PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
PAMUKKALE UNIVERSITY ENGINEERING COLLEGE
MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ
JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES
YIL : 2004
CİLT : 10
SAYI : 3
SAYFA :367-371

KONYA YÖRESİ DOLOMİTLERİNİN SİNTERLENMESİNE DEMİR TUFALI VE KUVARS KATKILARININ ETKİLERİ

H. Aygül YEPREM
Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Esenler /İstanbul

Geliş Tarihi : 10.02.2004

ÖZET

Bu çalışmada Konya/Sille-Ecmel ocağından alınan dolomitin sinterlenmesine demir tufalı ve kuvars katkılarının etkileri araştırılmıştır. Ocaktan alınan dolomitin diferansiyel termal analizi (DTA) ve X-ışın difraksiyon analizi (XRD) yapılarak çok az miktarda kalsit içeren dolomit olduğu tesbit edilmiştir. Hammaddenin ince kesiti alınarak oldukça homojen dağılımlı olduğu ve tane boyutunun da sinterlenmeye uygun olduğu saptanmıştır. Doktora araştırmasının ön çalışması olan bu çalışmada, sinterlemeye olumlu etkisi olacağı düşünülerek hammaddeye -45μm boyutlu kuvars (% 99 SiO_2 içeren) ve demir oksit (% 98.66 Fe_2O_3 içeren) tozları katılarak 1625 °C ve 1675 °C derecelerde 2 saat süre ve 10 °C/dak ısıtma hızı ile sinterleme yapılmış, elde edilen dolomaların (sinter dolomit) mikro yapıları, kütle yoğunlukları, görünür gözeneklilikleri ve hidratasyon durumları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Dolomit refrakterler, Doloma, Sinterlenebilirlik, Demir oksit

THE INFLUENCE OF MILL SCALE AND QUARTZ INTO SINTERING OF KONYA-TURKEY DOLOMITES

ABSTRACT

A study was pursued in order to explore the sintering of dolomite extracted from a mine in Konya-Sille-Ecmel. The differential thermal analysis (DTA) and x-ray diffraction analysis (XRD) material showed that the material was dolomite with very low levels of calcite. An examination of the cross-section of the raw material showed that the material was homogeneous that its particle size was acceptable for the sintering process. In this preliminary study of the PhD research, the raw material was mixed with –45 μm sized quartz (with 99 % SiO_2 content) and mill scale (with 98.66 % Fe_2O_3 content). The sintering operation carried out at a temperature of 1625 °C and 1675 °C for 2 hrs and at a rate of 10 °C/min. The microstructure, bulk density, apparent porosity and hydratation behaviour of doloma are investigated.

Key Words : Dolomite refractories, Doloma, Sinterability, Iron oxide

1. GİRİŞ

Kimyasal bileşimi $CaMg(CO_3)_2$ olan dolomit ikili karbonat bileşiği olup CaO'in yerini kısmen veya tamamen MgO'in alması ile oluşmaktadır. Dolomitin özgül ağırlığı bileşimine bağlı olarak 2.71-2.90 g/cm^3, sertliği ise Mohs skalasına göre 3.4-4 arasında değişmektedir. DTA (diferansiyel termal analiz) eğrisinde 700-800 °C'da MgO, 800-900 °C'da CaO piki vermektedir. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası 1924-2495 °C arasındadır. İçerdiği organik malzeme miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz,

beyaz-gri, siyah ve kahve renklidir. Rombohedral kristal kafes yapısına sahip olan dolomit kimyasal bileşiminde % 30.4 CaO, % 21.8 MgO ve % 47.8 CO_2 içerir (Chester, 1973).

Ülkemizde kullanılan dolomit refrakterler genelde ithal edilmekte olup, yerli üretime yeni yeni geçiş başlamıştır. Oysa dolomit, Türkiye'de bol miktarda bulunan, işletme güçlükleri olmayan ve açık işletme yöntemi ile kolaylıkla üretilebilen bir mineraldir. Üretim ve kullanıma hazırlama ucuzdur. Türkiye'de bulunan dolomitler sanayide kullanılabilir nitelikte olup genellikle demir içerikleri düşüktür. Ülkemizde pota metalurjisi ile çalışan çelik üreticilerinin % 60'ı dolomit refrakter kullanmaktadır. Dolomit refrakterlerin temiz çelik üretimi, ton çelik başına düşük tüketimi, fiyatının magnezit refrakterlere göre yaklaşık % 50 ucuz olması, pota ömrünün alumina refrakterlere göre uzun olması, ısı iletkenliği diğer refrakterlerden düşük olduğu için enerji tasarrufu gibi olumlu özelliklerine karşın; hidratasyon, sürekli belli sıcaklıkta tutma zorunluluğu ve termal şoklara direncinin az olması gibi olumsuzlukları vardır (Anon., 1995; Güney, 1999; Güney ve Tarkan, 1999).

1. 1. Dolomanın Özellikleri

Dolomit briket yapımında kullanılacak sinter dolomit (doloma) eldesi için ham dolomitin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler şöyle sıralanabilir :

- Ham dolomit içindeki safsızlıklar (SiO_2, Al_2O_3, MnO, Fe_2O_3 vb.) % 0.5-1.5 arasında olmalıdır.
- Yabancı oksitlerin dağılımı mümkün olduğunca homojen olmalıdır.
- Hammaddenin MgO içeriği %18'in üzerinde olmalıdır.
- Ham dolomitin tane büyüklüğünün sinterlenmeyi negatif etkilememesi için 200 μm'in üstünde olmaması tercih edilir.
- Ham dolomitin sağlamlığı iyi olmalı ve az gözenekli olmalıdır.

Sinter dolomit (doloma), dolomit cevherinin 5-25 mm boyut aralığına kırılarak 1450 °C'ın üstünde döner veya 50 mm'den büyük parçaların dik fırınlarla, kömür veya linyit kullanarak kalsine edilmesiyle elde edilir. Sinter dolomit, dolomit refrakter üretimi için kullanılan ara üründür. Sinter dolomit (CaO.MgO), kübik, sert, granüle, yoğun, çakmaktaşı görünümünde olan bazik refrakter hammaddesidir. Genellikle iyi bir sinter ürünü yaklaşık % 40 MgO ve % 60 CaO içerir, ötektik noktası 2370 °C'dır. Sinter dolomit hidratasyona hassas olan, serbest kireç oranı saptanmış bir malzemedir. Bundan dolayı, bu briketlerin üretim, depolama ve uygulaması genellikle diğer refrakter malzemelerden farklıdır (Trojer, 1981; Anon., 1982; Routschka, 1987; O'Driscoll, 1998; Güney, 1999).

Sinter dolomit, farklı kalitede iki ürün olarak üretilmektedir. Bunlardan birincisi Yüksek Saflık Dereceli (High Purity Grade*)* üründür. Bu ürün 1800 °C sıcaklıkta ve direk kalsinasyon işlemi ile elde edilmektedir. Elde edilen ürünün yoğunluğu 3.2 g/cm^{3}dür. Bu işlem dolomitin peletleme, sinterleme ve kalsinasyonu ile elde edilir. İkinci ürün İyi Kaliteli Ürün (Fettling Grade*)* dür. Bu ürün 1400-1600 °C arasında, demir oksit yardımıyla dolomitin döner fırınlarda kalsinasyonu ile elde edilmektedir. Kalsinasyon, pişirme prosesinin birinci aşamasında önemli role sahip olmaktadır. Eğer sinterleme yeteneği zayıf ise ikinci kalsinasyon aşaması gerekli olabilmektedir (O'Driscoll, 1998; Güney, 1999).

Birçok sinter dolomit kesin olarak hidratasyona dirençli değildir. Bu yüzden yarı-kararlı dolomalar üretilir. Bu ürünler bazik curuflara karşı mükemmel direnç gösterirler ve kullanımları yaygındır. Öte yandan bazı kararlı dolomalar da elde etmek mümkündür. Bu ürün serbest kireç içermez ve bu yüzden hidrate olmaz, ancak göreceli olarak üretimi komplikedir (Nishikawa, 1984).

2. MATERYAL VE METOD

Çalışmanın başlangıcında ocaktan çıkarılan ham dolomitin dolomit yüzdesi, kimyasal analizi ve tane büyüklüğü araştırması yapılıp refrakter üretimine uygunluğu araştırılmıştır. Ham dolomitin birkaç büyük parçasından (en küçüğü ortalama yumruk büyüklüğünde) ince kesit alınarak görüntü analiz cihazında incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucu bu malzemenin homojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 200 μm boyutunda olduğu belirlenmiştir. İlgili etüdler sonucu bu hammaddenin refrakter yapımına uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

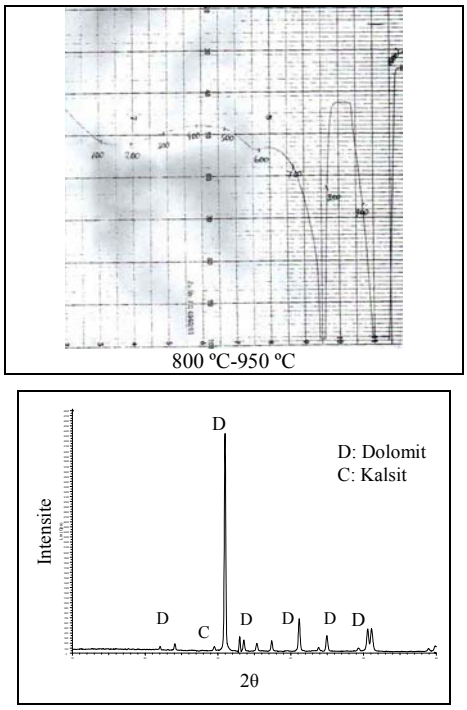
Katkı malzemeleri olarak Esan A.Ş'den temin edilen kuvars (% 99.00 SiO_2) ve Karabük Demir Çelik A.Ş.'den temin edilen demir tufalı (% 98.66 Fe_2O_3) kullanılmıştır. Ocaktan fabrika sahasına alınan 1000 ton dolomitten yaklaşık 30 kg seçilmiş olup, çeneli kırıcılarda kırılarak 3-6 mm fraksiyonuna elendikten sonra yıkanıp, yabancı maddeler elle triyaj yöntemi ile temizlenmiştir. Malzemeler 110 °C'lık etüvde 2 saat süre ile kurutularak denemelere hazır hale getirilmiştir. Ham dolomit, agat havanda toz haline getirilmiş ve 2 ayrı numuneden 1'er g alınıp TS EN

ISO 10058'e göre yaş kimyasal analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Ham Dolomitin Kimyasal Analizi

CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Ateş Kaybı
29.46	22.52	0.04	0.15	0.15	47.68
29.34	22.61	0.04	0.14	0.16	47.71

Yapılan kimyasal analiz, X-ışınları difraktometresi ve DTA (Diferansiyel Termik Analiz) çalışmalarında hammaddenin ~% 99 saflığında (az kalsit içeren) dolomit olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 1).



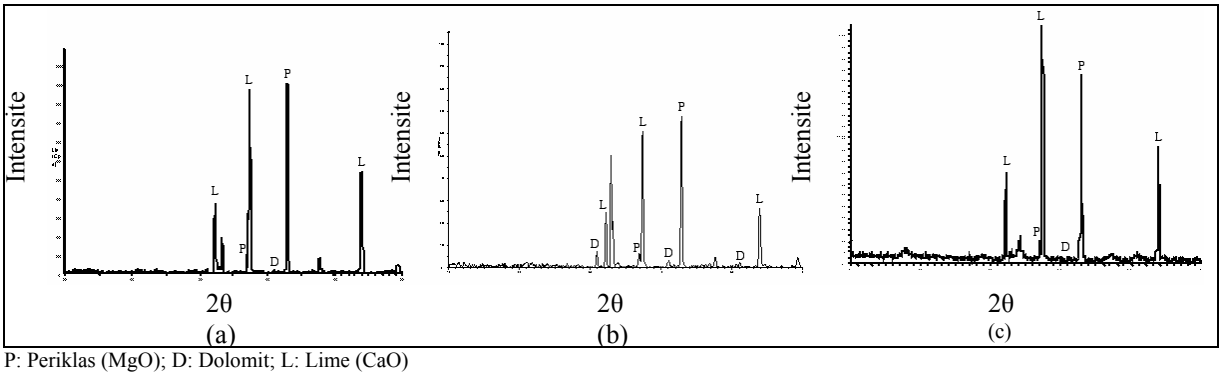
Şekil 1. Ham dolomitin DTA ve XRD sonuçları

Dörtleme yöntemi ile ayrılan hammaddeler ve – 45 µm elenmiş katkı maddeleri (kuvars ve demir tufalı) etüvde 110 °C'da 2 saat kurutulduktan sonra çeşitli oranlarda ayrı ayrı hammaddeye ilave edilerek karıştırılmıştır. Tartımlar 0.0001 gram hassasiyetle yapılmış olup, kuvarsın % 99 SiO_2, demir tufalının % 98.66 Fe_2O_3 içerdiği göz önüne alınarak düzeltmeler yapılmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan SiO_2 ve Fe_2O_3 miktarları çok az olduğundan dolayı, hammaddeyle homojen karışımı sağlamak amacıyla, hammadde ve katkı maddeleri 4 eşit bölüme ayrılıp önce bir bölüm karıştırılıp diğerleri sırayla üzerlerine ilave edilerek karıştırılmıştır. Karıştırma cam kavanozların içinde, bağlayıcı olarak az miktarda saf su (Koval et al., 1984) kullanılarak manuel olarak yapılmıştır. Hazırlanan numuneler tekrardan 110 °C'lık etüvde 2 saat kurutulmuştur.

Hazırlanan katkılı ve katkısız numuneler önce sinterleme yeteneğini ve katkı maddelerinin etkilerini belirlemek için ön deneme amaçlı olarak 1625 °C ve 1675 °C sıcaklıklarda hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızı ve bu sıcaklıklarda iki saat süre ile tek basamaklı olarak sinterlenmiştir (Chester, 1973). Her sinterleme işlemi sonunda fırın kapatılarak kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Kullanılan fırınlar Süper Kantal $MoSi_2$ ısıtıcı elementli fırınlardır.

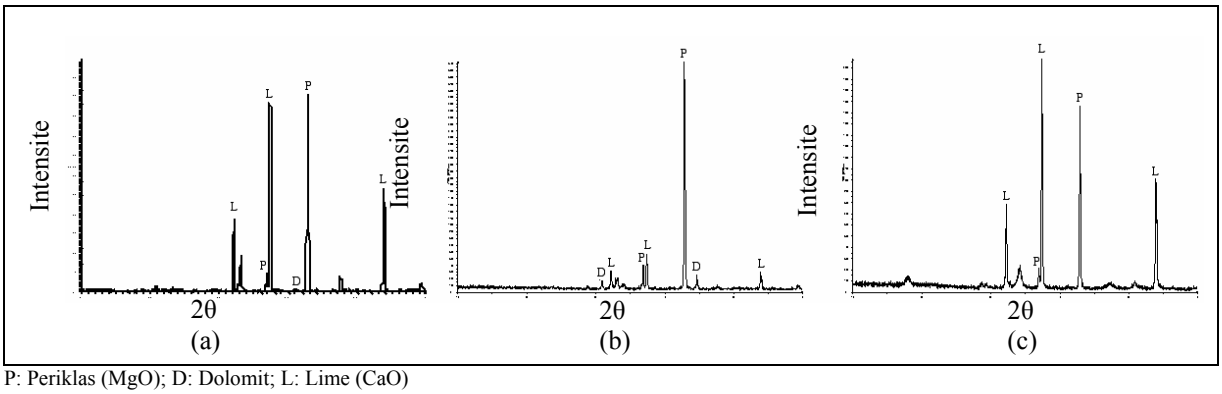
Sinterleme işleminden sonra soğutulan numunelerin TS 4633'e göre kütle yoğunlukları ve görünür gözeneklilikleri ve TS 4974'e benzer şekilde hidratasyon dereceleri saptanmıştır.

Deney numuneleri, mikroyapı için 320, 600 , 1000 µm'lik zımparalarla su yerine (hidrate yapısından dolayı) etil alkol kullanılarak hazırlanmış, 9 ve 3 µm'lik elmas pasta ile parlatılmış ve saf asetik asit kullanılarak (Timuçin, 2002) dağlanmıştır. Deney numunelerinin X-ışınları difraksiyon paternleri (Şekil 2 ve 3) ve tarama elektron mikroskobundaki görüntüleri alınmıştır (Şekil 4 ve 5).



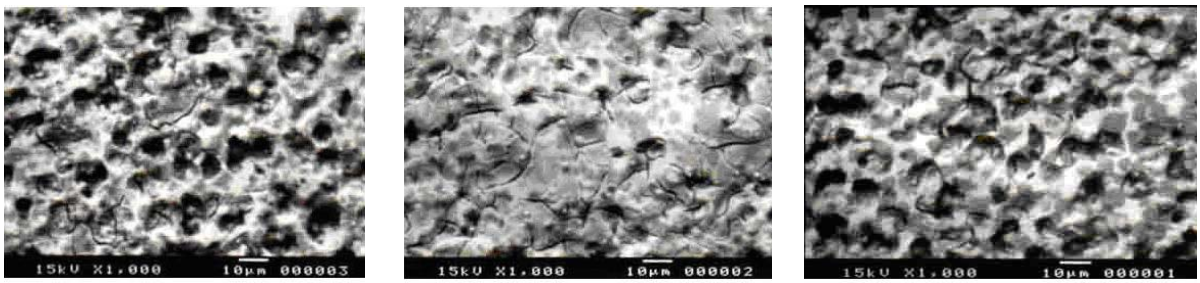
P: Periklas (MgO); D: Dolomit; L: Lime (CaO)

Şekil 2. 1625 °C'de a) Katkısız, b) Tufal c) Kuvars katkılı numuneler



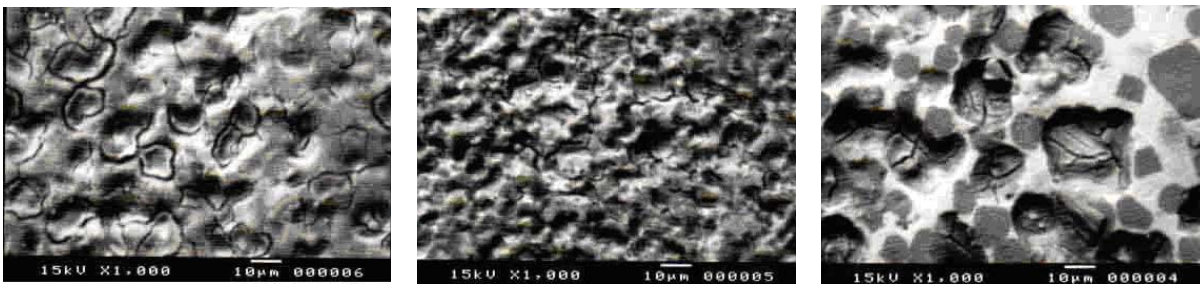
P: Periklas (MgO); D: Dolomit; L: Lime (CaO)

Şekil 3. 1675 °C'da a) Katkısız, b) Tufal c) Kuvars katkılı numuneler



(a) (b) (c)

Şekil 4. 1625 °C'da sinterlenen a) Tufal katkılı, b) Kuvars katkılı c) Katkısız numunlerin SEM görüntüleri



(a) (b) (c)

Şekil 5. 1675 °C'da sinterlenen a) Tufal katkılı, b) Kuvars katkılı ve c) Katkısız numunelerin SEM görüntüleri

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 2'de görüldüğü gibi sıcaklık artışının ve katkı maddelerinin, kütle yoğunluğunda artış, görünür gözeneklilikte ve hidratasyon derecesinde azalma gösterdiği saptanmıştır. Literatür bilgilerine göre sıcaklık yükseldikçe sinterleşmeden dolayı yoğunlaşma ve yapının sıkılaşması sonucu kütle yoğunluğu yükselip, gözeneklilik azalır (Kingery et al., 1976).

Deney numunelerinin X-ışınları difraksiyon paterni ve tarama elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarında görüldüğü gibi her numunede belirgin olan fazlar, periklas (MgO) ve CaO'dir. Bu çalışma bir ön araştırma olduğundan dolayı faz analizleri yorumları MgO ve CaO fazları açılarından yapılmış olup oluşan diğer fazlar değerlendirmeye alınmamıştır.

Şekil 2'deki X-ışınları difraksiyon paternlerine göre 1625 °C'da sinterlenen katkısız numunede MgO ve CaO fazlarının yaklaşık aynı oranda geliştiği, tufal katkılı numunede ise MgO fazının katkısız numuneye göre biraz daha fazla gelişmesine karşın her iki fazın da (CaO ve MgO) paralel bir gelişme gösterdiği gözlenmiştir. Diğer taraftan kuvars katkılı numunede MgO fazının gelişmesine karşın CaO fazı diğer numunelere göre fazla gelişmiştirki bu hidratasyon açısından istenmeyen bir durumdur. 1675 °C'da sinterlenen numunelerde ise (Şekil 3), katkısız numunede her iki fazında yine birbirine paralel fakat 1625 °C'daki numuneye göre daha fazla geliştiği; kuvars katkılı numunede her iki fazın

1625 °C'daki numuneye göre daha fazla geliştiği, fakat CaO gelişmesinin periklasdaki gelişmeden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu koşullarda en iyi sonuç (periklasın gelişmesi açısından) 1675 °C'da sinterlenen tufal katkılı numunede (Şekil 3b) görülmektedir. Bu sıcaklıkta periklas hem 1625 °C'daki tufallı numuneye göre, hem de diğer numunelere göre belirgin MgO gelişmesi göstermiş ve ters orantıda da CaO fazının azaldığı gözlenmiştir. Periklas gelişiminin hidratasyonu engellediği literatürlerden bilinmektedir (Alper, 1970).

Tarama elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarında (Şekil 4 ve 5b) kuvars katkılı numunelerde çatlaklar görülmektedir. Kuvars katkılı deney numuneleri desikatörde korunmasına karşın bir süre sonra tozlanma yapması ve Tablo 2'deki hidratasyon derecelerine bakarak kuvars katkısının, numunelerin hidratasyona karşı dirençlerini düşürdüğünü görülmüştür. Bu doğrultuda kuvarsın hidratasyon direncini zayıflattığı düşünülmektedir. Tufal katkılı numunelerin SEM fotoğraflarında ise - özellikle 1675 °C'da belirgin olarak - periklas çevresinde bir tabaka oluştuğu görülmüştür.

Tablo 2. Sinterlenen Numunelerin Kütle Yoğunlukları ve Görünür Gözeneklilikleri

	Sıcaklık	Kütle Yoğunluğu (g/cm^3)	% Görünür Gözeneklilik	% Hidratasyon Derecesi (425)*
Katkısız	1625 °C	1.52	61.7	26.2
	1675 °C	2.81	19.3	23.3
Tufal katkılı	1625 °C	2.65	23.6	6.5
	1675 °C	3.16	5.1	4.9
Kuvars katkılı	1625 °C	3.01	3.8	>78.5
	1675 °C	3.35	3.2	78.5

(*) Yapılan hidratasyon testinde, TS 4974'e yakın bir çalışma yapılmış olup 425 µm'lik (No:40) elek üzerinde kalan parçalar ile ölçüm yapılmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada tufal katkısının sinterleme sıcaklığının düşmesine ve hidratasyona karşı olumlu etkisi olduğu görülmüştür, bu sonuca göre tufal katkısının daha yüksek sinterleme sıcaklıklarındaki davranışları araştırılacaktır. Bu şekilde yerli dolomitler, özellikle temiz çelik üretimi işlemleri için uygun özellikte refrakterlerin üretiminde kullanılacak ve ekonomiye olumlu bir katkı elde edilebilecektir.

5. KAYNAKLAR

Alper, M. A. 1970. High Temperature Oxides, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories Academic Press, New York ve London.

Anonim, 1995. DPT, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyon Raporu, Diğer Endüstri Mineralleri Cilt 2 : 143-169, Ankara.

Anonymous, 1982. Didier Refractory Techniques-Refractory Materials and their Properties English Handbook.

Chester, J. H. 1973. Steelplant Refractories: Testing, Research and Development The United State Com., Sheffield.

Güney, A. 1999. Türkiye Dolomite Envanteri İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul.

Güney, A. and Tarkan, M. 1999. Karbonatlı Kayaçlar, Endüstriyel Mineraller El Kitabı İstanbul.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., and Uhlmann, D. R., 1976. Introduction to Ceramics John-Wiley & Sons Inc., New York.

Koval, E. J., Messing, G. L. and Bradt, R. 1984. Effects of Raw Material Properties and Fe_2O_3 Additions on the Sintering of Dolomite, Ceramic Bulletin, 63 (2), 274-277.

Nishikawa, A. 1984. Technology of Monolithic Refractories Plibrico Japan Co., Tokyo.

O'Driscoll, M. 1998. Refractory Dolomite, Industrial Minerals, June, 35-43.

Routschka, G. 1987. Feuerfeste Werkstoffe Vulkan Verlag, Essen.

Timuçin, M. 2002. Özel Görüşme.

Trojer, F. 1981. Mineralogie Basisssche Feurfest-Produkte Springer-Verlag, New York.