindeki akışı arttırıcı bileşenlerinin farklılığıdır. Bu sayede akış özellikleri gelişmektedir.

.

3. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

3.1. Genel Özellikleri ve Uygulamaları

Dökülebilir refrakterler; iri ve ince refrakter agregaların karışımının, bağlayıcı nitelikte olan daha ince vizkoz bir faz sayesinde bağ yaptığı ve genellikle çimentonun hidrasyon reaksiyonları sonucu sertleşmesiyle taneler arasındaki bağ kuvvetinin oluştuğu yapı olarak tanımlanabilir[16, 23].

Dökülebilir refrakterlerin ana bileşenleri; refrakter agregası, hidrolik bağlayıcı görevindeki yüksek alüminalı çimento, dispersan ve su şeklinde sayılabilir. Ayrıca dökülebilir refrakterlere, reaktif alümina, mikrosilika ve kalsine alümina gibi süperinceler ilave edilmektedir. Bu süperinceler, taneler arasında paketlenme ve reolojik özelliklerini arttırmakla beraber üretilen malzemenin servis sıcaklığında performansını da arttırmaktadır. Bunların yanında malzemenin reolojik özelliklerinin geliştirilmesinde önemli rol oynayan dispersan, yaş karışımın homojen olarak kalıp içerisinde yayılmasını sağlamaktadır. Dispersan kalitesi doğrudan kullanılan su miktarını etkilediğinden son ürün kalitesi açısından bu sistemlerin en önemli bileşenlerindendir.

Dökülebilir refrakterler çimento içeriğine göre şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

- Geleneksel Dökülebilirler (%CaO>2,5)
- Düşük çimentolu dökülebilirler(1<%CaO<2,5)
- Çok düşük çimentolu dökülebilirler(0,2<%CaO<1,0)
- Çimentosuz dökülebilirler (%CaO<0,2) [9, 29]

Dökülebilir refrakterler mekanik etki altında (vibrasyon) tanelerin hareketi ile kalıplar içerisinde şekil alan tiksotropik koloidal sistemlerdir. Bu sistemlerde optimum tane boyut dağılımları ile çalışılarak maksimum paketlenme ve düşük

.

poroziteli yoğun yapı hedeflenmektedir. Son dönemlerde bu refrakter türlerinin reolojik özellikleri önem kazanmış olup, titreşim uygulanmadan yerçekiminin etkisiyle kalıp içerisinde yayılıp şekil alabilen kendi kendine akan dökülebilir refrakterler araştırma konusu olmuştur.

Tuğla refrakterler ile hidrolik bağlı dökülebilir refrakter arasında proses açısından iki temel farklılık bulunmaktadır. Biri şekillendirme sırasında kullanılan su miktarı diğeri ise bağlayıcının rolüdür. Tuğla üretiminde, refrakter karışımı %0,5-3 oranında su ilavesi ile plastik hale getirilir ve sonra bağlayıcı ilavesi ile yüksek basınç altında kalıplarda preslenerek şekillendirilir. Sonraki pişirme kademesinde seramik bağ oluşur. Hidrolik bağlı geleneksel dökülebilir refrakterler %8-15 oranında su bulundurur ve bu şekilde yeterli akış özellikleri elde edilirek kalıpta yerleşir. Çimento ile reksiyona giren su hidrolik bağın oluşmasını sağlar ve böylece oda sıcaklığında istenen mekanik dayanım elde edilir. Seramik bağ, dökülebilir refrakter 1000^{O}C'nin üzerinde pişirildiğinde oluşur. Dökülebilir refrakterlerin şekillendirmesi sırasında ilave edilen suyun %0-5 arası refrakterlerin yapısındaki boşluklara dolar ve hidrolik bağa bir katkısı yoktur. %6-10 arası su çimento ile reaksiyona girer ve hidrolik bağı oluşturur. Kalan %2-6 su oranı şekillenme ve yoğunlaşmayı kolaylaştırır[18].

Dökülebilir refrakterlerin, pişmiş tuğla refrakterlere oranla birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar;

- Termal şok dayanımının yüksek olması,
- Şekillendirme ve ısıtma masrafının olmaması,
- Örüm kolaylığı ve örümün ucuz olması,
- Değişik şekillerde kullanılabilmesi,
- Tuğlaları birleştirmek için harç kullanılmaması
- Kolayca onarılabilir olması
- Yüksek sürünme Direnci
- Yüksek aşınma Direnci
- İşçi masraflarının azalması[33, 20, 34, 30, 31, 4]

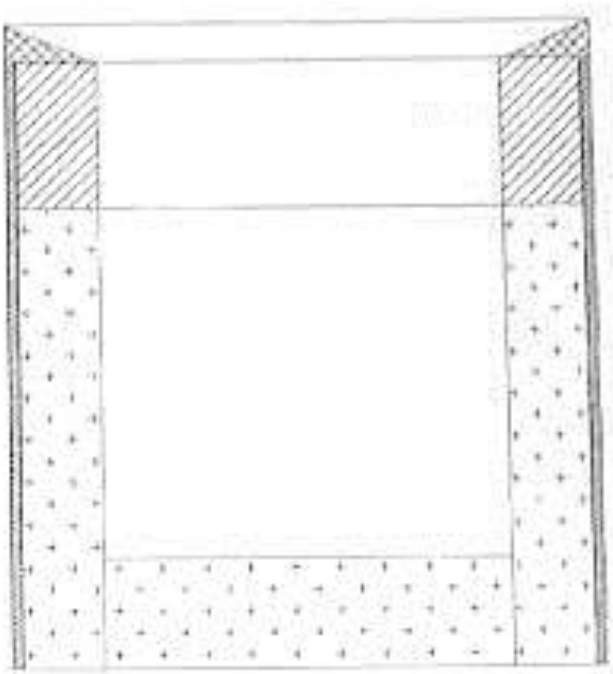
Dökülebilir refrakterlerin birçok avantajı olmasına rağmen bazı dezavantajları da bunmaktadır. Bunlar;

.

- Yüksek görünür porozitesi
- Mukavemetinin tuğlaya oranla az olması
- Örüm sırasında fazla gürültü çıkması

Dökülebilir refrakterler genel olarak çelik endüstrisinde ve diğer yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılır. Aşağıda dökülebilir refrakterlerin kullanıldığı yerler, tablo 3.1'de dökülebilir refrakterin genel uygulamaları, şekil 3.1'de dökülebilir refrakterin pota uygulaması gösterilmiştir.

- Sürekli döküm tandişleri,
- Isıtma fırınları,
- Kok fırınları,
- Yüksek fırın döküm yerleri,
- Elektrik ark fırınları,
- Oksijen lansları, şnorkeller ve pota astarları,
- Alüminyum ergitme fırınları
- Petrokimya endüstrisi [2, 35, 11]



[+] Alümina-Spinel dökülebilir refrakter

Şekil 3.1. Potada dökülebilir refrakter uygulaması [21]

.

Tablo 3.1. Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları [5]

Refrakter Matriks	**Kimyasal Bileşim (%)**				**1500^{O}C için elde edilen test değerleri**			**Uygulama alanları**
	Al_2O_3	**MgO**	**SiC**	**H_2O**	**Hacim Ağırlığı (g/cm^3)**	**Görünür porozite (%)**	**Soğukta basma dayanımı (N/mm^2)**	
Korund	98	-	-	5,5-6,5	3,03	19,8	110	Çelik endüstrisi
Korund Spinel	95	3	-	6,3-6,9	2,95	20,5	150	Çelik endüstrisi
Korund Spinel	92	6	-	5,7-6,5	3,00	20,1	170	Monolitik pota örümü
Korund SiC/C	82	-	15	5,5-6,5	3,10	15,5	120	Yüksek fırın yollukları
Boksit	90	-	-	6,3-6,8	3,03	16,5	110	E.A.F
Andalusit	67	-	10	6,2-6,7	2,77	15,7	100	Tandiş astarları
Boksit/SiC	80	-	15	6,0-7,0	2,93	16,7	100	Bakır endüstrisi
Korund/SiC	48	-	50	6,2-6,8	2,85	16,2	100	Demir dışı metal endüstrisi

3.2. Dökülebilir Refrakterlerin Bileşenleri

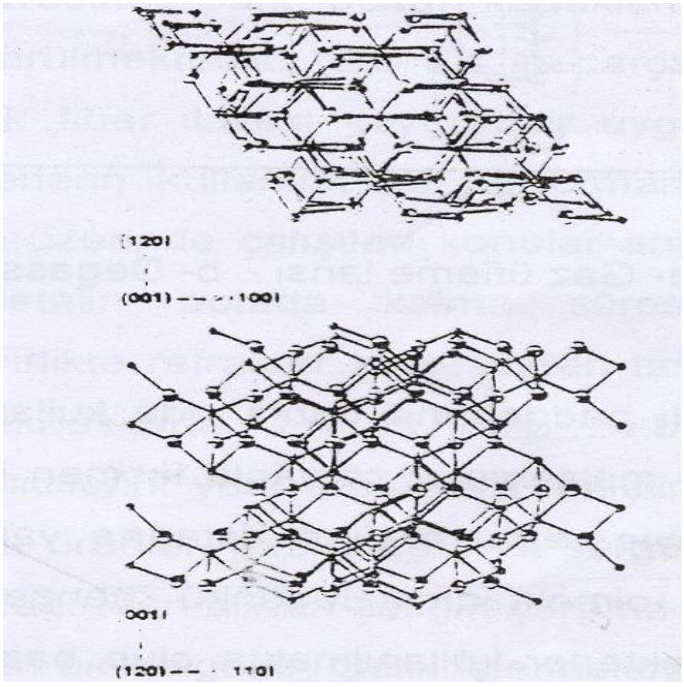
3.2.1. Tabular Alumina

Tabular alumina, Bayer Prosesi'ndeki boksitten gelen alüminyum hidroksitten elde edilmektedir. Alüminyum hidroksit, yaklaşık 2,5 cm çapında peletler haline getirilip kurutulduktan sonra, bu peletler bir şaft fırınına beslenmektedir. Bu peletlerin fırının alt kısımlarına düşerken yavaşça ısınması sağlanmaktadır. Alüminyum hidroksit, alüminanın ergime sıcaklığının hemen altında, yaklaşık 2035^{O}C'de tutulmaktadır. Altıgen, tablet şekilli alümina kristalleri oluşmakta ve bu alümina kristalleri, 40 mikrondan 500 mikrona kadar büyümektedir. Bu yüksek sıcaklıktaki sinterleme işlemi, büyük kristallerin porları doldurmasını ve teorik yoğunluğa yakın bir yoğunluğa ulaşmasını sağlamaktadır[36, 14].

.

Tabular alüminanın üretiminde sinterleşmeyi ve yoğunlaşmayı teşvik edici kontrollü bir yüzey alanına sahip kalsine alümina da kullanılır. Kalsine alümina peletleme işlemi ile "yeşil top" denilen 25-30 mm çapında tabular alümina kürelerine dönüştürülür. Daha sonra kurutulan küreler $2000^{O}C$ civarında şaft fırında sinterleşme işlemine tabi tutulur. Sinterlenen tabular küreleri kırma, manyetik ayırma ve klasifikasyon işlemleri ile çeşitli tane boyutlarında paketlenir[8].

Burada adından bahsedilen alümina kristalleri, $\alpha - Al_2O_3$ (Korund) dur. Tabular alümina ismini tipik olarak 50 mikrondan başlayıp 400 mikronun üzerine kadar çıkabilen, tablet şeklinde iri korundum kristallerinden almaktadır. Korund, alüminyum oksitler arasında termodinamik olarak en kararlı formdur. Korund, elmas ve sentetik olarak elde edilen elmas formundaki birkaç bileşikten sonra en sert yapıdır ve MOH skalasında 10 sertlik derecesindeki elmastan sonra, 9 sertlik derecesindedir. Korund, hegzagonal-rombohedral yapıda kristallenmektedir ve bu son derece sıkı paketlenmiş latis yapısı, alüminanın yüksek sertlikte olmasını sağlamaktadır[8, 13]. Şekil 3.2'de korundun kristal yapısı ve şekil 3.3'te alümina tanelerinin yüksek alüminalı dökülebilir refrakterde SEM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.2. Korundun kristal yapısı [13]

.



Şekil 3.3 Yüksek alüminalı dökülebilir refrakterde alümina tanelerinin SEM görüntüsü [29]

Tabular alümina, yüksek yoğunluk, düşük porozite, düşük geçirgenlik, yüksek refrakterlik özellikleri ve iyi kimyasal özellik gösteren bir hammaddedir. Çok iyi termal şok direnci göstermektedir. Bu nedenle alümina hammaddeleri arasında ticari olarak en fazla kullanılan hammaddelerden biridir. Tablo 3.2 de bazı ticari aluminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı ticari alüminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri [14]

Kimyasal Analiz	**Alcoa T-60**	**C-E Minerals T-1061**
Al_2O_3	99,4	99,8
SiO_2	0,02	0,04
Fe_2O_3	0,001	0,04
Na_2O	Yok	0,04
Fiziksel Özellikler		
Spesifik Yoğunluk(g/cm^3)	3,56	3,53
Porozite(%)	2,93	3-10
Su absorbsiyonu(%)	0,83	1-4

3.2.2. Kalsine ve Reaktif Alümina

Kalsine ve reaktif alümina, dökülebilir refrakterlerde, refrakterlerin fiziksel ve reolojik özelliklerinin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu malzemelerinde tane büyüklükleri, refrakter bünyenin akışkanlık ve yerleşim özellikleri ile kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi konularında önemli bir faktördür.

.

Bayer prosesi sırasında elde edilen hidratlar bünyelerinde yüksek oranda soda içerirler ve kalsine alümina üretimi için $1400^{O}C$ civarında döner fırınlarda kalsinasyon işlemine tabi tutulurlar. Burada kalsinasyon işlemi hidrat fazının korund fazına dönüşmesini sağlamaktır[8]. Bayer prosesi sırasında meydana gelen hidratlarda yüksek oranda soda bulunur ve bu nedenle kalsine alüminanın sınıflandırılmasında soda içeriği göz önüne alınır. Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri tablo 3.3 de verilmiştir.

Tablo 3.3. Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri [19]

% - Bileşim	**Standart tip**	**Düşük Sodalı**
SiO_2	0,03	0,11
TiO_2	Yok	Yok
Al_2O_3	99,28	99,62
Fe_2O_3	0,01	0,02
CaO	0,03	0,01
MgO	0,05	Yok
Na_2O	0,36	0,03
K_2O	Yok	Yok

Reaktif alümina çok ince taneli ve düşük sodalı kalsine alümina sınıfında yer almaktadır. Çok ince taneli reaktif alümina kalsine alüminaya oranla daha büyük yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanı büyüdükçe $\alpha - Al_2O_3$ miktarı azalmaktadır. Reaktif alümina ice kristalli yapısı ile sinterleşme sırasında yoğunlaşmayı teşvik eder ve sinterleşmeyi hızlandırır[27].

Kalsine ve reaktif alümina ince taneli olmalarından dolayı matriste bulunan ince taneli silika ile reaksiyona girerek yüksek refrakterlik özelliklerine ve kuvvetli bağlarla sağlanan yüksek mekanik dayanımına sahip müllit fazının oluşumunu gerçekleştirirler. Ayrıca dökülebilir refrakterlerde akışkanlık ve kendi kendine akabilme özelliklerinde gelişme sağlarlar. Kendi kendine akabilen refrakterlerin akıcılığının gelişmesinde en önemli rolü, kalsine alümina oynamaktadır. Genelde partikül boyutları 0,1 ile 0,2 mikron arasında değişmektedir. Bu yönüyle de, dökülebilir refrakter yapılarında boşlukları doldurabilmekte ve bünyenin su ihtiyacını azaltmaktadır[2].

.

3.2.3. Ergitilmiş (Fused) Alümina

Ergitilmiş alümina, alüminalı hammaddelerin elektrik ergitmesiyle elde edilmektedir. Bu ergitme işlemi genel olarak elektrik ark fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Ergitilmiş ürün ocaktan alındıktan sonra ingot haline dökülür, kırılır ve uygun tane boyutlarına öğütüldükten sonra pazara sunulur. Ergitilmiş alüminanın SEM'de görüntüsü şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Ergitilmiş alüminanın SEM görüntüsü[1]

Ergitilerek elde edilen alüminalar, beyaz ergitilmiş alümina ve kahverengi ergitilmiş alümina olarak ikiye ayrılmaktadır. İkisinin arasındaki temel fark, kahverengi ergitilmiş alümina üretiminde başlangıç malzemesi olarak boksit kullanılması, beyaz ergitilmiş alümina üretiminde ise Bayer prosesinden gelen alüminanın kullanılmasıdır[19].

Kahverengi ergitilmiş alümina $1650^{O}C$ sıcaklığına kadar kullanılabilirler. Bu sıcaklığın üstünde alüminyum titanat varlığına bağlı olarak taneler şişmeye başlarlar. Porozitesi çok düşüktür ve yüksek yoğunluğa sahiptir(3,94-3,97). Tablo 3.4 de kahverengi ergitilmiş alümina kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Tablo 3.4. Kahverengi ergitilmiş alüminaların kimyasal bileşimleri [2]

% - Bileşim	**1**	**2**	**3**	**4**
Al_2O_3	94,3	96,3	97,8	97,2
SiO_2	1,1	0,56	0,49	0,54
TiO_2	2,45	2,66	1,22	1,63
Fe_2O_3	1,5	0,1	0,23	0,29

.

Beyaz ergitilmiş alümina, kahverengi ergitilmiş alüminaya oranla daha yüksek saflık derecesine ve daha düşük emprüteye sahiptir. Yüksek refrakterlik özelliği, yüksek aşınma dayanımı, yüksek kimyasal özellik gösterirler. Tablo 3.5'de beyaz ergitilmiş alümina kimyasal ve fiziksel özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.5. Beyaz ergitilmiş alüminanın kimyasal ve fiziksel özellikleri [2]

Kimyasal Analiz	**%**
Al_2O_3	99,64
SiO_2	0,06
TiO_2	Yok
Fe_2O_3	0,03
CaO	0,03
MgO	0,07
Na_2O	0,15
K_2O	0,02
Fiziksel Özellikler	
Yoğunluk (g/cm^3)	3,58
Görünür porozite (%)	7,8

3.2.4. Kalsine Boksit

Dökülebilir refrakterlerde yaygın olarak kullanılan alümina hammaddesidir. Diğer alümina hammaddeleri ile karşılaştırıldığında en yaygın olarak kullanılmasının sebebi fiyat olarak diğerlerine göre daha ucuz olmasıdır.

Bayer prosesi ile kalsine alümina veya metalik alüminyum eldesinde kullanılan boksit cevheri, demir bakımından zengindir ve refrakter olarak kullanılmazlar. Refrakter uygulamalarında kullanılan boksit, alüminaca zengindir ve az emprüte içerir. Yapısında ana bileşen olarak boksit bulunan düşük çimentolu dökülebilir refrakterler $1500^{O}C$ nin üzerinde pişirildikleri zaman genellikle büzülme gösterirler[2]. Boksit minerallerinin kimyasal bileşimleri tablo 3.6 da gösterilmektedir.

.

Tablo 3.6. Boksit minerallerinin kimyasal bileşimleri [2]

% - Bileşim	Böhmit	Gibsit	Diaspor
Al_2O_3	58,1	60,1	72,3
SiO_2	2,1	4,1	7,15
Fe_2O_3	25,0	2,82	2,60
TiO_2	2,67	2,65	3,22
CaO	0,1	0,10	0,20
MgO	0,1	0,20	0,20
Diğer emprüteler	11,8	29,9	14,3

3.2.5. Mikrosilika

Mikrosilika, ferrosilisyum ve metalik silisyum üretimleri sırasında elde edilen bir yan üründür. Silisyum ve ferrosilisyum üretimi, büyük elektrik ark fırınlarında, $2000^{O}C$'nin üzerinde silikanın redüksiyonu ile gerçekleşmektedir. Kullanılan hammadeler, kuvars ile kok veya odun kömürüdür. Ferrosilisyum üretiminde de ayrıca demir kaynağı ilave edilir. Bu hammaddeler kaynağında birtakım redüksiyon reaksiyonları oluşmaktadır ve SiO gazı açığa çıkmaktadır. Bu gaz hava tarafından oksitlenerek SiO_2'yi oluşturur. Bu silika mikrosilika olarak bilinir. Makroskopik olarak bakıldığında, mikrosilika, rengi beyazdan koyu gri'ye kadar değişen ince bir tozdur. Bu renk değişimi direk malzemenin içerdiği karbon miktarına bağlıdır [2, 17].

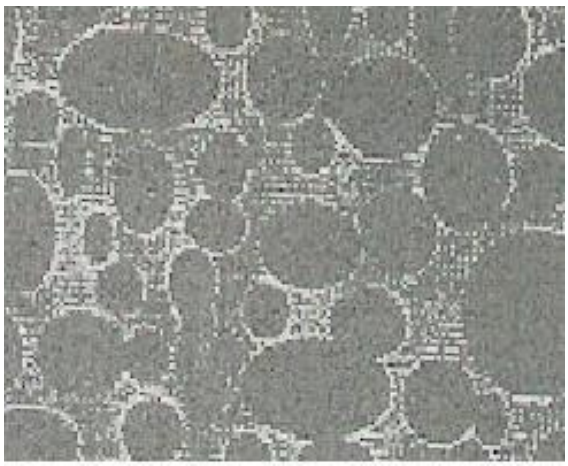
Mikrosilika taneleri küresel şekillidir ve 0,02 mikrondan 0,4 mikrona kadar çaplarda elde edilebilir. 1 ile 25 m^2/g arasında spesifik yüzey alanına sahip olabilirler. Standart mikrosilikanın yoğunluğu 10-20 kg/m^3 civarındayken, yoğunlaştırılmış formda bu yoğunluk değeri 500-700 kg/m^3 civarına kadar artabilmektedir. Bazı mikrosilika türlerine ait kimyasal bileşim oranları tablo 3.7'de ve mikrosilikanın yüksek alüminalı dökülebilir refrakterdeki görüntüsü şekil 3.5'te gösterilmiştir.

Mikrosilika dökülebilir refrakterin reolojik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesinde çok önemli rol oynamaktadır. Gerek müllit oluşumunda gerekse malzemenin içerisindeki porları doldurmakta etkili bir malzemedir.

.

Tablo 3.7. Mikrosilikaların kimyasal bileşimleri [2]

Bileşen	**Metalik silisyum üretiminden elde edilen mikrosilika**	**%75 Ferrosilisyum üretiminden elde edilen mikrosilika**
SiO_2	94-98	85-95
C	0,2-1,5	0,8-2,5
K	0,2-0,7	0,5-3,5
Na	0,1-0,3	0,2-1,5
Mg	0,1-0,4	0,5-2,5
Ca	0,05-0,3	0,1-0,5
Al	0,05-0,2	0,1-1,0
Fe	0,01-0,3	0,1-2,5
Ti	0-0,01	0,01-0,03
P	0,01	0,02-0,1
S	0,1-0,2	0,05-0,5



Şekil 3.5. Yüksek alüminalı dökülebilir refrakterde mikrosilika tanelerinin görüntüsü[29]

3.2.6. Alümina – Magnezya Spinel

Son senelerde, özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen malzemelerden biri de alümina-magnezya spinel olmuştur. Alümina-magnezya spinel malzemesinin en önemli avantajları şunlardır;

.

- Termomekaniksel işlemlere yüksek direnç göstermesi
- Düşük termal genleşme
- Çevresel değişimlere yüksek direnç göstermesi
- İkincil oksit fazlarının düşük olması nedeniyle iyi refrakterlik özelliği göstermesi
- Yüksek saflık [2]

Alümina-Magnezya spinel, Bayer prosesi alüminası ve magnezyanın sinterlenmesi veya ikisinin beraber bir ark ocağında ergitilmesi ile üretilmektedir. Spinelin bileşimi mineralin içerdiği silika miktarına bağlıdır. Tablo 3.8 de Alümina-Magnezya Spinel kompozisyonları verilmiştir.

Tablo 3.8. Alümina-Magnezya Spinel Bileşimleri [2]

	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Kimyasal Bileşim					
Al_2O_3	66,0	70,4	74,3	20	90,0
MgO	33,0	28,5	25	76	9
Fe_2O_3	<0,01	0,23	<0,01	<0,01	<0,01
CaO	0,4	0,1	0,28	0,3	0,25
SiO_2	0,09	0,22	0,2	0,06	0,05
Fiziksel Özellikler					
Yoğunluk (g/cm^3)	3,27	3,4	3,3	3,25	3,3
Görünür porozite(%)	2,0	3,9	7,5	2,0	2,5
Mevcut Fazlar					
Baskın Faz	Spinel	Spinel	Spinel	Spinel	Spinel
İkincil Faz	Periklas	Periklas	Korund	Yok	Korund

3.2.7. Kalsiyum Alüminat Çimentosu

Kalsiyum alüminat çimentosunda ana bileşen kireç ve alümina bileşikleridir. Bu tip çimentolar, dökülebilir refrakterlerde hidrolik bağlar oluşmasında en önemli bağlayıcı maddelerdir. Dökülme işleminden 6 ile 24 saat arasında yüksek mekanik dayanım özelliklerine sahip olurlar[2].

.

Kalsiyum alüminat çimentosunun üretimi sinterleme işlemi ile veya klinker prosesi ile gerçekleştirilebilmektedir. Kireç kaynağı olarak nispeten daha saf olan kireç taşları tercih edilmektedir. Yüksek saflıkta kalsiyum alüminat çimentosu için alümina kaynağı olarak kalsine alümina kullanılmaktadır. Orta ve düşük saflıkta çimento eldesi içinde düşük emprüte içeren boksit kullanılmaktadır. Ticari kalsiyum alüminat çimentoları bileşim aralıkları tablo 3.9 da verilmiştir.

Tablo 3.9. Ticari Kalsiyum Alüminat Çimentoları [2]

% - Bileşim	**Düşük Saflık**	**Orta Saflık**	**Yüksek saflık**
Al_2O_3	39-50	55-66	70-90
Fe_2O_3	7-16	1-3	0-0,4
CaO	35-42	26-36	9-28
SiO_2	4,5-9	3,5-6	0-0,3

Çimentonun katılaşmasını kontrol eden faktör, çimentodaki fazların su ile reaksiyona girmesi ve meydana gelen hidrasyon reaksiyonları sonucunda bağların oluşmasıdır. Monokalsiyum alüminat, kalsiyum alüminat çimentolarında bulunan en önemli fazdır. Bu fazda hidrasyon reaksiyonları oldukça hızlı bir şekilde meydana gelebilmektedir ve bunun sonucunda hızlı bir katılaşma sağlanabilmektedir. Bu da endüstriyel kullanımlarda çok önemli bir avantajdır. CA dışında $CA_{12}A_7$ ve CA_2 de katılaşma sırasında alümina çimentosunun mekanik özelliklerini geliştirici etki yapmaktadır. Özellikle $CA_{12}A_7$'nin varlığı, düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin hızlı katılaşabilme özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemektedir. Tablo 2.10 da kalsiyum alüminat çimentolarında meydana gelen fazlar ve hidrasyon oranları görülmektedir.

Çimento bağlayıcılı alümina refrakterlerin yerleşimi sırasında malzeme, ekipman, su içeriği ve sıcaklığı, karışımın sağlanması, ortam sıcaklığı ve nemi, ısıtma rejimi dikkat edilmesi gereken faktörlerdir. Özellikle sıcaklık, bu tip refrakterlerde en önemli parametredir ve oluşacak fazlar dahil, prosesin her aşamasında etkilidir. Genel olarak ortam sıcaklığının 21 ile 35^OC arasında tutulması gerekmektedir.

Her ne kadar dökülebilir refrakterlerde çimento hidrolik bağlayıcı olarak kullanılsa da, çimentonun içerisindeki CaO, refrakterin yüksek sıcaklıktaki özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle dökülebilir refrakterlerde çimento oranı

.

azaltılmaya çalışılmaktadır. Modern refrakter bileşimlerinde az oranlarda kalsiyum alüminat çimentosu kullanılmaktadır.[30, 38].

Tablo 3.10. Kalsiyum Alüminat çimentolarında oluşan fazlar ve hidrasyon hızları[2]

Rölatif hidrasyon hızı	**Düşük saflıkta**	**Orta saflıkta**	**Yüksek saflıkta**
Hızlı	CA $C_{12}A_7$ CA_2 C	CA $C_{12}A_7$ CA_2 C	CA $C_{12}A_7$ CA_2
Yavaş	C_2S C_4AF C_2AS	C_2S C_4AF C_2AS	
Hidratlaşmayan	CT A	CT A	A

3.3. Dökülebilir Refrakterlerin Bileşenleri

3.3.1. Porozite ve Hacim Ağırlığı

Genel olarak refrakter malzemeler katı taneler ve bunlar arasındaki porlar olarak düşünülebilir. Refrakter yapısında bulunan porlar, şekillerine göre üçe ayrılmaktadır.

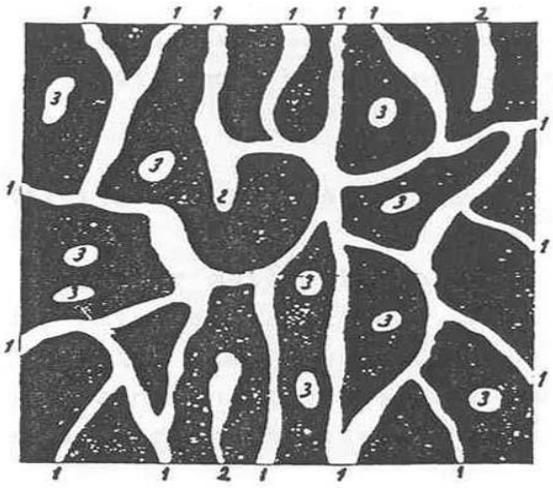
1- Açık porlar (kanallar)
2- Tek taraflı açık porlar (keseler)
3- Kapalı porlar (kabarcıklar)

Açık porlar hava ve birbirleriyle bağlantılı porlardır. Kapalı porlar ise birbirlerinden bağımsız olarak yapı içerisinde dağılmışlardır. Şekil 3.6'da refrakterlerde görülen por şekilleri gösterilmektedir.

Yoğun refrakter üretiminde düşük poroziteli ürünler hedeflenmektedir. Porların şekli, tipi ve miktarı ürünün refrakterlik özelliğini doğrudan etkilemektedir. Refrakterlerde genellikle görünür porozite ölçülür ve porozite özelliği buna göre belirlenir. Sıvının yapı içerisinde nüfuz edebildiği boşluklar açık porozite miktarının belirlenmesine

.

yardımcı olur. Açık porozite özellikle refrakterin korozyona karşı dayanım özellikleri açısından önem kazanmaktadır. Kapalı porozite ise bazı refrakter özellikleri açısından yararları olan bünyede bulunması istenen bir özelliktir[22].



Şekil 3.6. Refrakterlerde görülen por şekilleri [22]
1) Kanallar 2) Keseler 3)Kabarcıklar

3.3.2. Partikül Paketlenmesi

Dökülebilir refrakterlerin ana yapısı iri taneli agrega içeriğinden etkilenmektedir. İri taneler arasındaki boşluklar ince, çok ince ve çimento tanelerinden oluşan viskoz bir sıvı ile dolmaktadır. Burada çimento bağlayıcı görevini taşır ve sertleşme sonrası dökülebilir ürünlerin katı faza geçmesini sağlar. Aynı zamanda ince taneli yapısı ile de paketlenme açısından önem taşımaktadır[16].

Maksimum partikül paketlenmesi durumunda viskozite minimuma düşecektir. Maksimum paketlenme geniş tane boyut dağılımları ile sağlanabilir. Öte yandan paketlenmenin maksimum olması durumunda taneleraası temas artacağından yeterli akış özelliklerine ulaşmak için sistem dıştan mekanik bir etkiye ihtiyaç duyabilir. Bunun nedeni ince tanelerin irilerin arasını doldurarak yoğun bir yapıya ulaşması ve tanelerin birbiri üzerindeki hareketinin sınırlamasıdır. İri tanelerin miktarı böyle bir sistemdeki akış özelliklerini belirleyen önemli parametrelerden biridir. İri tane oranının azalmasıyla akış özellikleri gelişecektir[25].

Tane paketlenmesi üzerine yapılmış iki temel çalışma, Furnas ve Andreasen'in çalışmalarıdır. Her iki bilim adamının çalışmaları da 1920'lerin sonlarında ve

.

1930'ların başlarında yayınlanmıştır. Furnas ABD'de, Andreasen ise Danimarka'da çalışmıştır. Andreasen'in çalışması, dağılımda bütün tane boyutlarının gösterildiği sürekli tane boyut dağılımlarının paketlenmesine temel oluşturmaktadır. Furnas'ın çalışması ise, farklı boyutlu tanelerin paketlenmesine temel oluşturmaktadır [6].

Furnas'ın çalışması, tane paketlenmesine farklı bir yaklaşım getirmiştir. Furnas'ın yaklaşımı daha çok ince tanelerin paketlenme üzerine etkisi ile ilgilenmektedir. Furnas'a göre en iyi paketlenme, incelerin irilerin arasına girerek boşlukları doldurması yoluyla gerçekleşebilir. Bu nedenle ince tanelerin sistemdeki varlığı, Furnas denkleminin temelini oluşturmaktadır. Eğer üç farklı boyut varsa; orta boyutlu taneler iri taneler arasındaki boşlukları tamamen doldurmalıdır. İnce taneler ise, orta ve iri boyutlu taneler arasındaki boşlukları tamamen doldurmalıdır. Paketlenmeyi optimize etmek için iri tanelerin çaplarının ince tanelerinkine oranı ideal olarak çok büyük olmalıdır. Furnas Denklemi aşağıda belirtilmiştir [6, 7]

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{r^{\log D} - r^{\log D_S}}{r^{\log D_L} - r^{\log D_S}} \qquad (3.1)$$

D = Tane boyutu

D_S = Karışımdaki en küçük tane boyutu

D_L = Karışımdaki en büyük tane boyutu

CPFT = D'den daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi

r = Bir elekteki tanelerin hacminin bir sonraki elekteki tanelerin hacmine oranı

Andreasen, tanelerin en sıkı şekilde paketlenmesi için var olan yöntemleri değerlendirirken hem Furnas'ın, hem de Fuller ve Thompson'ın çalışmalarından bahsetmiştir. Fuller ve Thompson, beton sistemlerindeki en yoğun paketlenmeyi bulmaya çalışırken, Furnas'ın çalışması belirli bir sisteme yönelik değildir [6].

Andreasen, Furnas'ın tersine, iri tanelerin paketlenme üzerine etkisini incelemiştir. Furnas denklemi, Andreasen'e göre daha karmaşık olup tamamen teorik temeller üzerine kurulmuştur. Andreasen'in yayını ise yarı deneysel bir çalışma olup, tane boyut dağılımlarını reel olarak ele almaktadır. Andreasen denkleminin bu özelliği pratik olarak daha kullanılabilir gibi gözükmesine neden olmuştur. Çalışmasının bu noktaya kadar olan kısmı, teorik bir çalışma olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte,

.

yayınında birçok deneysel çalışma da bulunmaktadır. Andreasen'in paketlenme teorisine ait olan denklemi şöyledir [6, 7, 8] :

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L} \right)^n \tag{3.2}$$

n = Maksimum yığın yoğunluğunun bir sistemi için bileşen boyutlarının sayısı (Tane boyut dağılım modulu)

Furnas'a göre, bir eleğin üzerindeki malzeme miktarının, altındaki eleğin üzerindeki malzeme miktarına oranı sabittir. Dağılımını oluşturmak için önce iri tanelerle başlamış, sonra gittikçe daha ince taneler ilave etmiştir. Andreasen ise, dağılımını oluşturmak için önce ince tanelerle başlamış, sonra gittikçe daha iri taneler ilave etmiştir [6].

Andreasen denklemi, en küçük tane boyutunu (Ds) içermemektedir. Bu yüzden Andreasen denklemi, en küçük boyut tarafında sonsuzluk ifade etmektedir. Deneysel dağılımlarını oluşturmadaki problemin nedeni budur. Çünkü gerçek bir tane boyut dağılımının sonu vardır. Andreasen, dağılımının ilk boyut aralığından daha küçük taneler içermesi gerektiği gerçeğini gözardı etmiştir. Bu problemin çözümüne yönelik olarak Andreasen denklemi ile Furnas denklemi birleştirilerek yeni bir bağıntı bulunmuş ve buna da "Değiştirilmiş Andreasen Denklemi" veya "Dinger&Funk Denklemi" adı verilmiştir. Bu denklem, en küçük tane boyutu (Ds) ilave edilerek Andreasen'in çalışmasının değiştirilmesi ve Furnas denkleminin matematiksel olarak yeniden gözden geçirilmesiyle elde edilmiştir [6, 7] :

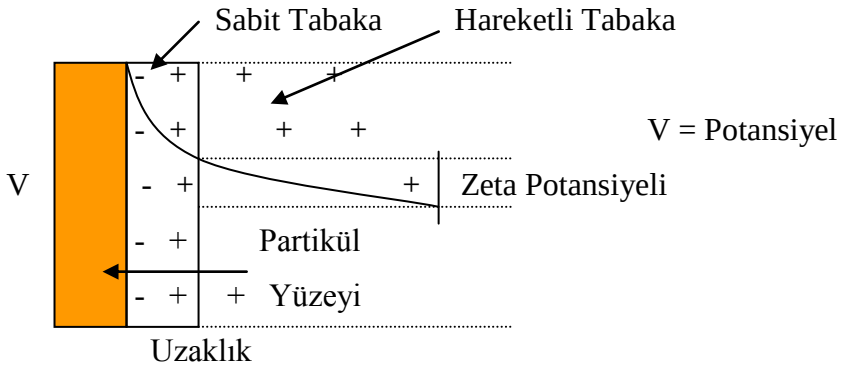
$$\frac{CPFT}{100} = \frac{D^n - D_S{}^n}{D_L{}^n - D_S{}^n} \tag{3.3}$$

3.3.3. Reolojik Özellikler

Kolloidal sistemlerde dağılmış partiküller üzerindeki yüzey yükü, çözeltideki kendine yakın iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüklü iyonlar, parçacık yüzeyine doğru çekilir, aynı yüklü iyonlar ise yüzeyden itilir.. Sonuç olarak katı partikül ile

.

sıvı ara yüzeyinde “Elektriksel çift tabaka” meydana gelmektedir. Elektriksel çift tabaka başlıca iki kısımdan oluşmaktadır. Çift tabakadaki zıt yüklü iyonlar ara yüzeye elektrostatik olarak çekilir. Bu çekme, bir konsantrasyon farkı oluşturur. Bunun sonucu, iyonlar parçacık yüzeyinden konsantrasyonun daha düşük olduğu bölgeye yayınır. Bu iki zıt olay (yayınma- elektrostatik çekme) geçiş tabakasını oluşturur. Zıt yüklü iyonların konsantrasyonu, partikül yüzeyinde çok yüksek olup, katı-sıvı arayüzeyinden itibaren azalır. Potansiyeldeki bu azalmaya “Zeta potansiyeli” adı verilir. Şekil 3.7’de elektriksel çift tabaka ve bu tabakadaki potansiyel düşüşü gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Elektrisel çift tabaka ve potansiyel düşüşü [12]

Elektriksel çift tabaka kalınlığı çözeltideki iyon konsantrasyonuna bağlıdır. İyon konsantrasyonun artması ile kolloidi nötralize etmek için gerekli pozitif iyon miktarı artar. Pozitif iyon miktarının artması ile zıt iyon konsantrasyonu artmakta, pozitif iyonlar kolloid tarafından yüzeye doğru çekilmektedir. Böylece daha dar bir çift tabaka oluşmaktadır. İyon konsantrasyonunun azalması; örneğin süspansiyonun sulandırılması ile pozitif iyon miktarı azalacağından çift tabaka genişleyecektir. Pozitif iyonların valans değerleri de diğer önemli bir parametredir. Yüksek valanslı Al^{3+} iyonu düşük valanslı Na^{1+} iyonundan koloidal yükü nötralize etmede daha etkilidir. Bu şekilde ince bir elektriksel çift tabaka meydana gelir[15].

Potansiyel eğrisi itme kuvvetlerinin gücünü göstermek ve hangi mesafede etkili olduklarını anlamak açısından faydalı bir eğridir. Zeta potansiyeli kolloidler arasındaki itme kuvvetini gösterir. Geniş elektriksel çift tabak durumunda zeta potansiyel yüksektir. Çift tabaka daraldıkça zeta potansiyel düşer[15].

.

Dökülebilir refrakterlerin akış özelliklerini geliştirmek ve kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerin reolojik özelliklerine ulaşmak için, hazırlanan yaş karışımın vizkozitesi düşürülmelidir. Bu özellik ise malzemenin iyi akışı ile sağlanır.. Metal oksit süspansiyonun kararlılığı elektriksel çift tabakanın modifikasyonu ile sağlanabilir. Bu sistemlerde potansiyel belirleyici iyonlar H^+ ve OH^- iyonlarıdır. Çözelti içerisindeki Me-OH yüzey grupları pH değerine bağlı olarak negatif veya pozitif yüklü olabilir. Sistemin sıfır yük noktasındaki pH değerlerinde süspansiyonun akışı kolaylaşır[15].

3.4. Çimento Reaksiyonları ve Kurutma Kademesi

Alumina hammadde esaslı dökülebilir refrakterlerde çimentonun etkisi ile bağlayıcı fazı üzerinde meydana gelen reaksiyonlar sonucu malzemenin dayanımında farklılıklar gözlenmektedir. Çimento çözeltiye girdiğinde çeşitli hidratlar oluşur. Yüksek refrakterliğe sahip karışımlarda genellikle %70 veya %80 Al_2O_3'lı çimentolar kullanılmaktadır. Bu tür çimentoların emprüte içeriği %1-2'nin altındadır. Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerde CaO oranının düşmesiyle birlikte düşük sıcaklıkta ergiyen fazların miktarı azalır ve böylece malzemenin yüksek sıcaklıktaki performansı artar.

En fazla karşılaşılan çimento fazları CA, CA_2, $C_{12}A_7$, CA_6 ve reaksiyona girmemiş alumina fazları olarak saptanmıştır. Bunlardan aktif olanlar CA, CA_2, $C_{12}A_7$ fazlarıdır.. Kalsiyum aluminat fazlarının hidrasyon hızları birbirinden farklılık göstermektedir. $C_{12}A_7$ fazı en hızlı sertleşen dolayısıyla en reaktif faz olmakla birlikte, CA ve CA_2 fazları nispeten daha yavaş reaksiyona girerler. Çimento ile su reaksiyona girdiğinde hidrat fazları oluşarak harcın yerleşmesini ve sertleşmesini sağlarlar.

Yüksek çimento içeriği yerleşme için daha fazla su ihtiyacı doğuracağından pişirildiğinde malzeme içerisinde yüksek oranda porozite ortaya çıkacaktır. Bu durum curuf sızmalarına karşın malzemenin direncinin düşmesiyle sonuçlanabilir. Öte yandan silika bazlı hammaddeler kullanıldığında çimentodan gelen CaO ile oluşan reaksiyon sonucu 1200^0C'den itibaren düşük sıcaklıkta ergiyen fazlar oluştuğu gözlenmektedir. Çimentonun diğer bir etkisi ise hidrat fazlarının seramik

.

bağ oluşumundan önce parçalanması sonucu 800-1000^{O}C arasında malzmenin dayanımını düşürmektedir[16].

Gelişmiş özellikleri, örüm ve tamir kolaylıkları sayesinde genel refrakter tüketiminde sağladıkları düşüşe rağmen bu tür malzemelerin üretimi sırasında yaşanan en büyük zorluklar biri de kurutma kademesidir. Kurutma ile bünyedeki fiziksel anlamda bağlı suyun tamamı buharlaştırılarak sistemden uzaklaştırılır. Bu tür malzemelerin düşük sıcaklıklarda geçirgenliklerinin oldukça düşük olması malzemede çatlak oluşumuna neden olmaktadır. İç yapıda sıkışan su buharı etkisiyle büyük hacimli parçalarda zaman zaman patlamalarla da karşılaşılmaktadır. Bu tür problemleri en aza indirmek için uygulanan bazı yöntemler vardır. Bunlar;

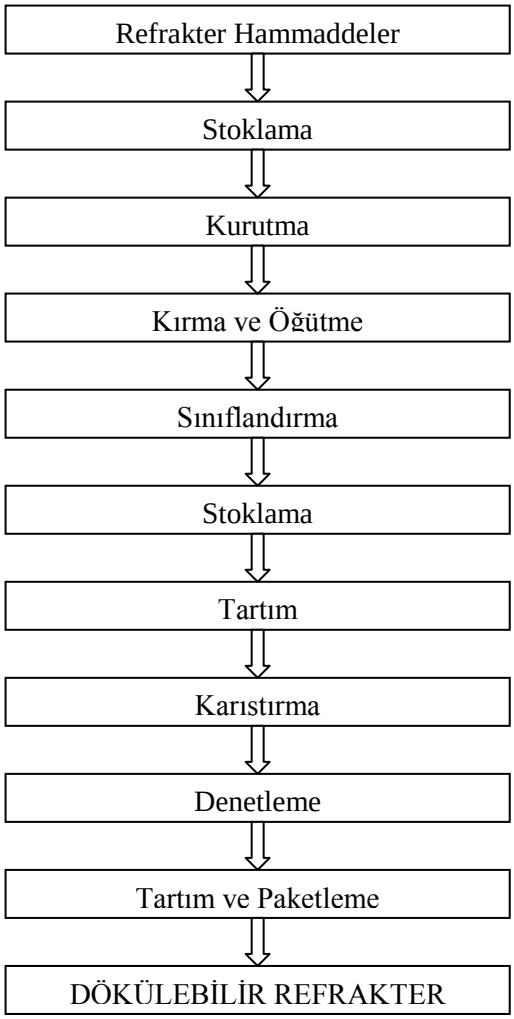
- Isıtma hızı iç bünyedeki buhar oluşumu ile yüzeyden buharlaşma aynı hızda olacak şekilde ayarlanmalıdır. Buhar basıncı refrakter dayanımını aşmamalıdır. Bu durum üretim hızını yavaşlattığından pek istenmeyen bir proses şeklidir.
- Karışıma ilave edilen metalik Al tozu su ile reaksiyona girer ve H_2 gazı açığa çıkar. H_2 gazı iç yapıda buharın dışarı çıkabileceği kanallar oluşturur. H_2 gazı astar yüzeyinde mavi alevler şeklinde kendini gösterir. Eğer H_2 gazı sistemi terkedemezse belli bir H_2/O_2 oranında şiddetli patlamaya yol açabilir.
- Kurutma hızını arttırmak için sisteme ilave edilen organik fiberler erimeden önce çekerler ve buharın çıkabileceği kanallar oluştururlar[3].

3.5. Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi

Dökülebilir refrakterlerin üretimi, temel olarak çok geniş bir partikül boyutu dağılımında bulunan agrega ve matris bileşenlerinin karışımını kapsamaktadır. Agregaların ortalama partikül boyutları 75 μm'den 8 mm'ye kadar değişirken, matris bileşenlerinin ortalama partikül boyutları 0,1 μm'e kadar düşebilir. Dökülebilir refrakterden servis şartlarında istenen özelliklerin elde edilmesi için bütün bileşenlerin üniform bir şekilde karışmış olması çok önemlidir. Her seferinde iyi performans elde edebilmek için karışımdaki her partikül boyutunun oranları iyi bir şekilde belirlenerek kaydedilmelidir. Karışımdaki tane boyutu dağılımı ve karışımın homojenliği, dökülebilir refrakterlerin kalitesi üzerinde etkili faktörlerdir[2].

.

Dökülebilir refrakter üretiminde temelde ilk yapılan işlem kırma ve öğütme işlemleridir. Bu işlemlerle malzeme istenen boyutlara getirilir. Dökülebilir refrakterlerde tane boyutunun ayarlanması çok önemlidir. Kırma ve öğütme işlemlerinden sonra malzeme değişik tane boyutlarına ayrılır. Malzemeyi tane boyutuna ayırmak, üretilecek refrakterin yoğunluk, porozite ve mekanik özelliklerinin geliştirlmesinde etkilidir. Tane boyutu ayarlanmasından sonra refrakter agregaları, çimento, su ve gerekli ilaveler karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra, malzeme paketlenip stoklanır. Şekil 3.8'de dökülebilir refrakterlerin üretim akış şeması görülmektedir.



Şekil 3.8. Dökülebilir Refrakterlerin Üretim Akış Şeması[32].

.

3.6. Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakterler

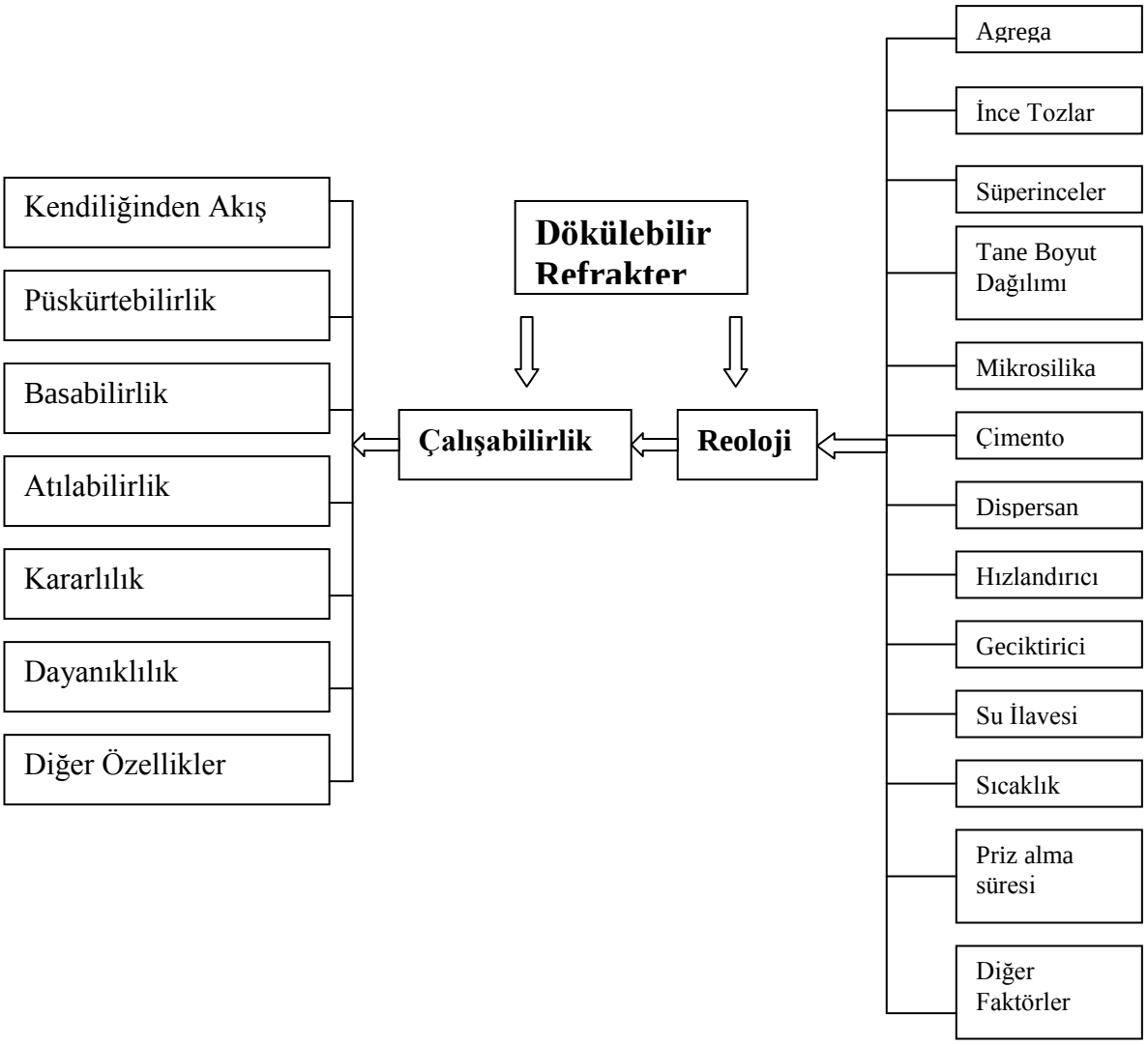
Genel olarak dökülebilir refrakterler herhangi bir dış kaynaklı mekanik etkiye ihtiyaç duymaktadır. Kendi kendine akan dökülebilir refrakterler ise herhangi bir dış kaynaklı mekanik etkiye ihtiyaç duymaksızın yer çekiminin etkisi ile bulunduğu kalıbın şeklini alan dökülebilir refrakterlerdir. Kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerde taneler arası etkileşim en aza indirgenerek, taneler arasındaki sürtünme azaltılıp malzemenin akış özellikleri geliştirilmiştir. Bu sistemlerde önemli olan malzeme içerisinde kullanılan tanelerin büyüklüğü ve tipi, dispersan tipi, süperincelerin etkisi ve serbest akışı etkileyecek sıvı miktarıdır.

Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerin en önemli özellikleri reolojik özelliklerdir. Refrakter malzemenin reolojik özelliklerini etkileyen parametereler şekil 3.9'da gösterilmiştir.

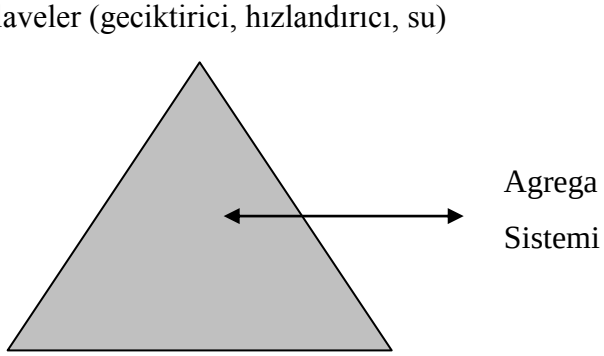
Reolojik özellikleri iyi seviyeye çekmek için üzerinde durulması gereken en önemli konu taneler arasında sıkı paketlenmenin sağlanmasıdır[32]. İri ve ince tanelerin en iyi oranda karıştırılması gerekmektedir. Malzemenin reolojik özelliklerini geliştirmek için bir takım ilaveler ve dolgu malzemeleri de refrakterde bulundurulmaktadır. Bunlardan, dispersan ilavesi malzemelerin akış özelliklerini arttırmaktadır. Mikrosilika, reaktif alümina ve kalsina alümina gibi süperincelerin ilavesi, malzemenin bünyesindeki boşluklar doldurularak malzemenin akışı için gerekli su ihtiyacını azaltabilmektedir. Ayrıca süperinceler malzemenin porozitesini düşürmekte ve akıcılığını arttırmakta etkilidir. Bu faktörlerin yanında ortam sıcaklığı da malzemenin akışında ve priz alma süresinde etkilidir. Priz alma süresini geciktirmek veya çabuklaştırmak için bazı kimyasal malzemeler ilave edilmektedir. Priz almayı geciktirmek için genelde sitrik asit, malzemenin priz almasını hızlandırmak için ise genelde lityum karbonat kullanılmaktadır. Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter bileşimleri, üçlü bileşen sistemi şeklinde şekil 3.10'da gösterilmiştir.

Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterler yüzeylerinde döküm yapıldıktan sonra bazı değişikler görülür. Bu değişikliklere bazı örnekler şekil 3.11'de gösterilmiştir.

.

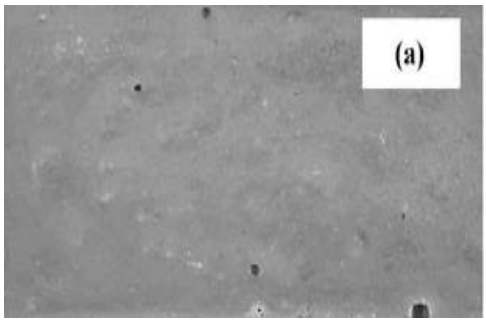


Şekil 3.9. Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterleri etkileyen faktörler [39]

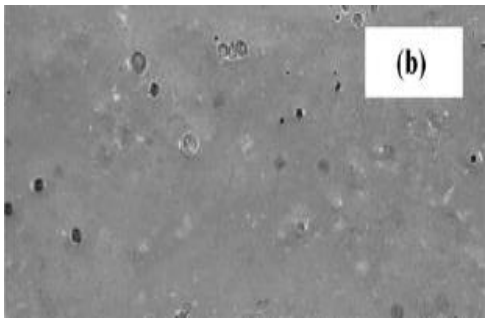


Şekil 3.10. Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter bileşenleri [26]

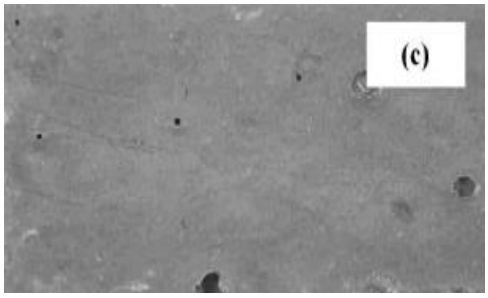
.



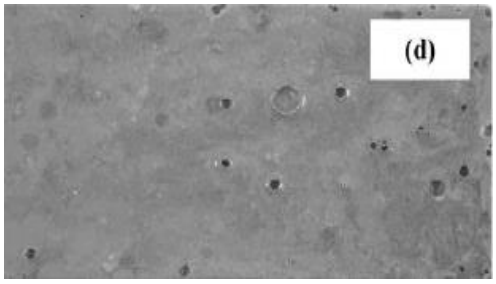
Normal dökümden hemen sonraki yüzey



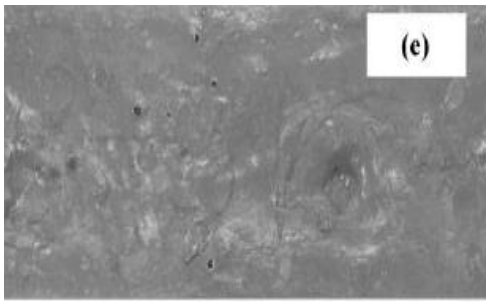
Normal dökümden 45 dakika sonraki yüzey



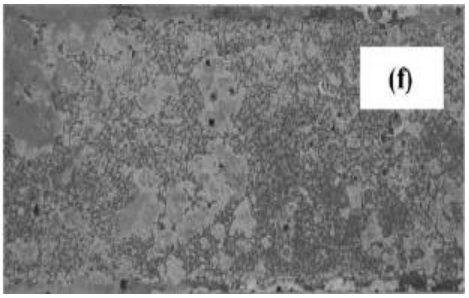
Başkabir karışımın dökümden sonraki yüzey



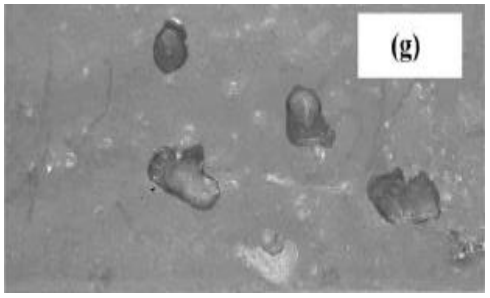
45 dakika sonraki yüzey görüntüsü (c'deki)



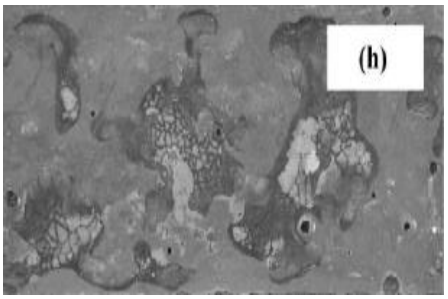
Hafif segregasyona uğramış yüzey



45 dakika sonraki yüzey (e)



Fazla su ilave edilmiş malzeme yüzeyi



45 dakika sonraki görüntü (g)

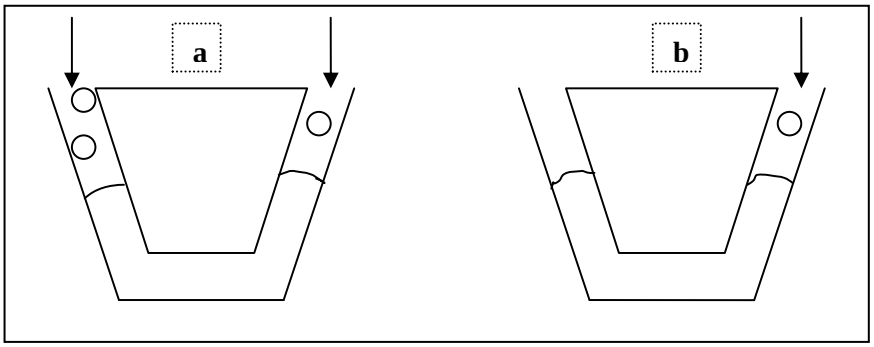
Şekil 3.11. Dökülmüş malzeme yüzeylerinin hemen ve 45 dakika sonraki görüntüleri [39]

.

Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterler döküm şekline ve yapısındaki bileşime göre döküldükten sonra şekil 3.11'deki gibi süreyle değişik yüzey yapısı görüntüye çıkarırlar. Malzeme döküldükten sonra yüzeyde zamanla kabarıklık ortaya çıkar. Malzeme hızlı dökülürse segregasyon başlar. Eğer su oranı fazla ise belirgin bir şekilde mikrosilika taneleri yüzeye çıkar. Buradan malzemede fazla su kullanıldığı çok rahat bir şekilde anlaşılır.

Kendi kendine akabile dökülebilir refrakterlerde herhangi bir mekanik etkiye ihtiyaç olmadığından, mekanik etki yapan vibratörler kullanılmamaktadır. Bundan dolayı bunların yarattığı gürültüden de kurtulunur. Ayrıca ekipman ve tesisat masrafları azalmakta olup, işçilik ve zamandan da tasarruf sağlanmaktadır.

Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterler genel olarak çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Temelde onarım ve refrakter örülmesinin zor olduğu yerlerde kullanım amaçlıdır. Çelik endüstrisinde temelde pota örümü ve tandişlerin emniyet ve aşınma astarlarının örümünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.12'de tandişlerde monolitik örüm gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Tandişlerin monolitik örümü
a) titreşim altında dökülebilir refrakter ile örüm
b) kendi kendine akan dökülebilir refrakter ile örüm [37]

Şekil 3.12'de görüleceği gibi titreşim uygulanarak yapılan örümlerde potanın her iki tarafından refrakter döküm işlemi yapılmaktadır. Bu ekipman ve tesisat gerektirmektedir. Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter ile örüm yapılmak istendiğinde döküm tek taraftan yapılır ve refrakter malzeme o kalıbın şeklini alır bu da ekipman ve tesisat gereksinimi en aza indirilmiş olur.

.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

4.1.1. Tabular Alumina

Bu çalışmada ALCOA firmasından temin edilen tabular alumina, alumina refrakter temel hammaddesi olarak kullanılmıştır. Tabular aluminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Deneyler sırasında kullanılan tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel özelikleri

Kimyasal Bileşim	**%**
Al_2O_3	>99,4
Na_2O	<0,6
Fe_2O_3	<0,03
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm^3)	>3,50
Görünür Porozite (%)	<5,00
Su emme	<1,43

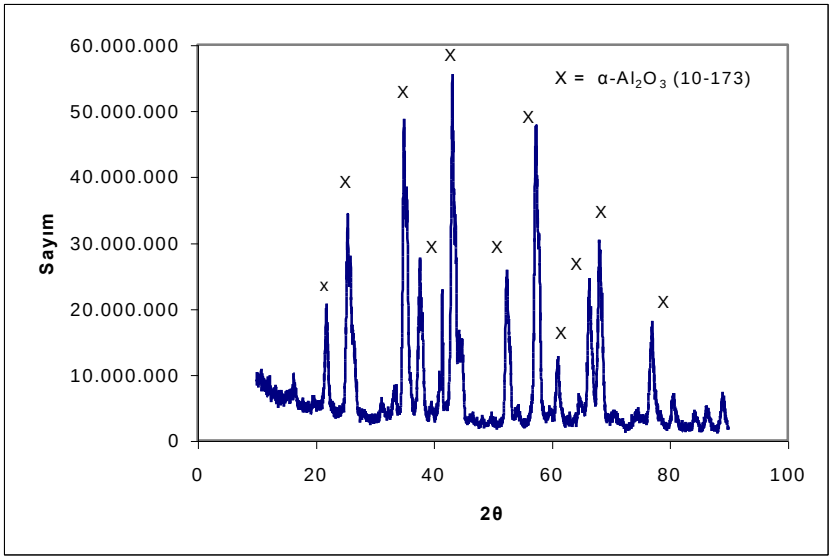
Çalışma sırasında kullanılan tabular alümina, 0-6,3 mm arasında çeşitli tane boyutlarına ayrılmıştır. Tabular aluminanın ayrılmış tane boyut aralıkları, tablo 4.2' de gösterilmiştir. Ayrıca bu tane aralıkları dışında "pan" ya da "pudra (0,1-0,063 mm)" adı verilen çok ince taneli tabular alumina malzemesi de kullanılmıştır.

Tablo 4.2. Deneylerde kullanılan tabular aluminanın tane boyutu aralıkları

TANE ARALIKLARI	
-6,3 + 5,0 mm	-2,0 + 1,0 mm
-5,0 + 4,0 mm	-1,0 + 0,5 mm
-4,0 + 3,15 mm	-0,5 + 0,4 mm
-3,15 + 2 mm	-0,4 + 0,1 mm

.

Şekil 4.1'de deneylerde kullanılan tabular aluminanın X-Işınları analizi verilmiştir.



Şekil 4.1. Kullanılan tabular aluminanın X-Işınları analizi

4.1.2. Kahverengi Korund

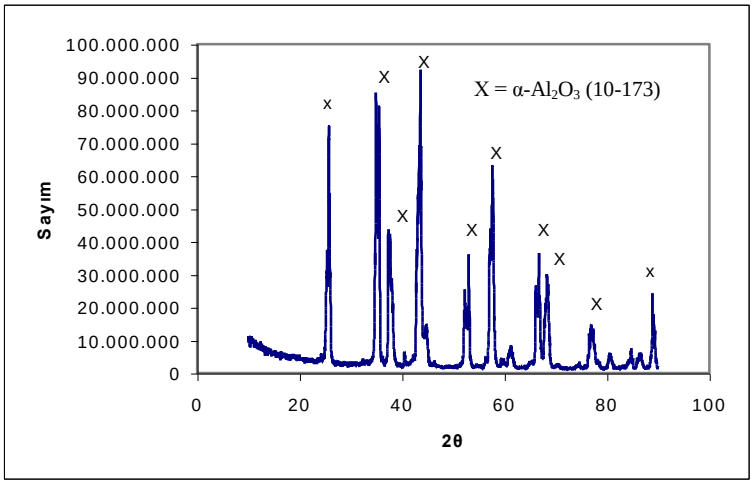
Deneylerde kullanılan kahverengi korund Alcoa firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan kahverengi korundun kimyasal bileşimi tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Deneylerde kullanılan kahverengi korundun kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
Al_2O_3	95
TiO_2	3
SiO_2	1,5
Fe_2O_3 ve alkali oksitler	Geri kalan

Deneylerde kullanılan kahverengi korundun X-Işınları analizi şekil 4.2'de gösterilmiştir.

.



Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan kahverengi korundun X-Işınları analizi

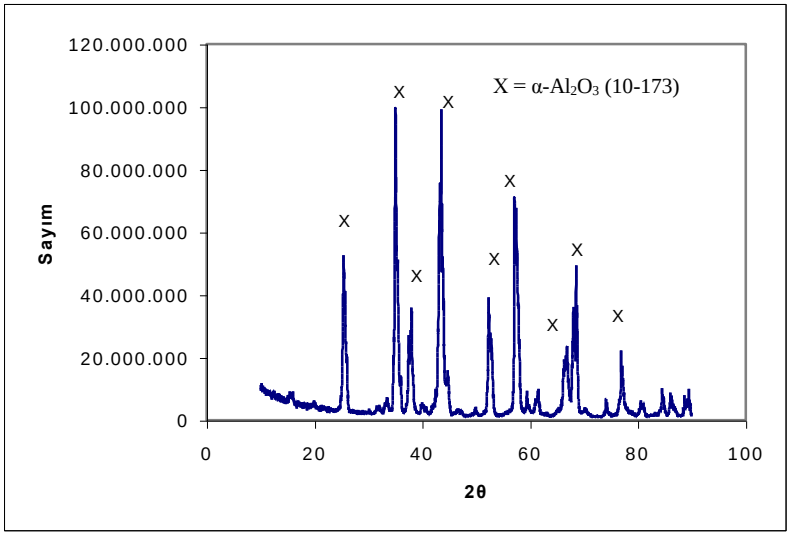
4.1.3. Beyaz Korund

Deneylerde kullanılan beyaz korund Alcoa firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan beyaz korundun kimyasal bileşimi tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Deneylerde kullanılan beyaz korundun kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
Al_2O_3	99,7
SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2 ve alkali oksitler	0,3

Deneylerde kullanılan beyaz korundun X-Işınları analiz sonucu şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Kullanılan beyaz korundun X-Işınları analizi

.

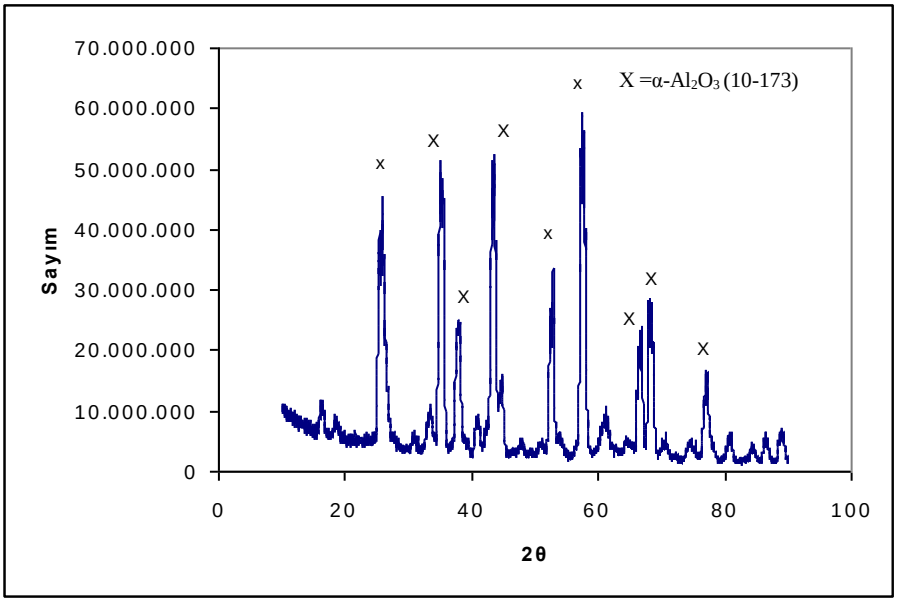
4.1.4. Kalsine Boksit

Deneylerde kullanılan kalsine boksit Alcoa firmasından temin edilmiştir. Kullanılan kalsine boksitin kimyasal bileşimi tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Kalsine boksitin kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
Al_2O_3	86
TiO_2	4
SiO_2	7
Fe_2O_3	2
Alkali oksitler	Geri kalan

Deneyler sırasında kullanılan kalsine boksitin X-Işınları sonucu şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi yapıda korund dışında küçük pikler görülmektedir. Bu yapıda emprüte olduğunu göstermektedir. Yapıda olan bu emprüte oksitler tablo 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Deneylerde kullanılan kalsine boksitin X-Işınları analizi

.

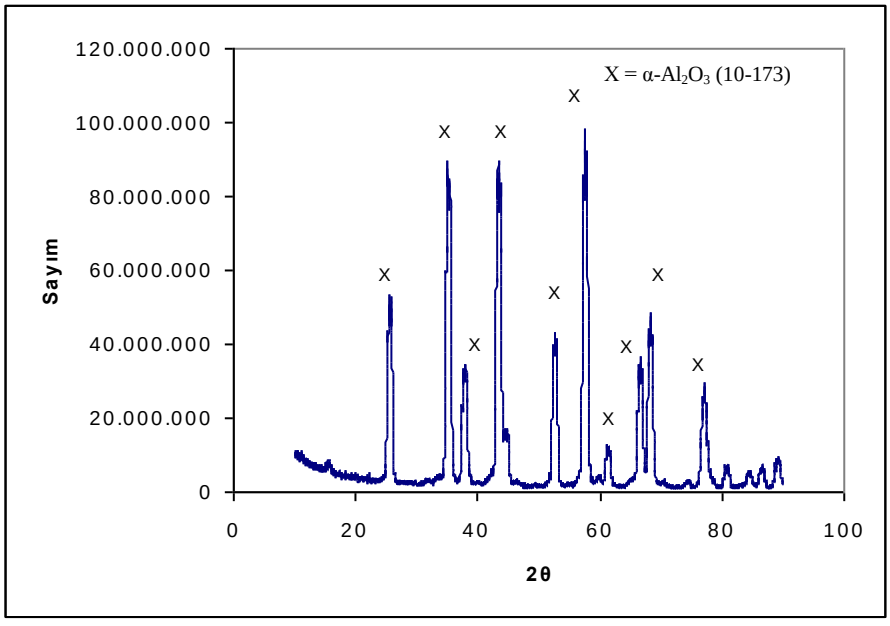
4.1.5. Kalsine Alumina

Bu çalışmada Alcoa firmasından temin edilen CT9FG kalite kalsine alumina kullanılmıştır. Kullanılan kalsine aluminanın kimyasal bileşimi tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Kalsine Aluminanın kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
Al_2O_3	99,5
Fe_2O_3	003
CaO	0,01
MgO	0,002
Na_2O	0,15

Kalsine alumina malzemeye pudra halinde ilave edilmektedir ve kalsine alüminanın X-Işınları analiz sonucu şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Kalsine alüminanın X-Işınları analizi

.

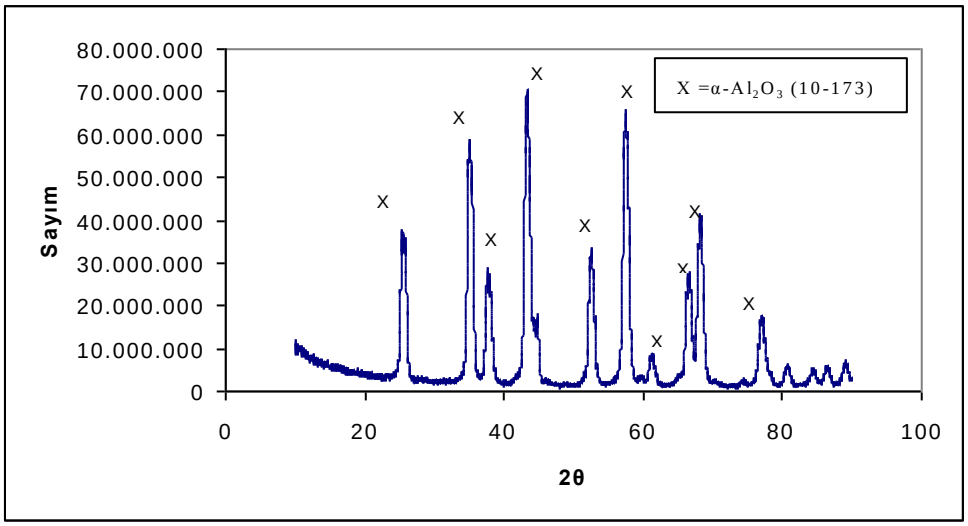
4.1.6. Reaktif Alumina

Deneyler sırasında kullanılan reaktif alümina, Alcoa firmasında üretilen CT 3000 SG kalite adında bir malzemedir. Reaktif aluminanın kimyasal bileşimi tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Deneylerde kullanılan reaktif aluminanın kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
Al_2O_3	99,78
Na_2O	0,08
Fe_2O_3	0,02
MgO	0,07
SiO_2	0,03
CaO	0,02

Reaktif alumina refraktere pudra şeklinde ilave edilmektedir. Deneylerde kullanılan reaktif alüminanın X-Işınları analiz sonucu şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Deneylerde kullanılan reaktif aluminanın X-Işınları analizi

4.1.7. Mikrosilika (Serbest silika)

Deneyler sırasında 971U kalite mikrosilika kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan mikrosilikanın kimyasal bileşimi tablo 4.8'te verilmiştir.

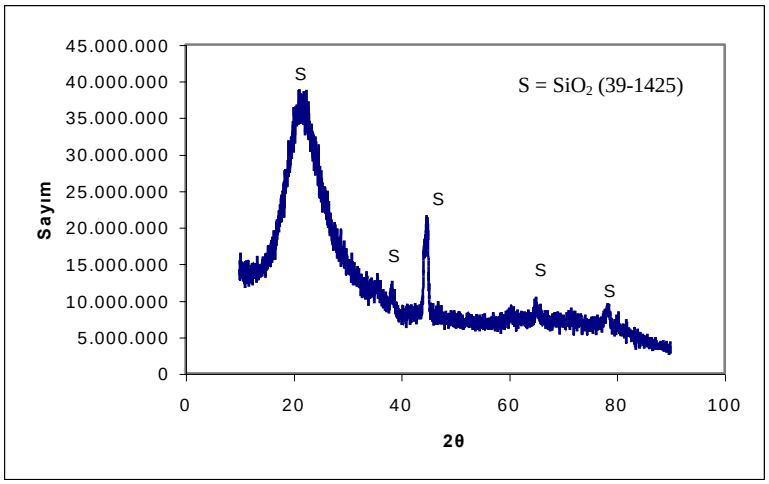
.

Tablo 4.8. Mikrosilika kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
SiO_2	97,5
C	0,8
Fe_2O_3	0,3
Al_2O_3	0,7
Alkali oksitler	Geri kalan

Mikrosilikada refraktere pudra olarak ilave edilmektedir.

Deneylerde kullanılan mikrosilikanın X-Işınları analiz sonuçları şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Deneylerde kullanılan mikrosilikanın X-Işınları analizi

4.1.8. Çimento

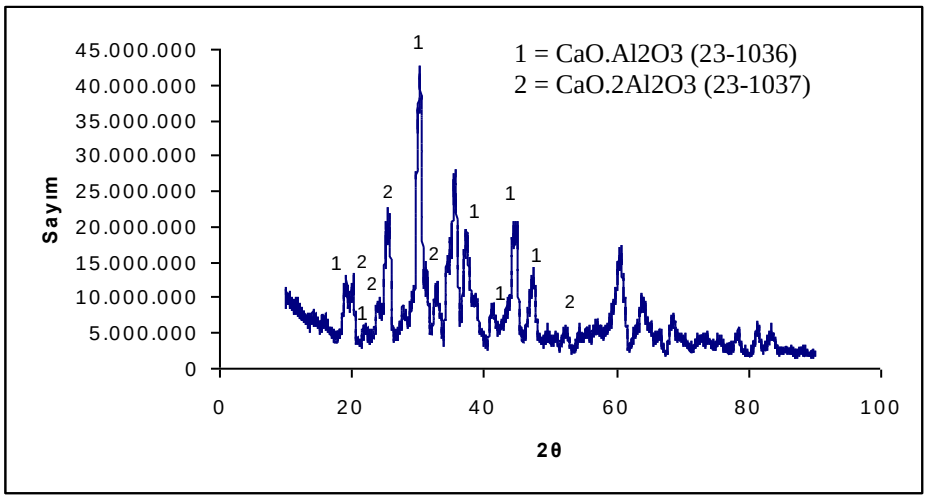
Deneyler sırasında bağlayıcı olarak çimento kullanılmıştır. Kullanılan çimento Lafarge firmasından temin edilmiş olup, ticari adı Secar 71'dir. Çimentonun kimyasal bileşimi Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Çimento da kalsine alumina ve mikrosilika gibi refraktere pudra olarak ilave edilmektedir. Şekil 4.8'te kullanılan çimentonun X-Işınları analiz sonucu verilmiştir.

.

Tablo 4.9. Çimentonun kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim	%
Al_2O_3	69,5-71,5
CaO	27-29
MgO	0,3
Fe_2O_3	0,3
SiO_2	0,8
TiO_2	0,1
Na_2O- K_2O	0,5



Şekil 4.8. Kullanılan çimentonun X-Işınları analizi

4.1.9. Dispersan (Dağıtıcı)

Refrakter malzemesi üretilirken malzemenin akış özelliklerini geliştirmek için dispersan kullanılır. Genel olarak firmalarda dispersan malzeme olarak sodyum tripolifosfat, sodyum sitrat, sodyum hexametafosfat tip kimyasal malzemeler kullanılır. Bu çalışmada dağıtıcı olarak Darvan 7S kullanılmıştır. Darvan 7S, Vanderbilt firmasından temin edilmiştir. Darvan 7S ticari bir isimdir. Bu malzemenin kimyasal ismi sodyum polimetakrilit ve sudur.

4.1.10. Geciktirici

Dökülebilir refrakterlerde refrakterlerin priz almasını geciktirmek için geciktiriciler kullanılmaktadır. Genel olarak refrakter malzemelerde borik asit ve sitrik asit kullanılır. Bu çalışmada geciktirici olarak sitrik asit kullanılmıştır.

.

4.2. Numunelerin Hazırlanması

4.2.1. Numunelerin Üretimi

Numunelerin üretiminde ilk olarak yapılan işlem, kullanılacak hammaddenin belirli tane boyutlarına sınıflandırılmasıdır. Belirlenen bu tane boyutu aralıkları tablo 4.2'de gösterilmiştir. Bu tane boyutlandırma işlemine, kullanılan tabular alumina, kahverengi korund, beyaz korund ve rotary boksit tabi tutulmuştur. Kullanılan diğer hammaddeler sisteme pudra halinde ilave edilmiştir.

Eleme işleminden sonra yapılan işlem kullanılacak olan hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılmasıdır. Karıştırma işlemi KSM45 Model bir karıştırıcı ile yapılmıştır. Kullanılan hammaddelerin oranlarının belirlenmesinde bölüm 3.3.2'de belirtilen Andreasen Denklemi'nden yararlanılmıştır. Tablo 4.10'da Andreasen denklemine göre kullanılan temel alumina hammadelerin tane boyut aralık oranları belirtilmektedir. Buradaki tane boyut dağılım modulu (n) değeri, yapılan sonuçlarda en fazla akışın elde edildiği 0,23 değeridir. Bu nedenle örnek olarak tablo 4.10'da bu karışım oranı gösterilmektedir.

Tablo 4.10. Andreasen Denklemine göre n=0,23 iken tabular alumina, kahverengi korund, beyaz korund ve kalsine boksit hammaddelerinin kullanılan tane boyut araklıklarının yüzdeleri

Tane Aralıkları (mm)	**CPFT = 100x(d/D)^n**	**% Ağırlık**
-6,3 + 5,0	CPFT = 100-100x(5,0/6.3)^{0,23}	5,18
-5,0 + 4,0	CPFT = 94,82-100x(4,0/6.3)^{0,23}	4,74
-4,0 + 3,15	CPFT = 90,08-100x(3,15/6.3)^{0,23}	4,82
-3,15 + 2,0	CPFT = 85,26-100x(2,0/6.3)^{0,23}	8,46
-2,0 + 1,0	CPFT = 76,8-100x(1,0/6.3)^{0,23}	11,32
-1,0 + 0,5	CPFT = 65,48-100x(0,5/6.3)^{0,23}	9,65
-0,5 + 0,4	CPFT = 62,69-100x(0,4/6.3)^{0,23}	2,79
-0,4 + 0,1	CPFT = 48,21-100x(0,1/6.3)^{0,23}	14,48

Tablo 4.10'da belirtilen yüzdelerin dışında kalan yüzdeyi pudra malzemesi içermektedir. Pudra malzemesi pudra tabular alumina, reaktif alumina, kalsine alumina, mikrosilika, çimento gibi hammaddeler içermektedir. Tablo 4.10'da n

.

değeri 0,23 alınıp yüzdeler bir örnek olarak gösterilmiştir. Bunların dışında sisteme dağıtıcı, hızlandırıcı, geciktirici ve su gibi ilaveler bu yüzdelerin dışında ilave edilmiştir. Su sisteme yavaş yavaş ilave edilmiştir. Böylece malzeme akmaya başladığı anda su ilavesi kesilmiştir.Karıştırma işleminden sonra malzemenin birazı hemen akış testine tabi tutulmuştur. Diğer kalan kısmı ise 5*5*5 cm'lik kalıplara dökülmüştür. Kalıplara dökülen malzemenin oda sıcaklığında priz alması beklenmiştir ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekletilen bu malzemeler 110^{O}C'de etüvde (HERAUS-300^{O}C'lik) 18 saat bekletilerek kurutmaya tabi tutulmuştur. Daha sonra bu numunelere değişik sıcaklıklarda pişirme işlemi uygulanmıştır. Pişirme işlemleri NABER marka 1600^{O}C'lik fırınında yapılmıştır. Pişirme yapıldıktan sonra numuneler porozite, yoğunluk ve soğukta basma mukavemeti testlerine tabi tutulmuştur. Soğukta basma mukavemet testleri, 80 tonluk M. PERRIER marka cihazda yapılmıştır.

4.2.2. Numunelerin Sınıflandırılması

4.2.2.1. Grup Numunler

Bu grup numuneler üzerinde, kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerin tane boyut dağılımı incelenmiştir. Andreassen Denklemindeki n;tane boyut dağılım modulunun etkisi kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerde çok önemli bir faktördür. Tane boyut dağılım modulune 0,20 ile 0,25 arasında değerler verilerek en iyi n değeri tesbit edilmeye çalışılmıştır. Bu grup numunelerinde kalsine alumina, mikrosilika, çimento, dağıtıcı ve geciktirici miktarları sabit tutulup sisteme ilave edilen tabular alumina n faktorune bağlı olarak değişik oranlarda ilave edilmiştir. Sisteme ayrıca, sistemin akıcılığını kazanması için gerekli minimum su miktarı eklenmiştir. Böylece sistemin akıcılık kazanacağı minimum su miktarının özellikleri incelenecektir. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1100^{O}C, 1300^{O}C ve 1500^{O}C'lerde 5'er saat pişirilmişlerdir. Tablo 4.11'de 1. grup numunelerinde kullanılan hammadde yüzdeleri belirtilmiştir.

.

Tablo 4.11. 1. grup numunelerin bileşimleri

Tabular Alumina Tane Boyut Aralığı (mm)	**Karışım yüzdesi n=0,20 (1A)**	**Karışım yüzdesi n=0,21 (1B)**	**Karışım yüzdesi n=0,22 (1C)**	**Karışım yüzdesi n=0,23 (1D)**	**Karışım yüzdesi n=0,24 (1E)**	**Karışım yüzdesi n=0,25 (1F)**
6,3-5	4,52	4,74	4,96	5,18	5,4	5,61
5-4	4,17	4,36	4,55	4,74	4,93	5,12
4-3,15	4,26	4,45	4,63	4,82	5,00	5,18
3,15-2	7,56	7,87	8,17	8,46	8,75	9,03
2-1	10,29	10,65	10,99	11,32	11,64	11,94
1-0,5	8,96	9,2	9,43	9,6	9,85	10,04
0,5-0,4	2,63	2,69	2,74	2,79	2,84	2,88
0,4-0,1	13,95	14,16	14,33	14,48	14,6	14,7
Pudra	23,66	21,89	20,19	18,56	17,00	15,49
Kalsine Alumina	10	10	10	10	10	10
Çimento	5	5	5	5	5	5
Mikrosilika	5	5	5	5	5	5
Dispersan	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Geciktirici	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Su	5,53	5,32	5,2	5,19	4,73	4,53

1.grup numuneler şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. 1. grup numuneler

.

4.2.2.2. 2. Grup Numuneler

Bu grup numunelerde kalsine alumina yerine reaktif alumina kullanılmıştır. Reaktif ve kalsine aluminanın kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerde karşılaştırılması yapılacaktır. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Tane boyutu dağılım modulu 0,23 alınmıştır. Bu gruba ait numunelerin bileşimleri tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12. 2. grup numunlerin bileşimleri

Tabular Alumina Tane boyut Aralığı (mm)	**Karışım Yüzdesi (2A)**
6,3-5	5,18
5-4	4,74
4-3,15	4,82
3,15-2	8,46
2-1	11,32
1-0,5	9,6
0,5-0,4	2,79
0,4-0,1	14,48
Pudra	18,56
Reaktif Alumina	10
Çimento	5
Mikrosilika	5
Dispersan	0,05
Geciktirici	0,05
Su	5,26

4.2.2.3. 3. Grup Numuneler

Bu grup numunelerde tabular alumina yerine kahverengi korund, beyaz korund ve rotary boksit ayrı ayrı kullanılmıştır ve aralarındaki farklar incelenmiştir. Bu karışımlarda n değeri 0,23 alınmıştır. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Bu grup numunelerde hazırlanan karışım oranları Tablo 4.13'de gösterilmiştir.

.

Tablo 4.13. 3.grup numunelerin bileşimleri

Alumina tane boyutu aralığı(mm)	**Karışım Yüzdesi (Kahverengi Korund-3A)**	**Karışım Yüzdesi (Beyaz Korund-3B)**	**Karışım Yüzdesi (Rotary Boksit-3C)**
6,3-5	5,18	5,18	5,18
5-4	4,74	4,74	4,74
4-3,15	4,82	4,82	4,82
3,15-2	8,46	8,46	8,46
2-1	11,32	11,32	11,32
1-0,5	9,6	9,6	9,6
0,5-0,4	2,79	2,79	2,79
0,4-0,1	14,48	14,48	14,48
Pudra	18,56	18,56	18,56
Kalsine Alumina	10	10	10
Çimento	5	5	5
Mikrosilika	5	5	5
Dispersan	0,05	0,05	0,05
Geciktirici	0,05	0,05	0,05
Su	5,58	5,4	6,01

4.2.2.4. 4. Grup Numuneler

Bu gruptaki numuneler mikrosilikanın kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerdeki etkisini incelemek amacıyla hazırlanmıştır. Sistemdeki mikrosilika oranı arttırılıp sistemde bulunan kalsine alumina oranı azaltılmıştır. Bu karışımlar hazırlanırken tane boyut dağılım modulu 0,23 alınmıştır. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Bu gruptaki karışımların yüzde bileşimleri tablo 4.14'de verilmiştir

.

Tablo 4.14. 4. grup numunelerin bileşimleri

Tabular Alumina Tane Boyut Aralıkları (mm)	**Karışım Yüzdesi (4A)**	**Karışım Yüzdesi (4B)**	**Karışım Yüzdesi (4C)**	**Karışım Yüzdesi (4D)**
6,3-5	5,18	5,18	5,18	5,18
5-4	4,74	4,74	4,74	4,74
4-3,15	4,82	4,82	4,82	4,82
3,15-2	8,46	8,46	8,46	8,46
2-1	11,32	11,32	11,32	11,32
1-0,5	9,6	9,6	9,6	9,6
0,5-0,4	2,79	2,79	2,79	2,79
0,4-0,1	14,48	14,48	14,48	14,48
Pudra	8,56	8,56	8,56	8,56
Kalsine Alumina	12	9	6	3
Reaktif Alumina	10	10	10	10
Mikrosilika	3	6	9	12
Çimento	5	5	5	5
Geciktirici	0,05	0,05	0,05	0,05
Dispersan	0,05	0,05	0,05	0,05
Su	4,78	5	5,32	5,55

4.2.2.5. 5. Grup Numuneler

Bu grup numunelerin hazırlanmasındaki amaç, kalsine aluminanın, alumina esaslı kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerdeki etkisini incelemektir. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. 5. grup numunelerin bileşimleri tablo 4.15'de verilmiştir.

.

Tablo 4.15. 5.grup numunelerin bileşimleri

Tabular Alumina Tane Boyut Aralıkları (mm)	**Karışım Yüzdesi (5A)**	**Karışım Yüzdesi (5B)**	**Karışım Yüzdesi (5C)**	**Karışım Yüzdesi (5D)**
6,3-5	5,18	5,18	5,18	5,18
5-4	4,74	4,74	4,74	4,74
4-3,15	4,82	4,82	4,82	4,82
3,15-2	8,46	8,46	8,46	8,46
2-1	11,32	11,32	11,32	11,32
1-0,5	9,6	9,6	9,6	9,6
0,5-0,4	2,79	2,79	2,79	2,79
0,4-0,1	14,48	14,48	14,48	14,48
Pudra	27,66	24,66	21,66	18,66
Kalsine Alumina	6	9	12	15
Mikrosilika	5	5	5	5
Çimento	5	5	5	5
Geciktirici	0,05	0,05	0,05	0,05
Dispersan	0,03	0,03	0,03	0,03
Su	5,3	5	5,45	5,5

4.2.2.6. 6. Grup Numuneler

6. grup numuneler, alumina esaslı kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerde geciktirici etkisini incelemek için hazırlanmıştır. Geciktirici olarak sitrik asit kullanılmıştır. Gecikitiriciler malzemenin priz alma süresini uzatmaktadır. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. 6. grup numunelerin bileşimleri tablo 4.16'da gösterilmiştir.

.

Tablo 4.16. 6. grup numunelerin bileşimleri

Tabular Alumina Tane Boyut Aralıkları (mm)	**Karışım Yüzdesi (6A)**	**Karışım Yüzdesi (6B)**	**Karışım Yüzdesi (6C)**	**Karışım Yüzdesi (6D)**
6,3-5	5,18	5,18	5,18	5,18
5-4	4,74	4,74	4,74	4,74
4-3,15	4,82	4,82	4,82	4,82
3,15-2	8,46	8,46	8,46	8,46
2-1	11,32	11,32	11,32	11,32
1-0,5	9,6	9,6	9,6	9,6
0,5-0,4	2,79	2,79	2,79	2,79
0,4-0,1	14,48	14,48	14,48	14,48
Pudra	23,66	23,66	23,66	23,66
Kalsine Alumina	10	10	10	10
Mikrosilika	5	5	5	5
Çimento	5	5	5	5
Geciktirici	0,02	0,04	0,06	0,08
Dispersan	0,03	0,03	0,03	0,03
Su	5,6	5,65	5,1	5,4

4.3. Numunelere Yapılan Testler

4.3.1. Akış Testi

Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde en önemli özelliklerden biri akıştır. Malzemeye vibrasyon uygulanmadan malzemenin yerçekimi etkisi ile akışı istenmektedir. Bu özelliğinin testi için standartlarda (ASTM C230) bir akış testi düzeneği bulunmaktadır. Bu düzenekte akış tablası ve akış kalıbı adında konik bir saç belirtilmektedir. Akış tablası dairesel bir şekildedir ve toplam uzunluğu 350 mm civarındadır. Akış tablasının üzerinde her 100 mm yi gösterecek şekilde dairesel çizikler vardır. Akış tablası şekil 4.10'da gösterilmiştir. Akış düzeneğinin bir diğer

.

elemanı ise konik saçtır. Konik saçın üst kısmının çapı 70 mm, alt kısmının çapı 100 mm ve yüksekliği ise 70 mm dir. Konik saç şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Akış tablası



Şekil 4.11. Konik saç

Akış testi yapılması için akış tablası ve konik saç üst üste getirilir. Konik saçın içi tamamen refrakter malzemesi ile doldurulur. Konik saç yukarıya doğru yavaşça çekilir ve refrakter malzemesi akış tablasının üzerinde yayılmaya başlar. 10. dakikada yayılma çapları alınır. Yayılma çapı, refrakterin dairesel olarak kapladığı alanın birbirine dik iki kısmın ortalaması alınarak hesaplanır. Akış düzeneği ve örnek bir akış şekil 4.12 ve şekil 4.13'de gösterilmiştir.

.



Şekil 4.12. Akış düzeneği



Şekil 4.13. Örnek bir akış

4.3.2. Porozite ve Yığın Yoğunluğu Belirlenmesi

Porozite miktarı refrakter malzemeler için çok önemli bir parametredir. Genel olarak refrakterlerde porozite miktarının düşük olması istenir. Refrakter malzemelerin porozite miktarının ve yığın yoğunluğunun hesaplanmasında DIN 51056 standardı kullanılır. 5*5*5 cm boyutlarında kalıplara dökülüp hazırlanmış numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları terazide tartılıp kaydedilmiştir. Daha sonra içi su dolu bir kapta 2 saat süre ile kaynamaya bırakılmışlardır. Numunelerin kabın tabanıyla temasını önlemek amacıyla, tabana tel ızgara yerleştirilmiştir. 2 saat sonunda kabın sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi beklenip numunelerin yaş ağırlıkları kaydedilmiştir. Bu numuneler daha sonra içi su dolu bir

.

kabta askıda bırakılarak askıdaki ağırlıkları alınmıştır. Formul 4.1 ve 4.2'den yararlanılarak ta porozite ve yığın yoğunluğu bulunmuştur.

$$\% \text{ Görünür Porozite} = \frac{Wy - W_k}{Wy - Wa} * 100 \quad (4.1)$$

W_k : Kuru ağırlık (g)

Wy : Yaş ağırlık (g)

Wa : Askıdaki ağırlık (g)

$$\rho_R = \frac{W_k}{Wy - Wa} * 100 \quad (4.2)$$

ρ_R = Yığın yoğunluğu (g/cm^3)

4.3.3. Soğukta Basma Mukavemeti

Soğukta basma mukavemeti refrakter malzemeler için en önemli özelliklerden biridir. Bu çalışmada üretilen numunelerin soğukta basma mukavemetleri DIN 51067'ye uygun olarak test edilmiştir. Soğukta basma mukavemetini hesaplamak için kullanılan formul, formul 4.3'te gösterilmiştir.

$$\sigma_{sbm} = P_{max} / F_0 \quad (4.3)$$

σ_{sbm} = Soğukta basma mukavemeti (kg/cm^2)

P_{max} = Kırılma anındaki pres basıncı (kg)

F_0 = Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı (cm^2)

.

5. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

5.1. 1. Grup Numunelerin Sonuçları ve Tane Boyut Dağılımının Etkisi

1. Grup numunelerde Andreassen denklemindeki n'in (tane boyut dağılım modulu) alumina esaslı kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerde etkisi incelenmiştir. Burada n yerine 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24 ve 0.25 değerleri verilmiştir. Numuneler $110^{O}C$ de 18'er saat kurutulduktan sonra 1100, 1300 ve $1500^{O}C$ sıcaklıklarda 5'er saat ayrı ayrı pişirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu numunelerin akış özellikleri, poroziteleri ve soğukta basma mukavemetleri incelenmiştir. Bu grup numunelerin akış, porozite, yoğunluk ve mukavemet testleri sonuçları tablo 5.1'de verilmiştir. Akış testindeki değerler malzemenin döküm yapıldıktan 10 dakika sonraki değerleridir. Akış testlerinin yapıldığı sırada ortam sıcaklığı $25^{O}C$'dir.

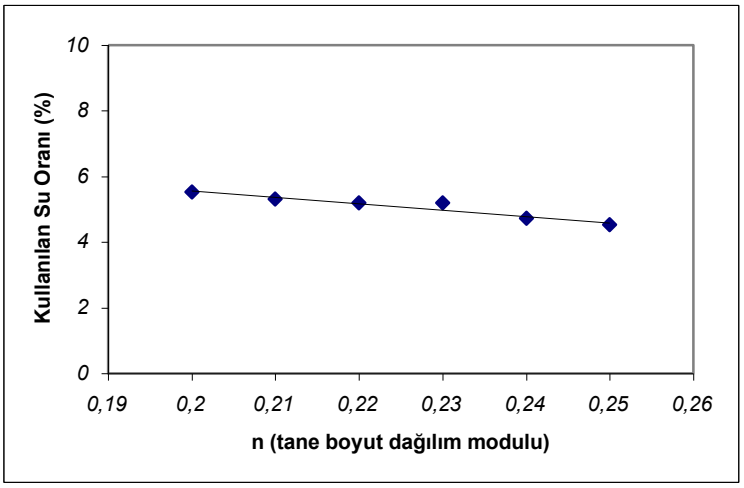
Tablo 5.1. 1. grup numunelerin sonuçları

		1A (n=0,20)	**1B** (n=0,21)	**1C** (n=0,22)	**1D** (n=0,23)	**1E** (n=0,24)	**1F** (n=0,25)
Akış Teşti (mm)		210	217,5	233	238	212,5	200
Yığın Yoğunluğu (g/cm^3)	$110^{O}C$	2,98	3	3,03	3	3,02	3,04
	$1100^{O}C$	2,97	2,99	2,99	2,99	3,01	3,03
	$1300^{O}C$	2,96	2,98	2,98	2,98	3	3,02
	$1500^{O}C$	3,05	3,1	3,1	3,07	3,09	3,12
Porozite (%)	$110^{O}C$	11,9	11,9	11,5	13,7	12,6	11,9
	$1100^{O}C$	16,5	16,2	16,2	16,4	15,4	14,8
	$1300^{O}C$	17,3	16,4	16,9	17,1	16,2	15,3
	$1500^{O}C$	16	15,5	15,5	15,8	15,6	14,7
Mukavemet (kg/cm^2)	$110^{O}C$	634	606	542	615	588	622
	$1100^{O}C$	1520	2068	700	900	1490	941
	$1300^{O}C$	1795	2260	1549	1614	1829	1088
	$1500^{O}C$	1820	2565	1957	1800	1910	1960

.

5.1.1. Tane boyut dağılım modulunun kullanılan su oranına etkisi

Malzemelerin karşılaştırılmasında ilk olarak kullanılan su oranı dikkate alınmıştır. Şekil 5.1'de değişik tane boyut dağılım modullerinde refrakter malzemesinin hazırlanmasında kullanılan su oranları gösterilmektedir. Tane boyut dağılım modulunun artması malzeme içerisinde daha fazla iri tanelerin kullanılması anlamına gelmektedir. Tane boyut dağılım modulu 0,2 ile 0,25 arasında değerler aldığında malzemenin akışkanlık kazanması için gerekli su miktarının genel olarak, n değeri arttıkça azaldığı görülmektedir. Tane boyutu küçük malzemelerin akış kazanması için daha fazla suya ihtiyaçları olduğu görülmüştür.



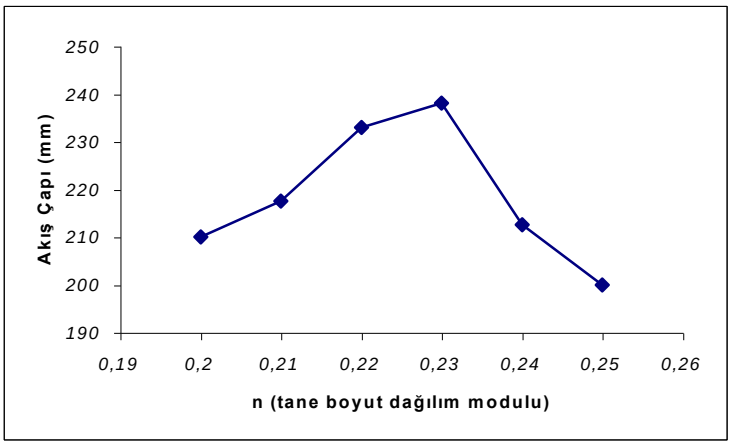
Şekil 5.1. Tane boyut dağılım modulunun kullanılan su oranına etkisi

5.1.2. Tane boyut dağılım modulunun akış özelliklerine etkisi

Tane boyut dağılımının etkisinin akış çapına etkisi şekil 5.2'de gösterilmiştir. n değeri 0,22 ve 0,23 olduğu zaman akış çaplarının çok üstün olduğu görülmektedir. Bu değerlerde malzemenin taneleri arasındaki sürtünmenin ya da taneler arasında geometrik etkileşimin en az seviyede olduğu ve tanelerin birbiri üzerinde akıcılığının iyi seviyede olduğu söylenebilir. Özellikle n değerinin 0,23'ten sonraki değerlerinde akış yönünden keskin bir düşüş görülmektedir. Buradan sonra iri taneler artmaktadır. Bundan dolayı taneler arası sürtünme artar ve akış özellikleri olumsuz etkilenir. 0,22 ve 0,23 değerleri kendi kendine akan dökülebilir refrakterler için, gerek kullanılan su oranları gerekse titreşim kullanılmadığı ele alındığında oldukça yüksek değerlerdir. Genel olarak akış değerleri karşılaştırıldığında hepsi endüstride kullanılmaya uygundur. Ancak n değeri 0,25 olduğu zaman deneylerde görüntü

.

olarak kullanılmaya uygun olsa bile pota ve tandiş uygulamalarında akıcılık değerinin standartlara göre bakıldığında vibrasyon uygulanmadan bazı sorunlar çıkartabilir. Ama yine de şu kesin olarak söylenebilir ki; n değeri 0,20 ile 0,25 değerler alması durumunda akıcılık değerleri optimum seviyelere ulaşmaktadır. Bu değerler aralığı genel olarak refrakter malzemelerin tane boyutunun en küçük oldukları değer aralıklarıdır. Bu da tane boyutu küçük malzemeden üretilen refrakterlerin daha akıcı olduklarını göstermektedir.

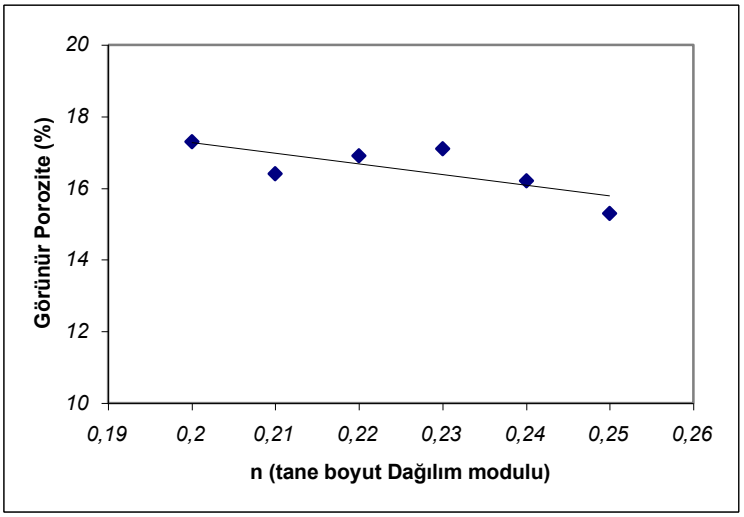


Şekil 5.2. Tane boyut dağılım modulunun akış özelliklerine etkisi

5.1.3. Tane boyut dağılım modulunun görünür poroziteye etkisi

Tane boyut dağılımının üçüncü olarak etkisi görünür porozite üzerinde incelenmiştir. Porozite sonuçlarının karşılaştırılması 1300^{O}C pişirme sıcaklığı için şekil 5.3'te verilmiştir. Şekle bakıldığında refrakter malzemelerin görünür porozitelerinin arasında fazla bir fark olmadığı görülmüştür. n değeri arttıkça görünür porozitenin çok az azaldığı görülmektedir. Bu malzemenin içerisindeki su miktarıyla alakalıdır. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi n değeri arttıkça yapıdaki su miktarı azalmaktadır. Bu pişirme uygulandığında yapıdan daha az su çıkması demektir. Bu da malzemenin içindeki porozitenin düşmesine yol açmaktadır. Porozitedeki düşüşün temel sebebi bünyeden uzaklaşan su miktarı ile yakından alakalıdır.

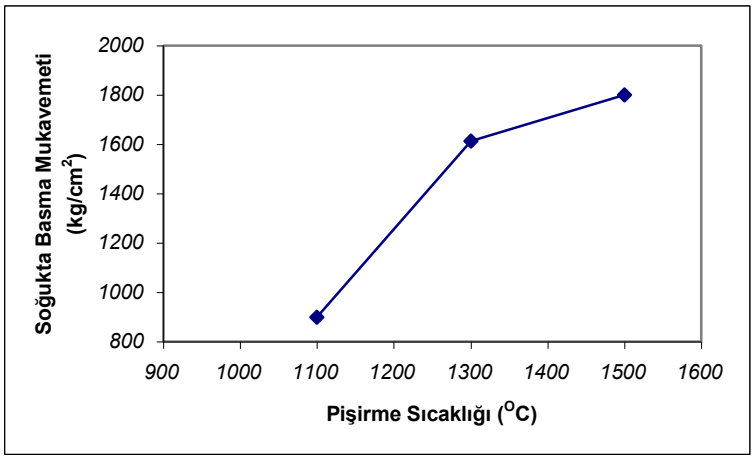
.



Şekil 5.3. 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmiş numunelerde boyut dağılım modulunun poroziteye etkisi

5.1.4. Pişirme sıcaklığının soğukta basma mukavemetine etkisi

Tane dağılım modulunun 0,23 olduğu durumda pişirme sıcaklıklarının soğukta basma mukavemetine etkisi şekil 5.4'te verilmiştir. Pişirme sıcaklığı arttıkça malzemenin mukavemetinin arttığı görülmektedir. Bu, sıcaklık arttıkça sinterleşme mekanizmasının hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca mukavemet değerlerinin çok yüksek çıkması yapıdaki hidrat bağlarının bu sıcaklıklarda seramik bağlara dönüştüğünü göstermektedir. Bu grup numunelerine ait X-Işınları analizi şekil 5.5'te verilmiştir.



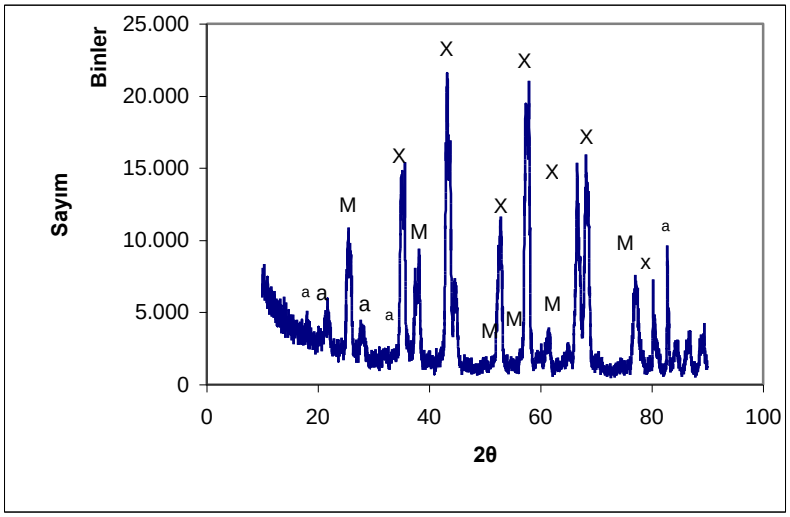
Şekil 5.4. n = 0,23 durumunda pişirme sıcaklığının mukavemete etkisi

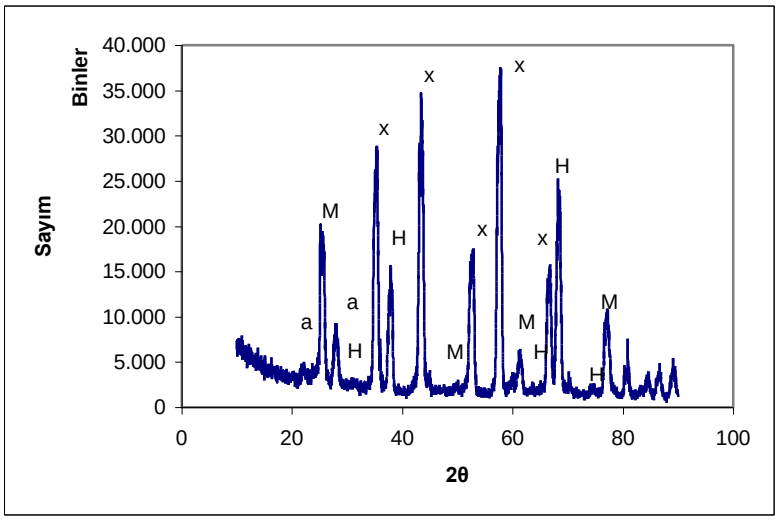
.

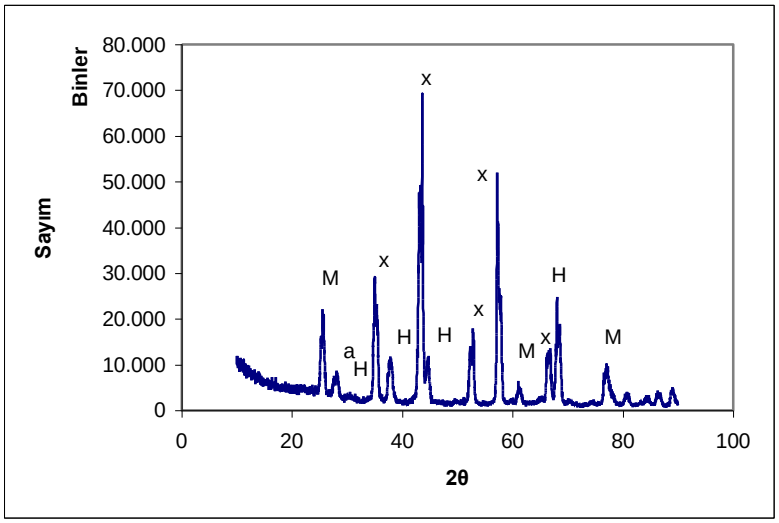
Dökülebilir refrakterler, 110^{O}C'de kurutulduğunda bünyesinde oluşan porozite oluşumuna karıştırma sırasında ilave edilen ve çimento ile reaksiyona girmeyen fiziksel olarak bağlı sudur. Çimento ile reaksiyona giren su hidrat fazları oluşturmaktadır. Genel olarak 800-1000^{O}C sıcaklıklara kadar rafrakter malzemenin yapısında olan hidrolik bağ, daha sonraki sıcaklıklarda yerini seramik bağa bırakmaktadır. Hidrolik bağın oluşumu ve yapısı çimento tipi ve miktarına bağlı olarak gelişen bir mekanizmadır. 1000^{O}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda seramik bağ oluşumu ile sinterleme mekanizması etkili olur. Bu bölümde refrakter malzeme içerisinde kullanılan kalsine alumina, reaktif alumina, mikrosilika vb. ilaveler malzemenin yüksek sıcaklıklarda özelliklerini etkilemektedir. Literatürde, 1100^{O}C'de pişirme işlemi uygulandığında, yapıda anortit ve/veya gehlenit fazlarının oluştuğu belirtilmektedir. Bu fazlar malzemenin mukavemetinin düşük olmasına sebep olmaktadır. Pişirme sıcaklığı 1300^{O}C've üzerinde olduğu zaman ise bu fazlar yerine mullit ve/veya hibonit oluştuğu gösterilmektedir. Bu fazlar da malzemenin mukavemetinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

Şekil 5.5'e bakıldığında 1100^{O}C'de pişirilen numunenin yapısında korund, müllit ve anortit fazlarının oluştukları görülmüştür. Anortit fazının bu yapı içerisinde fazla olması mukavemetin düşük olmasını sağlamaktadır . Bu anortit fazı pişirme sıcaklığı arttıkça yapıda azaldığı görülmektedir. 1300^{O}C'de pişirildiğinde 1100^{O}C'ye göre daha az anortit fazının bulunduğu ve hibonit fazının yapı içerisinde oluştuğu görülmektedir. 1500^{O}C'de ise anortitin iyice azaldığı ve yapıda korund, müllit ve hibonit fazlarının fazla olduğu görülmektedir. Literatürde hibonit ve müllit fazlarının mukavemetin arttırdığından bahsedilmektedir. Deney sonuçlarına bakıldığında da bu fazların oluşmasının mukavemeti arttırdığı görülmektedir. Bu fazlar sebebiyle pişirme sıcaklığı arttıkça mukavemet artmaktadır.

.





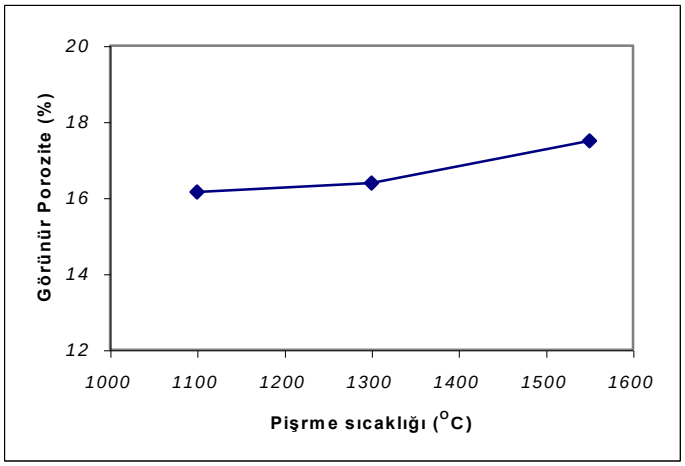


X =α-Al_2O_3 (10-173)
a = CaO.Al_2O_3.2SiO_2 (12-301)(Anortit)
M = 3Al_2O_3.SiO_2(15-776) (Müllit)
H = CaO.6Al2O3(38-470)(Hibonit)

Şekil 5.5. n=0,23 durumunda değişik sıcaklıklarda pişirilmiş numunlerin X-Işınları analizi

5.1.5. Pişirme sıcaklığının görünür poroziteye etkisi

Pişirme sıcaklığının ayrıca malzemenin porozitesi üzerinde büyük etkisi vardır. Tane dağılım modulunun 0,23 olduğu durumda pişirme sıcaklığınının malzemenin porozitesi üzerindeki etkisi şekil 5.6'da verilmiştir. Pişirme sıcaklığı arttıkça malzemenin görünür porozite değerleri artmaktadır. Pişirme sıcaklığı arttıkça malzemede bulunan suyun ve hidratların bünyeden uzaklaşma oranı artmaktadır ve bu nedenle malzemenin porozitesi artmaktadır. Ancak 1500^{O}C'de görünür porozite düşmektedir. Bunun sebebi bünyedeki su tamamen gitmektedir ve taneler büyümektedir. Bu nedenle malzemenin porozitesi düşer ve yoğunluğu artar.



Şekil 5.6. n = 0,23 durumunda pişirme sıcaklığının poroziteye etkisi

Tüm bu sonuçlar karşılaştırıldığında 0,2 ile 0,25 arasındaki bütün tane boyut dağılımları kendi kendine akan dökülebilir refrakter uygulamalarında, pota vb. sistemlerde kullanılabilir. Özellikle 0,22 ve 0,23 değerlerinde refrakter malzeme endüstriyel uygulamalarda kalıbın şeklini rahatça alabilecektir. Özellikle 0,21 değerinde hazırlanacak malzemeler mukavemet açısından en olumlu sonucu vermiştir. Bu malzemeler gerek "vib-cast(vibrasyon uygulanarak döküm yapma)" gerekse "self-flow(kendi kendine akabilen)" refrakter uygulamalarında cok rahat kullanılabilirler.

5.1.6. Suyun refrakter malzemedeki etkisi

Su refrakter malzemelerde hem bağ oluşumunda hem de akıcılık kazanmasında kullanılır. Ancak su miktarının artması malzemenin özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bunu incelemek için 1A grubu karışımında su miktarı %5,53 yerine

.

%9.65 kullanılmıştır. Bu grup numuneler 1B olarak belirtilmektedir. Bu grup numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra, 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Bu grup numunelere ait sonuçlar tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. 1B Grup numunelerin sonuçları

	1A	**1B**
Akış Testi (mm)	210	298
Yogunluk (g/cm^3)	2,98	2,7
Porozite (%)	17,3	23,9
Mukavemet (kg/mm^2)	1795	752

1b grubunda akış 298 iken, 1A grubunda akış 210'dur. Su oranının artması malzemenin akıcılığını oldukça arttırmıştır. Ancak burada önemli olan refrakter malzemenin akmasıdır yani refrakter malzeme üzerinde suyun akmaması gerekir. Su oranı arttıkça refrakter malzeme üzerindeki suyun akmaya başladığı görülmektedir. Su oranının artması refrakter malzemenin tamemen akışını arttıracak anlamına gelmez. Deneyler yapıldığında 1A grubu numunelerde akış sadece refrakterin akması iken 1B grubu numunelerinde akışta sadece refrakter değil, su da akmaktadır. Bu nedenle akış fazla olmaktadır ama bu refrakterin diğer özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Tablo 5.2'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında su oranının artmasının mukavemeti ve yoğunluğu düşürdüğü, poroziteyi ise arttırdığı görülmektedir. Bunun sebebi malzeme içerisinde fazla su bulundukça kurutma ve pişirme sırasında malzeme içerisinden fazla suyun çıkacak olmasıdır. Fazla su çıktıkça numune içerisinde porlar artacaktır ve bu malzemenin refrakterlik özelliklerini olumsuz etkileyecektir. Özellikle yüksek sıcaklık ve curuf uygulamalarında korozyona ve mekanik dayanıma karşı etkisiz bir ürün ortaya çıkacaktır.

5.2. 2. Grup Numunelerin Sonuçları, Reaktif ve Kalsine Alumina Karşılaştırılması

2.grup numuneler kalsine alumina ile reaktif aluminanın birbirleri ile karşılaştırılması için hazırlanmıştır. Bu grup numunelerde, 1D grup numunelerinde kullanılan kalsine alumina yerine reaktif alumina kullanılmıştır. Bu grup numuneler 2A olarak adlandırılmışlardır. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Test sonuçlarında yer alan akış çapı döküm yapıldıktan 10

.

dakika sonraki akış değeridir. Bu grup testlerin sonuçları tablo 5.3'de verilmiştir. Akış testi yapıldığı sırada ortam sıcaklığı $23^{O}C$'dir.

Tablo 5.3. 2. grup numunelerin sonuçları

	1D (Kalsine Alumina)	**2A (Reaktif Alümina)**
Akış Testi (mm)	238	213
Yogunluk (g/cm^3)	2,98	3,03
Porozite (%)	17,3	15,1

Reaktif alumina ve kalsine alumina dökülebilir refrakter malzemelere malzemenin reolojik ve fiziksel özelliklerini geliştirmesi için ilave edilir. Bu karşılaştırma 1D ve 2A grup numunelerin sonuçları ele alınarak yapılmıştır.

Bu sonuçlar karşılaştırıldığında kalsine aluminanın reaktif aluminaya oranla refrakter malzemeye daha fazla akıcılık verdiği söylenebilir. Bunun sebebi kalsine alumina tanelerinin refrakter malzeme içerisinde taneler arasındaki sürtünmeyi daha aza indirgemesidir.

Reaktif alumina kullanılan malzemede, kalsine alumina kullanılan malzemeye oranla porozite daha düşüktür. Reaktif alümina tanelerinin çok ince olması bunda etkendir. Bu, çok ince reaktif alumina tanelerinin refrakter malzemede boşlukları kalsine aluminaya oranla daha iyi doldurduğunu belirtmektedir.

Bu deney sonuçları incelendiğinde, akış özelliği ön plana çıkacak kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter üretimek istenildiğinde kalsine alumina kullanmak daha avantajlı olacaktır. Ancak porozitesi düşük, yoğunluğu yüksek bir malzeme üretilmek istendiğinde ise reaktif alümina kullanmak daha faydalı olacaktır.

5.3. 3. Grup Hammaddelerinin Sonuçlarıve Alumina Hammaddelerinin Karşılaştırılması

Bu grup numunelerde tabular alumina yerine, kahverengi korund, beyaz korund ve kalsine boksit kullanılmıştır ve aralarındaki farklar incelenmiştir. Numuneler $110^{O}C$'de 18 saat kurutulduktan sonra $1300^{O}C$'de 5 saat pişirilmişlerdir. Numunelere akış, mukavemet, porozite ve yoğunluk testleri yapılmıştır. Test sonuçlarında yer

.

alan akış çapı döküm yapıldıktan 10 dakika sonraki akış değeridir. Bu grup numelerinin test sonuçları tablo 5.4'de verilmiştir. Akış testinin yapıldığı sırada ortam sıcaklığı $23^{O}C$'dir.

Tablo 5.4. 3. grup numunlerin sonuçları

	1D (Tabular Alumina)	**3A (Kahverengi Korund)**	**3B (Beyaz Korund)**	**3C (Kalsine Boksit)**
Akış (mm)	238	220	223	127,5
Yogunluk(g/cm^3)	2,98	3,12	3,1	2,86
Porozite (%)	17,1	15,8	16,1	16,7
Su Yüzdesi (%)	5,19	5,58	5,4	6,01

5.3.1. Alümina hammaddelerinin akış özellikleri yönünden incelenmesi

İlk olarak bu malzemelerin akış özellikleri incelenmiştir. Bu sonuçlar ışığında tabular alumina, kahverengi ve beyaz korund akış özellikleri açısından kendi kendine akan dökülebilir refrakterler üretiminde kullanmaya uygundur. Bu malzemelerin taneleri arasındaki sürtünme azdır ve taneler arası itme kuvveti fazladır ancak kalsine boksit yapısındaki fazla emprüte itibarı ile akış özellikleri kötüdür. Beyaz korund yapısında daha az emprüte içerdiği için kahverengi korunda oranla daha az su oranında daha fazla akış elde edilmiştir. Kalsine boksit kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde akış yönünden kullanılmaya uygun değildir. Ancak fiyatının öteki hammaddelere oranla ucuz olması kullanımını arttırmaktadır. Bu malzemenin refrakter dökümünde titreşim uygulanması gerekmektedir. Fiyatının ucuz olması nedeniyle dökülebilir refrakter uygulamalarında kullanılmaktadır. Deney sonuçları karşılaştırıldığında en iyi akış tabular alumina ile hazırlanan karışımda elde edilmiştir. Yapısında en az emprüte bu hammaddede bulunduğundan ve taneler arası itme kuvveti en fazla olduğundan dolayı yapısında taneler arası sürtünme azdır ve en az su oranında en fazla akış bu karışımlarda elde edilmiştir. Tabular alümina ticari olarak kullanıma en uygun alumina hammaddesi olarak değerlendirilebilir. Bu sonuçlar "n" değeri 0,23 olduğu zaman geçerlidir. Tabular alumina dışında diğer alümina hammaddeleri bir başka "n" değerinde daha iyi akış verebilir.

.

5.3.2. Alümina hammaddelerinin görünür porozite yönünden incelenmesi

Akış özelliklerinin yanında, refrakterlerin porozitesi refrakter malzemelerin curufa dirençleri açısından çok önemlidir. Bu nedenle ticari olarak refrakterlerin kullanılabilmesi için porozite değerleri önemlidir. Kahverengi korundla ve beyaz korundla hazırlananan karışımlarda görünür porozite diğerlerine oranla daha azdır. Bu malzememeler ergitilerek üretildiklerinden dolayı yapı olarak hem az poroziteye hem de daha çok küresel şekle yakınlardır. Bu nedenle yapı içerisinde boşlukları ince tanelerin doldurma olasılığı daha yüksektir. Tabular alumina ile hazırlanan karışımda porozitenin diğerlerine oranla daha fazla çıkması tabular aluminanın daha fazla köşeli tanelerden oluşmasıdır. Bu, yapı içerisinde ince tanelerin diğerlerine göre daha az doldurma ihtimalini ortaya atmaktadır. Refrakter malzeme içerisinde köşeli tane olması yerleşim sırasında daha fazla boşluk olmasına sebebiyet verir.

Genel olarak 3. grup karışımların sonuçlarının karşılaştırılması yapıldığında kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter üretiminde tabular alumina, kahverengi korund ve beyaz korund kullanılabilir. Ancak kahverengi korund yüksek sıcaklıklarda yapısında aluminyum titanat oluşumu nedeniyle refrakterlerin özellikleri olumsuz etkilenir. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı uygun değildir. Ticari olarak karşılaştırıldığında tabular alumina kullanıma en uygun alumina hammaddesidir. Endüstride en önemli parametrelerden biri kullanılacak olan hammaddenin en ucuz fiyata temin edilmesidir. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda boksit bu yönüyle kullanım alanı bulmuştur. Ancak deney sonuçları incelendiğinde kendi kendine akan dökülebilir refrakter üretimi için uygun değildir. Bundan dolayı boksit kaynaklı dökülebilir refrakterler titreşim uygulanarak kalıpların şeklini alabilirler. Her ne kadar hammadde ucuza gelmiş olsa da titreşim uygulanması için teçhizat yapımı maliyet açısından firmaya zarar verecektir.

5.4. 4. Grup Numunelerin Sonuçları ve Mikrosiikanının Etkisi

Bu gruptaki numuneler mikrosilikanın kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerdeki etkisini incelemek amacıyla hazırlanmıştır. Sistemdeki mikrosilika oranı arttrılıp sistemde bulunan kalsine alumina oranı azaltılmıştır. Bu karışımlar hazırlanırken tane boyut dağılım modulu 0,23 alınmıştır. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Numunelere akış, mukavemet, porozite testleri yapılmıştır. Test sonuçlarında yer alan akış çapı döküm

.

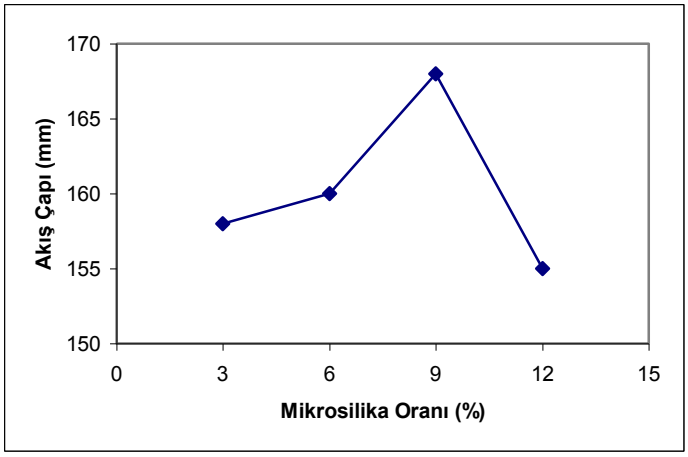
yapıldıktan 10 dakika sonraki akış değeridir. Akış testinin yapıldığı sırada ortam sıcaklığı 23^{O}C'dir. Test sonuçları tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. 4. grup numunelerin sonuçları

	4A	**4B**	**4C**	**4D**
Mikrosilika (%)	*3*	*6*	*9*	*12*
Kalsine Alumina(%)	*12*	*9*	*6*	*3*
Akış Testi(mm)	158	160	167,5	155
Mukavemet (kg/cm^2)	1271	1461	1151	952
Yoğunluk (g/cm^3)	2,9	2,98	3,01	3,07
Porozite (%)	15	14	12	9

5.4.1. Mikrosilikanın akış özelliklerine etkisi

Dökülebilir refrakterlerde mikrosilika önemli bir bileşendir. Mikrosilikanın kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlere akış yönünden etkisini gösteren grafik şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7. Mikrosilikanın akış özelliklerine etkisi

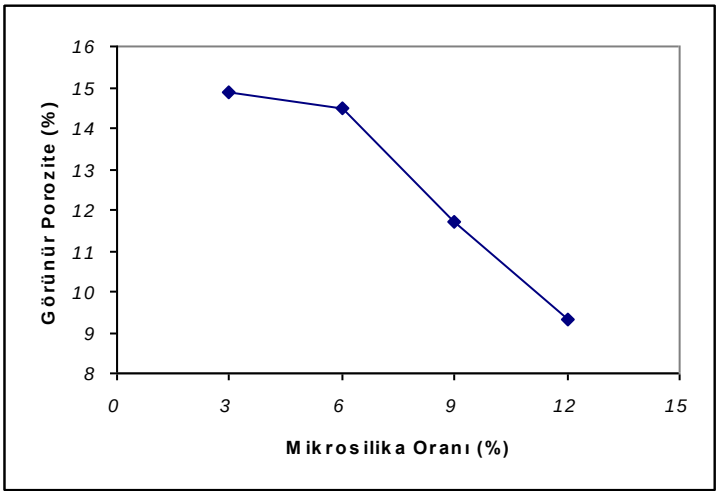
Şekil 5.7 dikkate alındığında mikrosilika oranı %3 ile %9 arasında refrakterin akış özellikleri gelişmektedir. Bunun sebebi mikrosilikanın çok ince taneli olması refrakter malzeme içerisinde boşlukları doldurması ve refrakter yapı içerisinde tanelerin birbirini itmesinden kaynaklanmaktadır.%9 üzerinde mikrosilika kullanımı ise akışın belirgin bir şekilde düşmesine yol açmaktadır. Bunun sebebi bu tip süperinceler malzemede yüksek oranda kullanıldığında yoğunlaşma ve plastikleşme

.

artar. Bu da flokülasyon olayını arttırır ve böylece akış azalır. %9 mikrosilika yüzdesinin üstü, kendi kendine akabilen refrakter malzemelerde yüksek mikrosilika oranıdır ve kullanımı refrakter malzemeye zarar verecektir.

5.4.2. Mikrosilikanın görünür poroziteye etkisi

Mikrosilikanın en belirgin etkisi refrakter malzemenin porozitesi üzerinde olmuştur. Mikrosilikanın, refrakter malzemenin porozitesine yaptığı etki şekil 5.8'de gösterilmiştir. Mikrosilika oranı arttıkça refrakter malzemenin görünür porozitesi düşmektedir. Mikrosilika çok ince küresel taneli yapıya sahiptir ve bu nedenle refrakter malzeme içerisindeki boşlukları çok rahat doldurabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı malzemenin görünür porozitesini düşürmektedir. Malzemenin uzun süreli kullanımı açısından mikrosilika önemli bir bileşendir. Özellikle curufa direnç açısından refrakter yapı için önemli bir bileşendir.



Şekil 5.8. n = 0,23 durumunda 1300^{O}C'de pişirilmiş numunelerde mikrosilikanın görünür poroziteye etkisi

Genel olarak bu grup numunelerin sonuçları karşılaştırıldığında mikrosilika oranının kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde %5 ile %9 arasında olması refraktere iyi özellik kazandıracaktır. Ancak mikrosilikanın fazla kullanılmaması gerekir çünkü silika oranı alümina refrakter yapısında arttıkça malzemenin mukavemetinde düşüşe sebep olabilecek, anortit ve gehlenit gibi fazlar oluşabilir. Bu nedenle belirtilen yüzde aralığında mikrosilika kullanımı uygun olacaktır.

.

5.5. 5. Grup Numunelerin Sonuçları ve Kalsine Aluminanın Etkisi

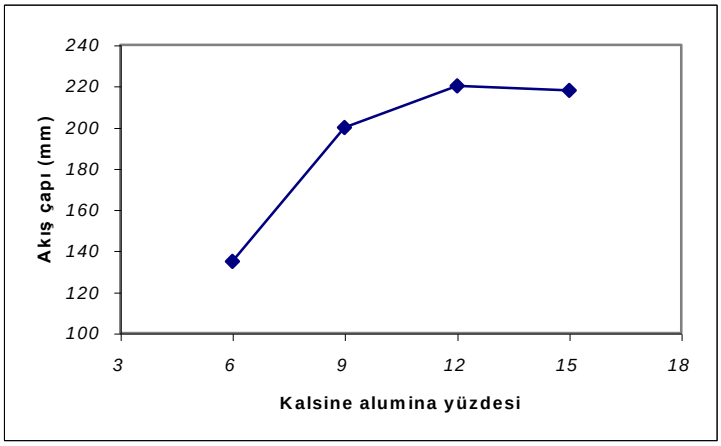
Bu grup numunelerin hazırlanmasındaki amaç, kalsine aluminanın alumina esaslı kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerdeki etkisini incelemektir. Numuneler 110^{O}C'de 24 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Test sonuçlarındaki akış çapı döküm yapıldıktan 10 dakika sonraki akış değeridir. Akış testi yapıldığı sırada ortam sıcaklığı 23^{O}C'dir 5. grup numunelerin test sonuçları tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. 5. grup numunelerin sonuçları

	5A	**5B**	**5C**	**5D**
Kalsine Alumina (%)	*6*	*9*	*12*	*15*
Pudra Tabular Alumina (%)	*27,66*	*24,66*	*21,66*	*18,66*
Akış Testi(mm)	135	200	220	218
Yoğunluk (g/cm^3)	3,01	3,05	3,02	3,03
Porozite (%)	15,1	13,8	15	14,8

Kalsine alumina dökülebilir refrakterlerde malzemenin reolojik özelliklerini geliştirmek açısından önemli bir bileşendir. Kalsine aluminanın kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde en belirgin etkisi malzemenin akış özellikleri üzerinde olmuştur. Kalsine aluminanın akış özellikleri üzerindeki etkisini gösteren grafik, şekil 5.9'de verilmiştir. Kalsine alumina oranı arttıkça malzemenin akışkanlık özellikleri artmaktadır ancak %12'den sonraki kalsine alumina miktarı akış özelliklerinin gelişmesinde fazla etkili olmamaktadır. Kalsine alumina ince taneli yapısı itibarı ile malzeme içerisindeki sürtünmeyi azaltmaktadır bu nedenle de malzemenin akış özellikleri gelişmektedir. Genel olarak sonuçlara bakıldığında %8-12 arası kalsine alumina kullanımı kendi kendine akan dökülebilir refrakterlerde uygun olacaktır.

.



Şekil 5.9. n = 0,23 durumunda kalsine aluminanın akış çapına etkisi

5.6. 6. GRUP NUMUNELERİN SONUÇLARI VE SİTRİK ASİTİN ETKİSİ

6. grup numuneler, alumina esaslı kendi kendine akabilenn dökülebilir refrakterlerde geciktirici etkisini incelemek için hazırlanmıştır. Geciktirci olarak sitrik asit kullanılmıştır. Geciktiriciler malzemenin priz alma süresini uzatmaktadır. Numuneler 110^{O}C'de 18 saat kurutulduktan sonra 1300^{O}C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Test sonuçlarındaki akış değeri döküm yapıldıktan 10 dakika sonraki akış çapıdır. Akış testi yapıldığı sırada ortam sıcaklığı 19^{O}C'dir. 6. grup numunelerin test sonuçları tablo 5.7'da gösterilmiştir

Tablo 5.7. 6. Grup numunelerin sonuçları

Sitrik asit (%) *Su (%)*	**6A** *0,02* *5,6*	**6B** *0,04* *5,65*	**6C** *0,06* *5,1*	**6D** *0,08* *5,4*
Akış Testi(mm)	152,5	167,5	147,5	130
Priz Alma Süresi (dk.)	13	30	25	60
Yoğunluk (g/cm^3)	2,97	3,03	3,01	3
Porozite (%)	17,1	13,9	14,2	15,2

Dökülebilir refrakterlerde priz alma süresi önemli bir parametredir. Malzemenin döküm yapılırken donmaması gerekir, aksi takdirde malzemenin çalışılabilirlik özelliği kalmaz. Dökülebilir refrakterlere priz alma süresini geciktirmek için bazı

.

ilaveler yapılır. Bu tez çalışmasında geciktirici olarak sitrik asit kullanılmıştır. Geciktiricinin etkisi en belirgin olarak malzemenin priz alma süresi üzerinde farkedilmiştir. Tablo 5.7'de belirtilen sonuçlar incelendiğinde belirgin bir şekilde sitrik asit oranı arttıkça malzemenin priz alma süresinin arttığı görülmektedir. Ancak sitrik asit oranı %0,06 olduğu zaman priz alma süresinde bir düşüş görülmektedir. Bunun sebebi kullanılan su oranından kaynaklanmaktadır. Dikkat edildiğinde bu oranda kullanılan su oranı diğerlerinden düşüktür. Bu değerde su oranının az olması priz alma süresini düşürmüştür. Buradan da şu söylenebilir ki; refrakter malzemede kullanılan su oranı da malzemenin priz alma süresini etkilemektedir. Kullanılan su oranı arttıkça malzemenin priz alma süresi artmaktadır. Sitrik asitin malzemenin priz alma süresini arttırmasının sebebi, refrakter malzemenin içindeki hidratlaşmanın uzun sürmesidir.. Malzemenin içindeki hidratlaşma tamamlanınca malzeme priz almış olur ve bunu geciktirerek malzemenin priz alma süresini etkilemektedir. Malzemenin döküm sırasında donmasını engellemek için sitrik asit kullanımı uygun olacaktır.

6. GENEL SONUÇLAR

1) Tane boyut dağılım modulunun 0,21, 0,22 ve 0,23 olduğu durumlarda akıcılığın çok iyi olduğu saptanmıştır.

2) Tabular alüminaya alternatif olarak kahverengi korund ve beyaz korundun kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde kullanılabileceği saptanmıştır. Kalsine boksitin ise vibrasyon uygulanarak akışının sağlanması daha uygun olacağı saptanmıştır.

3) Kalsine alüminanın %6 ile %12 arasında kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde akış özelliklerini arttırdığı saptanmıştır.

4) Mikrosilikanın %3 ile %12 arasında kullanıldığı zaman kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter malzemelerin görünür porozitesini düşürdüğü saptanmıştır. Ayrıca mikrosilika %3 ile %9 arası kullanıldığında akıcılığı arttırdığı,%9 ile %12arası kullanıldığında ise akıcılığı düşürdüğü görülmüştür.

5) Pişirme sıcaklığı 1100^{O}C'den1500^{O}C'ye çıkartıldığı zaman mukavemetin arttığı saptanmıştır.

.

6) Sitrik asit sisteme %0,02 ile%0,08 arası ilave edilmiştir ve bu aralıkta kullanıldığında malzemenin priz alma süresini arttırdığı görülmüştür. Su oranının da malzemenin priz alma süresini etkilediği saptanmıştır.

Genel olarak bütün deneyler sonucunda; kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter üretiminde tabular alumina kullanımı uygun olacaktır. Bu hammaddeye alternatif olarak ise kahverengi korund ve beyaz korund bu tür refrakter üretiminde kullanılabilecektir. Tane boyut dağılım modulu 0,23 olması optimum sonuçları verecektir. Buna alternatif olarak tane boyut dağılım modulunun 0,22 ve 0,21 seçilmesi de kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter üretiminde uygundur. Kurutma işleminden sonra yapılan pişirme işlemi sıcaklığının $1300^{O}C$ ve üzerinde seçilmesi yapıdaki sinterlermeyi en uygun seviyeye çekecektir. Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter malzemede reolojik özellikleri geliştirmesi için kalsine veya reaktif alümina kullanımı % 8-12 arası, mikrosilika kullanımı ise % 6-9 arası uygun olacaktır. Malzemenin akıcılığını arttırmak için çok düşük miktarlarda dispersan, priz alma süresini arttırmak için ise çok düşük miktarlarda sitrik asit kullanımı uygun olacaktır.

7. ÖNERİLER

1) Değişik tane boyut dağılım modulleri denenebilir

2) Değişik dispersanlar denenebilir. Örn; Vanisperse CB, Darvan C, Darvan 811D

3) Değişik geciktiricilerin etkileri denenebilir.

4) Hızlandırıcıların etkileri denenebilir.

5) Çimento yerine hidrolik bağlayıcı olarak hidratlaşabilir alümina kullanabilir.

6) Tabular aluminaya alternatif refrakter malzemeler kullanarak, değişik tane boyut dağılım modullerinde karışım hazırlanabilir ve bunların özellikleri incelenebilir.

7) Zeta potansiyeli, viskozite v.b. gibi refrakterin reolojik özelliklerini etkileyecek parametrelerin ölçümleri yapılabilir.

8) Dinger & Funk Denklemim kullanılarak değişik tane boyut dağılımlarında özellikler incelenebilir.

.

KAYNAKLAR

[1] **Altun, A.,** 2000, Effect of Temperature on the Mechanical Properties of Self Flowing low cement refractory concrete, *Cement and Concrete Research*, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Dokuz Eylül University.

[2] **Banerjee, S.,** 1998, Monolithic Refractories, World Scientific Publishing.

[3] **Banerjee, S.,** 1993, Thermal and Corrosion Properties of Monolithic Refractories for Iron and Steel Applications, Key Engineering Materials, Vol. 88, 1-20.

[4] **Bauer, W., Franke, R.,** Corrosion of monolithic refractory castables for steel production at high temperatures, *Intocast AG*,Duisburg

[5] **Bugajski, M., Schwaiger, R.,** 1996, Self Flowing Castables, Veitsch-Radex Rundschau.

[6] **Dinger, D.R. and Funk, J.E.,** 1992, Particle Packing II-Review of Packing of Polydisperse Particle Systems, *Interceram*, 41,n2, 95,96.

[7] **Dinger, D.R. and Funk, J.E.,** 1992, Particle Packing III-Discrete versus continuous particle sizes, *Interceram*, 41,n5, 332-334.

[8] **Durmuş, Ç.,** Eylül 1998, Alümina Esaslı Dökülebilir Refrakterlerin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTU Fen Bilimleri Enstitüsü.

[9] **Durmuş, C., Sönmezler, Y.**, Synthesis and properties of self flowing castables based on alumina, *Metamin A.S.*

[10] **Devlet Planlama Teşkilatı,** 2001 Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu(Refrakter), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.

[11] **Fuhrer, M., Hey, A., Lee, W.,** 19 August 1997, Microstructural Evolution in Self-forming Spinel/Calcium Alüminate-Bonded Castable Refractories, Department of Engineering Materials, University of Sheffield, *Journal of the European Ceramic Society*.

[12] **Geçkinli, E.,** 1991, İleri Teknoloji Malzemeleri, ITU Kimya Metalurji Fakultesi.

[13] **Hart, L.D.,** 1990, Production Processes. Properties and Applications for Tabular Alumina Refractorry Aggregates, Alumina Chemicals Science and Technology Handbook.

.

[14] **Keegan, N.,** 1998, Raw Materials for the Refractories Industry, *Industrial Minerals Raw Materials Survey*.

[15] **Mingü, K.,** 2 Ocak 2002, Alümina Esaslı Dökülebilir Refrakterin SiC ve C ilavesi ile Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTU Fen Bilimleri Enstitüsü

[16] **Myhre, B.,** 1994, The Effect of Particle size Distrubition on Flow of Refractory Castables, Elkem Refractories, *International Ceramics*, Norway

[17] **Myhre, B., Sandberg, B.** April 1994, Microsilica-A Versatile Refractory Raw Material, Elkem Refractories, *Refractories Research and News*

[18] **Myhre, B., Sunde, K.,** April 1992, Tabular Alumina Based Refractory Castables-Part 1, Elkem Refractories, *International Ceramics,* Norway.

[19] **Nikishawa, A.,** 1984, Technology of Monolithic Refractories, Plibrico company Japan Ltd. Pub.

[20] **National Science and Industry Forum Reports,** February 1994, Ceramics in Australia, Australian Academy of Science, *National Science and Industry Forum Reports.*

[21] **Orisenkova, O.,** Linings of the Secondary Metallurgy Vessels in Focus of SLOVMAG a.s. Lubenik, Slovak Republic

[22] **Özen, İ.,** Haziran 1998, Magnezit-Karbon Refrakterlerde Granülasyon İncelemesi ve Antioksidan Katkısı, *Yüksek Lisans Tezi*. İTU Fen Bilimleri Enstitüsü

[23] **Oliveir, I., Studart, A., Valenzuela, F., Pandolfelli, V.,** September 2002, Setting behaviour of ultra-low cement refractory castables in the presence of citrate and polymethacrylate salts, Federal University of Sao Carlos, *Ceramics International*.

[24] **Özgen, S.,** 2002, Seramik Malzemelerin Üretimi II-Yardımcı Ders Notları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[25] **Petzold, A., Ulbricht, J.,** 1994, Feuerbeton. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

[26] **Parr, C., Revais, C., Evangelista, P.,** Control of Formulation and Optimization of Self-Flow Castables Based on Pure Calcium Aluminates.Lafarge Aluminates, *Refractories Application and News*, Volume 7, Number 2.

.

[27] **Roy, J.M., Tingley, L.R.,** 1994, High Performance Aluminas for Refractories, *Interceram*, Vol.43, No.4.

[28**] Sezer, B.,** 1994, Gümrük Birliğine Girerken Türk Refrakter Sektörü, *Seramik ve Refrakter Üreticileri Yayınları*, n1, İstanbul.

[29] **Silvonen, J.,** 2003, Porous ceramic castable refractories, Powerpoint Presentation, Institute of Material Science

[30] **Studart, A., Zhong, W., Pileggi, R., Pandolfelli, V.,** Processing of Zero Cement Self-Flow Alumina Castabales, *The American Society Bulletin*, Federal University of Sao Carlos.

[31] **Studart, A., Zhong, W., Pandolfelli, V.,** 1999, Rheological Design of Zero-Cement Self Flow Castables, *The American Society Bulletin*, Federal University of Sao Carlos

[32] **The Technical Association of Refractories,** 1998, Refractories Handbook, Japan.

[33] **www.ceminerals.com/t1064.html**

[34] **www.azom.com/details.asp?ArticleID=1573**

[35] **www.ceramicindustry.com**

[36] **www.alümina.alcoa.com/products/tabular.html**

[37] **Yamamoto, A., Noda K., Sakamoto, S., Teraushi, T.,** 1996, The Application of Self-Flow Castables for Tundishes. *Taikabutsu Overseas*, Vol.16, No:4, 109.

[38] **Zawrah, M., Khalil, N.,** 2000, Effect of Mullite Formation on Properties of refractory castables, Ceramic Department, National Research Center, *Ceramics International.*

[39] **Zhou, X., Sankarayanane, K., Rigaud, M.,** 2003, Design of Bauxite-Based low-cement pumpable castables: a reological approach, Ecole Polytechnique de Montreal, *Ceramics International*

.

ÖZGEÇMİŞ

1979 Kdz. Ereğli'de doğmuştur. Liseyi Kdz. Ereğli TED Koleji'nde bitirdikten sonra, 1997 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun olmuştur. Lisans programı gereği ERDEMİR (Çelikhane ve Kok Fabrikası) ile ÖZDEMİR Boru & Profil'de staj yapmıştır.

2001 Bahar Döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü Üretim Metalurjisi Program'ında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır. Şu anda halen SÜPERATEŞ Refrakter Fabrikasında Yüksek Lisans Tez çalışmalarına devam etmektedir.

.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATEŞTE RAFİNASYON FIRINI BACA TOZLARINDAN BAKIR VE ÇİNKONUN KAZANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Ali ÖZTÜRK

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ

MAYIS 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATEŞTE RAFİNASYON FIRINI BACA TOZLARINDAN BAKIR VE ÇİNKONUN KAZANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Ali ÖZTÜRK
(506011170)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Haziran 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2005

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Cüneyt ARSLAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Servet TİMUR
Yrd.Doç.Dr. Gökhan ORHAN (İ.Ü.)

MAYIS 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca her türlü desteğinden ve yapıcı tavrından dolayı Danışmanım Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamın başından sonuna kadar yaşadığım birçok zorluğa, beraber olarak göğüs gerdiğimiz en zor zamanlarımda yanımda olduğunu gösteren ve onunla beraber çalışma şansına sahip olduğum için çok mutlu olduğum Sayın Yrd. Doç. Dr Gökhan ORHAN'a gerçekten minnettar olduğumu belirtmek istiyorum.

Deneysel çalışmalarım sırasında her zaman desteklerini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Alim Gül'e, Öğr. Gör. Dr. Vecihi GÜRKAN'a, Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya, Doç. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e, Araş. Gör. Selim ERTÜRK'e, Araş. Gör. Aybars GÜVEN'e, Araş. Gör. Güldem KARTAL'a, Araş. Gör. Özgenur KAHVECİOĞLU'na ve Araş. Gör. Ozan KÖKKILIÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans Tez konumla ilgili olarak çalışmama olanak sağlayan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Başkanı sayın hocam Prof. Dr. Niyazi ERUSLU'ya, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans yapabilmem konusunda her türlü desteği veren sayın hocam Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Deneysel çalışmalarım esnasında kimyasal analizleri büyük titizlikle yapan, laboratuvarlarını benimle paylaşan ve deneysel çalışmalarım müddetince her zaman yanımda olduklarını bildiğim Kimya Yük. Müh. Mahpare DEMİRKESEN ve Kimya Müh. İnci KOL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm öğrencilik hayatım boyunca yanımda olan can dostlarım Gürkan GENÇ, Gökhan ÖZAKSOY, İlker YASAN'a ve yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2005 Ali ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vi
ÖZET vii
SUMMARY viii

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. GENEL BİLGİLER 2
2.1. Bakır Üretimi 2
2.1.1. Pirometalurjik Yöntemler 2
2.1.2. Hidrometalurjik Yöntemler 3
2.2. İkincil Bakır Üretimi 4
2.3. Bakırın Rafinasyonu 4
2.3.1. Bakırın Ateşte Rafinasyonu 5
2.4. Rafinasyon Fırınları 6
2.4.1. Konstrüksiyon 6
2.4.2. Yakıt 6
2.4.3. Rafinasyon İşleminde Kullanılan Başlıca Fırın Tipleri 7
2.4.3.1. Reverber Tipi Fırınlar 8
2.4.3.2. Döner Silindirik Fırınlar 8
2.5. Rafinasyon İşlemi 9
2.5.1. Şarj 9
2.5.2 Oksidasyon 9
2.5.3 Poling(Kavaklama) 10
2.5.3.1. Okside Olmuş Bakırın Gazla Redüklenmesi 11
2.5.3.2. Okside Edilmiş Bakırın Propan Gazı ile Redüklenmesi 12
2.5.3.3. Ateşle Rafine Edilen Bakırın Kimyasal Analizi 13
2.6. Ateşle Rafinasyon Metodunun Uygulanmasına Ait Örnekler 14
2.6.1 Calument and Hecla 14
2.6.2 British Copper Refineries Ltd. 14
2.6.3 Ontario Refining Company 15
2.6.4. Anaconda Company 15
2.6.5 The Luanshya Smelter Ltd. – Zambia 16
2.7. Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş. Hakkında Bilgiler 16

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR 20
3.1. Baca Tozlarının Değerlendirilmesi 20

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 25
4.1. Hammadde 25
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 29

4.3. Deneysel Sonuçlar **31**
4.3.1. Sıcaklığın Etkisi 31
4.3.2. Asit Konsantrasyonunun Etkisi 33
4.3.3. Karıştırma Hızının Etkisi 36
4.3.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi 40

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **42**

KAYNAKLAR **44**

ÖZGEÇMİŞ **46**

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Çeşitli blister bakırların kimyasal analizi (% olarak).....	5
Tablo 2.2.	Çeşitli işletmelerde üretilen anot bakırın kimyasal analizi (% olarak).....	13
Tablo 4.1.	Deneylerde Kullanılan Bakır Rafinasyon Fırını Baca Tozunun Kimyasal Analizi……..	27
Tablo 4.2.	Deneylerde Kullanılan Bakır Rafinasyon Fırını Baca Tozlarının Elek Analiz Sonuçları.....	29
Tablo 4.3.	Değişik asit konsantrasyonlarında 70°C'de elde edilen Cu ve Zn verimleri [K/S: 1/20, 120 dakika, 300 devir/dakika].....	34
Tablo 4.4.	Değişik asit konsantrasyonlarında 80°C'de elde edilen Cu ve Zn verimleri [K/S: 1/20, 120 dakika, 300 devir/dakika].....	35

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Noranda işletmesinde ateşte rafinasyon işlemi için kullanılan reverber fırın kesitleri 7
Şekil 2.2 : Bir döner silindirik fırın tipi ……..... 8
Şekil 2.3 : Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Proses Akım Şeması 18
Şekil 2.4 : Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Baca Filtresi Proses Akım Şeması.….....19
Şekil 4.1 : Ateşte Rafinasyon Fırını Baca Tozu X-Işınları Diyagramı..... 27
Şekil 4.2 : Ateşte Rafinasyon Fırını Baca Tozunun Mineralojik Analizi..... 28
Şekil 4.3.a : Deneysel Çalışmaların Yapıldığı Deney Düzeneğinin Fotoğrafı.. 30
Şekil 4.3.b : Deneysel Çalışmaların Yapıldığı Deney Düzeneğinin Şematik Görünümü.....30
Şekil 4.4 : Sıcaklığın çinko verimine etkisi..... 32
Şekil 4.5 : Sıcaklığın bakır verimine etkisi..... 32
Şekil 4.6 : Değişik asit konsantrasyonlarında elde edilen Zn çözünme verimleri değişim eğrisi.....35
Şekil 4.7 : Değişik asit konsantrasyonlarında elde edilen Cu çözünme verimleri değişim eğrisi..... 36
Şekil 4.8 : 150 devir/dakika karıştırma hızında elde edilen Zn ve Cu verimleri değişim eğrisi..... 37
Şekil 4.9 : 300 devir/dakika karıştırma hızında elde edilen Zn ve Cu verimleri değişim eğrisi ..…… 37
Şekil 4.10 : 600 devir/dakika karıştırma hızında elde edilen Zn ve Cu verimleri değişim eğrisi 38
Şekil 4.11 : 750 devir/dakika karıştırma hızında elde edilen Zn ve Cu verimleri değişim eğrisi 38
Şekil 4.12 : Karıştırma hızının çinko çözünme verimine etkisi 39
Şekil 4.13 : Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi.....39
Şekil 4.14 : K/S oranının çinko çözünme verimine etkisi……..40
Şekil 4.15 : K/S oranının bakır çözünme verimine etkisi……..…….....41

ATEŞTE RAFİNASYON FIRINI BACA TOZLARINDAN BAKIR VE ÇİNKONUN KAZANILMASI

ÖZET

Günümüzde bakır metali üretimi cevherden başlayan primer üretim yöntemleriyle ve bakır içerikli ikincil hammaddelerin (hurdalar, primer üretim tesisleri atıkları vb.) değerlendirilmesi ile gerçekleştirilir.

Bakır üretiminde elde edilen bakırın satılabilir kaliteye getirilebilmesi ve/veya anot olarak dökülerek elektrolitik rafinasyona gönderilmesi için bakırdaki oksijenin uzaklaştırılması şarttır. Bu işlem ise indirgeyici gazlarla sağlanabilir. Bu gazlarla oluşan redüksiyon reaksiyonları sonucu oksijen miktarı istenilen sınır değerlere (%0.02-0.05 O_2) indirilmiş rafine bakır elde edilir. Bu işlemler sırasında rafinasyon fırınında oluşan baca tozları filtre sistemlerinde tutulmakta olup içerdiği farklı renkli metaller ve ağır metallerden dolayı doğrudan alıcı ortama verilememekte ve firmanın arazisinde depolanmaktadır. Depolanan ateşte rafinasyon fırını baca tozu bileşimini Cu, Zn, Pb, Fe, Ni, Al, Sn ve Mg gibi renkli ve ağır metallerin oksitleri oluşturmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; günde yaklaşık olarak 1 ton civarında oluşan, Thomas tipi ateşte rafinasyon fırını baca tozunda bulunan metalik değerlerden bakır ve çinkonun herhangi bir ön işlem uygulanmaksızın doğrudan hidrometalurjik yöntemlerle kazanılma olanağının araştırılmasıdır.

Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. Ve Tic. A.Ş. firmasından alınan ateşte rafinasyon fırını baca tozunun kimyasal analizinde %4.58 Cu ve %3.49 Zn içerdiği belirlenmiştir. H_2SO_4 ile yapılan çözündürme işlemlerinde sıcaklık, H_2SO_4 konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı gibi parametrelerin metal çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve elde edilen optimum koşullar: 70°C çözelti sıcaklığı, 1/20 K/S oranı, 600 devir/dakika karıştırma hızı ve 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. 120 dakika liç süresi sonunda çinko ve bakır % 100 verimle çözeltiye alınmıştır.

RECOVERY OF COPPER AND ZINC FROM FIRE REFINING FURNACE FLUE DUSTS

SUMMARY

Nowadays, the world copper demand is supplied by the evaluation of primary copper resources, recycling of old process tailings, re-evaluation of copper scraps and secondary copper resources.

Blister copper (98.5% Cu) is not pure enough for electrical applications, and needs to be further treated. Fire refining is an old technique, similar to the Bessemer converter, in which air is blown through the melt and flux is added to eliminate the impurities. First, air is blown through the liquid copper to oxidize any residual sulfur. Excess oxygen was originally removed by "poling" with logs of poplar tree, which decompose into carbonaceous products that are quickly oxidized. Nowadays natural gas, hydrogen, or ammonia is used for this purpose. The product is mostly cast into anodes (>99.5% Cu) and sent on to an electrolytic refinery; however given a high enough quality blister, fire refined copper can be used for alloys and special castings. Flue dust that materializes during the fire refining step of electrolytic copper production process, contains various colored and heavy metals such as, Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Mg, Al, and Sn. Flue dust not only remains untreated within the process but it is also very costly to stockpile due to its hazardous chemical composition.

The aim of this study is to recover the metallic values hydrometallurgically; mainly copper and zinc, from the flue dust that is kindly supplied by the largest refined copper producer of Turkey, with its 190,000 t/year production, "Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayii ve Ticaret A.Ş.". Dust sample supplied by "Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayii ve Ticaret A.Ş." was subjected to this experimental study and contained about 4.58% Cu and 3.49% Zn. The flue dust was hydrometallurgically dissolved without any prior treatment. Of these acidic leaching experiments, the parameters tried to be optimized were acid concentration, S/L ratio, stirring speed, temperature, and time. Approximately 100% of copper and zinc were dissolved at 0.5M H_2SO_4 concentration, 70°C, 1/20 S/L ratio, stirring speed of 600 rpm, and within 120 minutes of leaching period.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Blister bakır (%96.5-99 Cu), içerdiği safsızlıklardan dolayı düşük elektrik iletkenliğine sahiptir ve bu haliyle endüstriyel olarak kullanılabilir kalitede değildir. Yapısında belirli miktarlarda S, Fe, Co, Ni, Pb, Sn, Sb, Ag, Au vb. içerir. Bundan dolayı bakırın safsızlıklarının giderilmesi gerekmektedir. Bu safsızlıkların giderilmesi için ilk yapılan işlem ise ateşte rafinasyondur.

Ateşte rafinasyon işlemi; safsızlıkların giderilmesi için ergimiş metalin üzerine hava üfleme ve curuf yapıcı ilave edilmek suretiyle yapılan bir işlemdir. İlk olarak, sıvı bakırın üzerine hava üflenerek kalan kükürdün oksitlenmesi sağlanır. Bu işlemin ardından bakırda kalan fazla oksijen poling(kavaklama) adı verilen ve yaş kavak ağaçları ile yapılan bir işlem ile giderilir. Günümüzde bu işlem için doğal gaz, propan, hidrojen vb. maddeler kullanılmaktadır.

Genel olarak, pirometalurjik işlemler sonucu iki farklı atık oluşmaktadır. Bunlar curuf ve baca tozudur. Curuf genellikle prosese tekrar beslenerek yine proses içinde geri kazanılırken, baca tozu ya konvertere geri besleme ya da tesis dışında farklı bir zenginleştirme işlemi ile içindeki değerler geri kazanılabilmektedir.

Literatürde, flaş ergitme ve konverter baca tozlarının değerlendirilmesi üzerine genellikle hidrometalurjik yöntemlerle metalik değerlerin kazanılmasına yönelik çalışmalar olmasına rağmen, ateşte rafinasyon fırını baca tozlarının değerlendirilmesi ilgili çalışmalar yok denecek kadar azdır.

Bu tezin amacı ise, Türkiye'nin en büyük ikincil kaynaklardan bakır üreticisi olan Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş.'ne ait Thomas tipi ateşte rafinasyon fırını baca tozlarından bakır ve çinkonun optimum koşullarda herhangi bir ön işlem uygulanmadan ekonomik olarak geri kazanılmasıdır.

2. GENEL BİLGİLER

Bakır, bilinen en eski metallerden biri olup, M.Ö. 7000 yılında Anadolu'da üretilmiştir. Kırmızımsı bir rengi metalik parlaklığı olan ağır, tel olarak çekilebilen, dövme ile şekillendirilebilen, ısıyı ve elektriği çok iyi iletebilen ancak manyetik duyarlılığı olmayan bir metaldir. Üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bakır endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın genel kullanım alanları şöyle sıralanabilir: Elektrik ve elektronik sanayi (%50), inşaat sanayi (%17), ulaşım sanayi (%11), endüstriyel cihazlar (%16), kimya, kuyumculuk ve boya sanayi (%6) [1].

2.1. Bakır Üretimi

Bakırın üretim yönteminin belirlenmesinde temel faktörler; cevherdeki bakır tenörü, kimyasal bileşim, metalin fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikleridir. Bu faktörler dikkate alınarak, bakır üretiminde pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik prosesler kullanılmaktadır [2].

Günümüz teknolojisinde pirometalurjik esaslı bakır üretimi; zenginleştirilmiş bakır konsantrelerinin ya mat moduna (konsantre içindeki bakırın ergimiş mat fazında zenginleştirilmesi) veya bakır moduna (kavurma-ergitme-konvertisaj adımlarının ardışık olarak gerçekleştirilmesi) göre işlenmesi yoluyla yapılmaktadır [2].

Hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimi ise; konsantredeki bakırın H_2SO_4, HCl vb. gibi farklı çözücülerin kullanıldığı sulu ortamlarda çözündürülerek sıvı faza alındığı bir dizi işlemler kademesini içerir [2].

2.1.1. Pirometalurjik Yöntemler

Sülfürlü bakır cevherlerindeki bakırı üretirken bakır, demir ve kükürt, diğer yabancı maddelerden ayrılarak Cu-Fe sülfürler bileşimi olan matta toplanır. Altın, gümüş ve platin grubu soy metaller, bakırın elektrolitik rafinasyonuna kadar onu takip ederler.

Bakırın metalik olarak elde edilmesi kavurma, ergitme ve konvertisaj olmak üzere üç kademe sonunda olur [3].

Günümüzde uygulanan klasik pirometalurjik bakır üretim teknikleri şunlardır[2].

- Şaft Fırın Teknolojisi(Mat Modu)
- Reverber Ergitme Prosesi(Mat Modu)
- Elektrik Fırınında Ergitme Prosesi(Mat Modu)
- Outokumpu Flaş Ergitmesi(Mat Modu)
- Inco Flaş Ergitme(Mat Modu)
- Mitsubishi Yöntemi(Bakır Modu)
- Noranda Prosesi(Bakır Modu)
- Hitachi Prosesi(Bakır Modu)
- Brixlegg, QSL ve TBRC Yöntemleri(Bakır Modu)

2.1.2. Hidrometalurjik Yöntemler

Genellikle oksitli cevherlere uygulanan hidrometalurjik yöntemlerde amaç, konsantredeki bakırı çözeltiye alırken istenmeyen safsızlıkların katı halde çökmesini sağlamaktır. Günümüzde bakır üretimine yönelik uygulanan prosesleri amonyak liçi, ön işlem görmüş konsantrelerin liçi ve klorür liçi olmak üzere 3 ana grupta toplayabiliriz [1].

Endüstride uygulanan proses örnekleri aşağıdadır;

- Arbiter Amonyak Liçi
- Kavurma-Liç-Elektrolitik Kazanma(RLE)
- Sheritt-Cominco Prosesi
- Kavurma, Sülfür-İndirgenmesi Prosesi
- Cymet Prosesi

Hidrometalurjik yöntemler sonrası çözünen bakır çözeltiden sementasyon, doğrudan elektroliz veya solvent ekstraksiyon-elektroliz metotları ile kazanılmaktadır [1].

2.2. İkincil Bakır Üretimi

Son yüzyılda gelişen çevre bilinci, birincil kaynakların sınırlı ve eskisi kadar zengin olmayışı ikincil kaynaklardan metal üretimini kaçınılmaz hale getirmiştir. Bundan dolayı şartlar doğada eskisi kadar zengin olarak bulunamayan bakırın ikinci kaynaklardan üretimini de önemli hale getirmektedir.

Uluslararası Bakır Çalışma Grubunun derlediği revize edilmiş verilere göre tahmini ikincil rafine bakır üretim miktarı 2003 yılında geçmiş üç yıldan bu yana 2.13 metrik tondan 1.75 metrik tona düşmüştür ve şu an bu miktar tüm dünyadaki ikincil rafine bakır üretiminin %11.5'ini oluşturmaktadır [4]. A.B.D. ve Rusya'da yapılan ikincil rafine bakır üretiminde düşüş ise üretimlerini devamlı arttıran Almanya, Japonya ve Çin Halk Cumhuriyeti tarafından dengelenmektedir. Çin Halk Cumhuriyet'inde dünyada yaşanan gelişmelerin aksine ikincil bakır üretiminde özellikle bakır ve bakır alaşımlı hurdaların ithalindeki büyük artıştan dolayı %20(56 000 t)'lik bir artış elde edilmiştir. Ayrıca, bunlara ilaveten oldukça önemli miktarda hurdadan kazanılan rafine bakır doğrudan alaşım, ingot vs. yapımı için fabrikalarda ve dökümhanelerde direkt olarak kullanılabilmektedir. Amerika'da sektördeki daralmadan dolayı ikincil bakır üretiminde 1997 yılından 2003 yılına kadar yaklaşık olarak %24'lük bir azalma yaşanmış ve bu durum günümüzde de devam etmektedir [4].

Metal İstatistikleri Bürosuna göre ise; 2001 yılına göre 130,000 tonluk düşüşe rağmen 2002 yılında bakır hurdalarından doğrudan ergitme yolu ile 3.7 milyon ton bakır geri kazanılmıştır. İkincil bakır üretimi düşüş trendi içerisindedir. 2002 yılında üretimde yaklaşık olarak 102,000 tonluk bir düşüş görülmüştür. İkincil metal üretim endüstrisindeki küçülmeden dolayı 1997'den 2002 yılına kadar üretimde yaklaşık olarak 325,000 tonluk bir düşüş görülmektedir [5]. Türkiye'de ise hurda bakırdan üretilen rafine bakır yılda tüketilen toplam bakırın yaklaşık olarak %25'ini oluşturmaktadır [6].

2.3. Bakırın Rafinasyonu

Tablo 2.1'de rafine edilmek üzere kullanılan çeşitli blister bakırların kimyasal içerikleri görülmektedir [7].

Tablo 2.1. Çeşitli blister bakırların kimyasal analizi (% olarak)

Üretildiği Yer	Cu	Ag(g/t)	Au(g/t)	As	Sb	Pb	Ni+Co	Zn	Fe	S	Se+Te
Katanga	96.50	1465	0.42	0.201	0.009	0.40	0.038	0.20	0.30	1.09	0.0002
Rio-Tinto	98.79	520	9.33	0.158	0.019	0.069	0.040	0.017	0.08	0.109	0.0065
Phelps-Dodge	99.20	708	14/15	0.005	0.006	0.030	0.040	0.002	0.04	0.035	0.030
Tennessee	99.20	241	1.42	0.005	0.006	0.013	0.025	0.002	0.044	0.023	0.025
Noranda	99.20	396	8	0.004	0.004	0.005	0.025	0.002	0.025	0.151	0.20
Calument-Hecla	98.70	-	-	0.04	-	-	-	-	1.00	0.2	-
Nkana	99.33	62	0.57	-	0.006	0.0029	0.0383	-	0.010	0.0265	0.0138
Ergani	98.69	173	14.3	0.0009	0.005	0.005	0.256	0.002	0.0123	0.014	0.006
Murgul	99.40	520	7.2	0.006	0.002	0.015	0.0006	0.014	0.0092	0.037	0.0116

Pirometalurjik bakır üretim sürecinde; bakır iki kademede rafine edilmektedir: Ateşte Rafinasyon ve Elektrolitik Rafinasyon. Elektrolitik rafinasyonun yapılabilmesi için bakırın öncelikle ateşte rafine edilip, anot bakır olarak dökülmesi gerekmektedir [7].

Ateşte rafinasyon işlemi aslında bir oksidasyon işlemidir. Bakırın içindeki yabancı maddeler, okside olarak kısmen gazlarla ve kısmen de curufla birlikte bakırdan ayrılmış olur.

Elektrolitik rafinasyon, bakırdan daha geç okside olabilen metallerin(Bi, Ni, Co, Se, Fe, As ve Pb) bakırdan ayrılmasını sağlamaktadır. Birçok hallerde tabi ürün olarak elde edilen soy metaller ise, bakırın elektroliz masraflarını karşılayabilmektedirler.

2.3.1. Bakırın Ateşte Rafinasyonu

Anot fırınlarına şarj edilen blister, hurda bakır, anot artığı geri dönen rafine bakırlar bünyesinde bulunan S, As, Sb, Bi, Fe, Pb ve Zn gibi elementlerin oksitlenerek bir kısmının buhar fazına geçirilmesi bir kısmının da curufa alınması oksidasyon işlemi ile gerçekleştirilir. Şarj bir taraftan ergitilirken bir taraftan da reküperatörlerden sağlanan sıcak hava ile oksidasyon gerçekleştirilir. Bakır okside olurken içerisindeki safsızlıklar okside olurlar ve yanarlar. Blister bakır bünyesinde bulunan kükürt homojen bir anot dökümünü ortadan kaldırır. Bu nedenle blister bakır içerisinde genellikle 100-200 ppm arasında bulunan kükürdün yakılarak SO_2 halinde gaz fazına geçmesi sağlanır. Bu işlem için gerekli oksijen sıvı metal içine oksitlenmiş bakır

vasıtasıyla sağlanır. Kükürdün oksijene olan afinitesi bakırdan fazla olduğundan, bakır oksit redüklenirken kükürt SO_2'ye oksitlenerek gaz fazına geçer [8].

Oksitleyici ortamın oluşturulması ile arsenik ve antimonda As_2O_3 ve Sb_2O_3 uçucu oksitlerini yapıp bacadan dışarı atılırlar. Diğerleri, fırına atılan curuf yapıcılarla silikat esaslı curuflar yaparak sıvı metal üzerinde toplanırlar. Bakır, bu safsızlıkların temizlenmesi için kullanılan oksidan ortamda belirli bir oranda bakır oksit (Cu_2O) haline geçer. Yaş kavak ağaçları veya doğal gaz ile yapılan redüksiyon işlemi sonunda oksit bakır metalik hale dönüştürülmeye çalışılır. Redüksiyonu tamamlanmış sıvı bakır döküm potalarında, döküm çarklarında ve Hazelet kontinü yöntemi ile anot şeklinde dökülmektedir [8].

2.4. Rafinasyon Fırınları

2.4.1. Konstrüksiyon

Genellikle yatay tip fırınlar kullanılmakla beraber, düşük kapasiteler için döner silindirik tipte fırınlar da kullanılmaktadır. Yatay fırınlar, ergitme işleminde kullanılan fırınlara nazaran daha küçük boyutlardadır (4-5 m eninde ve 8-13 m boyunda). Bir şarjda 120-350 ton bakırı ateşte tasfiye etmek, bu tip fırınlarda mümkün olabilmektedir. Hatta A.B.D'de(American Smelting and Refining Co. Garfield) 200 ton kapasiteye kadar silindirik rafinasyon fırınları kullanılmaktadır.

Eskiden silisli refrakter malzeme ile yapılan fırınlar artık tamamen manyezit refrakter malzemeye çevrilmişlerdir. Böylece tavan, asma tertibatlı olmak şartıyla yan duvarlar ve taban tamamen manyezit tuğla ile örülmektedir. Manyezit, şamot veya silika tuğlaya nazaran daha uzun ömürlü olmaktadır. Nitekim kuvars dövme toprağı ile astarlanan yatay silindir şekilli bir tasfiye fırınında ortalama 100 şarj alınmasına karşılık manyezit tuğla ile astarlandığında 350-400 şarj alınabilmektedir [7].

2.4.2. Yakıt

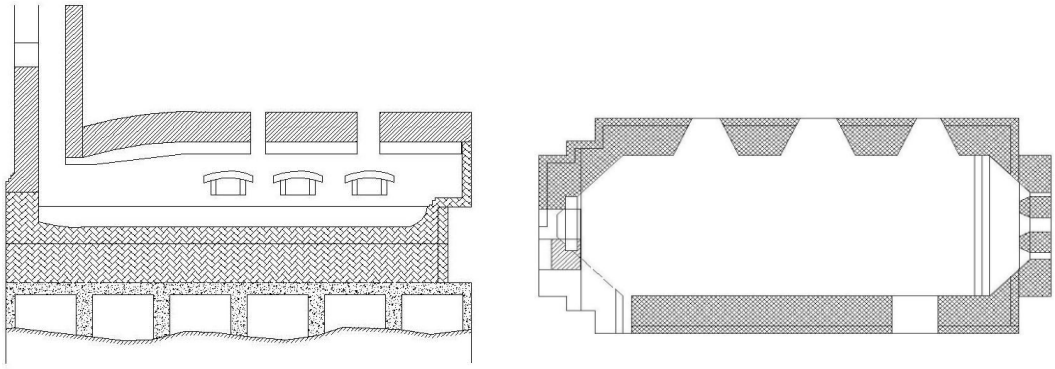
Rafinasyon fırınlarında(ergitmede kullanılan reverber fırınlarında olduğu gibi), pulverize kömür, akaryakıt ve çeşitli gazlar kullanılmaktadır. Rafinasyon fırınlarından çıkan gazlar, yüksek sıcaklıklı oldukları için doğrudan doğruya bacaya verilmezler. Gizli ısıların önemli bir kısmını geri kazanmak için genellikle; gaz

kazanına ve sonradan hava reküperatörlerine gönderilirler. Böylece rafinasyon fırınında yakılan yakıtın ortalama %35-40'ından faydalanarak buhar üretilmiş olur. Kömür külünün sıvı haldeki banyo yüzeyinde ince bir ısı izolasyon tabakası meydana getirmesinden dolayı, şarj tonuna düşen kömür sarfiyatı diğer yakıtlara nazaran daha fazla olmaktadır. Gaz yakıtın fazla kullanılmasının sebebi, gazın meydana getirdiği donuk alevin kömürün parlak alevine nazaran daha az radyasyon özelliğine sahip olmasından dolayıdır [7].

2.4.3. Rafinasyon İşleminde Kullanılan Başlıca Fırın Tipleri

Rafinasyon işleminde kullanılan fırınlar çoğunlukla reverber ve döner silindirik tip fırınlardır. Elektrik ark fırınlarını da aynı amaç için kullanmak mümkündür. Aslında fırınların şarjı ergitme ve sıvı halde tutmadan öteye bir fonksiyonları yoktur.

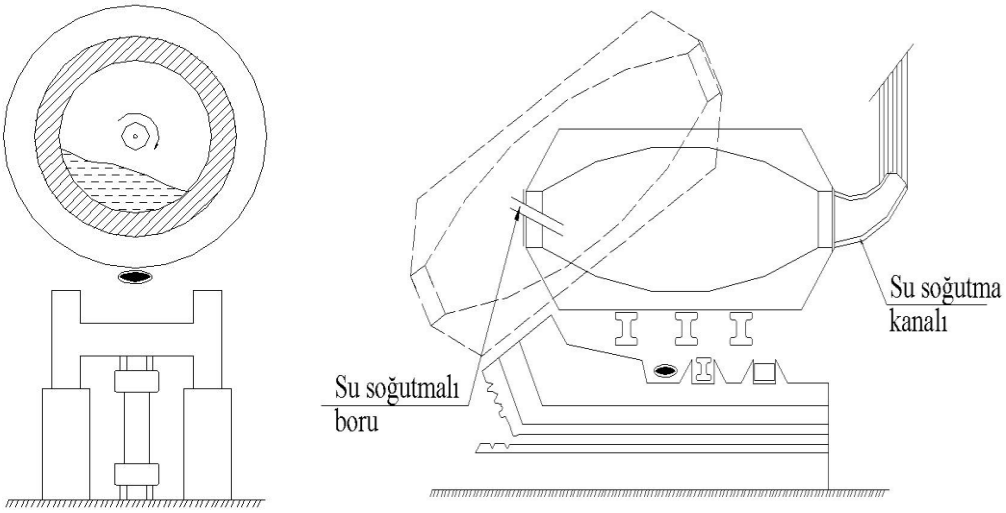
Reverber fırınların kapasiteleri şarj başına 150-450 ton arasında değişir. Böyle, yüksek tonajlara ulaşılmasında son zamanlarda oldukça hızlı döküm yapabilen döküm makinelerinin geliştirilmesinin rolü büyük olmuştur. Büyük ergitme kapasiteli reverber fırınları daha çok büyük bakır üreticisi firma ve rafineri tesislerinde kullanılırlar. Bu fırınların 50 tona kadar ergitme yapabilen tipleri vardır. Ancak ton başına genel maliyet arttığı için pek yaygın değildir. Aşağıdaki Şekil 2.1'de Noranda işletmesinde kullanılan bir reverber fırınının kesitleri görülmektedir [8].



Şekil 2.1. Noranda işletmesinde ateşte rafinasyon işlemi için kullanılan reverber fırın kesitleri.

Aynı amaç için Thomas tipi döner silindirik fırınlarda kullanılmaktadır. Kapasiteleri oldukça değişik olabilmektedir. 5 tondan 200 tona kadar olanlarına literatürde rastlanmıştır. Son zamanlarda 30-40 ton kapasiteli olanları küçük arıtma tesisleri için

revaçtadır. Bu fırınların en önemli avantajları rafinasyon için gereken sürenin reverber fırınlarına kıyasla çok kısa oluşudur (bilhassa küçük tonajlar için). Ayrıca verim ve fırın fiyatları açısından da uygundurlar. Şekil 2.2'de bir döner fırın basitleştirilmiş olarak gösterilmektedir [8].



Şekil 2.2. Bir döner silindirik fırın tipi.

2.4.3.1. Reverber Tipi Fırınlar

Şekil 2.2'de de görüldüğü gibi genellikle 4-5 m eninde, 8-11 m boyunda ve 1-3 m yüksekliğindedirler. Zemin, ilk önce çökmemesi için bir kaç dizi beton blokla kaplanır. Bunun üzerine 122 cm kalınlıkta ateş tuğlası döşenir. Dış cephe ve konkav olan üst yüzey çelik yada dökme demir saçlarla kaplanır. Bu saç örtü aynı zamanda fırına bir destek ve sağlamlıkta temin eder. Köşe ve birleştirme yerleri perçinlerle ya da rod bağlarla tutuşturulur [8].

Refrakter seçimi ise genellikle rafine edilecek bakırın özelliklerine bağlıdır. Empüritelerin değişik oluşu, şarjın iriliği ve sertliği gibi. Örneğin; fazla empüritesi olan hurda bakır için sert refrakterler istenir [8].

2.4.3.2. Döner Silindirik Fırınlar

Boyutları değişik olabilen bu fırınlar küçük ergitme tesisleri için oldukça elverişlidir. Yeni tip fırınların gerek yanma operasyonunda gerekse hareket yeteneğinde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir.

Fırının iki ucu da açıktır. Bir ucundan yakıt ve hava püskürtülerek yanma temin edilir. Sıvı yakıt ve hava belirli oranda karıştırılarak fırına püskürtülerek yanma

gazları karşı uçtaki açık ağızdan bir boru vasıtasıyla dışarı atılır. Bu gazlarla önemli miktar ısı dışarı kaçar. Onun için yanma gazları atmosfere verilmeden önce yakma havasının ısıtılmasında ve buhar üretiminde kullanılırlar.

Bu fırınlarda yine bir çelik sac ile desteklenmişlerdir ve esas iskelet bu şekilde kurulmuştur. Refrakter tabakaları değişik olabilir. 30-50 ton kapasiteli döner silindirik fırınlar için genellikle manyezit ve krom manyezit tuğlalar kullanılır [8].

2.5. Rafinasyon İşlemi

Günümüzde uygulanmakta olan rafinasyon metodunun orijinal Welsh metodundan farkı bulunmamaktadır. Ancak geçen zaman zarfında fırın yapısı bakımından büyük gelişmeler elde edilmiştir. Rafinasyon işlemi devamlı bir işlem olmayıp, belirli aralıklarla yapılmakta ve aşağıdaki kademelerden oluşmaktadır [7].

2.5.1. Şarj

Fırının şarj ediliş şekli; rafine edilecek bakırın fiziksel yapısına bağlı olmaktadır. Şayet sıvı haldeki bakır şarj edilecek ise; o takdirde şarj potadan, fırının yan duvarlarından uygun olanına yerleştirilen bir olukla fırına akıtılmak suretiyle yapılır. Aksine, şarj edilecek bakır katı halde ise, o zaman şarj makinesinden faydalanmak suretiyle şarj yapılır. Bu tip makineler şarj fırınının her tarafına şarj edecek şekilde yapılmışlardır. Makine uzun bir mil ucundaki platforma yerleştirilen bakır külçeleri fırının içine uzatabilmekte ve milin kendi ekseni etrafında dönmesi sayesinde fırına dökülebilmektedir [7].

2.5.2. Oksidasyon

Katı şarj eritildikten veya sıvı haldeki bakır fırına boşaltıldıktan sonra oksidasyon işlemi yapılır. Sıvı bakır banyosu içine daldırılan demir borularla basınçlı hava üflenir. Havanın oksijeni, bakırın içindeki yabacı maddeleri ve bu arada bir kısım bakırı da okside eder. Demir borularda yavaş yavaş okside olarak banyonun yüzeyinde ve önemli bir kısmı yabancı maddelerin oksitlerinden meydana gelen curufa karışır.

Katı halde şarj edilen bakırın erimesi, sıvı haldeki blister bakırın rafine işleminden daha çok zamana ihtiyaç gösterir. Ancak bu işlemin daha fazla zaman almasının bir sakıncası bulunmamaktadır. Çünkü katı şarj, daha erime yapılırken bir miktar okside

olur ve böylece rafinasyon işleminin gerektirdiği hava üfleme süresi kısaltılmış olur. Şarjın erime sırasındaki oksidasyonu, hava üflenmesi suretiyle yapılan oksidasyondan daha hızlıdır [7].

Oksidasyon yapılırken kükürt, arsenik ve antimon uçucu oksitler yapıp fırın gazlarıyla birlikte sıvı bakırdan ayrılırlar. Diğer metal oksitleri, bir miktar bakır oksitle birlikte banyonun yüzeyinde toplanırlar. Çeşitli oksitlerden meydana gelen bu kitle oldukça kıvamlıdır. Bazen banyo yüzeyine bir miktar kuvars tozu serpilmek suretiyle bu metal oksitlerin curuflaşması sağlanmış olur. Yapılan curufun miktarı ve özellikleri, rafine edilen bakırın içindeki yabancı maddelerin cins ve miktarlarına bağlı olmaktadır. Curuf, üretildikçe dışarı akıtılır ve sonunda banyo yüzeyi yağlı bir görünüşe sahip sıvı Cu_2O ile kaplanmaya başlar. Bu safhada oksidasyon işlemi tamamlanmış ve bakır banyosu oksijenle (Cu_2O halinde) doymuş hale gelmiştir [7].

Oksidasyon işleminin sonlarına doğru ufak kepçelerle bakır numunesi alınır. Numunenin dışı ve kırılma yüzeyinin gösterdiği duruma göre, bakır banyosunun oksitlenme derecesi tespit edilir. Bakırdaki kükürt miktarı azaldıkça (SO_2 gazından dolayı) meydana gelen kabarcıklar azalır ve kaybolur. Oksitlenme safhası tamamlandığı zaman numune tuğla renginde iri kristalli ve gevrek bir yapı gösterir. Bu şekildeki bakıra "Set-Bakır", oksijenle doymuş bakır denmektedir [7].

Bakır, set-bakır safhasına geldiği zaman, içindeki yabancı maddelerin hemen hepsi okside olup, kısmen gazlarla, kısmen de banyo yüzeyinden dışarı akıtılan curuf ile taşınmış olur. Geride kalan bakırın bir kısmı okside olduğu için bu oksitlerin daha sonraki işlem ile indirgenip metalik bakıra çevrilmesi gerekmektedir [7].

2.5.3. Poling(Kavaklama)

Sıvı bakır banyosu içindeki Cu_2O'nun indirgenmesi, banyo içine yaş odun daldırılarak yapılır. Odun, ısının etkisiyle kısmen yanar, kısmen de parçalanıp H_2O, CO, H_2 ve hidrokarbon gazları çıkarır. Bu gazlar, hem sıvı banyoyu karıştırır hem de rastladıkları Cu_2O'yu indirgerler. İşlem devam ederken ufak kepçelerle numune alınmakta ve deoksidasyondan dolayı alınan numunenin kırılan yüzeyi metalik gül renginde bir görünüş kazanır. Kristaller küçük, yüzey ipek görünüşlüdür. Bu safhadaki bakıra "Tough-Pitch" bakır denir [7].

Poling yapmak üzere en çok yaş kavak ağaçları kullanılır. Ağaçlar 15-25 cm çaptadırlar. Yaş ağaç daha çok hacimde su buharı ve gaz verdiği için, kuru ağaca

tercih edilmektedir. Kullanılan ağaç miktarı, bakırın içindeki O_2 miktarına ve ağaçtan ne ölçüde faydalanıldığına bağlı olarak değişmektedir. Genellikle ton bakır başına 25-50 dm^3 kavak ağacı kullanılmaktadır.

Poling işlemi sonunda elde edilen tough-pitch bakır, tamamen oksijensiz değildir. İçeriğinde %0.05'e kadar O_2 (%0,45 Cu_2O) vardır. Bu bakır kalıplara döküldüğü zaman üst yüzeyi düzgüne yakın çok hafif bombeli olup, üstün fiziksel ve iletkenlik özelliklerine sahiptir.

Bakırın içindeki oksijen, belirtilen miktarın çok altına düştüğü zaman fiziksel özelliklerinde (kopma, sertlik vb.) azalmalar görülür. Ateşle rafine edilmiş bakırda daima bir miktar yabancı maddeler kalmaktadır. Çünkü rafinasyon işlemi yapılırken meydana gelen oksitleri tamamen bakırdan ayırmak mümkün olamamaktadır. Fakat bunlar oksit olarak kaldıkları müddetçe bakırın özelliklerine pek zarar vermezler. Ancak poling işlemi yapılırken redüklendikleri takdirde, bakır ile alaşım yapıp onun fiziksel özelliklerine zarar verirler. Bu durumda bakır sert olup, döküme elverişli değildir. Poling yapılırken meydana gelen CO-H_2 gazları, içinde oksijen bulunmayan bakırda çözünürler. Aksi halde, bakırda çözünmeyen CO_2 ve H_2O meydana gelir [7].

2.5.3.1. Okside Olmuş Bakırın Gazla Redüklenmesi

A.B.D'de Phelps Dodge Corporation firmasının Douglas, Arizona'daki bakır rafinerisindeki geliştirilmiş bir metotla 1964 yılından bu yana poling işleminde, yaş ağaç yerine doğal gaz kullanılmaktadır. Ancak bu doğal gazın büyük bir çoğunluğunu metan teşkil etmektedir.

Metan gazı, sıvı bakır banyosu içinden geçirildiği zaman hiçbir değişikliğe uğramaksızın banyo yüzeyine yükselip orada yanmaktadır. Doğal gazın, bakır oksitleri redükleyebilecek bir hale gelebilmesi için, kompozisyonundaki metanın CO ve H_2 gazlarına çevrilmesi gereklidir. Bu işlem Douglas'daki (Arizona, ABD) rafineride kurulan özel bir tesiste, doğal gazı belirli orandaki hava ile kısmen yakmak suretiyle yapılmaktadır. Doğal gaz içindeki metanın yanması, 2.1 no'lu reaksiyon uyarınca olmaktadır [7].

$$CH_4 + 0.5O_2(\text{hava}) + 1.88\ N_2 = CO + 2H_2 + 1.88\ N_2 \qquad (2.1)$$

Hava: $CH_4 = 2.38$

Aslında metanın CO ve H_2 gazlarına dönüşmesi yukarıda gösterilen reaksiyondaki gibi basit olmayıp, oldukça komplekstir. Bu yüzden hava/metan oranı 2.38 olmayıp, uygulamada 2.85-3.00 arasındadır. Doğal gazın bu şekilde kısmen yanması esnasında meydana gelen gizli ısı kayıplarını karşılamak üzere kullanılan hava, ısıtılarak sisteme verilmektedir. Kullanılan doğal gaz, kükürdünden arınmış olarak rafineriye gelmektedir. Böylece rafinasyon işlemi yapılırken ayrıca bir kükürt problemi ile karşılaşılmamaktadır [7].

Değiştirilmiş doğal gaz iki tüyere ile tasfiye fırınına verilmektedir. Oksidasyon işlemi tamamlanıp curuf, dışarı alındıktan sonra, tüyerelere gaz sevk edilir. Önce gaz, fırın boşluğuna üflenir.

Fakat hemen fırın eğilmek suretiyle gaz tüyereleri sıvı bakır banyosunun altına indirilmiş olabilir. Çalışma esnasında tüyerelerden biri veya her ikisi de tıkandığı takdirde, fırın geri çevrilmek suretiyle tüyereler sıvı banyo düzeyinin yukarısına çıkarılmış olur. Tıkanmış olan tüyereler çelik şişler ile açıldıktan sonra fırın eğildikten sonra, gaz ile rafinasyon işlemine devam edilir. Tüyerelerin temizlenmesi için beş dakikadan az bir zaman kullanılmaktadır. Değiştirilmiş gazın kimyasal analizi; %1.41 CO_2, %0.55 CH_4, %17.70 CO, %44.78 N_2, %33.26 H, %2.30 H_2O'dur [7].

Değiştirilmiş doğal gaz 1.11 kg/cm^2 basınçla rafinasyon fırını tüyerelerine verilmektedir.

2.5.3.2. Okside Edilmiş Bakırın Propan Gazı ile Redüklenmesi

Kennecott Copper Corporation firmasının "Ray Mines Division Smelter" izabe hanesinde ilk defa 1965 yılında propan gazı, okside edilmiş bakırın redüklenmesinde kullanılmıştır. Böylece rafine olmuş bakırın içindeki oksijen miktarının istenen limite indirmekte hiç bir zorlukla karşılaşılmamıştır [7].

Yaş kavak ağacı yerine propan gazı kullanmak suretiyle aşağıdaki faydalar sağlanmaktadır:

- Yaş kavak ağacının hareket ettirilmesi ve sıvı metal ile temas ettiği zaman meydana gelen patlamalar tamamen ortadan kaldırılmıştır.
- Kavak verme teçhizatına gerekli bakım masrafları minimuma indirilmiştir.

- Yaş kavak verme esnasında, anot fırının ısıtılması için gerekli masraflar ortadan kalkmaktadır. Çünkü propan gazı ile bakır deokside edilirken sıvı metal banyosu soğumamaktadır. Bu yakıt tasarrufu, toplam anot fırın yakıt sarfiyatının %25'ini bulmaktadır.
- Propan gazı ile yapılan deoksidasyon esnasında metal sıçramaları daha az olacağı için, hem temizlik işleri azalır hem de yanmış kavak ağacının geride kalan kısımlarının etrafa yığılıp kirletmesi önlenir.

Propan gazı kullanıldığı zaman, deoksidasyon süresi de, kavak kullanılmasına kıyasla yarı yarıya (3 saatten 1.5 saate) inmektedir [7].

2.5.3.3. Ateşle Rafine Edilen Bakırın Kimyasal Analizi

Tablo 2.2.'de ateşle rafinasyon sonucu elde edilen anot bakırına ait çeşitli işletmelerin kimyasal analiz sonuçları verilmektedir [7].

Tablo 2.2. Çeşitli işletmelerde üretilen anot bakırın kimyasal analizi (% olarak)

İşletmeninAdı	Cu	Ag(g/t)	Au(g/t)	As	Sb	Pb	Ni+Co	Fe	S	Se+Te	O	Bi
Nichols	99.20	283	5.7	0.03	0.01	0.02	0.06	0.001	-	0.02	0.10	-
Nichols(2)	99.60	1405	71.5	0.144	0.12	0.12	0.27	0.002	-	0.17	0.30	-
Noranda	99.50	376	239	0.0004	Eser	Eser	0.02	0.016	0.003	0.29	0.09	0.003
Montreal-East	99.49	888	130	0.0126	0.0073	0.0236	0.014	0.008	0.015	0.18	-	-
Nkana	99.40	63	0.6	-	-	-	-	-	0.003	-	0.003	-
Raritan	99.25	850	11.3	0.6	0.022	0.053	0.050	0.058	0.004	0.086	0.10	0.003
Baltimore	99.25	95	1.75	0.06	0.05	0.03	0.01	-	-	0.08	-	-
Tacoma	99.20	70.8	1-5	0.08	0.05	0.06	0.14	0.05	0.008	0.01	-	-
Pert-Amboy	99.53	8.58	0.21	0.033	0.02	0.038	0.03	0.01	0.004	0.04	-	-
Hoboken-Belgium	99.00	29.00	0.01	0.17	0.025	0.20	0.16	0.002	-	0.01	-	-
Great Falls	99.30	1895	8.5	0.085	0.44	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 2.2'de, ateşle rafine edilmiş bakırda %99.2-99.6 arasında bakır ve %0.4-0.8 arasında yabancı maddeler bulunduğu görülmektedir. Anot bakırın birçoğunda oksijen, tough-pitch bakıra yeten miktardan daha fazladır. Soy metaller ve bazı yabancı maddeler bakırın içinde kaldığı için, bunlar oksijeni bünyelerinde tutmuş olurlar. Anot bakır, elektrolitik rafine işleminden sonra katot bakıra çevrilir. Katot bakırdaki yabancı maddelerin toplamı, bakırın %0.06'sının altında kalır [7].

2.6. Ateşle Rafinasyon Metodunun Uygulanmasına Ait Örnekler

2.6.1. Calument and Hecla

Bu işletmede reverber tipi rafinasyon fırınları kullanılmaktadır. Fırında her bir şarjda 250-400 ton bakır rafine edilebilmektedir. Hidrometalurjik metotlarla üretilen tersip bakırı da rafinasyon fırınına şarj edilmektedir. Katı haldeki bakır bir eritme fırınında eritildikten sonra sıvı halde rafinasyon fırınına şarj edilir. Boru ile sıvı bakır banyosuna basınçlı hava vermek suretiyle oksitleme işlemi yapılır. Şarja karıştırılan tersip bakırın bünyesindeki oksijen, oksidasyon süresinin kısaltılmasına yarımcı olur.

Oksidasyon işlemi tamamlanıp, banyo yüzeyinde toplanan curuf da dışarı alındıktan sonra banyonun üzeri redüktif kömür ile örtülür. Ve poling işlemine geçilir. Kavak verme işi, bakırdaki oksijeni miktarı %0.05-0.04'e düşünceye kadar devam ettirilir. Elde edilen tough-pitch bakır, anot kalıplarına dökülüp soğutulur.

Rafine edilen bakırda bir miktar arsenik olup, onun ayrılması şu özel işlemle sağlanır;

Curuf, okside olmuş haldeki sıvı bakır banyosu yüzeyinden dışarı alındıktan sonra banyo içine toz halinde anhidrit soda tozu üflenir. Arseniğin büyük çoğunluğu soda ile birleşip sodyum arsenat yapar.

$$2As + 5Cu_2O \rightarrow 10Cu + As_2O_5 \quad (2.2)$$

$$As_2O_5 + 3Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_3AsO_4 + 3CO_2 \quad (2.3)$$

Sodyum karbonat, sıvı metal banyosu sıcaklığında erir ve banyo yüzeyinde akışkan bir curuf tabakası oluşturur. Üretilen sodyum arsenat bu curufta çözünür ve curuf ile birlikte dışarı alınır. Bakırda aynı zamanda antimon da var ise, o da arseniğe benzer şekilde reaksiyonlar yaparak bakırdan ayrılır. Sodyum karbonat curufu, çok korozif olduğu için, teşekkül eder etmez, hemen fırından dışarı akıtılır. Aksi halde fırının tuğlalarını hızla aşındırır. Bu curuf çekildikten sonra poling işlemi bilinen şekilde yapılır. Daha çok, daha soda curufu çekilmeden poling işlemine başlanır [7].

2.6.2. British Copper Refineries Ltd.

Rafine tesisleri İngiltere'de Prescot şehrinde olup, Roan Antelope izabehanesinden gelen blister bakır tasfiye edilir. Fırın 200 ton kapasiteli olup, pulverize kömür ile ısıtılır.

Şarj yapılırken fırın tabanına zarar vermemek amacıyla önce ince hurda malzeme ve teller şarj edilir. Şarj eridikten sonra curuf dışarı çekilir ve basınçlı hava borusu sıvı bakır banyosu içine daldırılarak oksidasyon yapılır. Oksidasyon işlemi devam ederken, kepçe ile alınan bakır numunesi %0.90 oksijen içeriğinde oluncaya kadar, bir taraftan da oluşan curuf dışarı çekilir. Son curuf çekildikten sonra banyo yüzeyi oldukça kalın ve mümkün olduğu ölçüde az kükürtlü, bir kok tabakası ile örtülür. Rafine bakır hurdası, işlemin bu safhasında banyoya şarj edilip ergitilir.

Poling işlemi, bilindiği şekilde yapılır ve bakırdaki oksijen miktarı, % 0.03-0.04'e indiği zaman döküme başlanır [7].

2.6.3. Ontario Refining Company

Bu işletmede 3 adet 300'er ton kapasiteli rafinasyon fırını çalıştırılmaktadır.

Şarj yapılırken taban tuğlalarının zarar görmemesi için, taban önce anot hurdaları şarj edilir. Bunun üzerine esas blister şarjı yapılır. Şarj eriyip içinde %0.60 oksijen birikinceye kadar oksidasyona devam edilir. Curuf çekildikten sonra sıvı bakır banyosu yüzeyi ince kok tabakası ile örtülür ve poling işlemi yapılır. Rafine edilmiş bakırın içinde fazla miktarda (%0.45) nikel kalır. Rafinasyon fırınında elde edilen curuf, şarjın %2'si kadardır. Bu curuf soğuduktan sonra kırılıp, izabehaneye gönderilir. Yakıt olarak kullanılan pulverize kömür, şarjın %11-12'si ağırlığındadır.

Ateşle rafinasyon işleminde, en zor ayrılan metal bizmuttur. Bu metal ancak elektroliz işleminden sonra bakırdan ayrılabilmektedir [7].

2.6.4. Anaconda Company

Anaconda işletmesinde döküm ve rafinasyon işlemi geçmişe uygun olarak yapılmaktadır. Blister bakır konverterden 3.96 m^3 hacimli potalara taşınarak rafinasyon fırınına boşaltılır. Fırınlar iki adet olup 3.96 m çaplarında ve 8.23 m uzunluğundadırlar. İç yüzeyi manyezit tuğlalarla örülmüştür.

Döküm şarjı 180-200 ton bakır civarındadır. İlk etapta katkılar oksitleninceye kadar 6.12 atm. basınçla oksidasyon havası üflenir. Curuf yüzeyden alınarak bir potada toplanıp tekrar konvertere gönderilir. Poling için yaş çam ağacı gövdeleri kullanılır. Daldırma işlemi için hidrolik bir tertibattan yararlanılır. 1127-1143°C sıcaklıkları arasında döküm işlemine başlanır [7].

2.6.5. The Luanshya Smelter Ltd. – Zambia

Pulverize kömür ile ısıtılan iki adet 3.96 m çap ve 9.14 m uzunluğundaki döner fırın ile çalışmaktadır. Fırınlar konvertere bitişik olarak yerleştirilmiştir. Sıvı şarj potalarla yapılır. Standart 25 tonluk potalarla 10 şarj yapılmaktadır. Fırınların kapasitesi 220-250 ton civarındadır. Oksidasyon, 2.54 cm ve 1.27 cm çaplı çelik borularla hava üflenerek yapılır. Borular bir asbest örtü ile kalıplanmışlardır. Oluşan curuf sıyrılır ve potalarla tekrar konvertere gönderilir.

Poling işlemi genellikle 35-45 cm çaplı ve 6-7.5 m uzunluğundaki yaş ağaçlarla yapılır. Poling işlemine gaz kabarcıkları azalıncaya kadar devam edilir. Poling işleminden sonra yüzey bir mangal ya da düşük kükürtlü bir kok kömürü tabakasıyla kaplanır. Bundan sonrada döküm işlemine geçilir [8].

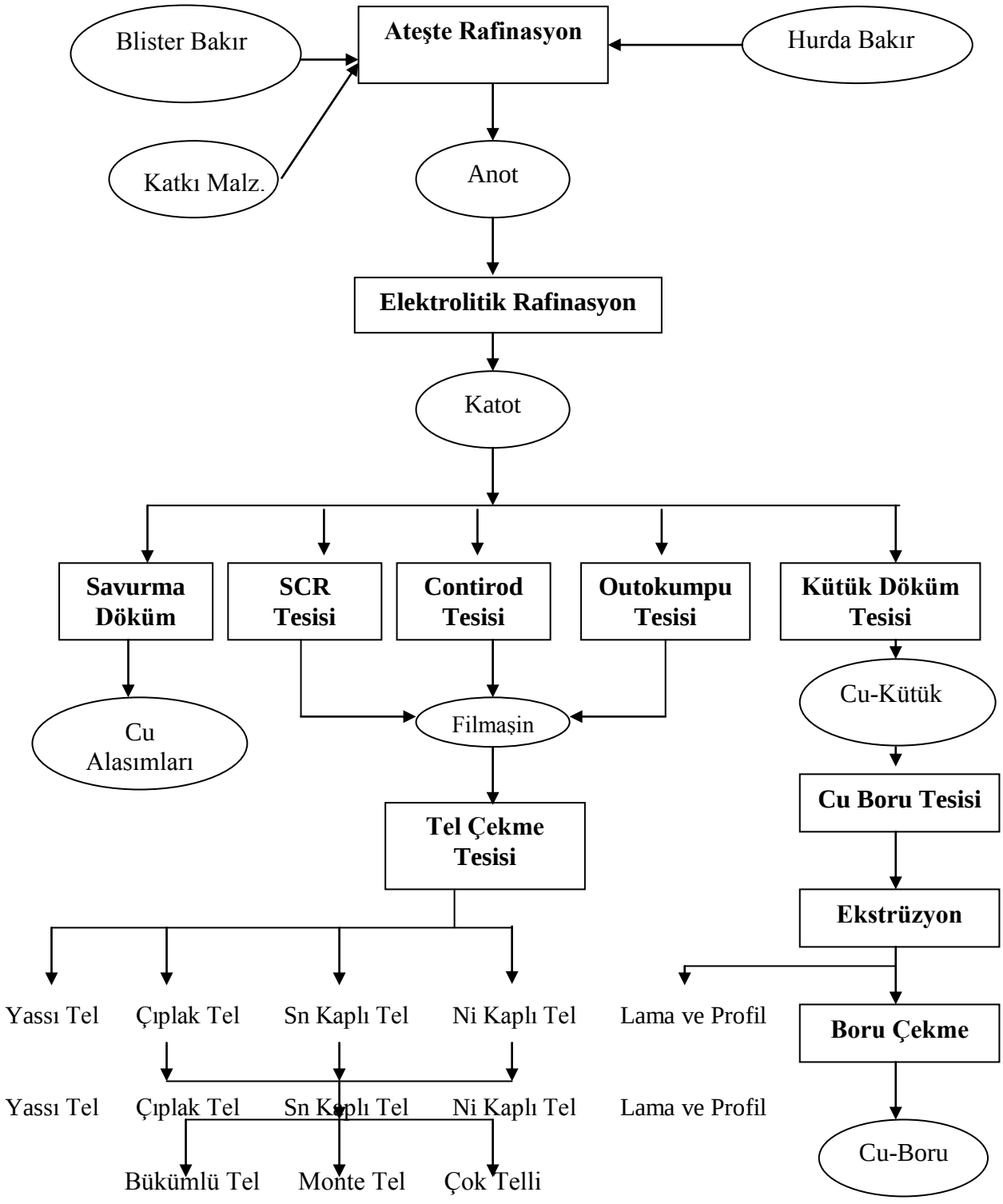
2.7. Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi ve Ticaret A.Ş. Hakkında Bilgiler

Sarkuysan firması 1972 yılında 100 kadar sarraf, kuyumcu ve sanatkarlardan oluşan bir grup tarafından kurulmuştur. Uçak sanayi, motor sanayi vb. birçok konuda yapılan değerlendirmeler sonucunda cevherden çıkarılan ham bakırın içindeki altın ve gümüş gibi kıymetli metallerin kaybını önlemek, saf bakırın yanında bunları da ülke ekonomisine kazandırmak hedefine yönelik olarak bir bakır rafinasyon tesisi oluşturulmuştur. 10.000 ton/yıl'lık kurulu kapasitesi ile 1975 yılında üretime başlayan Sarkuysan Firması günümüzde eriştiği 190.000 ton/yıl'lık kapasitesi ile 5 kıtada 60 ülkeye üretiminin %75'ini ihraç etmektedir [9].

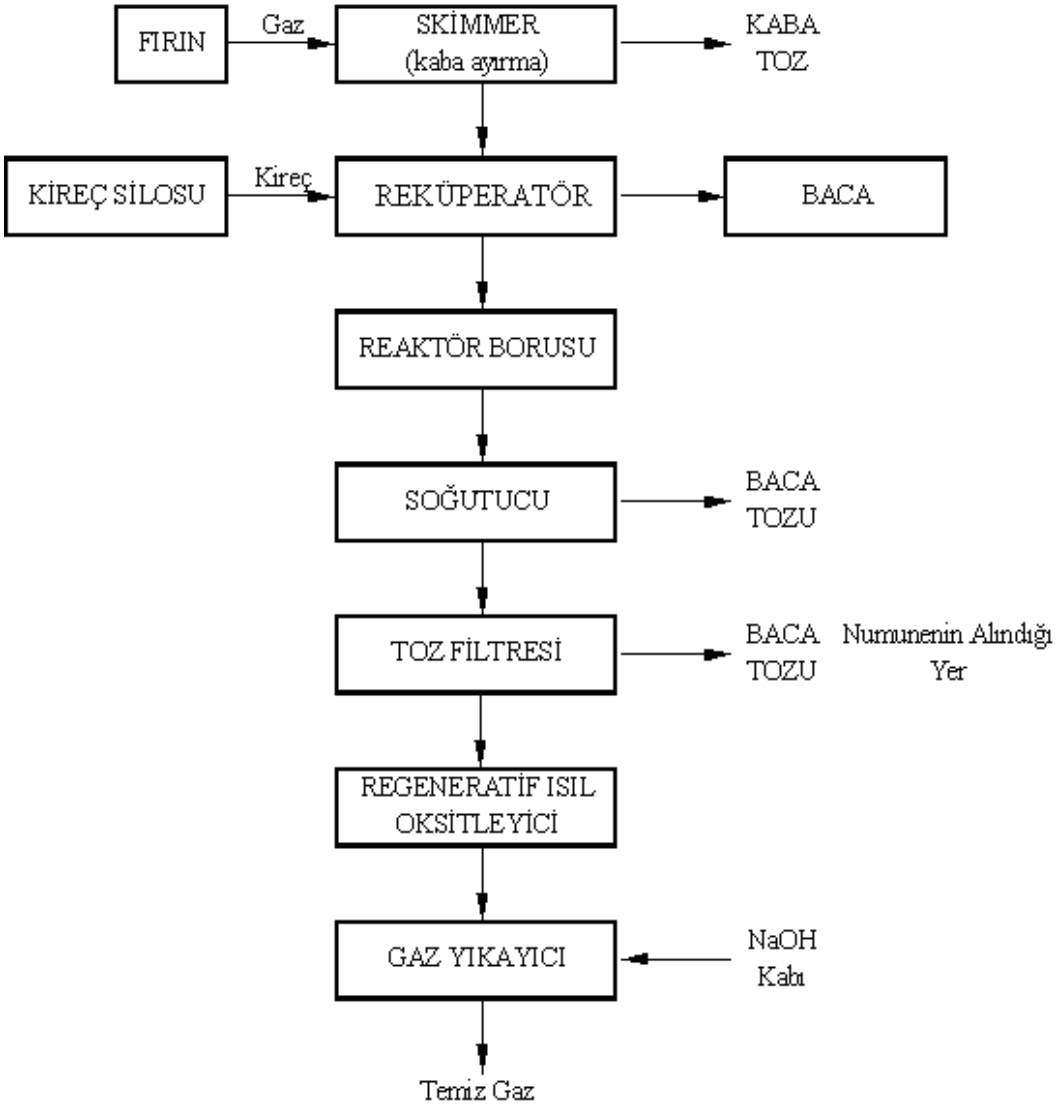
Şekil 2.3'te gösterilen Sarkuysan Tesisi'ne ait proses akım şemasına göre, blister ve hurda bakır; silis kumu, kireç, kömür, demir gibi curuf yapıcıların ilavesi ile esnekliği yüksek Thomas tipi döner tambur fırınlarda ergitilip yaklaşık 1250^{o}C'de metalurjik işleme (empüriteleri oksitleme ve onu takiben oksitlenmiş olan bakırı redükleme) tabi tutulmakta ve yaklaşık %99.5 Cu saflığında metal olarak anot kalıplarına dökülmektedir. Karusel tipi otomatik döküm makinasında, ağırlık ve soğuma hızı kontrol altında tutularak elde edilen 300 kg'lık anotlar elektroliz ünitesinde doğru akım etkisi altında saflaştırılmakta ve katoda dönüştürülmektedir. Elektrolit 170–200 g/l sülfürik asit, 40–50 g/l bakır (bakır sülfat olarak) içermekte ve 62-65^{o}C'de tutulmaktadır. Uygulanan akım yoğunluğu 220–240 A/m^{2}dir. Klasik yöntemde uygulanan bu nispeten düşük akım yoğunluğu prosese bağlı metal

stokunun yüksek olmasına neden olması bir dezavantajdır; ancak bunun karşılığında erişilebilen katot kalitesinin de çok yüksek olması en önemli tercih nedenidir [10].

Yaklaşık olarak son 25-30 yıldan bu yana firmalarda gelişen çevre ve doğal hayatı koruma bilinci ile Sarkuysan firması da Thomas tipi döner tambur fırın bacasına çevreyi daha fazla kirletmemek için baca tozu filtre sistemi uygulanmıştır. Fırından çıkan gazların temiz şekilde doğaya bırakılması için kurulan bu filtre sisteminin basit bir proses şeması Şekil 2.4'te verilmiştir. Filtre sisteminin çalışmasıyla günde ortalama bir tona yakın baca tozu elde edilmektedir. Bu çıkan baca tozları firmanın arazisinde yaptırmış olduğu kapalı bir alanda depolanmaktadır [9].



Şekil 2.3 Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Proses Akım Şeması [10].



Şekil 2.4. Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Baca Filtresi Proses Akım Şeması [9].

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Konu ile ilgili literatürde çok fazla çalışma olmadığından daha çok pirometalurjik bakır üretimi sırasında çeşitli kademelerde açığa çıkan baca tozlarının değerlendirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarla ilgili bilgiler verilmiştir.

3.1. Baca Tozlarının Değerlendirilmesi

Yüksek tenörlü cevherlerin hızla tüketimi ve ana metal ihtiyacının artmasıyla birlikte metalurjik proses atıklarında bulunan metalik değerlerin kazanılması çalışmaları oldukça önem kazanmaktadır. Günümüzde bakır üretim tesislerinde değerlendirilebilecek miktarda bakır ve diğer değerli metalleri içeren baca tozları ortaya çıkmaktadır.

Geveci ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, Karadeniz Bakır İşletmeleri (KBİ) flaş fırını baca tozunun, çinko, kurşun, germanyum, arsenik ve bizmut; konverter baca tozunun ise yüksek oranda bakır(%50), çinko, kurşun ve bizmut gibi geri kazanılabilecek değerli metalleri içerdiği tespit edilmiştir. KBİ metalurjik bakır üretim tesisindeki konverter baca tozundan bakır ve çinkonun geri kazanımı için fırında kavurma ve sülfürik asitle liç yöntemleri kullanılmıştır. Baca tozunun mineralojik yapısı incelendiğinde, yapıdaki bakırın büyük bir kısmının bakır sülfür (Cu_2S) minerali olduğu görülmüştür. Bakır sülfür sülfürik asit solüsyonunda çözünmemektedir. Bu kapsamda, liç öncesi kavurma yapılarak, bakır sülfürün bakır okside veya bakır sülfata dönüştürülmesi gerekmektedir. Kavurma sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir [11].

$$4\,Cu + O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O \quad (3.1)$$

$$2\,Cu_2O + O_2 \rightarrow 4\,CuO \quad (3.2)$$

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2 \quad (3.3)$$

$$Cu_2S + 3\,O_2 + SO_2 \rightarrow 2\,CuSO_4 \quad (3.4)$$

Deneylerde kullanılan numunenin kimyasal analizi sonucuna göre baca tozunun %65.73 Cu, %1.44 Fe, %1.20 Pb, %0.78 Zn ve %15.71 S içerdiği belirlenmiştir. KBİ konverter baca tozunun kavurma ve liç çalışmalarında incelenen parametreler, kavurma sıcaklığı ve süresi, liç süresi, liç zamanı, katı-sıvı oranı ve liç sıcaklığıdır. Her deneyde 25 g baca tozu kuvars karışımı 200 g/l sülfürik asit içeren çözeltide liç edilmiştir. KBİ baca tozuna optimum koşullar altında yapılan kavurma ve liç deneylerinde liç çözeltisinin pH değeri 1.4 olup, çözündürme sonunda çözeltide 70.34 g/l bakır, 0.45 g/l çinko ve 0.69 g/l demir bulunmaktadır [11].

Tümen ve Bailey tarafından yapılan piritle kavurma yoluyla metalik değerlerin baca tozlarından kazanımı araştırmasında bakır curufları ve baca tozlarının sülfatlayıcı kavurma ile içinde bulunan bakır, nikel, kobalt, çinko ve demir çözünürlüğünün kolaylaştırılmasına çalışılmıştır [12]. Proses ön kavurmadan sonra curuf ve baca tozlarının piritle kavrulması ve kalsinenin liçinden oluşmaktadır. Kavurma ve liç koşullarının metal kazanımına etkileri incelenmiştir. Sülfürlü curufların doğrudan kavrulmasıyla önemli değerde bakır çözünürlüğü sağlanmıştır. Piritle yapılan kavurma işlemi ise verimi arttırmıştır. Buna karşın baca tozlarından bakırın kazanılmasında pirit ilavesiz yapılan kavurma işlemlerinde baca tozu içindeki bakırın sülfatlanması gerçekleşmemektedir. Sülfatlaşma miktarı az olduğundan, bakır çözünme verimi de düşüktür ve bu nedenle piritle kavurma işlemi yapılmıştır. Curuf ve pirit içindeki bazı metaller sülfürlü formdadır. Sülfatlaşma sonrası sülfatlı ürünler çok hızlı bir şekilde suda veya az asidik çözeltilerde çözünmektedirler. Curuf ve pirit içindeki bileşenlerin sülfatlaşma mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir [12].

$$2\ MeS + 3\ O_2 \rightarrow 2MeO + 2\ SO_2 \quad (3.5)$$

$$2\ MeO + 2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ MeSO_4 \quad (3.6)$$

$$MeS + 2\ O_2 \rightarrow MeSO_4 \quad (3.7)$$

Baca tozunun piritle kavurma ve liç çalışmalarında incelenen parametreler, kavurma sıcaklığı ve süresi, liç süresi, liç zamanı, pirit/baca tozu oranı ve liç sıcaklığıdır. Kavurma sıcaklığı ile ilgili yapılan deneylerde ön kavurmaya tabi tutulmuş baca tozları curuf ve baca tozuna 0.1 pirit/curuf oranında pirit ilavesiyle 400-750°C arasında çeşitli sıcaklıkta 2 saat kavrulmuş, daha sonra elde edilen kalsineler %10 katı/sıvı oranında oda sıcaklığında 15 dakika liç edilmiştir. Bakır kazanma verimi

550°C'ye kadar artmakta daha sonra azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta metal veriminin azalması metal sülfatların ayrışmasından dolayı olmaktadır. Bunlara ek olarak, kalsinelerden elde edilen liç çözeltilerinin pH değerleri de artmaktadır. Bu da yüksek sıcaklıkta verim artışını açıklamaktadır.

Bakır kazanma veriminin, baca tozu içerisindeki sülfür oranına bağlı olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle deneylere çeşitli oranlarda pirit eklenerek devam edilmiştir. Yapılan deneylerin sonuçlarına göre pirit/baca tozu oranının 0.25'e kadar pirit miktarının artmasıyla bakır kazanma verimi de artmaktadır. Bu orandan sonra pirit ilavesiyle kayda değer bir bakır kazanma verimi artışı olmamaktadır. Liç sıcaklığının artmasıyla herhangi bir kazanma verimi artışı olmamıştır. Pülp yoğunluğu %25'e kadar kazanma veriminde fazla bir değişim olmamıştır. Bu değerin üzerinde kazanma verimi hızla azalmaktadır [12].

Bir başka çalışmada ise, Karadeniz Bakır İşletmeleri'nin baca tozu ve konverter curuflarından sülfürik asit ile kavurma yöntemi ile bakır, kobalt ve çinkonun geri kazanılması olanakları araştırılmıştır [13]. Asit kavurmasından sonra metalik değerlerin çözelti içine alınması için sıcak liç uygulanmıştır. Liç deneylerinde; kavurma sıcaklığının, kavurma süresinin, asit/curuf oranının ve liç öncesi ısıl bozundurma uygulamalarının metal çözünmesine etkileri incelenmiştir. 150°C'de 3:1 asit/curuf oranı ile 2 saat kavrulan kalsinelerden yapılan liç işlemi sonucunda %88 Cu, %87 Co, %93 Zn ve %83 Fe geri kazanımı elde edilmiştir. Asit kavurma sıcaklığının ve sürenin artması Co ve Zn çözünmesine etki etmemesine rağmen, Cu çözünürlüğünde önemli miktarda artışa neden olmuştur. Liç öncesi ısıl bozundurma uygulamaları metal kazanımlarında küçük düşüşlere neden olmasına rağmen; demirin hemen hemen hiç çözülmemesi, liç çözeltilerinden metal kazanma kademesinde en önemli nokta olan demirin uzaklaştırılması için çok önemlidir [13].

Giray tarafından yapılan çalışmada ise Sarkuysan firmasından alınan ve %6.73 Cu, %6.86 Zn, %2.92 Pb, %1.71 Sn, %0.023 Ni, %0.124 As içeren bakır rafinasyon fırını baca tozu kullanılmıştır. Yapılan deneylerde piro+hidrometalurjik yöntemler kullanılmıştır. Bu amaçla sülfatlayıcı kavurma işlemine yönelik olarak piritle kavurma deneyleri yapılmıştır. Kullanılan piritin tane boyutu tamamı 100 mikron altında olup; yapılan kimyasal analizinde %0.419 Cu içerdiği görülmüştür. Ön deneylerden yola çıkılarak malzemede bulunan bakırın oksitli bir yapıda olduğu tahmin edilmekte olup, piritle yapacağı reaksiyon 3.8 no'lu reaksiyondaki gibidir;

$$4\ CuO + 2\ FeS_2 + 15/2\ O_2 \rightarrow 4\ CuSO_4 + Fe_2O_3 \quad (3.8)$$

Kavurma deneylerinde, kavurma sıcaklığı (350-650°C), kavurma süresi (30-180 dakika), pirit/baca tozu oranı (1/8, 1/4, 1/3, 1/2, 1/1) olarak seçilmiştir. Değişik kavurma koşullarında üretilen kalsinelerin çözündürülmesinde sıcaklık (25-80°C), süre (0-180 dakika), H_2SO_4 konsantrasyonu (0-20 g/l) ve katı/sıvı oranının (1/3, 1/5, 1/8, 1/10) etkileri incelenmiştir. Deneylerde, çözündürme sonucu elde edilen ağırlık kayıpları liç kekinden, çözündürme verimleri ise liç keki ve çözeltiden hesaplanmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda bakır rafinasyon fırını baca tozlarından metalik değerlerin kazanılması için optimum koşullar, kavurma sıcaklığı 450^oC, kavurma süresi 30 dakika, pirit/baca tozu oranı 1/2 ve H_2SO_4 konsantrasyonu 10 g/l olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerle gerçekleştirilen deneyler sonucunda bakırın yaklaşık %82'si, çinkonun ise %79'u çözeltiye alınabilmiştir [14].

Martin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise, Şili'de bulunan tesisten alınan konverter baca tozundan metalik ve metalik olmayan bakırın hidrometalurjik proses sonucu ayrılması incelenmiştir. Baca tozu metalik bakırdan oluşmuş olup bakır, molibden, demir sülfürler, oksitler ve sülfatların yanı sıra arsenik içermektedir. Numunenin metal içeriği ise; bakır toplam olmak üzere %74, metalik bakır %30, demir %4.5, arsenik %0.18 ve molibden %0.09'dur. Proses liç ve solvent ekstraksiyon kademelerinden oluşmuştur. Liç atmosferik koşullar altında ve sülfürik asit kullanılarak yapılmıştır. Optimum liç koşulları ise; 25^oC sıcaklık, 50 g/l H_2SO_4 konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ise solvent ekstraksiyon kademesine tahmin edilen beslenecek miktara göre değişmektedir. Liç süresi ise 2 saattir. Bu şartlarda 2.5 g/l Cu içerikli çözelti elde edilmiştir [15].

Solvent ekstraksiyon kademesinde LIX 860 ve MOC-55TD adlı ticari solventler kullanılmış ve yüklü organik çözeltiler tipik artık elektrolit çözeltileri kullanılarak sıyrılmıştır (25 g/l Cu, 180 g/l H_2SO_4). LIX 860 daha etkili olarak görünmesine rağmen her iki organik içinde elde edilen yüklü çözeltiler bakır elektrolizi için uygun miktardadırlar [15].

Ke ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Çin Halk Cumhuriyeti'nin kuzeydoğusunda bulunan Shenyang tesisinde bulunan bakır ergitme yüksek fırını ve konverterinden elde edilip elektrostatik filtrelerde çöktürülerek toplanan baca tozu

325 meşin altına geçmiş ve %1.45 Cu , %35.50 Pb, %10.20 Zn, %12.9 S, %2.40 Fe ve %1.03 As içeriğindedir [16]. Çalışmada basınç altında H_2SO_4 ile liç uygulanmıştır. Yapılan deneylerde bakır ve arseniğin iyi bir şekilde ayrılması şu liç koşullarında oluşmuştur: 120-130^oC sıcaklık, 74-98 g/l H_2SO_4, 2-3 saat liç süresi, 3-5 g/l katı/sıvı oranı. Deneyler oksijen varlığı olmadan yapılmıştır. Deneyler sonucunda bakırın %68'i ve çinkonun da %98.6'sı çözeltiye alınmıştır [16]. Liç işlemi boyunca çözeltide bulunan çinko, kadmiyum ve indiyum ilgili proseslerle çinko sülfat, sünger kadmiyum ve sünger indiyum ürünleri olarak elde edilmiştir. Artıkta kalan bizmut, bakır ve kurşun sünger bizmut, bakır ve kurşun konsantreleri olarak elde edilebilmektedir. Liç çözeltisinde çözünen arsenik ve demirden okside edilip çöktürülerek ferrik arsenat elde edilir [16].

Nunez tarafından yapılan bir başka çalışmada ise İspanya'nın Huelva kentinde bulunan Pierce-Smith konverterlerinden elde edilen ve çeşitli metalik değerler içeren baca tozu numunesi kullanılmıştır. Çalışmada laboratuvar ölçekli yapılan deneyler HCl liçi üzerine kurulmuş olup mat parçacıklarının siklon ayırması ve demir, arsenik, antimonun, kalsiyum iyonlarının etkisi ile pH 3.5'te çöktürülmesi ve bu metallerin artıklarının kurşunla ayrılması kademelerinden oluşmuştur. Deneylerin sonunda çinkonun %80'i, bakırın ise %50'si çözeltiye alınabilmiştir [17]. Bu işlemler sonucu elde edilen çözelti çinko ile muamele edilmesi sonucu açığa çıkan sement bakır ve gümüş yeniden değerlendirilmeleri için konvertere beslenmiştir. Ardından, tozdaki çinko ve kadmiyum ile yukarıda sement yapımında kullanılan malzemeler sodyum karbonat ile çöktürülmüştür. Elde edilen liç çözeltisi yeniden değerlendirilebilecek bir çözeltidir. Bu çalışmanın sonucunda baca tozunun miktarı hacmen 6 kat düşürülerek yol açtığı çevresel problemler minimize edilmiştir [17].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş.'de ateşte rafinasyon kademesinde ortaya çıkan baca tozu başta bakır ve çinko olmak üzere farklı miktarlarda bir çok renkli metali içerir. Bu baca tozundaki renkli metallerin değerlendirilmesi; gerek çevresel açıdan gerekse söz konusu metallerin ekonomik değerleri açısından büyük önem arz eder. Bu tez kapsamında bakır rafinasyon fırını baca tozundan başta bakır ve çinko olmak üzere metalik değerlerin geri kazanım olanakları araştırılmıştır.

Bu amaca yönelik olarak tez kapsamında baca tozundaki bakır ve çinko gibi metallerin çözeltiye alınması gerçekleştirilmiştir. Bakır ve çinkonun maksimum verimle çözeltiye alınması için gerçekleştirilen deneyler ile optimize edilen parametreler; asit konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve süredir.

Bakır ve çinkonun maksimum verimle çözeltiye geçme şartlarında diğer renkli metallerin çözeltiye geçme verimleri veya katıda kalma eğilimleri gerçekleştirilen analizler ile saptanmıştır.

4.1. Hammadde

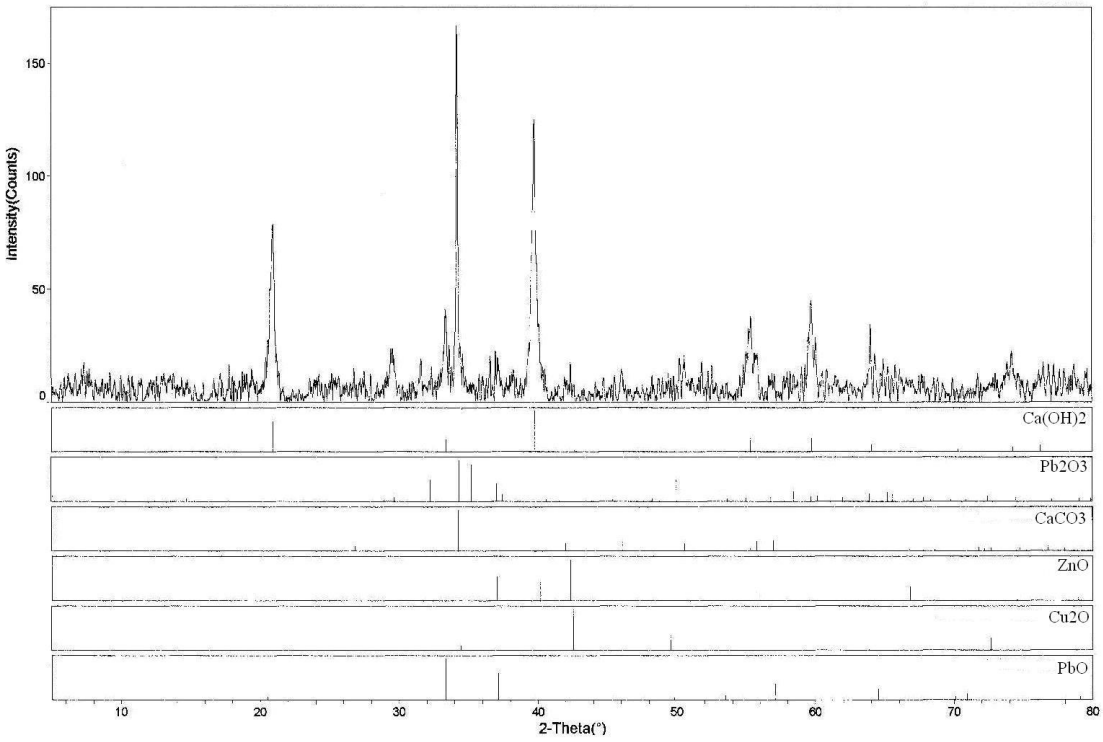
Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş. Ateşte Rafinasyon Fırını tesisinde açığa çıkan ve deneysel çalışmalarda kullanılan baca tozunun kimyasal bileşimi Tablo 4.1'de ve X-ışınları diyagramı Şekil 4.1.'de verilmiştir. Depolama şartlarında topaklanan baca tozunun 105°C'de 4 saat süreyle kurutulmasından sonra titreşimli elek sistemi ile kuru olarak tane boyutu dağılımı belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan baca tozuna ait elek analizi Tablo 4.2.'de verilmiştir. Şekil 4.1'de verilen X-ışınları diyagramında görüldüğü üzere $Ca(OH)_2$, Pb_2O_3, $CaCO_3$, ZnO, Cu_2O ve PbO temel bileşenlerdir. Şekil 4.2.'de baca tozu peletlerinin mineralojik analizi sırasında çekilen görüntüleri verilmektedir. Cu: nabit bakırı simgelemekte olup nabit bakır bu malzemede genellikle küresel taneler halinde, yer yer de çubuksu yapıda bulunmaktadır. Nabit bakırın yanı sıra, bakır içeren diğer üründe kırmızı renkli, resimlerde cp simgesi ile gösterilen kuprit (Cu_2O)'dur. Proses sırasında curuf yapıcı malzemenin uçması sonucu Al, SiO_2, Ca, K vb. silikatlar oluşur. Oluşan bu yapı

görüntülerde pu ile gösterilen ve puzolan adı verilen genellikle termik enerji santralleri içinde öğütülmüş kömürün yanmasıyla ortaya çıkan bir üründür. Baca gazları atmosfere bırakılmadan önce bu gazlar içindeki ince tanelerin toz toplama sistemi tarafından toplanmasıyla elde edilir. Puzolan rutubetli ortamlarda kalsiyum iyonları ile reaksiyona girerek silikat hidrat oluşturan yarı kararlı alüminyum silikatlar içerir. Bu malzemeden özellikle beton üretiminde yararlanılmaktadır. Görüntülerde küçük bir misket gibi görülen se simgesi ile gösterilen senosfer ergimiş silislerin ani soğuması sonucu oluşan silisli bir yapıdır. Görüntülerde ns olarak görünen ise baca tozu peletlerini oluşturmamız sırasında bağlayıcı olarak kullandığımız sodyum silikattır.

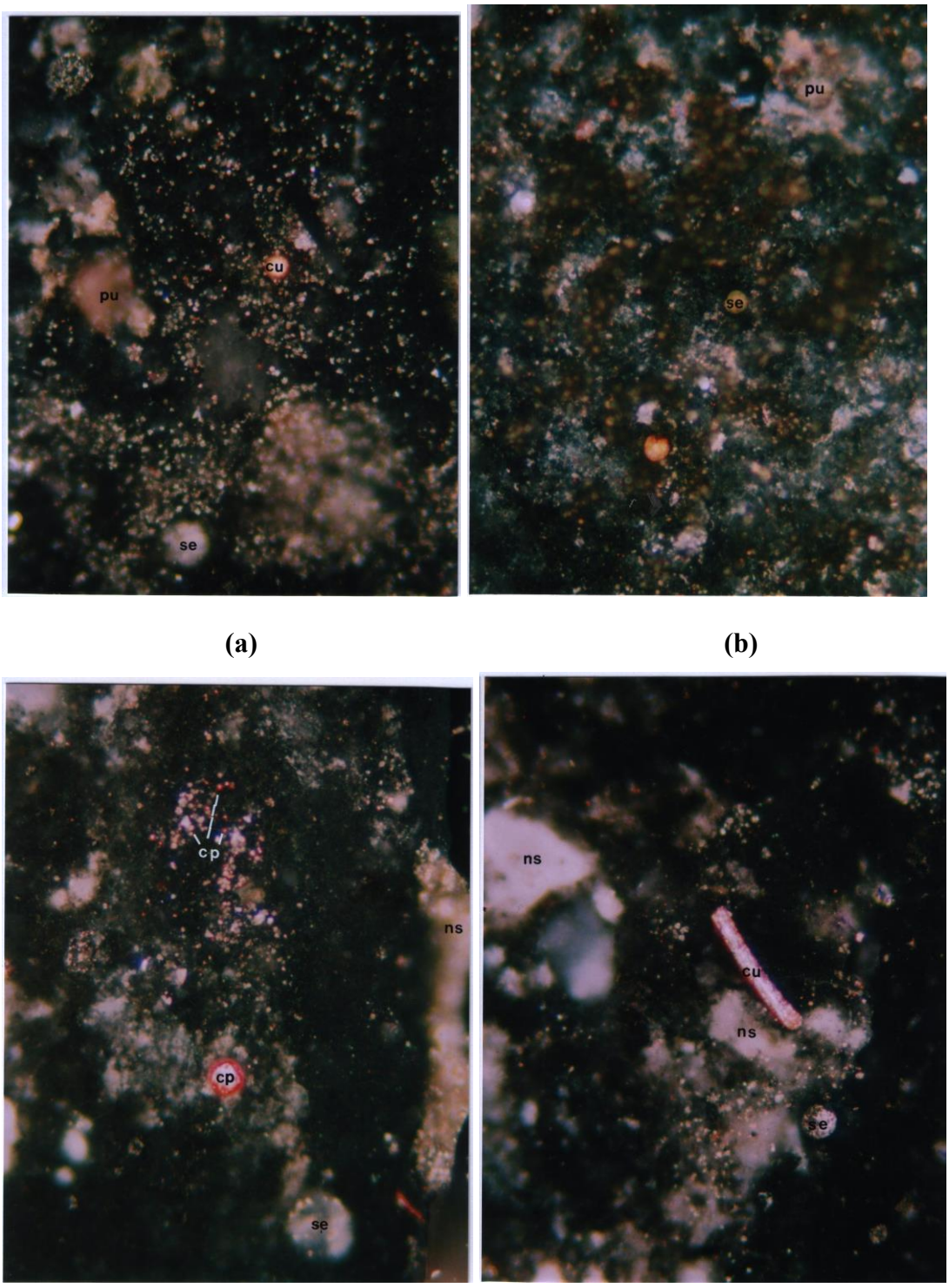
Genel olarak baca tozu, içerdiği metalik değerler bakımından oksitli bir yapı arz etmekte olup diğer içerdiği malzemeler ise silikatlı yapıdadırlar. Ayrıca toz çok ince boyutundan dolayı içerdiği metalik değerleri flotasyon yoluyla kazanmak mümkün olamamaktadır. Tozdan kimyasal zenginleştirme yöntemleri ya da metal içeriğine bağlı olarak prosese tekrar besleme yoluyla metalik değerlerin kazanılabilmeleri mümkün olmaktadır.

Tablo 4.1. Deneylerde Kullanılan Bakır Rafinasyon Fırını Baca Tozunun Kimyasal Analizi.

Element	İçerik (%)
Cu	4.58
Zn	3.49
Pb	1.50
Sn	0.51
Ni	0.038
As	1.98
Ca	45.09
Fe	0.81
Mg	0.45
Al	0.18
SiO_2	1.02
SO_4	10.24
C	5.02
Na	0.16
K	0.41
S	0.81



Şekil 4.1. Ateşte Rafinasyon Fırını Baca Tozu X-Işınları Diyagramı



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Şekil 4.2. Ateşte Rafinasyon Fırını Baca Tozunun Mineralojik Analizi.

Tablo 4.2. Deneylerde Kullanılan Bakır Rafinasyon Fırını Baca Tozlarının Elek Analiz Sonuçları

Boyut Aralığı (μm)	Miktar (gr)	Yüzde (%)	Toplam Kümülatif Elek Altı (%)	Toplam Kümülatif Elek Üstü (%)
+ 300	6.2	12.1	12.1	100
-300+250	7.8	15.8	27.9	87.9
-250+212	8.5	16.4	44.3	72.1
-212+180	14.1	28.6	72.9	55.7
-180+150	4.7	8.51	81.4	27.1
-150+125	7.7	15.6	97.0	18.6
-125+90	1.2	2.43	99.43	3.0
-90	0.2	0.4	100	0.57
Toplam	50	100	-	-

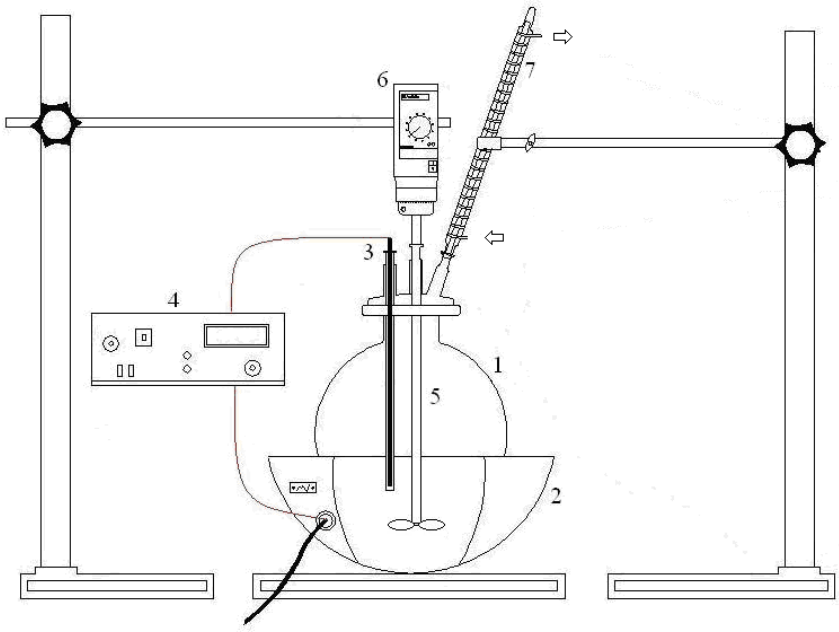
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneğine ait fotoğraf ve şematik görünümü Şekil 4.3.'te verilmektedir. Deneysel çalışmalarda 1000 ml'lik üç boyunlu liç reaktörü, IKAWERK marka yönü ve devri ayarlanabilir karıştırıcı motor, buharlaşma kayıplarını önlemek amacıyla spiral yoğunlaştırıcı, Heraus markalı kontakt termometreli ısıtıcı sepet ve deney süresince sıcaklığı sabit tutmak amacıyla Haake D8 markalı sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. Ayrıca deneysel çalışmalarda standart laboratuvar cam eşyaları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar Merck kalitesinde olup, tüm aşamalarda saf su kullanılmıştır.

Tüm deneylerde 30 g hammadde (ateşte rafinasyon fırını baca tozu) kullanılmıştır. Liç deneylerinin başlangıç süresi olarak, çözeltinin deney sıcaklığa getirilmesinden sonra tozun reaktöre ilave edildiği dakika olarak alınmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal analizler Perkin Elmer 1100 B markalı atomik absorbsiyon spektrofotometresi ve Spectroflame markalı ICP spektrofotometresi cihazlarında yapılmıştır. Kullanılan ateşte rafinasyon fırını baca tozu ve deneyler sonucu elde edilen ürünlerin faz analizleri ise Philips PW 3710 markalı X-ışınları difraktometresinde gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.3. (a) Deneysel Çalışmaların Yapıldığı Deney Düzeneğinin Fotoğrafı **(b)** Şematik Görünümü. [1-Cam reaktör, 2-Isıtıcı sepet, 3-Termoeleman(Pt 100), 4-Sıcaklık kontrol ünitesi, 5-Cam uskur, 6-Mekanik karıştırıcı, 7-Spiral yoğunlaştırıcı]

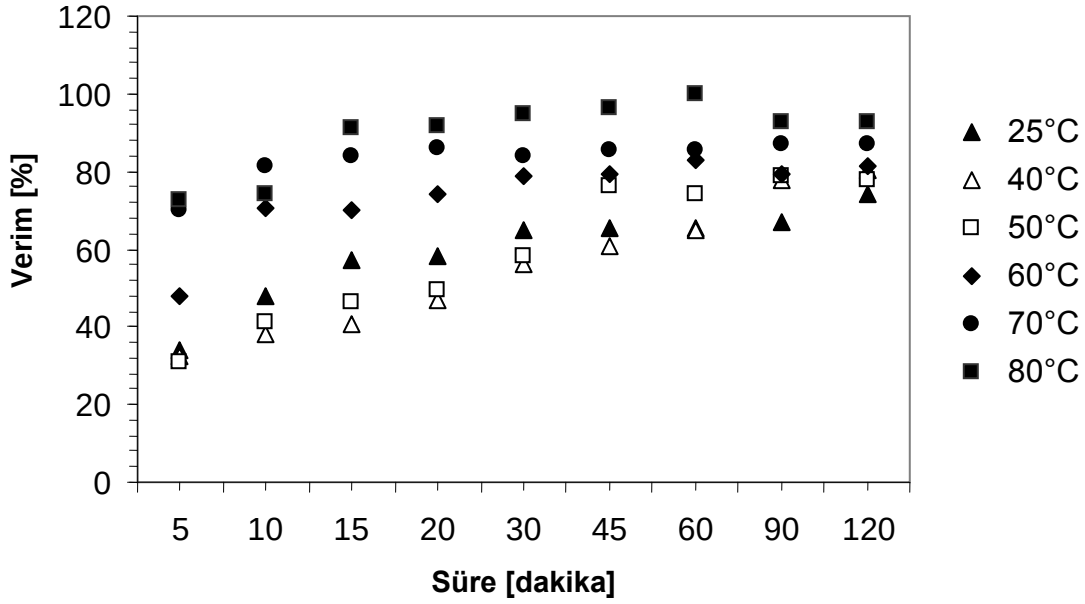
4.3. Deneysel Sonuçlar

Ateşte Rafinasyon baca tozundaki bakır ve çinko gibi metallerin maksimum verimle çözeltiye alınması amacıyla gerçekleştirilen deneylerde incelenen parametreler şunlardır:

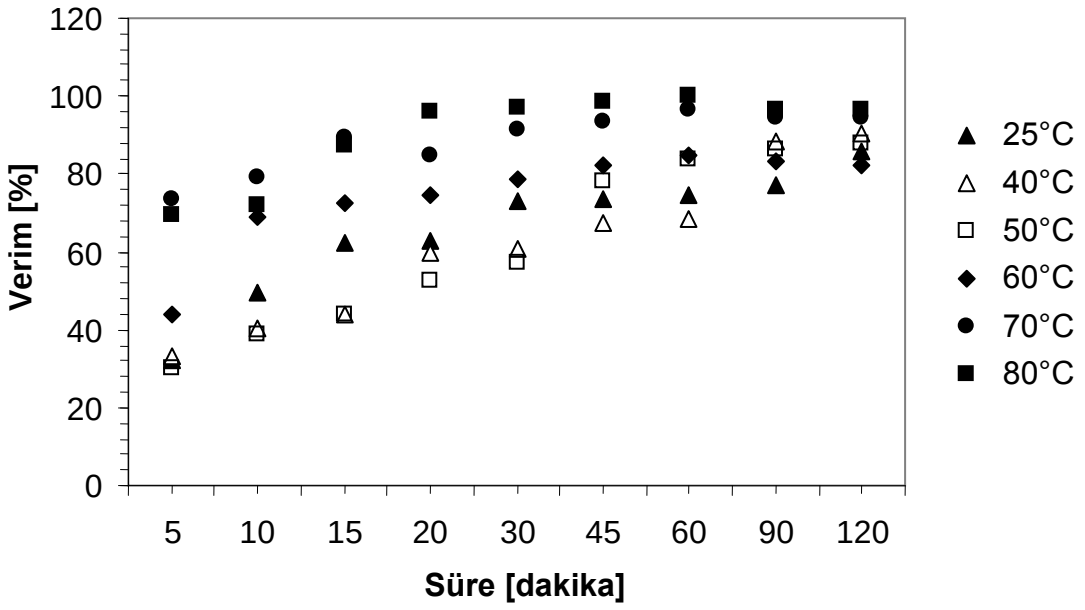
- Asit konsantrasyonu (0.5, 0.8, 1 M H_2SO_4)
- Sıcaklık (oda sıcaklığı, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C)
- Karıştırma Hızı (150, 300, 600, 750 devir/dakika)
- Katı/Sıvı Oranı (1/10, 1/15, 1/17, 1/20)
- Süre (5, 10, 30, 45, 60, 90, 120 dakika)

4.3.1. Sıcaklığın Etkisi

Ateşte rafinasyon fırını baca tozlarındaki metalik değerlerin geri kazanılması amacıyla gerçekleştirilen deneylerin ilk adımında incelenen parametre sıcaklık olmuştur. 1M H_2SO_4 konsantrasyonunda, 1/20 K/S oranında, 300 devir/dakika karıştırma hızında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar çinko için şekil 4.4.'de, bakır için şekil 4.5.'de verilmektedir.



Şekil 4.4. Sıcaklığın çinko verimine etkisi [1 M H_2SO_4, 300 devir/dakika, 1/20 K/S]



Şekil 4.5. Sıcaklığın bakır verimine etkisi [1 M H_2SO_4, 300 devir/dakika, 1/20 K/S]

Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'de görüldüğü gibi gerek bakır gerekse çinko geri kazanımında artan sıcaklığa bağlı olarak geri kazanım yüzdeleri artmaktadır. 50°C dışındaki tüm deney sıcaklıklarında gerçekleştirilen deney şartlarında reaksiyonun ilk yarım saatte büyük ölçüde tamamlandığı söylenebilir. 50°C ise ancak 45. dakikanın sonunda bakır ve çinko için çözeltiye geçme verimleri stabil bir hal gösterebilmektedir. 80°C ve sabit deney şartlarında gerçekleştirilen 30 dakikalık liç işlemi sonucunda çinko ve bakırın yaklaşık %95 verimle çözeltiye alınırken bir saatlik liç işlemi sonunda verim %100 değerine ulaşmıştır. Bu seride gerçekleştirilen tüm deneylerde çözeltide, reaksiyonun bittiği veya çok yavaşladığı sürelerde reaksiyona girmeden kalan serbest sülfürik asit varlığı gerçekleştirilen analizler ile saptanmıştır.

4.3.2. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

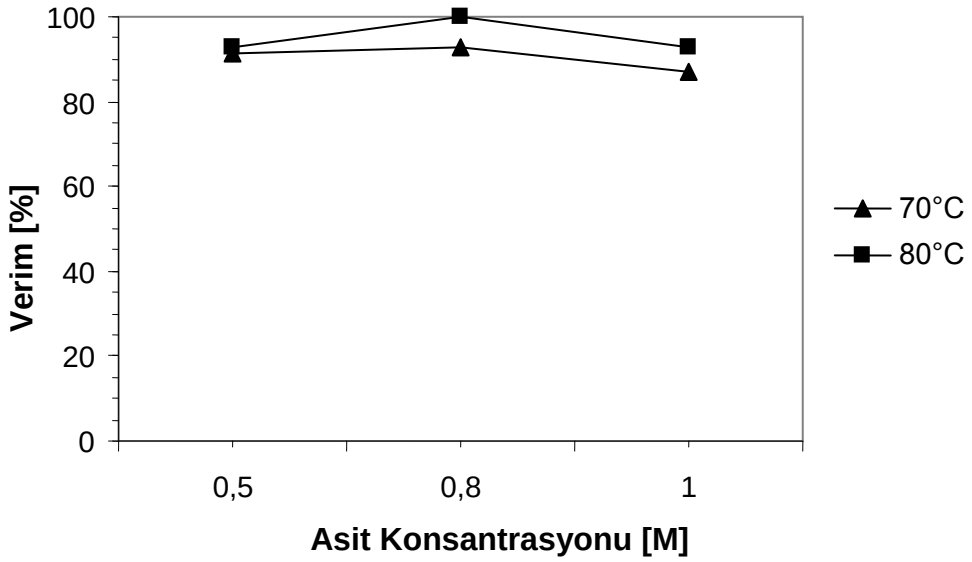
Bakır ve çinko geri kazanımında optimum asit miktarını belirlemek amacıyla farklı asit konsantrasyonlarında, 300 devir/dakika karıştırma hızı, 1/20 katı/sıvı oranı sabit olmak üzere 70 ve 80°C için bir seri deney gerçekleştirilmiş ve 120 dakikalık liç işlemi sonucunda çinko ve bakırın çözeltiye alınma verimleri asit konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de sunulmuştur. Ayrıca her asit konsantrasyonuna ait zamana bağlı metal çözünme verimleri 70°C ve 80°C için ayrı olarak Tablo 4.3. ve Tablo 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.3. Değişik asit konsantrasyonlarında 70°C'de elde edilen Cu ve Zn verimleri [K/S: 1/20, 120 dakika, 300 devir/dakika]

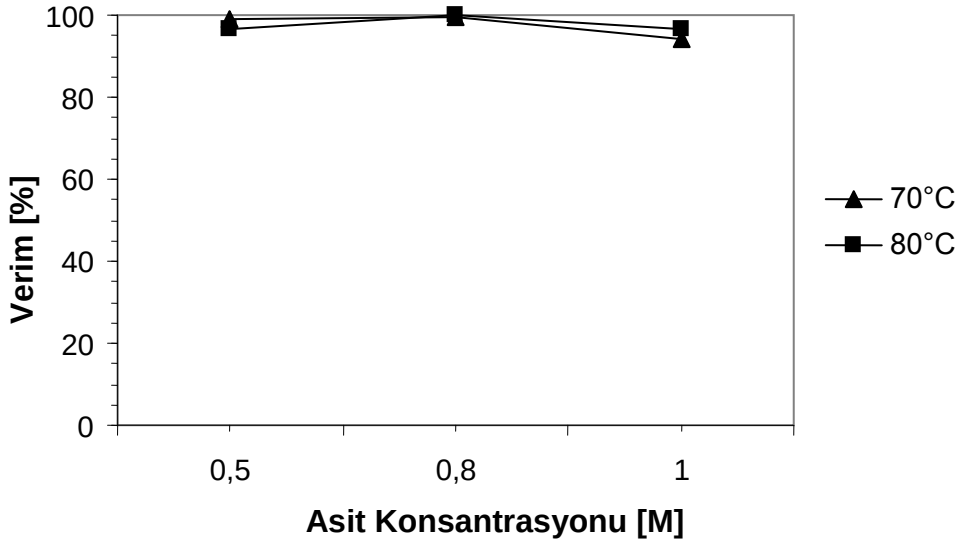
Asit Konsantrasyonu (M)	Süre (dakika)	Zn Verimi (%)	Cu Verimi (%)
0.5	5	30.88	28.19
	10	38.23	37.78
	30	58.08	60.33
	60	74.26	77.25
	90	80.88	84.50
	120	91.17	99.24
0.8	5	61.76	62.35
	10	73.50	70.25
	30	81.24	77.82
	60	82.02	78.64
	90	82.5	87.8
	120	92.80	99.50
1.0	5	69.85	73.5
	10	81.61	79.21
	30	83.82	91.57
	60	85.29	96.62
	90	86.79	94.38
	120	86.79	94.38

Tablo 4.4. Değişik asit konsantrasyonlarında 80°C'de elde edilen Cu ve Zn verimleri [K/S: 1/20, 120 dakika, 300 devir/dakika]

Asit Konsantrasyonu (M)	Süre (dakika)	Zn Verimi (%)	Cu Verimi (%)
0.5	5	63.97	61.02
	10	80.14	80.14
	30	84.55	93.82
	60	86.45	94.38
	90	92.50	95.00
	120	92.65	96.62
0.8	5	61.02	58.42
	10	72,35	71,43
	30	84.6	76.41
	60	97.36	95.85
	90	98.00	99.30
	120	100	100
1.0	5	72.79	69.66
	10	74.26	71.91
	30	94.85	97.19
	60	100	100
	90	92.64	96.62
	120	92.64	96.62



Şekil 4.6. Değişik asit konsantrasyonlarında elde edilen Zn çözünme verimleri değişim eğrisi [K/S: 1/20, 120 dakika, 300 devir/dakika]



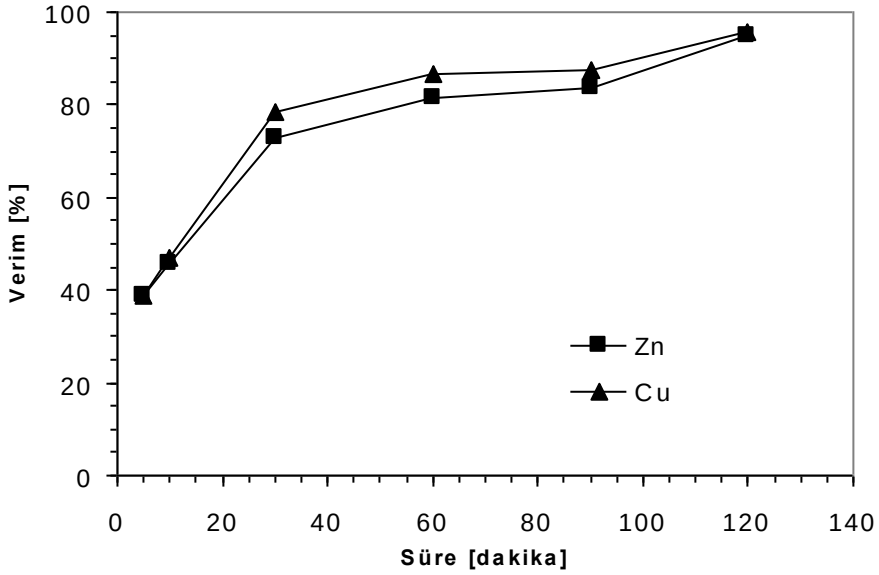
Şekil 4.7. Değişik asit konsantrasyonlarında elde edilen Cu çözünme verimleri değişim eğrisi [K/S: 1/20, 120 dakika, 300 devir/dakika]

Diğer deney şartları sabit olmak üzere 70°C elde edilen liç verimleri her üç asit konsantrasyonu için 80°C'ye oranla düşük sayılabilir. Artan asit konsantrasyonu ile reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Ancak özellikle 0.8 ve 1M asit konsantrasyonlarında reaksiyonun çok yavaşladığı 120 dakikalık liç süreleri sonunda reaksiyona girmeden kalan serbest asidin varlığı gerçekleştirilen analizler ile tespit edilmiştir. Mevcut hidrodinamik şartların iyileştirilmesi ile 0.5 M'lık asit konsantrasyonlarında liç veriminin nasıl değişeceğini incelemek amacıyla bir sonraki aşamada karıştırma hızının etkisi incelenmiştir.

4.3.3. Karıştırma Hızının Etkisi

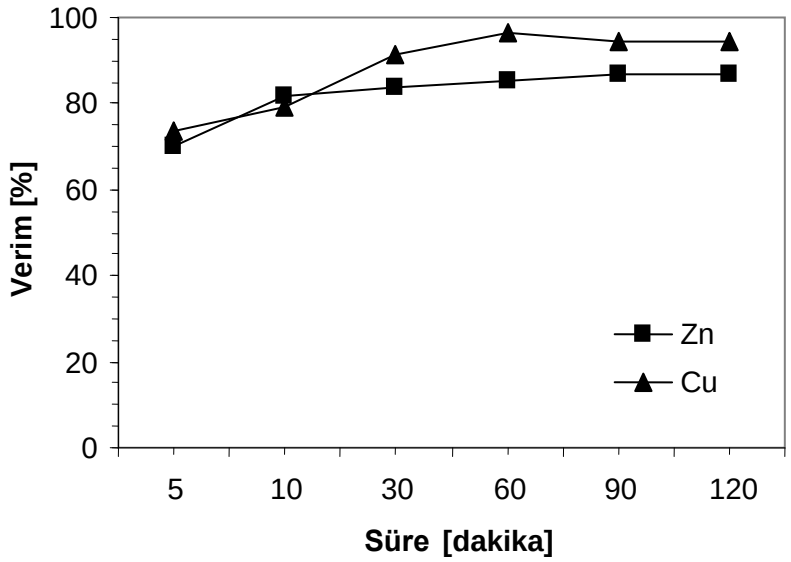
Ateşte rafinasyon fırını baca tozları ile yapılan liç işleminden Cu ve Zn kazanımı için optimum karıştırma hızını belirlemek amacı ile 150, 300, 600 ve 750 devir/dakika hızlarında sabit 1/20 K/S oranı, 70^{o}C sıcaklık ve 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonlarında deneyler yapılmak suretiyle optimum karıştırma hızı belirlenmeye çalışılmıştır.

Sabit K/S 1/20, 70^{o}C sıcaklık ve 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda 150 devir/dakikada yapılan deneyin sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.



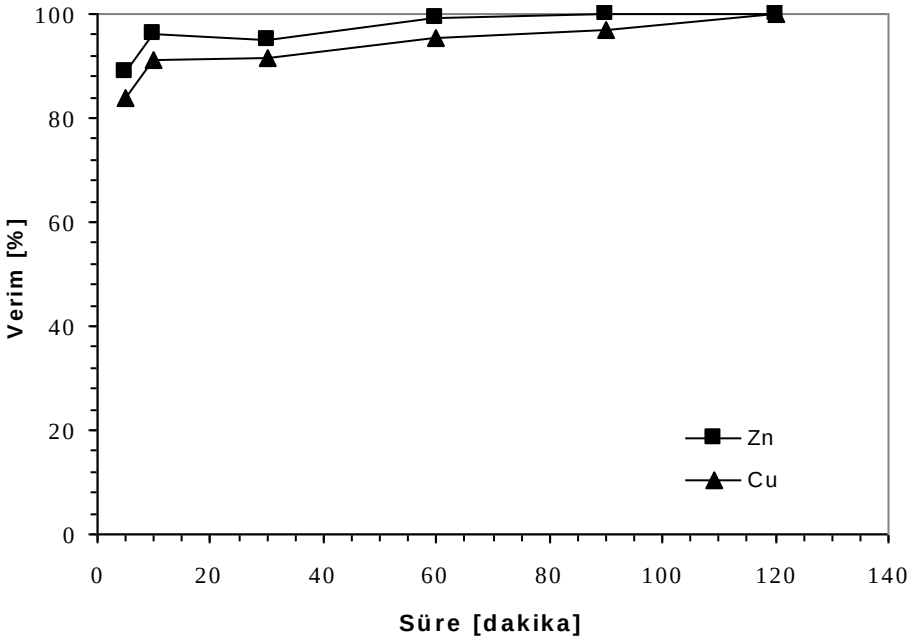
Şekil 4.8. 150 devir/dakika karıştırma hızında elde edilen Zn ve Cu verimleri değişim eğrisi [70^{o}C, K/S: 1/20, 120 dakika, 0.5 M H_2SO_4]

Sabit K/S 1/20, 70^{o}C sıcaklık ve 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda 300 devir/dakikada yapılan deneyin sonuçları Şekil 4.9.'da verilmiştir.



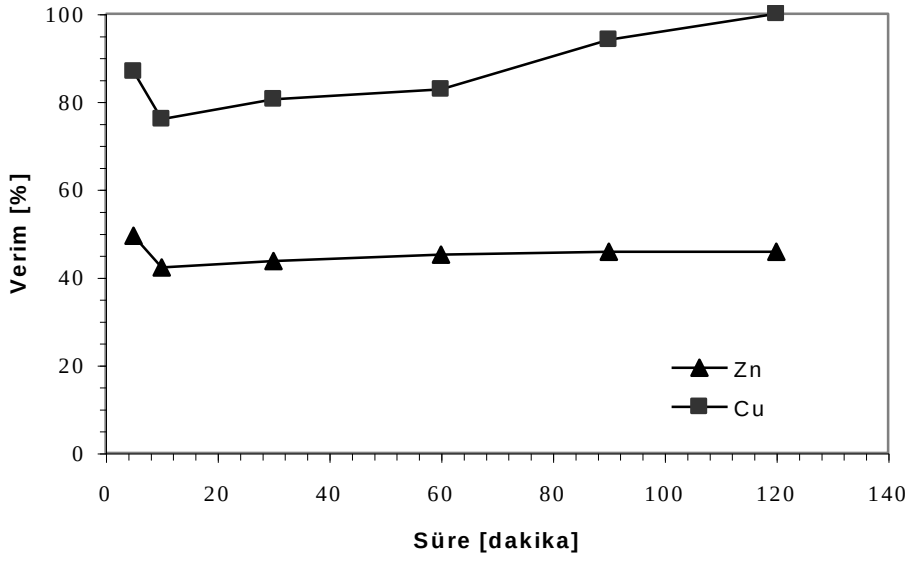
Şekil 4.9. 300 devir/dakika Karıştırma Hızında Elde Edilen Zn ve Cu Verimleri Değişim Eğrisi [70^{o}C, K/S: 1/20, 120 dakika, 0.5 M H_2SO_4]

Sabit K/S 1/20, 70^{o}C sıcaklık ve 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda 600 devir/dakikada yapılan deneyin sonuçları Şekil 4.10.'da verilmiştir.

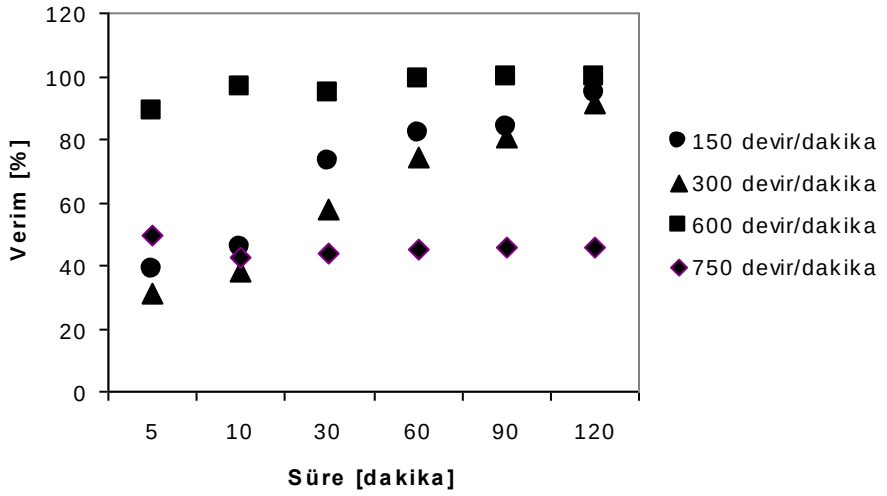


Şekil 4.10. 600 devir/dakika karıştırma hızında elde edilen Zn ve Cu verimleri değişim eğrisi [70^{o}C, K/S: 1/20, 120 dakika, 0.5 M H_2SO_4]

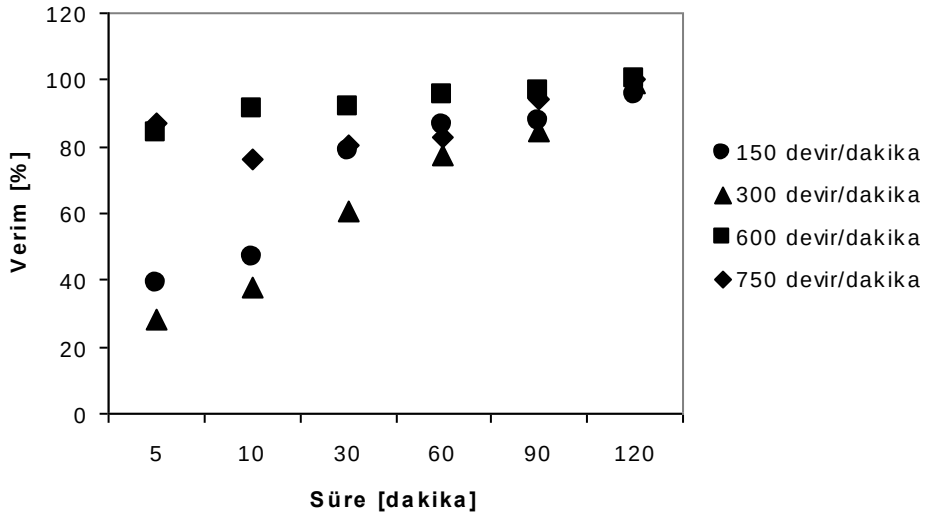
Sabit K/S 1/20, 70^{o}C sıcaklık ve 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda 750 devir/dakikada yapılan deneyin sonuçları Şekil 4.11.'de verilmiştir.



Şekil 4.11. 750 devir/dakika karıştırma hızında elde edilen Zn ve Cu verimleri değişim eğrisi [70^{o}C, K/S: 1/20, 120 dakika, 0.5 M H_2SO_4]



Şekil 4.12. Karıştırma hızının çinko çözünme verimine etkisi [K/S: 1/20, 120 dakika, 70°C]



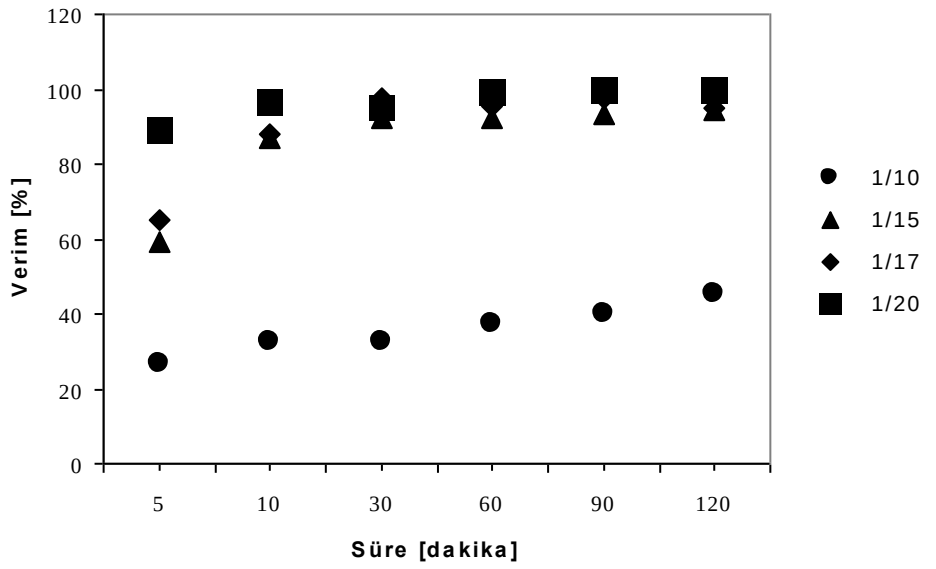
Şekil 4.13. Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisi [K/S: 1/20, 120 dakika, 70°C]

70°C, 0.5 M asit konsantrasyonu, 1/20 katı/sıvı oranı ve 300 devir/dakika deney şartlarında 90 dakikalık liç işlemi sonucunda kullanılan tozdaki bakırın %84.5'i, çinkonun ise %80.8'i çözeltiye alınmıştır. Özellikle çinko verimini artırabilmek amacıyla diğer deney şartları sabit olmak üzere 600 devir/dakika karıştırma hızında gerçekleştirilen deney sonuçları şekil 4.10'da verilmektedir. Diğer tüm deney şartları sabitken karıştırma hızının 300 devir/dakika' dan 600 devir/dakika' ya çıkmasıyla liç

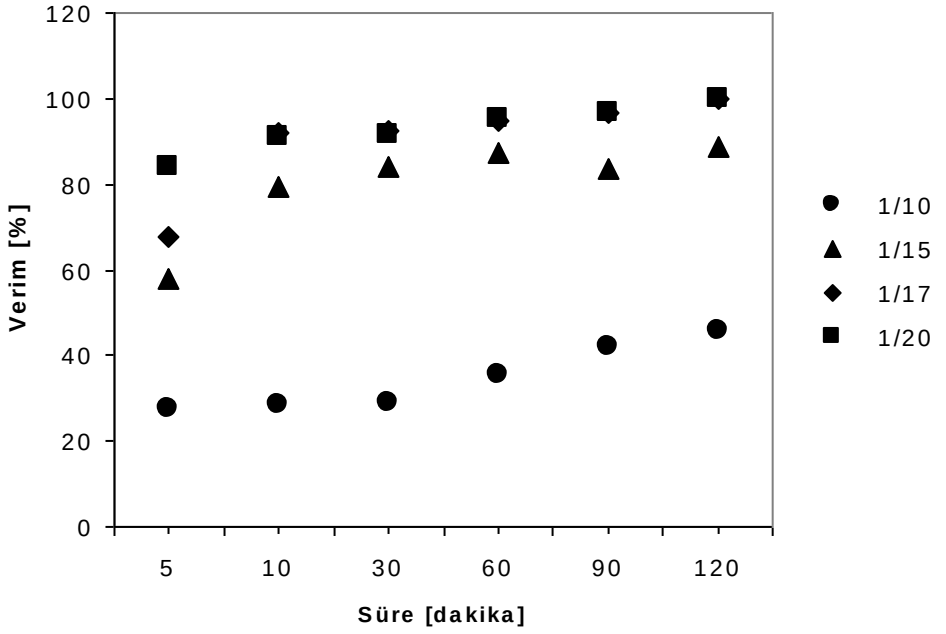
işleminin 90. dakikasında çinkoyu çözeltiye alma veriminde %16'lik, bakırın çözeltiye alınma veriminde ise %23'lik bir artış gerçekleşmiştir. Diğer şartların sabit kaldığı ancak 150 devir/dakika'lık karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneylerde ise çinko ve bakır için %90 üzerindeki liç verimlerine ulaşabilmek için 150 dakikalık liç sürelerine ihtiyaç vardır.

4.3.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Deneysel çalışmalarda optimize edilen sıcaklık, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızından sonra, son olarak K/S oranı da 1/10, 1/15, 1/17 ve 1/20 koşullarında yapılan deneylerin sonuçları sırası ile toplu halde çinko ve bakır için Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'te verilmiştir.



Şekil 4.14. K/S oranının çinko çözünme verimine etkisi [0.5 M H_2SO_4, 600 devir/dakika, 70^oC]



Şekil 4.15. K/S oranının bakır çözünme verimine etkisi [0.5 M H_2SO_4, 600 devir/dakika, 70^oC]

K/S oranın çinko ve bakırın çözünme verimine etkisi Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Şekil 4.12. ve Şekil 4.13'te açıkça görüldüğü gibi k/s oranı düştüğünde bakır ve çinkonun liç hızı artmaktadır. Hem bakır, hem de çinko için 1/10 katı sıvı oranının liç işlemi için yetmediği görülmektedir. Diğer katı/sıvı oranlarının aksine 1/10'luk katı sıvı oranında gerçekleştirilen deneyde liç verimleri 120 dakikalık liç süresi sonunda sürekli artan bir eğilim içerisindedir. Çinkonun çözeltiye alma verimleri 1/15-1/20 aralığındaki k/s oranlarında birbirine yakın sonuçlar verirken, bakır için yüksek çözeltiye alma verimleri 1/17 k/s oranından sonradır. 0.5M H_2SO_4 konsantrasyonu, 70°C, 600 devir/dakika ve 90 dakikalık liç süresi sonrasında bakırı çözeltiye alma verimi %97 iken çinko için verim %99 olmuştur. Aynı şartlarda liç süresinin 120 dakikaya uzatılmasında ise bu değerler bakır ve çinko için %100 değerine ulaşmıştır.

Bu şartlar altında gerçekleştirilen liç işlemi sonrasında çözelti bileşimi 0.041 g/l Al, 0.08 Sn g/l, 0.004 g/l Pb, 1.33 g/l Cu, % 1.0 g/l Zn, 0.0154 g/l Fe ve 0.004 g/l Ni' dir. 15 gr başlangıç ateşte rafinasyon fırını baca tozunun optimum şartlardaki asidik liçinden sonra elde edilen liç katısıda 13-14 gram arasında değişim göstermektedir. Liç katısının bileşimi ise; %0.07 Zn, %0.015 Cu, %1.62 Pb, %1.05 Al, %0.027 Ni ve %0.78 Fe içermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sarkuysan Elektrolitik Bakır San. ve Tic. A.Ş.'ne ait ateşte rafinasyon fırını baca tozlarındaki metalik değerlerin herhangi bir ön işlem yapmadan hidrometalurjik yöntemle kazanılma olanaklarının incelendiği çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Sarkuysan'a ait ateşte rafinasyon fırını baca tozundan alınan temsili numunenin kimyasal analiz sonucu %4.58 Cu, %3.49 Zn, %1.5 Pb, %0.51 Sn, %0.038 Ni, %1.98 As, %0.81 Fe, %0.45 Mg, %0.18 Al içerdiği tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan ateşte rafinasyon fırını baca tozlarının yapısal özelliklerini belirlemek amacı ile yapılan mineralojik analiz sonucu tozun genel olarak oksitli bir yapıda olduğu ve nabit bakır, kuprit, senosfer, puzolan, sodyum silikat gibi maddeler içerdiği tespit edilmiştir.

Çözündürme sıcaklığının metal kazanma verimine etkisi incelendiğinde yapılan ön deneylere göre sabit olarak kabul edilen 1 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 300 devir/dakika karıştırma hızı, 1/20 k/s oranı ve 120 dakika çözündürme süresi şartlarında yapılan deneyler sonucunda optimum sıcaklığın 70°C olduğu bulunmuştur. Belirtilen şartlarda 90 dakika liç süresinin sonunda çinko %86.79 ve bakır %94.38 çözünme verimleri ile çözeltiye alınmışlardır.

H_2SO_4 konsantrasyonunun metal kazanma verimine etkisi incelendiğinde sabit olarak kabul edilen 70°C sıcaklık, 300 devir/dakika karıştırma hızı, 1/20 k/s oranı ve 120 dakika çözündürme süresi şartlarında yapılan deneyler sonucunda optimum H_2SO_4 konsantrasyonunun 0.5 M olduğu bulunmuştur. Belirtilen şartlarda 90 dakika çözündürme süresinin sonunda çinko %98.00 ve bakır %99.30 çözünme verimleri ile çözeltiye alınmışlardır. Karıştırma hızının metal kazanma verimine etkisi incelendiğinde sabit olarak kabul edilen 70°C sıcaklık, 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 1/20 K/S oranı ve 120 dakika çözündürme süresi şartlarında yapılan deneyler sonucunda optimum karıştırma hızı 600 devir/dakika olarak bulunmuştur. Belirtilen şartlarda 90 dakika çözünme süresinin sonunda çinko %100 ve bakır %96.87

çözünme verimleri ile çözeltiye alınmışlardır. K/S oranının metal kazanma verimine etkisi incelendiğinde sabit olarak kabul edilen 70°C sıcaklık, 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 600 devir/dakika karıştırma hızı ve 120 dakika çözündürme süresi şartlarında yapılan deneyler sonucunda optimum k/s oranı 1/20 olarak bulunmuştur. Belirtilen şartlarda 90 dakika çözündürme süresinin sonunda çinko %100 ve bakır %96.87 çözünme verimleri ile çözeltiye alınmışlardır. Optimum olarak bulunan 0.5 M H_2SO_4 asit konsantrasyonu, 70°C sıcaklık, 600 devir/dakika karıştırma hızı ve k/s 1/20 parametrelerinde yapılan deney sonucu liç çözeltisinde; 0.041 g/l Al, 0.08 Sn g/l, 0.004 g/l Pb, 1.33 g/l Cu, % 1.0 g/l Zn, 0.0154 g/l Fe ve 0.004 g/l Ni bulunmaktadır. Çözündürme işlemi sonrası elde edilen liç keki ise; %0.07 Zn, %0.015 Cu, %1.62 Pb, %1.05 Al, %0.027 Ni ve %0.78 Fe içermektedir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda ateşte rafinasyon fırını baca tozlarından metalik değerlerin kazanımına yönelik olarak; 0.5 M H_2SO_4, 600 devir/dakika karıştırma hızı, 1/20 k/s oranı, 70°C sıcaklık optimum koşullarında çözündürme yapılarak çözeltiye alınan Cu ve Zn selektif olarak solvent ektraksiyon yötemi ile LIX tipi solventler kullanılarak ayrılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Sirkeci A.A. (Editör), 1998. Türkiye Bakır Envanteri, Maden İhracatçılar Birliği, Temmuz, İstanbul.

[2] Duman,İ., 2001. Kimyasal Metalurji Ders Notları, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi.

[3] Cankut, S., 1972. Ekstraktif Metalurji, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.

[4] www.icsg.org : International Copper Study Group, 2004, Copper Bulletin, Vol. 10, p.16-18.

[5] http://minerals.usgs.gov/minerals/ : Recycling Statistics and Information.

[6] http://www.ihracatdunyasi.com/bakir-pirit.html : DPT Bakır-Pirit Raporu.

[7] Cankut, S., 1973. Ekstraktif Metalürji : Bakır, syf. 138-151, Dağ Matbaacılık Koll. Şti, İstanbul.

[8] Erdemir, A.,1976. Blister Bakırın Ateşle Arıtılması ve Dökümü, Katot Bakırın Ergitilmesi ve Dökümü, Lisans Tezi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi.

[9] Ayhan, C., 2005. Kişisel görüşme.

[10] Çaycı, H., Sezer, M., 2000. Sarkuysan Ülke Kalkınması İçin Metalurjide Özgün Model, 10. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 24-28 Mayıs, syf. 33-42.

[11] Geveci, A., Tonkaya Y., Gerçeker, E., 2000. Bakır Konverteri Baca Tozlarından Bakır ve Çinkonun Geri Kazanımı, 10. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 24-28 Mayıs, İstanbul, syf 59-68.

[12] Tümen, F., Bailey, N.T., 1990. Recovery of Metal Values from Copper Smelter Slags by Roasting with Pyrite, Hydrometallurgy, 25, pp.317-328.

[13] Arslan, C., and Arslan, F., 2002. Recovery of Copper, Cobalt and Zinc from Copper Smelter and Converter Slags, Hydrometallurgy, 67, pp. 1-7.

[14] Giray, Ç., 2003. Bakır Rafinasyon Fırını Baca Tozlarından Metalik Değerlerin Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[15] Martin, M.I., Delgado, A.L., Lopez, F.A., Coedo, A.G., Dorado, M.T., and Francisco, J.A., 2003. Treatment of Copper Converter Flue Dust for the Separation Metallic/Non Metallic Copper by Hydrometallurgical Processing, Journal of Chemical Engineering of Japan. Vol. 36 No.12. pp 1498-1502, 2003.

[16] Ke, J.J., Qiu, R.Y. and Chen C.Y., 1984. Recovery of Metal Values from Copper Smelter Flue Dust, Hydrometallurgy, 12, pp. 217-224.

[17] Nunez, C., Espiell, F., Roca, A., 1985. Recovery of Copper, Silver and Zinc from Huelva (Spain) Copper Smelter Flue Dust by a Chloride Leach Process, Hydrometallurgy, 14, pp. 93-103.

ÖZGEÇMİŞ

Ali ÖZTÜRK 1978 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 1995 yılında İ.T.Ü. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'ne girmiştir. 2000 yılında mezun olmuştur. 2001 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Programına kabul edilmiştir.