

**ÇİMENTO DÖNER FIRINLARINDA KULLANILAN  
BAZİK REFRAKTER TUĞLALARIN  
KONTROL PARAMETRELERİNİN  
KARŞILAŞTIRILMASI**

**Koray KAYA**

**Bartın Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**BARTIN  
Ocak 2014**

## KABUL:

Koray KAYA tarafından hazırlanan ‘‘ÇİMENTO DÖNER FIRINLARINDA KULLANILAN BAZİK REFRAKTER TUĞLALARIN KONTROL PARAMETRELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI’’ başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 31/01/2014

Başkan: Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN

SAÜ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN

BÜ

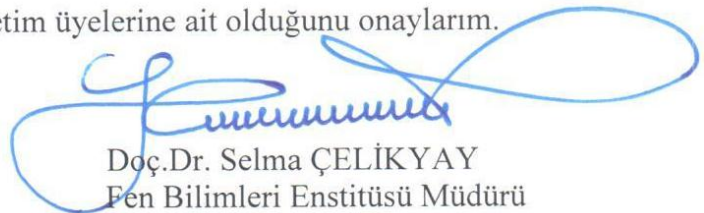
Üye : Yrd. Doç. Dr. A. Cahit KARAOĞLANLI

BÜ

## ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2014

  
Doç. Dr. Selma ÇELİKAY  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*‘‘Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.’’*

Koray KAYA

## **ÖZET**

**Yüksek Lisans Tezi**

### **ÇİMENTO DÖNER FIRINLARINDA KULLANILAN BAZİK REFRAKTER TUĞLALARIN KONTROL PARAMETRELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

**Koray KAYA**

**Bartın Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN**

**Ocak 2014, 82 Sayfa**

Bilindiği gibi refrakter malzemeler yüksek sıcaklık prosesleri için önemli bir malzeme girdisidir. Refrakter malzemelerin performansını arttırmak ve kullanılan proseslerde refrakter malzeme kaynaklı duruşları minimuma indirmek için refrakter malzemeler üzerinde pek çok ürün geliştirme ve yeni ürün çalışmaları yapılmaktadır. Bunlara örneklerden biri de çimento döner fırınlarında sinter bölgesinde kullanılan bazik karakterli refrakter tuğlalardır. 1980'lere kadar bu bölgede manyezit-krom tuğlalar kullanılmakta iken meydana gelen tepkimeler sonucu  $Cr^{+6}$  iyonlarının oluşmasından dolayı bu tuğlaların gösterdiği iyi performansa karşılık toksik etki ve çevresel etmenlerden dolayı yeni arayışlara geçilmiştir. 1990'lı yıllardan itibaren manyezit-krom tuğlalara alternatif magnezyum alüminat spineli kullanılarak manyezit-spinel tuğlalar geliştirilmiştir. Günümüzde pek çok çimento fabrikası sinter bölgesinde manyezit-spinel tuğla kullanmaktadır. Manyezit-spinel tuğla performansları

## **ÖZET (devam ediyor)**

memnun edici seviyede olsa da yeni ürün çalışmaları devam etmiş ve yeni nesil spineller olarak değerlendirilen yeni malzemeler kullanılarak hem manyezit-krom hem manyezit-spinel tuğla avantajlarını bünyesinde toplayan yeni tuğlalar üretilmeye başlanmıştır. Bu tuğlalardan biriside demir-alüminyum spineli olan hersinit kullanımınıdır. Manyezit-hersinit tuğlalarda yeni dönemde kullanılmaya başlamış tuğla kalitesi arasında yer almaktadır. Yapılan tez çalışmasında bahsedilen üç farklı tuğla kalitesi için karakterizasyon çalışması yapılmış fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek bu tuğlaların özellikleri, birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuştur.

**Anahtar Kelimeler** : Refrakter, hersinit, çimento döner fırını

**Bilim Kodu** : 604.01.01

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **COMPARE FOR CONTROL PARAMETER OF BASIC REFRACTORY BRICKS WHICH USE IN ROTARY KILN OF CEMENT ENDUSTRY**

**Koray KAYA**

**Bartın University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Metallurgy and Materials Engineering**

**Thesis Advisor: Asisst. Prof. Dr. Fatih APAYDIN**

**January 2014, 82 pages**

As it is known, refractory materials are very important material inputs for high temperature processes. Many studies on refractory materials for product development and new products have done in order to increase the performance of refractory materials and minimize the shutdowns due to refractory materials while their usage. One of example regarding to this issue is basic refractory materials which are used in sinter zone of cement rotary kilns. Whereas magnesite-chrome bricks were used in this zone till 1980s and although these bricks had a good performance, new quests have been set off since these bricks have a toxic effect to the environment due to the formation of  $\text{Cr}^{+6}$  ions arising from their reactions. Magnesite-spinel bricks have developed as an alternative to magnesite-chrome bricks by using magnesium aluminate spinel since 1990s. At the present time, plenty of cement plants have been using magnesite-spinel bricks in the sinter zone. Even the performance of magnesite-

## **ABSTRACT (continued)**

bricks is at a satisfactory level, studies for new products have proceeded and the productions of new bricks which comprise the advantages of both magnesite-chrome and magnesite-spinel bricks have started by using new materials which are regarded as new generation of spinels. One example of such kind of bricks is hercynite brick which is an iron-aluminum spinel. Magnesite-hercynite bricks have also taken a part in the brick qualities which are started to be used in the recent period. Characterisation study has done for three different brick qualities stated in the thesis study, and the specifications of these bricks with their advantages & disadvantages against each other have presented by specifying their physical and chemical properties.

**Keywords** : Refractory, hercynite, cementrotarykiln

**Sciencecode** : 604.01.01

## TEŞEKKÜR

Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda yapmış olduğum yüksek lisans çalışmamda bilgi ve becerileriyle beni yönlendiren, karşılaştığım sorunlara çözüm üreterek, çalışmalarımın oldukça sağlıklı yürümesini sağlayan değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında tüm laboratuvar imkanlarından faydalanmama olanak sağlayan, hammadde ve ürünleri kullandıran SÖRMAŞ fabrikası Genel Müdür Yardımcısı Sayın Hakan SEMERCİ ve Ar-Ge Laboratuvar Müdürü Sayın Ahmet ARPAÖZÜ 'ne, bu tezin yazımında ve her aşamasında yanımda olan ve yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyen değerli iş arkadaşım Ar-Ge Mühendisi Sayın Melike METESoy 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
KISALTMALAR .....	xvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 REFRAKTER MALZEMELER.....	3
2.1. Refrakter Malzemelerin Tarihçesi.....	3
2.2. Refrakter Malzeme Tanımı .....	4
2.3 Refrakter Malzeme Genel Özellikleri .....	5
2.3.1. Kimyasal ve Mineralojik Yapı .....	5
2.3.2. Genişleme ve Çekme.....	6
2.3.3. Yoğunluk ve Porozite.....	6
2.3.4. Fırın Sıcaklığında Basınca Direnç.....	6
2.3.5. Isıl Özellikler.....	6
2.3.6. Isıl Çatlama ve Parçalanma .....	6
2.3.7. Mekanik Dayanıklılık.....	7
2.4. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması.....	7
2.4.1. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma .....	7
2.4.2. Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma.....	8
2.4.2.1. Asidik karakterli refrakterler (Alümina-Silikat Grup) .....	8
2.4.2.2. Nötral Karakterli Refrakterler .....	8
2.4.2.3. Bazik Karakterli Refrakterler .....	8

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

2.4.3. Hammadde Orijinine Göre Sınıflandırma .....	8
2.4.4. Ergime Noktasına Göre Sınıflandırma .....	9
2.4.5. ISO ve TSE'ye Göre Tanımlama ve Sınıflandırma.....	9
2.5. Önemli Refrakter Malzemeler .....	9
2.5.1. Alümina-Silikat Refrakter Malzemeler .....	11
2.5.1.1. Yüksek Alümina.....	11
2.5.1.2. Şamot.....	12
2.5.1.3. Semi-Silika (Yarı Silika) Malzemeler .....	13
2.5.1.4. Silika Malzemeler .....	13
2.5.1.5. İzolasyon Ateş Tuğlaları .....	13
2.5.1.6. Aside Dayanıklı Malzemeler .....	14
2.5.1.7. Özel Tip Refrakterler .....	14
2.5.2. Bazik Refrakter Malzemeler .....	15
2.5.2.1. Manyezit.....	16
2.5.2.2. Manyezit-Krom .....	18
2.5.2.3. Manyezit-Karbon .....	20
2.5.2.4. Ziftli-Zift Emprenye .....	21
2.5.2.5. Dolomit.....	21
2.5.2.6. Forsterit .....	22
BÖLÜM 3 ÇİMENTO SANAYİSİNDE REFRAKTER MALZEMELER.....	23
3.1. Çimento Üretimi.....	23
3.2. Çimento Döner Fırınları .....	24
3.3. Çimento Döner Fırınında Kullanılan Bazik Refrakterler .....	26
3.3.1. Dünya Magnezit Kaynakları ve Manyezit Üretimi .....	26
3.3.2. Spinel Türleri.....	29
3.3.3. Manyezit Tuğlalar .....	33
3.3.4. Çimento döner fırınında refrakterlerin maruz kaldığı etkiler .....	34
3.3.4.1 Kimyasal Aşınmalar: .....	34
3.3.4.2. Isıl aşınmalar .....	38
3.3.5. Çimento döner fırınlarında MA Spinel tuğla avantajları.....	41

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
4.1. Kullanılan Refrakter Malzemeler.....	43
4.2. Kullanılan Refrakter Malzemelerin Üretimi.....	43
4.3. Tuğlalara Uygulanan Test ve Analizler.....	44
4.3.1. Yoğunluk, Su Emme, Görünür Porozite.....	45
4.3.2. Soğukta Kırılma Mukavemeti (C.C.S).....	46
4.3.3. Kimyasal Analiz.....	47
4.3.4. Yük Altında Refrakterlik (R.U.L).....	47
4.3.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	47
4.3.6. X-Işınları Difraktometresi (XRD).....	48
BÖLÜM 5 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
5.1. Hammadde Analizleri.....	49
5.2. Son Ürün Analizleri.....	50
5.2.1. Yoğunluk, Porozite, Mukavemet Testleri.....	50
5.2.2. Kimyasal Analiz Sonuçları.....	51
5.2.3. SEM Görüntüleri.....	51
5.2.3.1. Manyezit-Krom Tuğla.....	51
5.2.3.2. Manyezit-Spinel Tuğla.....	54
5.2.3.3. Manyezit-Hersinit Tuğla.....	55
5.2.4. XRD Analizleri.....	57
5.2.5. Yük altında refrakterlik testi (R.U.L).....	59
BÖLÜM 6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
6.1. Sonuçlar.....	63
6.2. Öneriler.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	67

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Alt geçiş, sinterleme ve üst geçiş bölgelerinin maruz kaldığı kuvvetler.....	25
3.2. 2005 yılı verilerine göre dünya manyezit kaynakları.....	27
3.3. 2004 yılı verilerine göre üretilen manyezitin ülkelere göre dağılımı.....	27
3.4. Manyezit tipleri.....	28
3.5. Spinel türleri.....	29
3.6. Spinel türleri resimleri.....	30
3.6.1. Kromit.....	30
3.6.2. MA spineli (%28.32 MgO ve %71.68 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	30
3.6.3. Hersinit.....	31
3.7. MA-spinelin kristal yapısı.....	31
3.8. Spinel yapıdaki oktahedral ve tetrahedral boşluklar.....	32
3.9. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ikili faz diyagramı.....	33
3.10. Manyezit tuğla kaliteleri.....	33
3.11.Çimento döner fırınlarında görülen problemler.....	34
4.1. Refrakter malzeme üretim prosesi.....	44
4.2. Soğukta kırılma mukavemeti cihazı resmi.....	46
5.1. Çalışmada kullanılan tuğla görüntüleri.....	50
5.2. MgO-Cr tuğlaya ait SEM görüntüleri	
5.2.1. MgO-Cr tuğla içindeki kromit tanesi (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi) .....	52
5.2.2. MgO-Cr tuğlada periklas taneleri arasında oluşan camsı faz (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi).....	53
5.3. MgO-Spinel tuğlada periklas taneleri (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi) .....	54
5.4. MgO-Hersinit tuğla SEM görüntüsü.....	55
5.5. EDX analizleri	

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
5.5.1. A noktası EDX analizi.....	56
5.5.2. B noktası EDX analizi.....	56
5.5.3. C noktası EDX analizi.....	56
5.6. MgO-Krom tuğla XRD analizi.....	57
5.7. MgO-Spinel tuğla XRD analizi.....	58
5.8. MgO-Hersinit tuğla XRD analizi.....	58
5.9. MgO-Krom tuğla R.U.L testi.....	60
5.10. MgO-Spinel tuğla R.U.L testi.....	61
5.11. MgO-Hersinit tuğla R.U.L testi.....	62

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dolomit sinterinin tipik kimyasal özellikleri.....	22
3.1. Manyezit tipleri.....	29
1.2. Spinel türlerinin özellikleri.....	30
4.1. Kullanılan Refrakter Malzeme Bileşenleri.....	44
5.1. Hammadde Kimyasal Analizleri (XRF).....	49
5.2. Fiziksel Test Sonuçları.....	50
5.3. Kimyasal Analiz Sonuçları (XRF).....	51
5.4. R.U.L testi sonuçları.....	59

## KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
C.C.S	: Soğukta kırılma mukavemeti
DIFK	: Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik GmbH
DIN	: Deutsches Institut für Normung
ISO	: International Organization for Standardization
MA	: Magnezyum alüminat
M.Ö.	: Milattan önce
P.C.E.	: Pirometrik Koni Eşdeğeri
R.U.L	: Yük altında refrakterlik
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
SM	: Silika modülü
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
VDZ	: Vereinigte Deutsche Zement
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
XRF	: X-Ray Fluorescence

## BÖLÜM 1

### GENEL BİLGİLER

#### 1.1 GİRİŞ

Yüksek sıcaklığa direnç gösteren malzemelerin genel ismi olarak kullanılmakta olan refrakter kelimesi, aslında inatçı, direnen anlamına gelen latince kökenli bir sözcüktür. Yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler önceleri hep ateş tuğlası olarak tanımlandı. Oysa refrakter malzemelerin kullanım alanlarına baktığımızda, bu tanımlamanın çok yetersiz olduğu aşikârdır. Bu nedenle refrakter sözcüğünün bazen yanlış telaffuz edilse de ve yabancı kökenli olsa da kullanılması daha doğru bir tercih olacaktır. Refrakter malzemeler ısıya dayanıklı malzeme oldukları için ısı geçirmeyen malzemelerdir. Isı geçişi olmadığından dolayı; yakıt tasarrufu sağlaması, CO<sub>2</sub> salınımını düşürmesi bakımından önemi ile ülke ekonomisine katkısı çok fazladır (Yarbil S, 2012).

Günlük hayatta yaygın olarak kullanılan çimento, demir-çelik, cam gibi yüksek sıcaklık prosesi gerektiren ürünlerin üretilmesinde refrakter malzemeler proseste vazgeçilmez bir araç girdi grubunu oluşturmaktadır.

Ülkemizde ithalata serbestlik gelmesiyle birlikte özellikle 1980 yılları itibariyle refrakter üretiminde hızlı bir ilerleme kaydedilmiştir. Her sektörde kullanılan refrakter özellikleri geliştirilmeye ve yeni malzemeler kullanılarak ürün çeşitliliği sağlanmıştır.

Buna bir örnekte çimento sektöründen verilebilir. Çimento döner fırınlarında sinter bölgesinde yaygın olarak manyezit-krom tuğlalar kullanılmaktaydı. Fakat bu tuğlalar bünyelerindeki krom bileşenlerinden dolayı toksik özelliklere sahiptir. Cr<sup>+6</sup> iyonlarının deride alerji, ülser ve kansorejen etkisinden dolayı endişe yaratması krom cevheri içeren refrakter atıklarının Avrupa Birliği kurallarına göre düzenlenmesini gerektirmiş ve dolayısıyla Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermeyen alternatif refrakter ihtiyacı gündeme gelmiştir (Gruver P.S, 2001). Buda 1980'li yıllardan



itibaren büyük ölçüde MA spinel tuğlalar olmakla birlikte günümüzde farklı spinel türleri içeren tuğlalarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; çimento döner fırınlarında sinter bölgesinde kullanılan geleneksel manyezit-krom tuğlalar ile kullanımı günümüzde ilk tercih olan manyezit-magnezyum alüminat spinel tuğlası ve yeni nesil spineller arasında yer alan manyezit-hersinit spinel tuğlaların fiziksel, kimyasal ve mikro yapıları yönünden karşılaştırarak birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlarını ortaya koyabilmektir.

## BÖLÜM 2

### REFRAKTER MALZEMELER

#### 2.1 Refrakter Malzemelerin Tarihçesi

Refrakter malzemelere duyulan ihtiyacın ateşin bulunuşu ile ortaya çıktığını ve bir anlamda tarihinin uygarlık tarihi kadar eski olduğunu söyleyebiliriz.

Değişik kaynakların tespitlerine göre ilk tuğlanın kalıplanması M.Ö. 3200-2600 yılları arasında I. Mısır Hanedanlığı zamanında gerçekleştirilmiştir. Bunu Kadeli'lerin tuğlayı pişirmesi ve M.Ö. 500 yıllarında inşa edilen Darius'un sarayında pişmiş silika tuğla kullanılması izlemektedir.

Ortaçağda kimyacılar, kilden pota ve fırın yaparak kullanmışlar. 18. yy'ın ortalarına doğru ise çağdaş anlamda şekilli refrakter malzemeler ilk kez inşaat tuğlası üretim yöntemleriyle İngiltere'de gerçekleştirilmiş ve böylece refrakter sanayi doğmuştur.

Çağdaş refrakter sanayiinin doğuşundan itibaren geçen yaklaşık 200 yıl içinde en büyük gelişme son 50 yıl içinde olmuştur. Bunda da özellikle, bu malzemelerin en büyük tüketicisi olan demir-çelik sanayiindeki gelişmeler etkili olmuştur.

Yurdumuzda şüphesiz ki çok eski zamanlardan beri ateşe dayanıklı malzemeler bilinmekte idi. Fakat, modern anlamda ateşe dayanıklı malzeme olarak sinter magnezit, ilk olarak 1934 yılında üretilmiştir. Sinter magnezit, düşey tip dolomit ocağında toz demir cevheri ile karıştırılmak ve kok ile ısıtılmak suretiyle elde edilmiş, bu üretim 1941 yılına kadar sürdürülmüştür.

1940 yılında Karabük civarında dolomit yataklarının bulunması nedeniyle sinter magnezit yerine sinter dolomit üretimine geçilmiş, aynı yıl şamot tuğla fabrikası faaliyete geçmiştir. Bu fabrika bütün savaş boyunca işletmelerin şamot tuğla ihtiyacının bir kısmını karşılamıştır.

Savaş bittikten ve 1947 yılının ikinci yarısında 14.000 ton/yıl kapasite ile tecrübe üretimine başlayan kamuya ait Filyos Ateş Tuğlası adı altında ilk refrakter fabrikası kurulmuştur.

Türkiye’de sanayileşmenin gelişmesine paralel olarak sanayinin her kolunda ihtiyaç duyulan refrakter malzemelerin modern bir tesiste üretimini sağlamak üzere kurulan fabrika 1949 yılında 14.000 ton/yıl kapasite ile üretime başlamıştır. Refrakter malzeme talebine bağlı olarak yapılan yatırımlar sonucu kapasite 1952 yılında 25.000 ton/yıl’a, 1970 yılında 43.000 ton/yıl’a çıkarılmıştır. Gerek üretim ve gerekse tüketim teknolojisindeki değişim ve gelişmelere paralel olarak yıllar içinde devamlı yapılan tevsi ve modernizasyon yatırımları ile teknolojisini günün şartlarına uygun hale getiren fabrikanın kapasitesi 1988 yılında 65.000 ton/yıl’a ulaştırılmıştır.

Daha sonra özelleştirme kapsamına alınan kurum günümüzde varlığını oldukça düşük bir üretim ile devam ettirmektedir (DPT, 2001a).

## **2.2 Refrakter Malzeme Tanımı**

Kelime olarak “inatçı” manasına gelen refrakterin teknolojik tanımı “yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklarda gaz, sıvı ve katı maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen malzeme” olarak yapılabilir. Bu tanımdan da anlaşılacağı üzere evlerimizdeki kömür sobalarından çeşitli ağır sanayi fırınlarına kadar tüm ısı işlem fırınlarında refrakter malzeme kullanılmaktadır.

Geleneksel olarak; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplanmasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden ve fiziksel-kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemelere “Refrakter Malzemeler” denilmektedir.

Ancak yukarıda tanımlanan özelliklere sahip metal ve alaşımlar refrakter malzeme tanımının dışında kalmaktadırlar. Refrakter malzemelerde bünye; saç kaplı tuğlalarda olduğu gibi metalik bir bileşene sahip olabilir, ama tamamen metal ve alaşım olamaz. Bu yüzden bu malzemeler ISO tarafından şöyle tanımlanmaktadır: “Refrakter Malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500°C olan malzeme ve mamullerdir.”

DIN 51060 standardına göre, refrakter malzemeler üç grupta toplanabilir:

- Refrakter → (min. 500°C)
- Ateşe dayanıklı → (1500°C)
- Yüksek refrakter → (min. 1800°C)

Refrakter malzemeler; seramik, cam, çimento gibi metalik olmayan anorganik malzeme sınıfına girer.

Seramik teknolojisinin bir kolu olan refrakter sanayiinde, demir-çelik, demir dışı metaller sanayii, çimento sanayii, seramik ve kimya sanayii gibi temel sanayi kollarının önemli bir yan girdisi olan refrakter malzemeler üretilmektedir.

Fırın tipi, üretim teknolojisi ve üretim cinsine göre fırınlarda uygulanan prosesler değişmekte ve her değişen proses, değişik tür ve özelliklerde refrakter kullanmayı gerektirmektedir. Bu nedenle çok değişik refrakterler üretilmektedir. Refrakter malzemelerin genel özellikleri şöyledir:

- Elektriği iyi iletmezler,
- Yük altında kırılımandır,
- Erime noktaları yüksektir,
- Havada stabildir. Oksidasyona maruz kalmazlar,
- Mikro ve makro yapıda heterojendir (DPT, 2001a).

## **2.3 Refrakter Malzeme Genel Özellikleri**

### **2.3.1 Kimyasal ve Mineralojik Yapı**

Metalurjik işlemlerde kullanılan refrakter malzemeler asidik, bazik ve nötr olmak üzere üç grup altında toplanır. Bünyesinde bulunan  $\text{SiO}_2$ 'nin bazik bileşenlere oranı malzemenin asitlik derecesini belirler. Bazik karakterdeki cüruflar bazik refrakterlere, asidik cüruflarda asidik refrakterlere etki etmezler. Ancak bu kimyasal özellik yanında malzemenin gözenekliliği önemli rol oynar. Daha gözenekli olan refrakter malzemeler daha çabuk ısınır. Mineralojik yapıya bağlı olarak değişik sıcaklıklarda farklı kristal bünyeler oluşur. Bu nedenle refrakter malzeme yoğunluğunda da değişimler meydana gelir.

### **2.3.2 Genişleme ve Çekme**

Şamot ve magnezit tuğlalar üretimleri sırasında daralma, silika tipi tuğlalar genişleme gösterir. Fazla miktarda hacim değişimi çatlamalara neden olur. Çekme olayının meydana gelmesi genellikle malzemenin üretim sırasında yeterli derecede pişmemesinden veya refrakter özelliğinin olmayışından ileri gelir. Genişleme nedeni ise malzemenin yapıldığı hammaddenin parça büyüklüğünün yetersiz olmasındandır.

### **2.3.3 Yoğunluk ve Porozite**

Sıcaklığın yükselmesi ile katı hacimde meydana gelen genişleme ile birlikte porozite azalır. Porozitenin azalması ile refrakter malzeme yumuşar. Bu özellik malzemenin karakterini tayin eder. Porozitenin azalmasıyla orantılı olarak yoğunlukta artış görülür. Refrakter malzemenin yoğunluğunun erime sırasında değişimi büyük önem taşır. Erime olayı ile birlikte hacim değişir ve malzemenin fiziksel özelliklerinde büyük sapmalar olur.

### **2.3.4 Fırın Sıcaklığında Basınca Direnç**

Refrakter malzeme kullanma sırasında genellikle basınç, gerilme gibi çeşitli kuvvetlerin etkisi altında kalır. Yumuşama sonucu boyut değişikliği olması halinde sakıncalar ortaya çıkar. Bu nedenle, normalde yüksek bir basınçta parçalanmayan malzeme fırın sıcaklığında bu değerden çok daha düşük sıcaklıkta parçalanabilir. Sıcaklığın etki süresi de etkili olmaktadır.

### **2.3.5 Isıl Özellikler**

Refrakter malzemelerin ısı özellikleri özgül ısı, ısı iletkenlik ve ısı genişlemedir. Malzemenin özgül ısı ve ısı iletkenliği kullanılma yerine göre farklı şekilde değerlendirilir. Bazı halde yüksek, bazen de düşük olması arzu edilir. Oysa ısı genişleme özelliği malzemenin tamamen bünyesinden ileri gelen ısı karşısında genişlemeyi temsil ettiğinden fonksiyonel etkiye sahiptir. Bu nedenle, fırın tasarımlarında kullanılan refrakter malzemenin ısı genişlemesi, işletme sırasında bir zarar meydana getirmemesi için özenle seçilir.

### **2.3.6 Isıl Çatlama ve Parçalanma**

Sıcaklık değişimlerine dayanım ısı şok dayanım olarak tanımlanır. İşletme esnasında ısıtma ve soğutma veya sıcaklık salınımları malzemenin yüzeyi ve merkezi arasında sıcaklık farkları ve bunun sonucu olarak da genişleme gerilmeleri meydana getirir. Bir cisim her tarafından soğutulduğunda yüzey boyunca çekme gerilmeleri ve merkezinde basma gerilmeleri meydana

gelir. Oluşan ısıl gerilmeler, malzemenin dayanımını aşarsa çatlaklar meydana getirerek malzemenin parçalanmasına neden olur.

### **2.3.7 Mekanik Dayanıklılık**

Refrakter malzemelerin soğukta basınç dayanımına malzemenin yapısı ve özellikle gözenek miktarı etkir. Ateşe dayanıklı tuğlalar oda sıcaklığında pek az şekil değiştirme gösterirler. Yüksek sıcaklıkta farklı tane büyüklüğü ve gözenek dağılımı ile yapıdaki değişik fazların arasındaki gerilmeler nedeniyle çatlaklar oluşabilir. Mekanik dayanım ve aşınma direnci yaklaşık 1000 °C'ye kadarki sıcaklıklarda durumunu muhafaza eder. Daha yüksek sıcaklıklarda cam fazının artmasıyla birlikte aşınma dayanımı azalır (Yarbil S, 2012).

## **2.4 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması**

Refrakter malzemeler esas alınan pek çok kritere göre sınıflandırılabilmekte ve pratikte bu sınıflandırmalar az veya çok yaygınlıkta kullanılmaktadır. Sınıflandırma için dikkate alınan kriter değiştikçe yeni bir sınıflandırma ortaya çıkacağından, refrakterlerin sınıflandırılması çok güçtür. Çünkü, dikkate alınacak kriterler çok fazladır ve yapılacak sınıflandırmaların bir çoğunda bazı sınıflar birbiri içine girmektedir. Bütün bunlara rağmen, refrakterler hakkında somut bir fikir verebilmek için, değişik kriterlere göre yapılan dört çeşit sınıflandırma burada verilmiştir.

### **2.4.1 Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma**

- Silis Bazları (Kuvartz)
- Alumina Silikatlar (Şamot)
- Magnezyum Bazlılar (Manyezit)
- Kromit Bazlılar (Kromit)
- Karbon Bağlılar (Grafit)
- Zirkon Bileşikleri (Zirkon Oksit)
- Karbid, Silis ve Nitridler
- Diğer Oksitler

Bu sınıflandırma refrakterliği veren esas madde kriter olarak alınmıştır. Manyezit-krom ve krom-manyezit refrakterler magnezyum bazlı ve kromit bazlı sınıflar arasındaki birbirine girmeler için iyi bir örnek teşkil eder.

## 2.4.2 Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma

### 2.4.2.1 Asidik karakterli refrakterler (Alümina-Silikat Grup):

Refrakter kil veya kaolinin pişirilmesiyle elde edilen ve esas olarak  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$ 'den oluşan, plastikliği olmayan ve suyla hidrolize olmayan ve ıslanmayan bünye.

- Şamot
- Silika ( $SiO_2$ )
- Silimanit ( $Al_2O_3.SiO_2$ )
- Mullit ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ )
- Zirkon ( $ZrO_2.SiO_2$ )
- Zirkonya ( $ZrO_2$ )

### 2.4.2.2 Nötral Karakterli Refrakterler:

- Boksit ( $Al_2O_3.H_2O$  veya  $Al_2O_3.3H_2O$ )
- Alümina ( $Al_2O_3$ )
- Karbon (Karbon bileşenli refrakterler: zift, grafit, katran)
- Silisyum Karbür ( $SiC$ )
- Kromit ( $Cr_2O_3$ )

### 2.4.2.3 Bazık Karakterli Refrakterler:

- Manyezit ( $MgO$  periklas kristali)
- Manyezit-Krom ( $MgO$  ve  $Cr_2O_3$ )
- Dolomit ( $MgO.CaO$ )
- Forsterit ( $2MgO.SiO_2$ )
- Krom-Manyezit ( $Cr_2O_3$  ve  $MgO$ )
- Kromit ( $Cr_2O_3$ )

## 2.4.3 Hammadde Orijinine Göre Sınıflandırma

- Tabii Refrakterler
- Sentetik Refrakterler

Berilyum oksit, silisyum karbür gibi bazı refrakterler yalnız sentetik, magnezitlerde olduğu gibi bazı refrakterler ise hem tabii ve hem de sentetik olarak üretilmektedir.

#### **2.4.4 Ergime Noktasına Göre Sınıflandırma**

- Normal Hizmet Refrakterleri: (Ergime noktası 1580-1780 °C arasında olanlar)
- Ağır Hizmet Refrakterleri: (Ergime noktası 1780-2000 °C arasında olanlar)
- Süper Hizmet Refrakterleri: (Ergime noktası 2000 °C'nin üzerinde olanlar)

#### **2.4.5 ISO ve TSE'ye Göre Tanımlama ve Sınıflandırma**

ISO (International Standard Organization) ve buna dayanan TSE'nin (Türk Standartları Enstitüsü) tanımlama ve sınıflandırması oldukça farklıdır. Uluslararası kabul görmüş söz konusu tanımlama ve sınıflandırmanın üretici ve tüketici kuruluşlar tarafından kullanılması ve sanayi dalında dil ve terim birliğini sağlamaya yardımcı olacaktır.

ISO 1927-1975 (E), ISO 1109-1975 (E), TSE 2335 ve TSE 2334'e göre bu tanımlama ve sınıflandırma aşağıdaki gibidir:

“Ateşe dayanıklı (refrakter) malzeme; metaller ve metal alaşımları dışında olup, ateşe dayanıklılık sıcaklığı 1500 °C'den az olmayan malzeme ve mamullerdir.” (Saç kaplı tuğlalarda olduğu gibi içinde metalik kısımlar bulunabilir.)

İzolasyon malzemesi için ISO 2245-1978 (E) ve ISO 2477-1973 (E) standartları hazırlanmıştır (DPT, 2001a).

#### **2.5 Önemli Refrakter Malzemeler**

Refrakter; kullanım yerlerinin özelliklerine ve beklenen şartlara uyum sağlamak üzere iki şekilde üretilmektedir.

- Şekillendirilmiş Refrakter Malzemeler (tuğla ve plakalar)
- Şekilsiz Refrakter Malzemeler (monolitikler)

Şekillendirme; belli reçetelere göre hazırlanan harmanlar kullanım yerinde kaplaması düşünülen refrakter örgünün şekline uygun dizayn edilen standart kalıplar [ISO (International Standard Organization), VDZ (Vereinigte Deutsche Zement)] ve özel şekilli kalıplar



kullanılarak preslenir. Tuğla tiplerine göre kurutularak “Kimyasal Bağlı”, pişirilerek “Pismiş”, temperlenerek ziftli veya reçineli “Karbon Bağlı” tuğlalar üretilir.

Değişik refrakter agregalarının (şamot, kalsine boksit, ergitilmiş alümina, tabular alumina, sinter magnezit, vb.) uygun tane boyutuna kırılıp, gerekir ise uygun bağlayıcılarla karıştırılarak elde edilen ürüne “Monolitik Refrakter Malzeme” denir.

Son zamanlarda monolitik refrakter malzemeler yerleştirme ve tamirlerinin daha kısa sürede ve daha az iş gücüyle olması, yekpare oluşu, düşük ısı geçirgenlikleri, yüksek ısı şok dayanımları, maliyetlerinin düşük olması ve kullanım yerinde duruşların asgariye indirilmesiyle üretim ve kapasite artışlarını sağlaması nedenleriyle tuğlaların yerini almaktadır. Monolitik malzemeler aşağıdaki tiplere ayrılırlar;

**Dövme Malzeme:** Dövme malzeme kullanılmadan önce yapışma özelliği olmayan, kuru veya kullanmaya hazır hale getirilmiş, içerisinde kimyasal veya organik bir bağlayıcı bulunan taneli malzemelerdir. Hazırlanmış oldukları gibi veya nemlendirdikten sonra, bazen elle, genellikle uygun bir mekanik yöntemle tokmaklanarak veya sıkıştırılarak uygulanır.

**Kalıplanabilir Malzeme:** Kalıplanabilir malzeme, biçimlendirilmeden kullanılmaya hazır plastik hale getirilmiş ve içinde kimyasal veya organik bir bağlayıcı bulunan karışımdır. Elle veya mekanik dövme ile uygulanırlar.

**Dökme Malzeme:** Dökme malzeme, kullanılmadan önce yapışıcı olmayan, su ile karıştırılmaya hazır hale getirilmiş karışımlardır. Bu karışımlarda hidrolik veya kimyasal bir bağlayıcı bulunur ve değişik yoğunlukta bir karışım olarak dökme, vibrasyon veya doldurulup sıkıştırma suretiyle uygulanır.

**Tabanca ile Püskürtme Malzemesi:** Kullanılmadan, yapışıcı olmayan ve nemlendirildikten sonra veya püskürtme sırasında nemlendirilen elle veya makine ile püskürtülmeye hazır hale getirilmiş karışımlardır.

**Örgü Malzemesi:** Pudra halinde öğütülmüş refrakter malzeme ve uygun oranda toz bağlayıcı ile karıştırılmış hazır örgü harcı, kullanım yerinde su ile uygun kıvamda hazırlanarak tatbik edilebilmektedir.

Bir diğer şekli ise; herhangi bir toz bağlayıcı ilave edilmeden, kullanım yerinde hazırlanan sıvı bağlayıcı ile uygun kıvama getirilen örgü harcı uygulamasıdır

## 2.5.1 Alümina-Silikat Refrakter Malzemeler

**2.5.1.1 Yüksek Alümina:** Yüksek alüminalı hammaddelerden yapılan şekilli veya şekilsiz refrakter malzemelerdir. Elektrofused malzemelerin dökülmesi ile oluşturulan şekiller, genellikle fused döküm refrakterleri olarak bilinir. Yüksek alüminalı refrakter üretiminde kullanılan hammaddeler şunlardır;

- Diaspor ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- Boksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ )
- Diaspor Kili (refrakter kil, diasporun nodüllerinde saçılmıştır ve nodül kili olarak adlandırılır.)
- Boksitik Kaolin (Boksitin nodülleri saçılmıştır.)
- Kyanit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )
- Andaluzit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )
- Silimanit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )
- Rafine Kalsine Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Granül Fused ve Sinter Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )

Alümina-silikat grubu refrakter malzemelerin %45'in üstünde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ihtiva etmesi halinde, yüksek alüminalı refrakter malzeme adını almaktadır. Bunlar; %45-56  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve %56'dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazla ihtiva edenler olarak ikiye ayrılabilirler.

Birçok alüminalı refrakterler; boksit, diaspor kili veya her ikisinin karışımı ile pişmiş tuğladan istenen alümina miktarı ve özelliklerine göre plastik veya flint kili karışımı ile elde edilir. Boksit ve diaspor kilinin yüksek pişme çekmesi göz önüne alındığında, refrakter malzeme üretiminden önce prekalsine işlemine tabi tutulmaktadırlar. Bazı durumlarda belli özellikleri iyileştirmek için fused ya da kalsine alümina ilave edilir. Mullit refrakter olarak bilinen sınıfın minerali mullittir. (%71,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve %28,2  $\text{SiO}_2$  içerir.)

%99  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren refrakter sınıfına ise "Korundum" denir. 3720 °F'da eriyen mineral korundumdur (kristal  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Yüksek alüminalı tuğlalar; duman ve gazların, değişik curufların ataklarına karşı çok dirençlidir. Şamot tuğlasına nazaran yüksek sıcaklıklarda basınca daha dayanıklıdır. Termal şoklara karşı oldukça dirençlidir.

Mullit minerali ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) içeren mullit refrakterler doğal minerallerden ve sentetik mullitten imal edilir. Saf mineralde alümina miktarı %71,8'dir. Bilinen mullit tuğlalarda alümina oranı %60-71 arasındadır. "Fortified" mullit tuğlası çok az serbest alümina içerir ve %71-78 arasında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miktarına sahiptir. Mullit tuğlalar; yüksek taşıma özelliği, hacim kararlılığı, yüksek sıcaklıklarda akışkanlara direnci ile dikkati çeker.

Monolitik örgü için kullanılan yüksek alüminalı ürünler geniş kompozisyonlu ve fiziksel özellikleri ile temin edilirler. Bu ürünler arasında dövme harçları, dökme harçları, sıcak tamir harçları ve plastik refrakterler bulunur.

**2.5.1.2 Şamot:** Şamot refrakter malzemelerin hammaddesi, hidro alüminyum silikat olup, az miktarda diğer mineralleri de ihtiva ederler. Bu alümina-silikatların genel formülü  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  olup %39,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %46,5  $\text{SiO}_2$  ve %14  $\text{H}_2\text{O}$  içerir. Bu grubun en yaygın üyesi Kalolinit'tir. Yüksek sıcaklıklarda bağlı suyu kaybolur; kalan hammadde teorik olarak %45,9  $\text{Al}_2\text{O}_3$  %54,1  $\text{SiO}_2$  içerir. Ancak en saf kilde bile demir, kalsiyum, magnezyum, titanyum, sodyum, potasyum, lityum ve serbest silis gibi çok az miktarda safsızlıklar bulunur.

Bu killerden bazıları, pişirilerek şamot adı verilen malzeme haline getirilirler. Şamot malzemeler, plastik killer ile bağlanarak Şamot Refrakterler üretilir. Bu sınıftaki tuğlalar yaklaşık olarak %18-44  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içerirler.

Yüksek dayanıklı ateş kili tuğlaları genelde birkaç kilin karıştırılması ile yapılır. Flint killeri ve yüksek dereceli kaolinlerin refrakterliği yüksektir. Bu tuğlaların çoğu hızlı sıcaklık değişikliğine karşı çekme ve kırılmaya karşı dirençlidir. Bazıları daha yüksek ısıda pişirilir. Bu tuğlalar hacim kararlılığına sahiptir. Akışkanlara karşı direnci arttırılmış olup, karbon monoksit gazlı atmosferlerde karbon tortulaşması sebebiyle bozunmaya karşı inerttir.

Refrakterler için çok önemli killer arasında çakmaktaşı kili (Flint clay) yarı çakmaktaşı kili (Semi-flint clay), plastik, yarı plastik killer ve kaolinler bulunur. Çakmaktaşı kili sertliğinden dolayı bu ismi almıştır; kırıcılarda kırıldıktan sonra su ile karıştırılır. Plastikliği ve kuru çekmesi çok düşüktür. Pişme çekmesi ise orta derecelidir. Safsızlığı düşüktür. P.C.E. (Pirometrik Koni Eşdeğeri) 33-35'dir. Plastik ve yarı plastik refrakter killeri hafif kil ya da

bağlama kili olarak bilinir. Refrakterlik, plastiklik ve bağlama dayanımı açısından değişkendir. Kuru ve pişme çekmeleri çok yüksektir. Refrakterliği 29-33'dür. P.C.E. 26'dan 29'a kadar birçok kilin yüksek plastikliği ve mükemmel bağlama kuvveti vardır. Kaolinler, kaolinit mineralinden oluşur. Orta dereceli plastik özelliği, yüksek kuruma ve pişme çekmeleri vardır. Kaolinitlerden oluşan kaolinlere göre, silikatlı kaolinler daha az, boksitik kaolinler daha çok çekerler. Refrakter kaolinler 33-35 P.C.E. değerine sahiptir. Daha az saf ise 29-32 P.C.E. aralığına düşer. Birçok flint ve plastik refrakter killeri kömür yatakları ile beraber bulunur.

**2.5.1.3 Semi-Silika (Yarı Silika) Malzemeler:** Düşük miktarda alkaliler ve diğer impuritelere ile %18-25  $Al_2O_3$  ve %72-80  $SiO_2$  içerir. Mükemmel yükte taşıma dayanımı, yüksek sıcaklıklarda hacim kararlılığı ve çekme direncine sahiptir. Yüksek alümina tuğlalara göre daha düşük çalışma sıcaklığına dayanırlar. Sıcaklık sınırları içinde camlaşmaya, yapısal çekmeye ve alkali dumanları ve tozların penetrasyonuna karşı yüksek dirence sahiptir.

**2.5.1.4 Silika Malzemeler:** Bu malzemelerin hammaddesi kuvarsit olup, küçük kristal yapı ve çok saf olan kuvars minerallerinden meydana gelmektedir. Kuvarsın metal oksit ve alkalileri minimum ölçüde ihtiva etmesi istenir. Bağlanmayı sağlamak için öğütme esnasında %2 kireç katılır. Silika refrakter malzemeler genellikle %93-99  $SiO_2$  ihtiva etmektedir. Bu malzemeler kuvarsın stabil şekline dönüştürüldükten sonra kullanılır.

Silika refrakterler pişme esnasında sürekli genişlemeye uğrar. Bunun sebebi kristalize silika içerisinde meydana gelen allotropik dönüşümlerdir.

Silika Tuğlalar, asidik curufun olduğu değişik ocaklarda uygulanır. Silika harç ya da çimentosu silika tuğlaların örülmesinde kullanılır.

Silika tuğlalar içerdiği alümina, titanyum, sodyum ve potasyum alkali miktarına göre sınıflandırılırlar.

**2.5.1.5 İzolasyon Ateş Tuğlaları:** İzolasyon ateş tuğlaları hafif, gözenekli refrakterler olup, çok düşük termal iletkenliği ve yüksek ısı depolama kapasitesi ile karakteristiktir.

İzolasyon ateş tuğlaları diatomit, genişletilmiş vermikülit, perlit, refrakter ateş kili, kaolin, yüksek alümine mineralleri, bubble alümine, kuvarsit ve diğer malzemelerden yapılır. Yoğunluğu düşürmek için çok değişik metotlar uygulanır. Örneğin; talaş tozu, ince kok

kömür tozu gibi yanıcı maddeler ilave edilebilir. Bazı izolasyon ateş tuğlaların imalatında köpük kullanılır.

İzolasyon tuğlaları; yüksek refrakter tuğlalarına destek tuğlası olarak geride kullanılır.

Erimiş metal veya cürufların erozyonuna, aşındırma ve korozyona dayanımı yoktur. İzolasyon refrakterlerinin kullanılmasındaki avantajlar şöyle sıralanabilir;

- Isı kaybı düşük ve ısı depolama kapasitesi yüksek olduğundan yakıt sarfiyatı azalır.
- Sıcaklık yükselme zamanı kısaldığından kullanım yerinde üretim artar.
- Fırın sıcaklıklarının hızlı değişmemesi nedeniyle operasyon kontrolünde kolaylık sağlar.
- İzolasyon refrakterlerinin hafif olmasından, fırın hacmi ve ağırlığı düşer.
- Yüksek izolasyon etkisi nedeniyle daha ince duvarların yapılabilmesinden ekonomi sağlanır.

İzolasyon harçlarından (castable) bir grubu hazır karışım şeklinde olup, yalnız su ilavesi ile tatbik edilebilir.

Diğer önemli fırın izolasyon malzemeleri asbest, kalsine diatomit ve kaya yünüdür. Çimento olarak dökme ve blok şeklinde temin edilebilir. Büyük miktarlarda kullanılmasına karşılık, izolasyon ateş tuğlalarına göre refrakterliği düşük ve kırılıgandır.

**2.5.1.6 Aside Dayanıklı Malzemeler:** Refrakterliği orta derecede olan, çok yoğun pişmiş killerden yapılır. Bu malzemelerin porozitesi düşük olup, asit ve diğer gaz ve sıvıların korozyon etkisine yüksek dirençlidir. Asit tanklarının örgüsünde, bacalarda, asit ve diğer kimya fabrikalarında tabanda aside dayanıklı tuğlalar kullanılır.

**2.5.1.7 Özel Tip Refrakterler:** Bu grupta silikon karbit, zirkon, zirkonya, karbon (grafit), ergimiş alümine, ergimiş silika, ergimiş döküm alümina-silikatlar söylenebilir.

**Silikon-Karbid:** Silikon karbid, kok ve silika kumunun elektrik rezistans fırınlarında reaksiyon sonucu üretilir. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı, yüksek termal iletkenliği ve düşük oranda termal genişleme özelliklerine sahiptir. Bazik cüruf ve eriyik çeliklere dayanımı

düşüktür. Özellikle sert olup, yüksek aşındırma direncine sahiptir. Silikon Karbid nötral ve redüktan atmosferde avantajlıdır.

**Karbon:** Refrakter malzeme olarak karbonun çok değişik karbon formları vardır. Pul grafit şeklindeki karbon, bazı alümine ateş tuğlalarına, plastik refrakter karışımlarına, bazik refrakter malzemelere ilave edilir.

Redüktan atmosferde, yumuşamadan erimeyen 6000 °F üzerindeki sıcaklıklarda karbon yapısını korur. Endüstri fırınlarında; oksijen, su buharı ve karbondioksitin bulunduğu oksidasyona ortamına duyarlıdır.

**Zirkon ve Zirkonya:** Zirkon, zirkonyum silikat olup, termal şoklara silisli eriyiklere, bazı alkali tozlara ve dumanlara dayanımı yüksek refrakter malzemelerdir. Ancak demir oksit ve bazik cüruflara duyarlıdır. Zirkonya; sert, dayanıklı ve özellikle eriyik silikatların kimyasal ataklarına dirençlidir. Ateşe mukavemeti son derece yüksektir.

**Fused(\*) Granüle:** Ergimiş alümine, magnezit, zirkonya ve spineller elektrik ark ocaklarında oksitlerin eritilmesiyle hazırlanır. Ergimiş malzemeler, kırılır, elenir ve özel bloklarda şekillendirilir. Bu malzemeler granüle form içinde bazı harçlarda, monolitik ürünlerde dövme ve dökme karışımlarında kullanılır.

**Ergimiş Döküm Tuğlası:** Ergimiş döküm refrakterleri alümine, mullit, zirkonya-alümine, krom-alümine, magnezit bileşiminde üretilir. Bazı bileşimler aşındırma ve korozyona karşı yüksek direncin gerektiği yerlerde kullanılır.

Magnezit ve krom bileşimindeki ergimiş döküm tuğlaları elektrik ark ocaklarında Siemens ve Martin Ocaklarında hassas yerlerde başarı ile uygulanmaktadır.

## 2.5.2 Bazik Refrakter Malzemeler

Bu refrakterlerin imalatında genellikle hammadde olarak;

- Magnezit ( $MgCO_3$ )
- Brusit ( $MgO, H_2O$ )
- Magnezyum hidroksit  $Mg(OH)_2$
- Krom cevheri (kromit) ( $Fe, MgO, Al_2Cr_2O_3$ )
- Olivin ( $2MgO, SiO_2, 2FeO, SiO_2$ )

- Dolomit ( $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ) kullanılırlar.

Bunlardan krom cevheri (kromit) ve olivin hariç  $CO_2$  ve bileşik suyunun atılması için pişirilmesi gerekmektedir. Bazik refrakter malzemelerinin en önemli hammaddelerinden biri olan magnezit pişirildiğinde, magnezya kristal formundaki mineral olan sinter magnezite dönüşür. Bazik refrakter malzeme imalatında genellikle sinter magnezit ve kromit cevheri kullanılmaktadır.

Dolomit cevherinin pişirilmesinden sonra, yani sinter dolomit ile yapılan malzemelere dolomit refrakter malzeme adı verilmektedir.

Forsterit mineralinden imal edilen çok çeşitli malzeme bulunmaktadır. Bunlar genellikle olivin mineraline, magnezya veya yüksek sıcaklıkta magnezyum alüminat spineli meydana getirecek minerallerin katılması ile imal edilmektedir.

Gerçekte kromit ve forsterit esas itibariyle nötraldir fakat magnezit ağırlıklı olduklarından bazik gruba sokulmaları daha uygun görülmektedir. Asit yahut bazik deyimiyile refrakter malzemenin kimyasal olarak asitlik ve baziklik özelliğinden daha çok refrakterin kullanıldığı ortama atıf yapılmaktadır. Örneğin; silika asidik ortamda inerttir, fakat bazik ortamda reaksiyona girebilir. Bu terimler asidik yahut bazik cürüflü çelik üretim prosesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle bazik refrakter fevkalade yüksek refrakterlik ve bazik cürüflara iyi dayanımlarıyla karakterize edilmektedirler. Bunların, sıcak ortamda hurda malzemelerin çarpmasıyla aşınmaya, mekanik zorlamalara ve ergimiş malzemelerin cidara olan etkilerine karşı yeterli dayanıma haiz olmaları gerekir.

Diğer alkali tip toprak oksitleri (baryum, stronsiyum ve kalsiyum oksit) magnezit gibi aynı bazik özellikleri gösterirler, fakat düşük sıcaklıklarda kararlı değildirler.

**2.5.2.1 Manyezit:** Manyezit refrakterler, magnezit cevherinden veya deniz suyu magnezitinden üretilen periklas ( $MgO$ ) dan yapılmaktadır. Doğal magnezit veya deniz suyu magneziti 1600 ila 2000 °C arasında pişirilerek sinter manyezit yahut refrakter özellikte manyezit elde edilmektedir. Şekillendirilen manyezit refrakterler emprenye edilerek veya katran ya da reçinelerle bağlanarak cüruf etkilerine dayanımları arttırılır.

Kromit, manyezitle harmanlanarak takriben %5 ile 22  $Cr_2O_3$  ihtiva eden manyezit krom refrakterler, %27 ile 35  $Cr_2O_3$ 'lü, krom-manyezit refrakterler üretilmektedir.

Manyezit üretiminde en önemli hammadde yüksek miktarda  $MgCO_3$  bulunduran kriptokristalin (ince dokulu) veya kristalin (spatik) magnezittir. Kriptokristalin magnezit yatakları Yugoslavya, Yunanistan, Türkiye, Rusya ve Hindistan'da, belli başlı kristalin magnezit yatakları ise Avusturya, Çekoslovakya, İspanya ve Rusya'da bulunmaktadır.

Bu mineral pişirme esnasında magnezit  $MgO$  ve  $CO_2$ 'ye dönüşür, hammaddenin takriben %50'si  $CO_2$  olarak uçar. Şartlara bağlı olarak  $CO_2$ 'nin ayrışma sıcaklığı 350 ile  $580^\circ C$ 'dir. Magnezit, döner fırın veya şakuli fırınlarda,  $CO_2$  çıkışı bittikten sonra uygun bir hacim sabitliğine erişebilmek için  $1700^\circ C$ 'nin üzerinde sinterlenir.

Yüksek spesifikasyon değerli refrakterler için çelik üreticilerinin gittikçe artan talepleri karşısında deniz suyu veya tuzlu sulardan magnezyum hidroksit  $Mg(OH)_2$  üretilmesi yoluna gidilerek, yüksek saflıkta veya belirli kimyasal özelliklerde sinter manyezit üretimi sağlanmıştır.

Amerika, Japonya ve İngiltere'de üretilen manyezit ürünlerinin büyük bir kısmı deniz suyu sinterinden elde edilmektedir. USA, Meksika, İngiltere, İrlanda, İsrail, İtalya, Japonya ve Rusya'da büyük ölçekli deniz suyu veya tuzlu su tesisleri bulunmaktadır.

Magnezyum hidroksit, sedimanter bir oluşum şeklinde brusit minerali olarak bulunmaktadır.

Sinter manyezit üretiminde amaçlananlardan bir tanesi mümkün olduğu kadar yabancı oksitleri elimine etmek veya bazik ilaveler kullanarak bunları forsterit yahut dikalsiyum silikat gibi yüksek derecede refrakter olan bileşiklere dönüştürmektir.

Spesifik kimyasal bileşimine ilaveten sinter manyezitin tane gözenekliliğinin de mümkün olduğu kadar düşük olması istenir. Çok az yabancı oksitlere sahip sinterlerde bile hacim olarak %3 ila 5'lik bir sinter gözenekliliğine ulaşılabilmektedir.

Manyezit tuğlalar pişirilebilir, katran empenye edilebilir, reçine bağlı grafitli katran veya kimyasal bağlı (çelik saclı ve sacsız) üretilebilirler.

Pişmiş tuğla üretiminde, sinter manyezit tane iriliklerine göre ayrılır, kırılır, elenerek sınıflandırılır ve bağlayıcı ile harmanlanıp yüksek basınçlı preslerde şekillendirilir.

Tamamen kurutulduktan sonra tuğlalar genellikle tünel fırınlarda  $1500^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda pişirilir. Sinter taneleri bu pişirme esnasında tekrar kristallendirme prosesiyle



birleştirilir. Sinter üretimindeki prosese benzeyen bu proseste birçok silikatların ters etkisine rağmen demir bileşiklerinin yararlı etkisi görülmektedir. Daha iyi termal şok dayanımı göstermeleri nedeniyle çok düşük demir ihtiva eden manyezit tuğlalara olan talep gittikçe artmaktadır. Bu tuğlalar, düşük nisbette eriyik teşkil edici madde bulunduran sinter manyezitten üretilmektedir. Bunlar cam sanayiindeki jeneratör örgülerinde ve aşınmaya dayanıklı örgü malzemesi olarak pik demir mikserlerinde kullanılmaktadır.

Katran emprenye etme diye adlandırılan proses, düşük demirli manyezit tuğlaların cürufalarına karşı direncini artırmak için uygulanmaktadır. Tuğlalar şekillendirilip pişirildikten sonra, gözenekleri yüksek nisbette zift içeren katranla veya ısı ve basınç altındaki ziftle emprenye edilmektedir. Normal gözeneklikteki tuğlaların ihtiva ettiği katran ağırlıkça %5-6 kadardır. Katran emprenye edilmiş düşük demirli manyezit tuğlalar bazik oksijen konvertörlerinde iyi bir kullanma ömrü sağlamaktadır. Benzeri sonuçlar katran bağlı düşük demirli manyezit tuğlalarda da alınmıştır. Katran bağlı tuğla için elenip sınıflandırılmış sinter manyezit zift ve karbonca zengin diğer malzemelerle 130-175 °C'de karıştırılarak, bilinen tuğla preslerinde şekillendirilir ve yavaş yavaş soğutulur.

Kimyasal bağlama diye adlandırılan metodun gelişmesi pişmemiş bazik tuğlaların kullanımını artırmıştır. Kimyasal bağlayıcı maddeler, genellikle magnezyum klorürler ve magnezyum sülfatlar refrakter taneleriyle iyice karıştırılıp takriben 1000 kg/cm<sup>2</sup> basınçta preslenerek tuğla şekline dönüştürülmektedir. Eğer tuğla iç kısmında plakalanacaksa tuğla basılırken saclarda prese yerleştirilir. Şekillendirmeden sonra kurutularak tuğlaların soğukta dayanım kazanması sağlanır. Bu değer pişmiş tuğlaların dayanım değerini geçebilir. Bu tuğlalar istenilirse sacla kaplanabilir.

Bazı bazik tuğlalar sac kaplı olarak satılırlar. Tuğla ısıtıldığında sac erir ve ısıyla bağlanmış monolitik bir yapı meydana getirir. Sacla kaplama, hızlı ısıtmalardaki sıcaklık değişmelerine karşı kabuk atma ve parçalanma direncini artırır. Kimyasal bağlı tuğlalardaki sac kaplama, işletmeye alırken yüksek sıcaklıkta kimyasal bağın seramik bağa dönüşüncüye kadar tuğlayı rijid tutmayı sağlar.

**2.5.2.2 Manyezit-Krom:** 1930'lardan beri manyezit ve kromit karışımı tuğla geliştirilmiştir. 1930'larda krom-manyezit tuğlaların kullanılması Siemens Martin fırınlarının refrakter malzemeleri için bir dönüm noktası olmuştur. Sinter manyezitler krom cevherinin birlikte

kullanılmasıyla termal şoklara direnci yüksek, cüruflara dayanıklı ve yüksek refrakter özellikte tuğla üretilebilmiştir.

Krom cevheri ihtiva eden manyezit tuğlaların üretimi saf manyezit tuğla yapmakta kullanılan metoda benzer bir usulde yapılmaktadır. Pişirme sıcaklığı hammaddelerin saflık derecelerine bağlıdır; genellikle 1500 ila 1800 °C'dir. Krom cevheri genellikle safsızlık olarak magnezyum silikat, hidrat ihtiva eder; refrakter olarak kullanım için bu miktar mümkün olduğu kadar az olmalıdır.

Sinter manyezit ve krom cevheri karışımı iyi bir hacim sabitliğine haiz olduğunda, kimyasal bağlayıcı maddeler yardımıyla, tuğlaya taşıma esnasında gerekli dayanım sağlanarak pişmemiş tuğla üretilebilir. Tuğlalar magnezyum sülfat, totanın veya benzeri kimyasal bir madde ile bağlanmakta ve genellikle sac kaplı veya iç kısmı da sac levhalı üretilmektedir. Takriben 0,5 mm incelikte sacla kaplama genellikle tuğla harmanı preslenirken yapılmakta ve böylece tuğlaya iyi bir yapışma sağlanmaktadır. Kimyasal bağlı tuğlalar, ısıtma esnasında kimyasal bağlayıcı maddelerin ayrışması sonucunda dayanımlarını kaybettiğinden, tuğla kimyasal bağlı halden seramik bağlı hale geçene kadar, sac kaplama tuğlanın stabilitesini korumasını sağlar. Kimyasal bağlı bazik tuğlalar Siemens Martin fırınlarında büyük ölçüde kullanılmaktadır.

Krom cevheri bulunduran manyezit tuğlalar direkt bağlama diye bilinen prosesle de üretilebilir. Proses yüksek saflıktaki manyezit ve krom cevherlerinin seçimini gerektirmektedir. Bunun için harman bileşiminin iyi ayarlanması ve şekillendirmenin dikkatli yapılması ve çok yüksek sıcaklıkta pişirmeyle, silikatlar gibi, bilinen ara bağlayıcı bileşikler olmaksızın tanelerin bağlanması gerekmektedir. Bu tuğlalar çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve ısıtıldıkça dayanımları artmaktadır. Yüksek sıcaklıklar ve cüruf teşekkülü ile birlikte fiziki darbenin etkisine maruz ortamlarda iyi bir kullanma ömrü vermektedir. Direkt bağlı tuğlalar da sacla kaplanabilir, sac şerit geçirilebilir veya sac klipslerle kenetlenebilirler ve böylece kimyasal bağlı tuğlaların bir alternatifi olarak kullanılabilirler.

Direkt bağlı bazik tuğlaların değişik bir türü de çok yüksek sıcaklıklarda pişirilmiş manyezit-krom sinteridir. Çeşitli oranlarda karıştırılan ve biriktelenen manyezit-krom cevheri yüksek sıcaklıkta pişirilerek oksikrom sinter elde edilir. Oksikrom kırılır ve nihai ürün tuğla halinde şekillendirilir. Bu tuğlalar tekrar bağlanmış tuğla olarak tanımlanır. Bu yolla üretilen bazik

tuğlaların gözenekliliği çok düşüktür ve cürufların kimyasal ve mekanik etkilerine çok iyi dayanırlar.

Krom-manyezit refrakterlerde diğer bir gelişme de ergimiş döküm veya elektro döküm refrakterleridir ki bunlar düşük gözeneklilik, yüksek yoğunluk ve yüksek ergime noktası, iyi bir termal iletkenlik ve yüksek cüruf direncine haizdirler. Bu tip tuğlalar bazik oksijen konventörlerinin ağız kısımlarında tercihen kullanılmaktadırlar.

**2.5.2.3 Manyezit-Karbon:** Manyezit karbon tuğlalar 1960'lı yılların ortalarında A.B.D.'de geliştirilmiş fakat, o zaman çelik üretiminde fazla kullanılmamıştır. 1970'li yılların sonlarında Japon çelik üreticileri su soğutmalı elektrik ark ocaklarında manyezit karbon tuğla kullanmışlardır.

Günümüzde elektrik ark ocaklarında, pota ocaklarında, bazik oksijen konventörlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Cürufa karşı ve korozyona karşı direnci artırmak için karbon kullanılır. 3 çeşit karbon türü bulunur:

- Bağlayıcı karbon
- Karbon siyahı
- Tabii grafit

Manyezit ve grafit arasında daha uygun bir bağ yapısı elde etmek için pişirme sırasında katı karbona dönecek ve dolayısıyla toplam karbonu artıracak sıvı reçine veya zift kullanılır. Bu bağlayıcılar arzu edilen mukavemete ulaşmak için taneler arasındaki bağı sertleşerek ve 1000°C'den yüksek sıcaklıklarda karbon gruplarına dönüşerek oluştururlar.

Eğer kalıcı karbon miktarı %7'den az ise karbon siyahı şeklinde normal karbon ilave edilir. Yüksek miktarda karbon gerekli olursa tabii pul grafit kullanılır; bu %25'e kadar varabilir. Grafit ilavesi düşük yoğunluk ve düşük soğukta basınca mukavemeti getirir. Aynı zamanda termal genleşme düşer, ısı iletkenliği ve termal şok direnci artar. Tuğla bünyesi daha esnek olur. Karbon oksidasyonu birkaç yüz derecede başlar. Birçok değişik karbon bileşiminin yanma hızları değişik sıcaklıktadır. Bakiye karbon oranı yüksek karbon bağlı tuğlalarda grafit bileşimi önem kazanır. Amaç grafit yanma hızını mümkün olduğunca düşük tutmaktır. Bu %2-8 kül içeren çok saf grafit kullanmakla mümkündür. Oksidasyonu frenlemenin bir diğer

yolu da pul grafit kullanmaktır. Ayrıca, magnezyum, alüminyum, silikon gibi metalik ilaveler kullanılarak karbon oksidasyonu önlenir.

**2.5.2.4 Ziftli-Zift Emprenye:** Tuğla üretiminde kullanılan ziftin fırın şartlarında distilasyon sonucu teşekkül eden karbon; tuğlanın cüruf veya metal ile temas eden sıcak yüzeylerinde koruyucu görev yapar.

Ziftin tuğlada en büyük özelliği taneler arasındaki boşluğu doldurması ve gözenekliliği düşürmesidir.

Belli tane dağılımına uygun olarak refrakter malzemelerden sıcak zift karışımı ile hazırlanan harman preslenerek şekillendirilir. Soğutulmuş paletlendiği gibi temper fırınında temperlenir.

Tuğlanın bünyesine giren ziftin miktarı ve cinsi tuğlanın mukavemetini ve yoğunluğunu etkiler. Genel olarak karışıma %5 ağırlıkça zift ilave edilir. Yüksek oranda zift ilavesi bakiye karbon miktarını artırmakla beraber mukavemetini düşürür ve tuğlalar istifte birbirine yapışır.

Temperleme, 230-320 °C arasında presten hemen sonra temper fırınında direkt alev görmeden yapılır. Tuğlanın gözenekliliği düşer, mukavemeti artar.

Elektrik ark ocaklarında ve bazik oksijen konverterlerinde ziftli tuğla kullanımı gittikçe azalmaktadır. Hatta elektrik ark ocaklarında tamamen karbon yüzdesi yüksek manyezit karbon tuğlalara geçilmiştir.

Pişirilmiş manyezit veya dolomit tuğlaların bünyesindeki boşluklara vakum altında zift emdirilmesine “Emperenye” edilmesi denir. Emprenye işlemi; tuğlanın özelliği ve ziftle ilgilidir. Normal olarak pişmiş tuğlanın gözenekliliği %2-3 seviyesine kadar düşürülmektedir.

Özellikle endüstri ocaklarında darbeye karşı mukavemetin istendiği bölgelerde zift emprenye manyezit tuğla kullanılmaktadır.

**2.5.2.5 Dolomit:** Dolomit, refrakter malzeme olarak 1880’lerden beri kullanılmaktadır. Dolomit çok bol ve kullanıma elverişli bulunan bir refrakter olduğundan çelik üretim tesislerinde büyük ölçüde kullanılmıştır. Uzun yıllar granüle halde veya katran bağlı bloklar halinde kullanılmıştır. 1930’lardan sonra yerini pişmiş tuğlaya bırakmıştır. Dolomiti refrakter olarak kullanmak için, önce 1700 ila 1800 °C’de pişirilerek ihtiva ettiği CO<sub>2</sub>’in uzaklaştırılması lazımdır. Bu şekilde üretilen malzemeye “Sinter Dolomit” veya “Doloma”

adı verilmektedir. Basit olarak kireç ve magnezit karışımıdır. Dolomit rutubete karşı kireçten daha az olmakla beraber magnezitten daha hassastır. Serbest kirecin havanın rutubetiyle reaksiyona girmesiyle dolomitin hidratasyona uğrayarak dağılmasına engel olmak için tuğlalar genellikle katran yahut ziftle kaplanmaktadır.

Değişik ülkelere ait dolomit sinterinin tipik kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Dolomit sinterinin tipik kimyasal özellikleri.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
İngiltere	1.18	1.1	5.9	54.6	36.4
Amerika	0.7	0.3	0.9	57.7	40.4
Kümaş	1.00	0.20	1.2	55-59	36-40

Üç tür dolomit tuğla mevcuttur. Pişmiş, pişmiş stabil ve pişmemiş katran ve reçine bağlı tuğlalar. Bunlardan sonuncusu ülkemizde sekonder metalurji potalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pişmiş stabil tuğla üretimi İngiltere’de 1970’lerin başında durdurulmuştur. Katran ve reçine bağlı tuğla üretmek için dolomit kırılıp sınıflandırılmakta, katran, zift veya reçine ile karıştırılmakta ve hidrolik veya vibrasyonlu preslerde şekillendirilmektedir. Katran ve reçine bağlama esas itibariyle bir düşük sıcaklık bağlaması olup, tuğla fırına yerleştirilene kadar dayanmasını sağlar. Tuğlalar, fırın içinde proses esnasında pişer.

**2.5.2.6 Forsterit:** Forsterit refrakterler birçok endüstride fırın örgü malzemesi olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıklara dayanımı, hacim stabilitesi ve kabuk atma dayanımının yüksekliği ile karakteristiktir. 150°C’de ısıtıldığında çekmesi önemsizdir.

Forsterit tuğla, düşey ve döner kireç fırınlarının yüksek sıcaklıktaki zonlarında, refrakter dolomit fırınlarında, cam ergitme fırını rejeneratörlerinde, değişik metalurji fırınlarının kapaklarında en iyi servisi vermektedir.

Forsterit alkali buharlarının eriyik ve ıslak etkilerine dayanımı yüksektir. Olivin hammaddesiyle bilinen forsterit pişmiş tuğla prosesine uygun olarak üretilir (DPT 2001b; DPT 2006).

## BÖLÜM 3

### ÇİMENTO SANAYİSİNDE REFRAKTER MALZEMELER

Endotermik bir reaksiyon olan klinker üretimi 1450-1500 °C civarında döner fırınlarda gerçekleşir. Döner fırınlarda fırının çapına ve boyuna bağlı olarak yaklaşık olarak 300-700 ton civarında 40.000-85.000 adet tuğla kullanılır.

Fırın işletme maliyetlerinde refrakterin payı %1'lerde olmasına rağmen hasarlarından kaynaklanan üretim kayıpları büyük boyutlardadır. Genelde döner fırınların sinter bölgesinde meydana gelmektedir. Örneğin 800.000 ton/yıl klinker üretim kapasitesine sahip bir fırında refrakter hasarlarından dolayı olan duruşlar yaklaşık 100.000 ton/yıl üretim kaybına neden olabilir. Bunun haricindeki duruş sebeplerinin hepsinin toplamı bile bu rakamın yanında önemsiz kalmaktadır.

#### 3.1 Çimento Üretimi

Kalker, kil ve marn hammadde olarak ocak bölgesinde taşıyıcı araçlara yüklenir. Ocaktan getirilen hammaddelerin boyutları tozsuzlaştırma ünitesi ile donatılmış bir çeneli kırıcıda, 25x25 milimetreye düşürülür. Kırılan hammaddeler çeşitlerine göre stoklanır. Tozlar transfer noktalarındaki torbalı filtrelerle geri kazanılır. Alınan hammaddeler değirmende öğütülerek farin haline getirilir. Çimento hammaddelerinin dikkatle orantılanmış bir karışımı olan farinin ana bileşenleri kireç ve silistir. Kireç daha ziyade kalker veya marn gibi kalsiyum karbonat içeren kayalardan ortama girer. Silis için ise başlıca kaynak kildir. Bunları alumin ve demir oksit takip eder. Daha az miktarlarda magnezyum ve alkali oksitler gibi diğer maddeler de bulunur.

Farin silosunda tartılarak alınan farin, siklonlardan oluşan bir ön ısıtıcı kuleye beslenir. Farin 30 °C'den 1000 °C'ye kadar ısıtılarak %90 oranında kalsine olur. Tamamen kapalı bir sistem olup çevreyi etkileyici hiç bir madde yaymaz. Farin, fırında pişerken hammadde içerisindeki oksitler önce serbest hale gelirler ve sonra sıcaklık yükseldikçe aralarında yeni bileşikler

oluştururlar. Ön ısıtıcıdan gelen farin döner fırında 1500 °C’de pişirilerek kalsine edilebilmesi için granüle hale getirilir ve bu işlem düşey değirmenlerde veya bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilir. Çıkan ürüne ise klinker denir. 1300 °C’de fırından çıkan klinker soğutularak sıcaklığı 100 °C’ye düşürülür ve öğütme sırasında değirmen içine basınçlı su verilerek sıcaklığın artması önlenmiş olur.

Daha sonra bu klinker, klinker stok holünde toplanır. Soğutucudan çıkan klinker çimento üretiminde bir ara ürün sayılır ve çimento klinkerin bir miktar kalsiyum sülfat ile öğütülmesi sonucu elde edilir. Klinker ve alçının öğütülmesinde daha çok bilyalı değirmenler kullanılır. Yaklaşık 3m çapındaki çelik silindir şeklindeki değirmenlerde hacimlerinin üçte birine kadar çelik silindir şeklindeki değirmenlerde hacimlerinin üçte birine kadar çelik ezici bilyalarla doldurulmuş bölmeler bulunur. Silindir dönerken bilyalar klinker tanelerine çarparak onları ufalarlar. Son bölmede istenilen incelik elde edilmiş olur. Klinkere öğütme sırasında ağırlıkça %3-5 arası kalsiyum sülfat katılır. Bu işlem çimentonun su ile karıştırıldığında kimyasal reaksiyonların ve katılaşma sürecinin kontrolü bakımından zorunludur ve bu ürün silolara gönderilir.

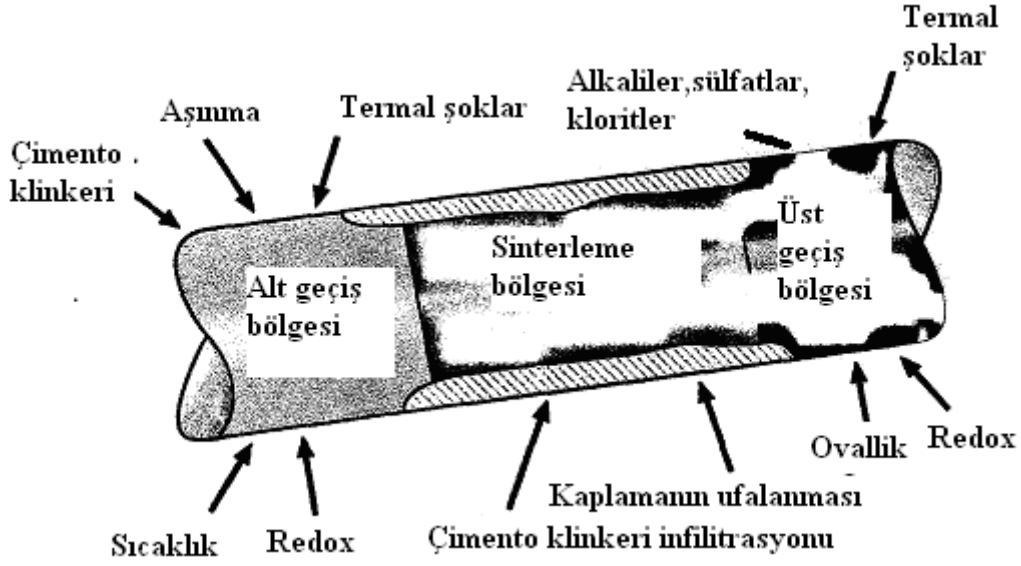
Son olarak 50 kg’lık kraft torbalarda ya da dökme halde silobaslara verilerek sevk işlemi tamamlanır (TÇMB, 2009).

### **3.2 Çimento Döner Fırınları**

Çimento döner fırınları beş bölgeye ayrılabilir. Hammaddenin giriş bölgesinde sıcaklık 800-1000°C arasındadır ve bu bölge genellikle alümina-zengin ateş tuğlası ile kaplanır.

Isıl iletimin düşük olması gereken kalsinasyon bölgesinde MgO-spinel ve yüksek alümina tuğlalar kullanılır. Bu bölgede uçucu bileşenler ve alkali tuzların etkisi fazladır. Bu bölgede, mekanik özelliklerine bağlı olarak yarı-yalıtkan tuğlalar da kullanılabilir (Aksel C 1998; Shubin 2001).

Üst geçiş bölgesinde ise mekanik gerilmeler, ısıl şok ve kimyasal ataklar etkindir. Klinker eriyiğindeki silika refrakter malzeme ile reaksiyona girerken, alkali sülfatlar ise fırın atmosferindeki uçucu bileşenler ile etkileşir. Klinkerin uygun olmayan kaplaması refrakter tabakasında dökülmelere neden olur. Şekil 3.1’de alt geçiş bölgesinin maruz kaldığı kuvvetler görülmektedir.



Şekil 3.1 Alt geçiş, sinterleme ve üst geçiş bölgelerinin maruz kaldığı kuvvetler (Guo, 2001).

Sinterleme (yakma) bölgesi ise yüksek sıcaklık korozyonuna ve aşırı aşınmaya maruz kalır ve Şekil 3.1’de sinter bölgesinin maruz kaldığı kuvvetler görülmektedir. Bu bölgede magnezya-spinel, magnezya-krom ve daha az oranda magnezya-zengin dolomit kullanılır. Çimento döner fırınlarının sinterleme bölgesinde bazik refrakterler kullanılmalıdır. Klinker bu bölgedeki refrakter üzerinde erozyonu engelleyici koruyucu bir tabaka oluşturmalıdır. Bu bölgede fırın sıcaklığı en yüksek değerde olmasına rağmen sıcaklık farkları oluşmaz ve refrakterler ısıl şoka maruz kalmaz. Klinkerin uygun kaplama oluşturması ve yüksek refrakterlik nedeniyle bu bölgede dolomitik refrakterler tercih edilirken magnezya-spinel veya magnezya-krom refrakterler daha az kullanılır.

Üst geçiş bölgesinde çok daha zorlayıcı şartlar bulunur. Bu bölgede sıcaklık değişimlerinin yüksek olması sonucu kaplama tabakası daha incedir ve refrakterler yüksek ısıl şoka maruz kalırlar. Şekil 3.1’de üst geçiş bölgesinin maruz kaldığı kuvvetler görülmektedir. Yüksek sıcaklık nedeniyle alt geçiş bölgesindeki refrakterlerin ömrü daha kısadır. Örneğin magnezya-spinel tuğla bir senede kalınlığının %60’ını kaybederken, magnezya-krom tuğlaların servis ömrü ancak sekiz aydır.

Soğutma bölgesinde yüksek aşınma ve dökülme direnci nedeniyle yüksek alümina tuğlalar kullanılır (Aksel C 1998; Guo 2001).



### 3.3 Çimento Döner Fırınında Kullanılan Bazik Refrakterler

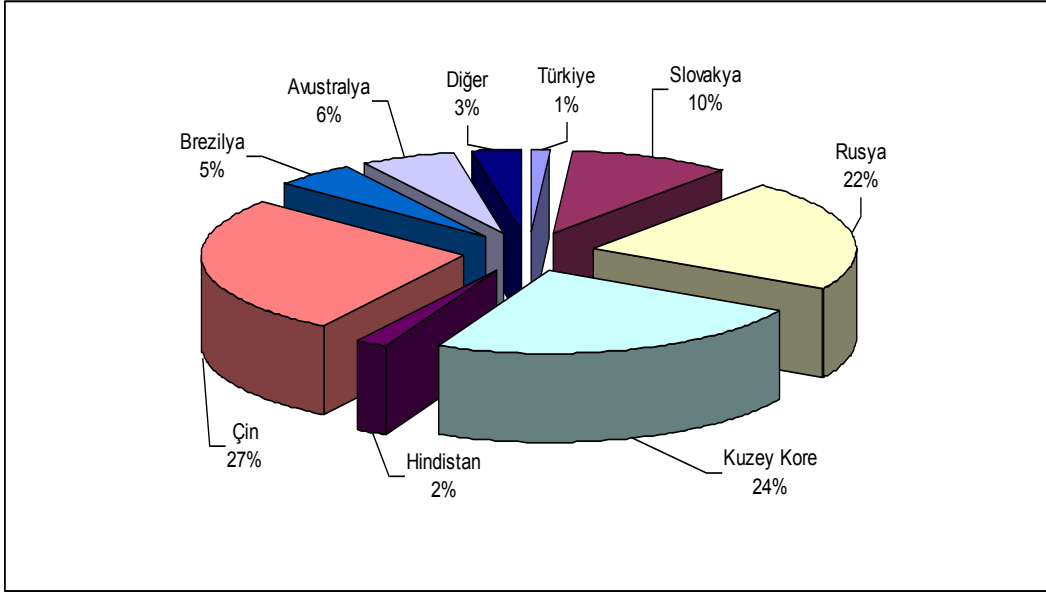
Çimento döner fırınlarında bazik refrakterler klinkerin bazik karakterinden dolayı alt-üst geçiş bölgeleri ve sinter bölgesinde kullanılmaktadır. Bu bölgelerde refrakter malzemeden beklenen özellikler;

- Mekanik stres ve aşınmaya karşı yüksek direnç
- Yüksek termal şok dayanımı
- Kimyasal ataklara (alkalilere) ve sızmalara karşı yüksek direnç
- Çok iyi kabuk (anzast) tutabilme özelliği
- Mekanik strese karşı esneklik
- Alkali ve kükürt içeren sıvı fazların sızmalarına karşı düşük poroziteye sahip olmalarıdır.

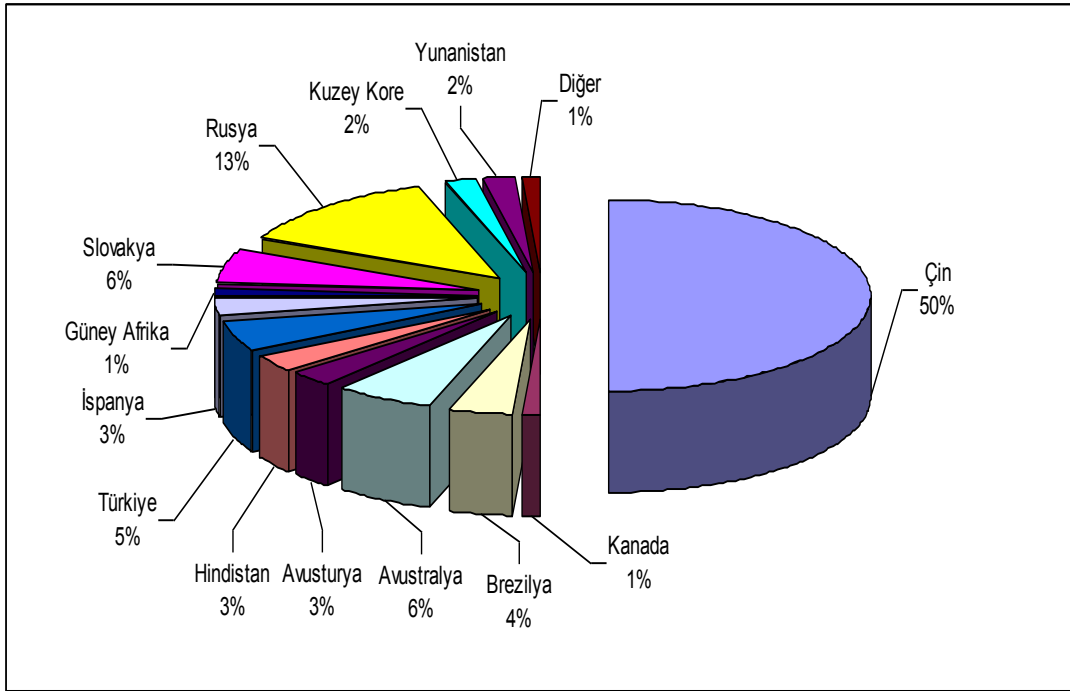
Bu çerçeveden bakıldığında bölgeler için kullanılacak uygun refrakter malzeme manyezit krom tuğla olarak seçilebilir. Fakat bu tuğlalar bünyelerindeki krom bileşenlerinden dolayı toksik özelliklere sahiptir.  $Cr^{+6}$  iyonlarının deride alerji, ülser ve kansorejen etkisinden dolayı endişe yaratması krom cevheri içeren refrakter atıklarının Avrupa Birliği kurallarına göre düzenlenmesini gerektirmiş ve dolayısıyla  $Cr_2O_3$  içermeyen alternatif refrakter ihtiyacı gündeme gelmiştir. Buda 1980'li yıllardan itibaren büyük ölçüde MA spinel tuğlalar olmakla birlikte günümüzde farklı spinel türleri içeren tuğlalarda kullanılmaktadır.

#### 3.3.1 Dünya Magnezit Kaynakları ve Manyezit Üretimi

Magnezit, kimyasal olarak magnezyum karbonat yapısındadır ve manyezitin cevher halini oluşturmaktadır. Daha sonra çıkarılan cevher çeşitli proseslerden geçirilerek refrakter malzeme hammaddesi olan manyeziti meydana getirmektedir. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de dünya magnezit kaynakları ve üretilen manyezit oranları ülkelere göre verilmiştir.



Şekil 3.2 2005 yılı verilerine göre dünya manyezit kaynakları (>150 milyon ton). (PRE Annual Report 2011).



Şekil 3.3 2004 yılı verilerine göre üretilen manyezitin ülkelere göre dağılımı (8 milyon ton). (PRE Annual Report 2011).

Magnezit cevher olarak 2'ye ayrılmaktadır;

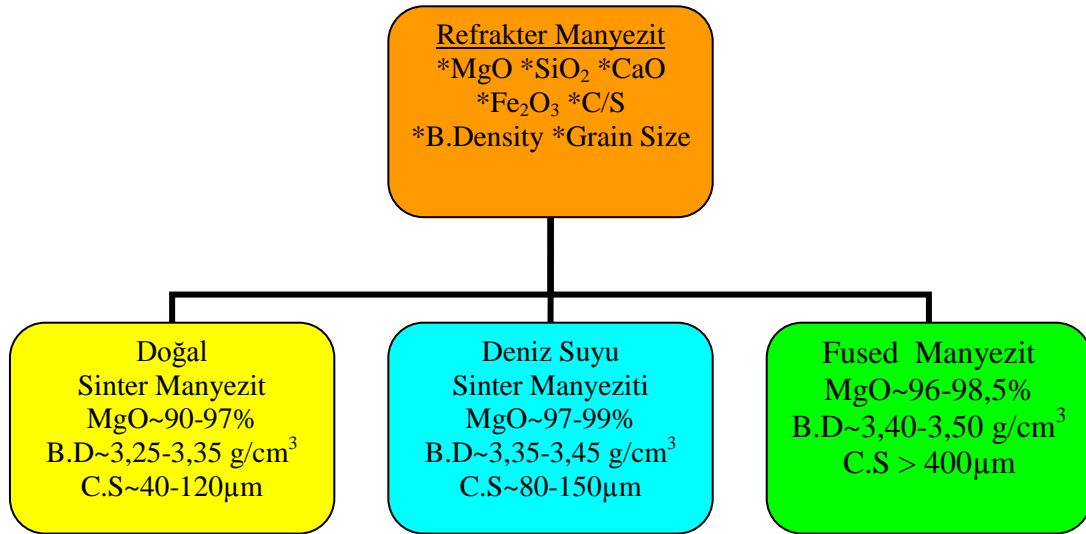
- Makrokristalin Magnezit;  $Fe_2O_3$  içeriği yüksek ve CaO içeriği düşük menşei olarak Çin örnek gösterilebilir.

- Kriptonkristalin Magnezit;  $Fe_2O_3$  içeriği düşük ve  $CaO$  içeriği yüksek menşei olarak Türkiye ve Avustralya örnek teşkil eder.

Manyezit ise cevherden 3 farklı tipte ürün olarak sentezlenebilir.

- Doğal Sinter Manyezit; Cevher olarak magnezit çıkarıldıktan sonra döner fırınlarda sinterlenerek elde edilen manyezit.
- Deniz Suyu Sinter Manyeziti; Çekilmiş deniz suyundan kalan  $MgCl$  tuzundan ekstrakte edilmesi sonrasında döner fırında sinterleme. Menşei büyük ölçüde Hollanda olmakla birlikte Meksika ve İsrail'dir. İsrail'den günümüzde artık elde edilememektedir.
- Fused Manyezit; Elektrik ark ocaklarında ergitilerek elde edilen bu manyezit türünde proses sıcaklığı  $3000^{\circ}C$  civarlarındadır.

Manyezit çeşitlerinin özellikleri Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Manyezit tipleri.

Çeşitli tiplerine göre manyezitlerin kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

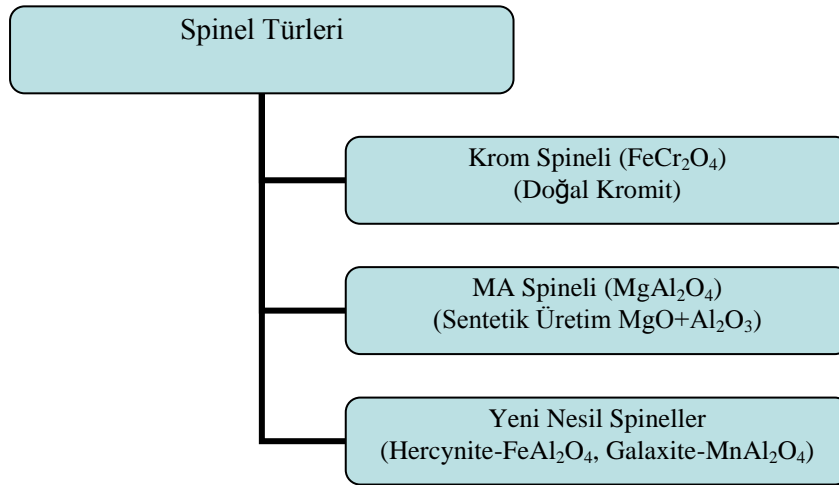
Çizelge 3.1 Manyezit tipleri.

Kullanılan Manyezit Özellikleri	Alpin Sinter Manyeziti	Demirli Sinter Manyezit	Doğal Sinter Manyezit	Deniz Suyu Sinter Manyeziti	Fused Manyezit
Menşei	Slovakya	Çin	Çin	Hollanda	Çin
% MgO	88-89	90-91	96-97	98-98,5	96,0-98,5
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-9	6-7	0,6-0,8	0,5-0,7	0,5-1,0
% SiO <sub>2</sub>	0,5-1,0	0,8-1,0	0,8-1,2	0,2-0,4	0,6-1,2
% CaO	2,5-2,7	1,4-1,6	1,5-2,0	0,6-0,8	1,0-2,0
Bulk Density, g/cm <sup>3</sup>	3,35	3,35	3,30	3,40	3,45

### 3.3.2 Spinel Türleri

Spinel kristallografik olarak özel bir yapıyı temsil etmektedir olup  $A(II)O.B(III)_2O_3$  genel formülü ile temsil edilirler (Çakır A, 2008).

Endüstriyel açıdan önemli olan spineller Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5 Spinel türleri.

Şekil 3.5’de verilen spinel türlerinin özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Spinel türlerinin özellikleri.

Spinel Özellikleri	Kromit	Spinel	Hercynite
Üretim Prosesi	Doğal	Sinter/Fused	Fused
Menşei	Türkiye	Çin	Çin
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	66	58
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	0,3	41
% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	...	...
% MgO	16	33	...

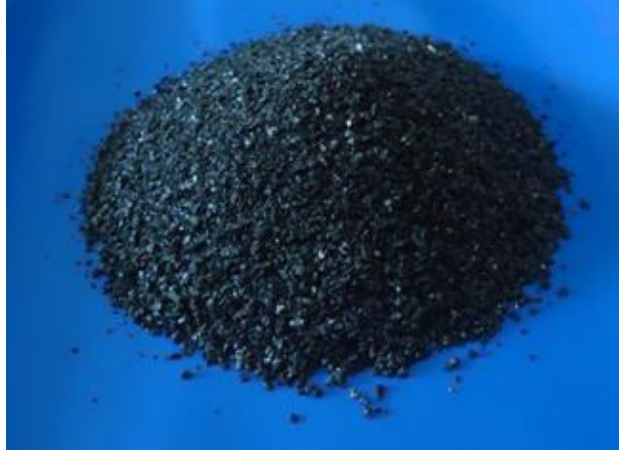
Şekil 3.6’da tez çalışması kapsamında kullanılacak tuğlalarda hammadde olarak kullanılan spinel tipleri örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3.6.1 Kromit (Fotoğraf: Koray Kaya 2013).

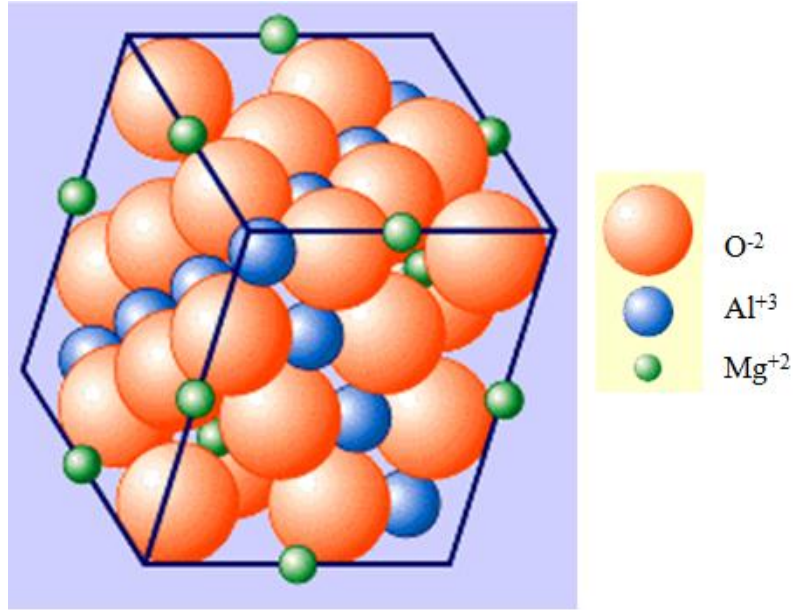


Şekil 3.6.2 MA spineli (%28.32 MgO ve %71.68 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (Fotoğraf: Koray Kaya 2013).

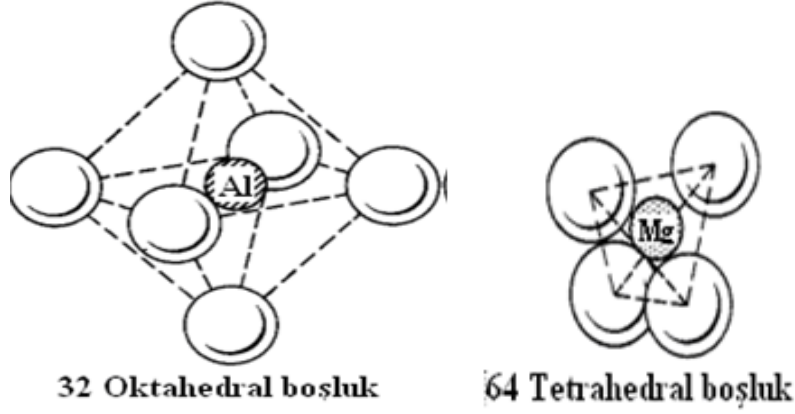


Şekil 3.6.3 Hersinit (Fotoğraf: Koray Kaya 2013).

Şekil 3.7’de MA-spinelin kristal yapısı görülmektedir.  $MgAl_2O_4$  spinelinde Mg kationlarının koordinasyon sayısı 4, Al kationlarının koordinasyon sayısı ise 6’dır. Birim hücredeki 24 katyondan, 8 Mg katyonu tetrahedral, 16 Al katyonu oktahedral boşluklara yerleşmiştir. Şekil 3.8’de tetrahedral ve oktahedral boşluklar görülmektedir (Kingery 1975; Eryılmaz Ö 2000).



Şekil 3.7 MA-spinelin kristal yapısı (URL-1, 2013).

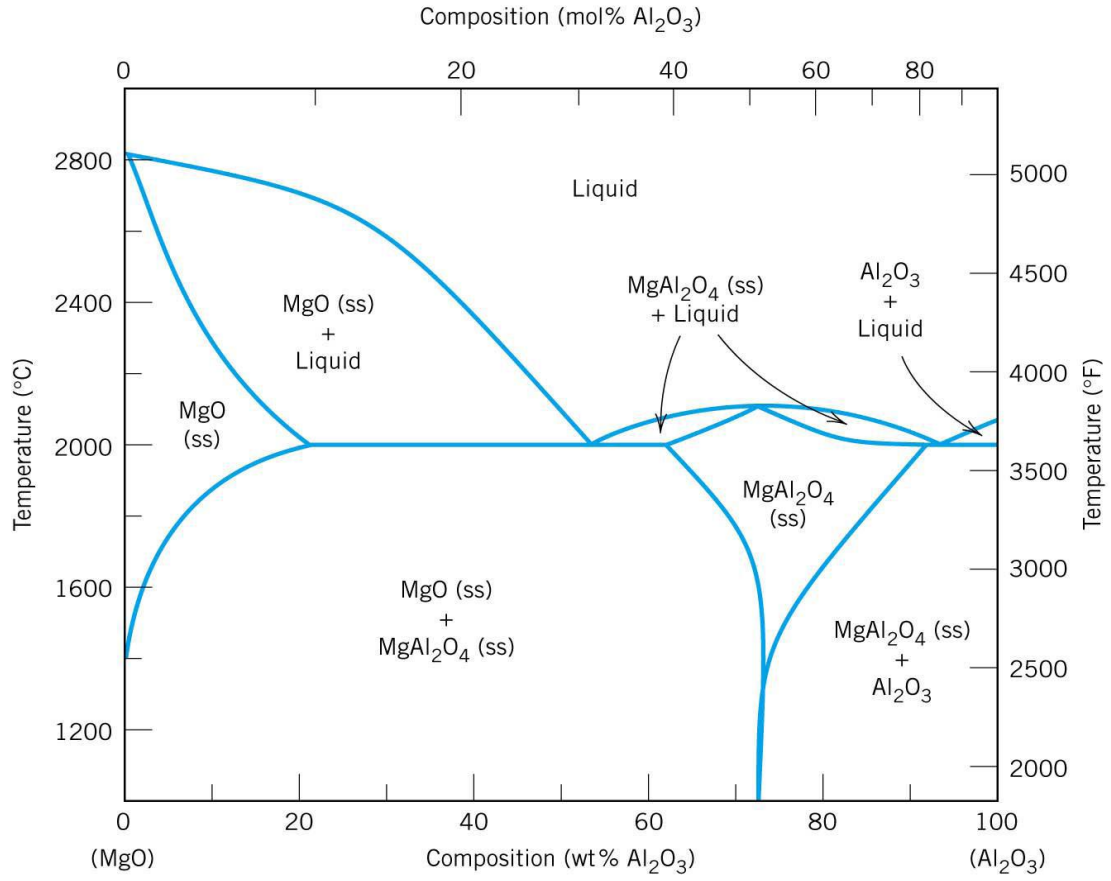


Şekil 3.8 Spinel yapıdaki oktahedral ve tetrahedral boşluklar (URL-2, 2013).

Magnezyum alüminat spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), magnezya kökenli refrakter malzemelerin önemli bir bileşenidir ve üç gruba ayrılır:

- MgO bakımından zengin
- Stokiyometrik
- Alümina bakımından zengin (Aksel C, 2004).

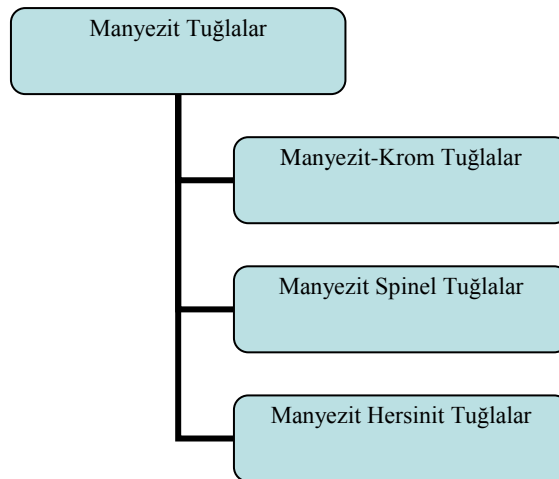
Şekil 3.9'da MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ikili faz diyagramı görülmektedir. MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ikili faz diyagramında bir adet normal eriyen ara kimyasal bileşik gözlenir. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spineli olarak bilinen bu malzemenin stokiyometrik bileşimi %28.32 MgO, %71.68 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olup ergime sıcaklığı 2135 °C'dir. Spinel ağırlıkça %45 MgO, %55 ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerir ve ergime noktası 2050 °C olup magnezya bakımından zengin spineldir. Alümina tarafında ikinci ötektik ise ağırlıkça % 97 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 3 MgO içerir ve ergime noktası 1925 °C alüminaca zengin spineldir (URL-3, 2013).



Şekil 3.9 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ikili faz diyagramı (URL-3, 2013).

### 3.3.3 Manyezit Tuğlalar

Tez çalışması kapsamında incelenen manyezit tuğlalar Şekil 3.10'da verilmiştir.

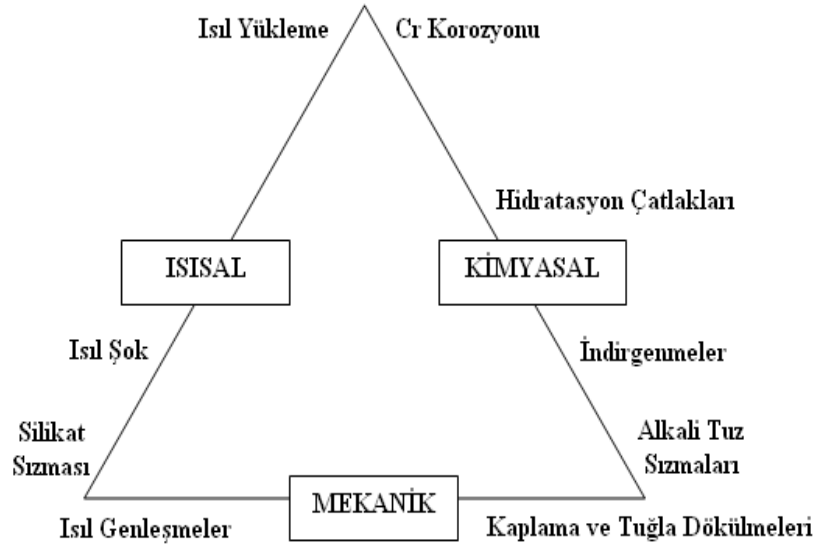


Şekil 3.10 Manyezit tuğla kaliteleri.



### 3.3.4 Çimento döner fırınında refrakterlerin maruz kaldığı etkiler

Refrakter malzemenin ömrünü arttırabilmek için çalışma şartları, refrakterlerin seçimi ve örülmesi, hammaddelerin kalitesi iyi bilinmelidir. Genellikle çimento döner fırınlarında problemler üç kategoriye ayrılır. Şekil 3.11’de bu problemler görülmektedir (Guo, 2001).



Şekil 3.11 Çimento döner fırınlarında görülen problemler.

- Kimyasal: Alkali tuzlarının infiltrasyonu, indirgenme etkileri, hidratasyon çatlakları, krom cevherinin korozyonu.
- Isıl: Isıl şok, aşırı ısıl yüklenme, silikatların infiltrasyonu, silikatların göçü.
- Mekanik: Isıl genişleme, konsantre gerilim çatlakları, yer değiştirme, fırın kabuğunun deformasyonu, çentik oluşumu, tutucu halkalardan kaynaklanan kuvvetler (Guo, 2001).

#### 3.3.4.1 Kimyasal Aşınmalar:

**(i) Düşük ergime reaksiyonları sebebiyle ergimeler:** Pişme bölgesi civarındaki alüminalı ve şamot esaslı refrakterin düşük ötektikli reaksiyonlarından dolayı erimeleri ve oyularak aşınmaları bu gruba girer. Manyezit krom tuğlaların yüksek refrakterlikleri sebebiyle düşük ötektik vererek aşınması olayına pek rastlanmaz. Çimento hammaddesi ana minerali allit ( $C_3S$ )  $3CaO.SiO_2$  ve bellit ( $C_2S$ )  $2CaO.SiO_2$  çimento pişme sıcaklığı olan  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de

kromit ile yok denecek kadar az reaksiyona girer. Ancak çimento hammaddesi yan minerallerinden dikalsiyum ferrit ( $C_2F$ )  $3CaO.Fe_2O_3$  ve braunmillerit ( $CaAF$ )  $4CaO.Al_2O_3$  bir

miktar periklas (MgO) çözerse de bu anzast oluşumunu hızlandırdığı için olumlu kabul edilir. Ötektik reaksiyon sebebiyle aşınmalara;

- Pişme bölgesi başlangıç ve bitiş bölgelerinin aşırı ısıtılması
- Yakıt kalitesindeki değişiklik
- Özel katkılı çimento üretimi
- Uygun kalitede refrakter örgünün yapılmaması sebep olur.

Bu olumsuzluklara karşı;

- Alüminalı tuğla kalitesine göre maksimum kullanım sınırının iyi tespit edilmesi ve ortamdaki alkalilerin üst kullanım sıcaklığını aşağıya çekeceği unutulmamalıdır.
- Pişme bölgesi giriş ve çıkış uçlarında çimento hammaddesi ile reaksiyona girmeyen ve refrakterlikleri yüksek spinel (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tuğlalar kullanılmalıdır.

**(ii) MgO-Cr tuğlalarda Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korozyonu (krom göçü) ve buharlaşması:** Krom cevherinin gerek çevreye olan toksik etkisi gerekse kullanım sırasındaki reaksiyonlara karşı kararsız bileşim olan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ihtiva etmesine rağmen genelde tuğla üretiminde kullanımından vazgeçilememektedir. Bunun nedeni kırılğan ve gevrek sinter manyezite fırın dönüşü esnasındaki mekanik kuvvetlere karşı elastikiyet ve ısı değişimlerinden kaynaklanan termal şoklara karşı direnç kazandırdığı için manyezit krom tuğlaları tercih edilir. Krom cevheri manyezit krom tuğla üretiminde %10-20 oranında kullanılır. Çimento hammaddesinde alkalilerin yüksek olması halinde manyezit krom tuğlaların içindeki Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;



Koyu sarı renkli alkali kromat olarak çözünür ve fırının sıcak yüzeyinden soğuk yüzey mantoya doğru taşınmaktadır. Alkalisi yüksek hammadde ile çalışan döner fırınlardan sökülen manyezit krom tuğlaların orjinalinde %7-8 civarında olan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün sıcak yüzeyde %3,85-4,62 civarına kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün sıcak yüzeyden soğuk yüzeye doğru taşınmış demektir. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün nasıl göç ettiği tam olarak açıklanamamıştır. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün alkalilerle reaksiyonu sonucu oluşan K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 968 °C gibi düşük ergime sıcaklığında ve suda çözülebilen

toksik etkili bir tuzdur. Tuğla yüzeyinden göç eden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'ün 1/2 -1/3'nü kromatlar oluşturmaktadır. Bu durumda geri kalan  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'ün buhar halinde ortamdaki ayrıldığı düşünülmektedir.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'ün yüksek buhar basıncına sahip olduğu bilinmektedir ve 1450 °C gibi düşük fırın sıcaklığında bu olayın olması şaşırtıcıdır. Burada alkaliler veya  $\text{SO}_3$ 'ün katalitik bir etkisinin olduğu tahmin edilmektedir. Oluşan düşük ergimeli kromatlar tuğla porlarında fırın mantosuna doğru göç ederler. Böylece tuğla sıcak yüzeyindeki yapıda bir gevşeme olurken arkasında porları doldurulmuş yoğun bir yapı meydana gelmektedir. Her iki bölgede mekanik kuvvetlerin aşındırmasına son derece hassas yapıdadır.

Fırından sökülen manyezit krom tuğlaların üzerinde pırıltılı yeşil sarı karışımı renklenme kromitin korozyonunu gösterir. Rutubetli ortamdaki tuğlalarda çiçeklenme şeklinde kromit korozyonu belirgin bir şekilde görülebilir. Bu renklenme döner fırın işletmecileri tarafından genellikle tuğla kalitesinin iyi olmadığı şeklinde yorumlanır. Krom korozyonu;

- Manyezit krom tuğlalardaki  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  miktarına göre az veya çok meydana gelir.
- Çimento hammaddesindeki alkali miktarıyla azalır çoğalır
- Yakıtın ihtiva ettiği kükürt, klorür ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  artışıyla artar.

Bu olumsuzluklara karşı aşağıdaki önlemler alınmalıdır;

- Krom ihtiva etmeyen manyezit spinel tuğlalar kullanılmalıdır.
- Klinkerde alkaliler  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} < 0,6$  olmalı ve yakıttan gelen  $\text{SO}_3$  ve  $\text{Cl}_2$  ile aşağıdaki eşitliği vermelidir.
- $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3+\text{Cl}_2=1$
- Yakıt düşük  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  ihtiva etmelidir.

**(iii) Redoks reaksiyonları sonucu astarın zayıflaması:** Çimento döner fırınlarında klinkerin pişirilmesi genellikle %1-1,5 oksijen fazlası olan yükseltgen ortamda yapılmaktadır. Ancak gerek yakma şartları gerekse yakıtın özellikleri sebebiyle zaman zaman tam yanmanın olmadığı indirgen ortamlar oluşmaktadır. Bu durum özellikle kömürle çalışan fırınlarda kömür tanelerinin iriliği sebebiyle yanmaması yüzünden bölgesel olarak görülür. Fırın içinde tam yanmanın olmaması manyezit krom tuğla içindeki iki bileşenin ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) indirgenmesine sebep olur.

Fırın atmosfer şartlarında çok sık değişmeler tuğla örgüsünün redoks şartları ile karşı karşıya bırakır.  $Cr_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$ 'ün değerlerindeki değişmeler tuğla içindeki yapıda hacim değişmelerine sebep olur. Bu olaya tuğlanın nefes alması denir. Bu sürekli değişim sonucu astarın mukavemeti azalmakta ve aşınmaya hassas bir yapı kazanmaktadır. Bazik tuğlada krom bulunduğu durumda alkali kromatlar oluşur. Alkali atağı ile manyezit-krom tuğlalarda bağlar bozulur ve mukavemet düşer. Katı yakıt ve petrol yakıtları kullanılan çimento fırınlarında MgO-spinel refrakter diğer bazik refrakterlere göre daha iyi dayanım gösterir.

Redoks reaksiyonları aşağıdaki şartlarda astar üzerinde etkilidir;

- Aşırı indirgen atmosferde CO etkisinde
- Kalitesiz iri taneli yakıt kullanımında
- Yüksek demirli refrakter kullanımında

Redoks etkilerine karşı;

- Fırın girişinde minimum %1,5 oksijen fazlası olacak şekilde yanma sağlanmalıdır,
- Kaliteli ve ince öğütölmüş kömür kullanılmalıdır.
- Düşük demirli manyezit spinel tuğlalar kullanılmalıdır.

**(iv) Alkali tuzların ve silikatların refraktere sızması:** Alkalice zengin filtre tozları ( $K_2O$  ve  $Na_2O$ ) fırına geri gönderildiğinde buharlaşmaları kolay alkaliler fırının soğuk bölgelerinde kendiliğinden bir artış göstermektedir (alkali sirkülasyonu). Ancak artan alkali miktarı döner fırın sinter bölgesi manyezit krom tuğlaları üzerinde yalnız başlarına herhangi bir kimyasal aşındırmaya sebep olmazlar. Çünkü bazik tuğlalar alkalilerle tepkimeye girmezler. Ancak yakıttan gelen klorür ve sülfürleri hammadde içindeki alkaliler ile birlikte  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  ve  $KCl$  oluşturur.

Söz konusu alkali tuzlar düşük yüzey gerilimleri sebebiyle tuğla gözeneklerine kolaylıkla sızarak gözenekleri doldururlar. Alkali tuz eriyiklerinin katılaşma sıcaklığı 800-1000°C civarındadır. Tuğla sıcak yüzeyinden mantoya doğru giden bu eriyikler katılaşarak tuğla içinde yoğun bir yapının oluşmasına sebep olurlar. Tuğla örgüsü boyunca sızmadan dolayı oluşan bu yoğun yapı; mekanik etkiler ve dönmeden dolayı burulmalar sebebiyle koparak örgüyü hızlı bir şekilde aşındırır. Bu kopmalar alkali tuz sızmasının derinliğine bağlı olarak tuğla orijinal boyunun 1/3'üne kadar olabilmektedir. Alkali tuz sızması beyaz çiçeklenme

(pamukçuklar) şeklinde çatlaklarda, derzlerde ve fırın mantosunda görülebilir. Alkali tuz ve silikat atağına uğramış bir tuğla parçasında %18 olan orijinal porozite değeri % 12'ye düşmüştür.

Alkali tuz sızmasına benzer bir olayda çimento klinkerinde sıvı fazın artması sonucu silikatların gözenekleri doldurmasıyla olur. Soğuduğunda  $C_2S$  ve  $C_4AF$  olarak katılan  $CaO$  zengin,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  ihtiva eden eriyikler  $1300^\circ C$  de eriyen akışkan bir sıvı faz meydana getirirler. Bu akışkan sıvı, gözeneklerden tuğla derinliklerine doğru taşınarak katılır. Katılmanın olduğu bölgedeki yoğun yapı mekanik etkiler sebebiyle koparak astarı aşındırır. Yapılan bir çalışmada alkali tuz ve silikat sızması sebebiyle manyezit krom tuğlaların çimento döner fırını pişme bölgesinde 1,1mm/gün hızda aşındığı tespit edilmiştir. Alkali tuzların astarın aşınmasında en önemli etkileri  $Cr_2O_3$ 'ü çözmeleridir.

Alkali tuz ve silikat sızmasına sebep olarak;

- Hammadde içindeki alkali miktarının yüksek olması,
- Yakıtın yüksek miktarda kükürt ve klorür ihtiva etmesi
- Aşırı sıvı faz oluşumu gözlenebilir.

Alkali tuz ve silikat sızması sebebiyle aşınmaya karşı;

- Yanma şartlarının yükseltgen olması temin edilmeli
- Hammadde içindeki alkali toplamının 0,6'nın altında tutulmalı
- Yakıt düşük kükürt ve klorür ihtiva etmeli
- Aşırı sıvı faz oluşumuna müsaade edilmemeli
- Örgüde kullanılan refrakter tuğlaların poroziteleri düşük %20 den az ve gaz geçirgenlikleri küçük 2 npm olmalı
- Isıl şoka dayanıklılığı yüksek manyezit spinel tuğlalar kullanılmalıdır (Özşahin H ,1992).

### 3.3.4.2 Isıl aşınmalar

(i) **Astarın aşırı ısıtılması (Alev yalatma):** Çimento döner fırınları sinter bölgesi refrakter örgüsü 15-20 cm kalınlığında ve sürekli olan bir kabuk (anzast) ile korunmaktadır. Çimento hammaddesinin yüksek silika modülü ( $SM > 2,5$ ) sebebiyle refrakter örgünün anzast ile korunamaması halinde çıplak örgü sürekli yüksek sıcaklık ile karşı karşıyadır. Refrakterliği

düşük tuğlaların kullanılması durumunda refrakter tuğlanın seramik bağında parçalanma olacaktır. Bunun sonucu olarak tuğla yapısı yumuşar ve aşınmaya hassas bir hale gelir. Genelde çimento döner fırın pişme bölgesinde kullanılan manyezit krom tuğlaları silikat bağlı tuğlalardır. Aşırı ısıtmadan dolayı bu silikat bağlı tuğlalardaki silika bağ yumuşar ve bunun sonucu silikatlar tuğlanın sıcak yüzeyinden soğuk yüzeyine doğru taşınır. Bu durum kullanılmış manyezit krom tuğlaların incelenmesinde SiO<sub>2</sub> miktarının sıcak yüzeyde azaldığının tesbiti ile doğrulanmıştır. Astarın sıcak yüzeyinde görülen silika göçü yapının zayıflayarak mekanik ve termal şok etkileriyle erken aşınmasına sebep olur. Alevin çıplak astara çarpması alev yalaması tabir edilen bölgesel hızlı aşınmaların oluşmasına sebep olur. Bu durumda bölgesel olarak bazı tuğlalar orijinal boyutlarını korurken bazıları orijinal boyutunun 1/3'ne kadar aşınmaktadır. Astarın üzerine anzast tutturulması için fırına beslenen malzemenin kimyasal özelliklerinin değişik eşitlikler ile kontrol edilmesi gerekir.

Aşırı ısıtma ve alev yalaması aşağıdaki hallerde görülür:

- Çıplak astarda
- Brülörün ayarsızlığı sebebiyle alevin astarı yalaması
- Düşük refrakterlikli tuğlaların kullanımı

Aşırı ısıtma ve alev yalamasına karşı:

- Kotink oluşumu içinde farinde gerekli kimyasal eşitlikler oluşturularak çıplak refrakter örgüde çalışılmamalı
- Silika modülü yüksek (büyük 2,5) ve kotink değeri olan hammadde ile çalışan fırınlarda refrakterliği yüksek manyezit spinel tuğlalar kullanılmalıdır.

**(ii) Klinkerin aşırı pişirilmesi:** Gerek yanma şartları gerekse hammadde özellikleri sebebiyle fırının pişme bölgesinde kısa bir sinterleme aralığının olması (alevin dar bir alanda yoğunlaşması) klinkerin ergimesine sebep olmaktadır. Aşırı pişirme düşük silika modüllü hammaddeyi lav şeklinde eriterek fırın içinde düzensiz anzastlar oluşturacaktır. Bu aşırı pişirme sonucu oluşan sıvı faz tuğla gözenekleri doldurarak tuğla uçlarının sertleşmesine sebep olur. Sertleşen bu tuğla uçları düşen kotink ile birlikte kopacaktır. Bu işlemin devam etmesi halinde refrakter örgü kısa sürede aşınarak fırının duruşuna sebep olur. Aslında tuğla porlarına dolan sıvının katılaşması hacim büyümesini de beraberinde getireceğinden tuğla yapısı zayıflayacak ve mekanik etkilerle bu sertleşmiş uç kısım kopacaktır.

Klinkerin aşırı pişmesi aşağıdaki hallerde meydana gelir:

- Hammaddenin homojen olmaması ve silika modülünün düşük olması
- Düşük miktarda hammadde beslenmesi
- Pişme bölgesinin kısa olması

Aşırı pişirmeye karşı aşağıdaki şartlar sağlanmalıdır:

- Hammadde homojenizasyonu iyi yapılması
- Yakıt besleme dengesi iyi yapılmalı
- Klinkerin sinterleme işleminin pişme bölgesinin uzun bir aralığında yapılması

**(iii) Isıl şok ile aşınma:** Döner fırınlarda katı yakıt kullanıldığında alev tam olarak kontrol edilemediği için kaplama daha fazla aşınır. Kaplama aşındığında refrakter sıcaklığında ani artma meydana gelir ve refrakter ısıl şoka maruz kalır.

Döner fırınlarda en sık görülen aşınma şekli ısıl şok sonucu aşınmadır. Fırın duruşları, arızalar, örgünün sık değişen anzast (kotink) ile korunması yada kotink kopmaları astarı ani sıcaklık değişmelerine (ısıl şok etkisine) maruz bırakacaktır. Ayrıca fırının tavsiye edilenden hızlı bir şekilde ısıtılıp soğutulması da astarda ısıl şok etkisi yaratır. Refrakter örgü sıcaklığı, üzerindeki kotinkin (anzast) yapı ve kalınlığına bağlı olarak 800-1000 °C arasındadır. Astar bir kotink kopması ile aniden pişme bölgesinin aşırı sıcaklığı ile karşı karşıya gelir. Birkaç saniye içinde meydana gelen yaklaşık 800 °C'lik sıcaklık farkının yarattığı şok tuğlanın sıcak mukavemetini aşarsa tuğlanın yüzeyinde 2-3 cm'lik kopmalar (kabuk atma) şeklinde aşınmalar meydana gelir. Gerek kimyasal etkiler (krom taşınımı-tuz silikat sızmaları) gerekse diğer termodinamik etkilerle aşınmaya hassas bir yapı kazanmış olan örgü ısıl şok ile çabuk bir şekilde aşınacaktır.

Isıl şok sebebiyle aşınmalar aşağıdaki hallerde daha yoğun olarak görülür:

- Kalınlığı sık sık değişen ve kopan anzast ile kaplı örgülerde
- Astarın çok hızlı ısıtılıp soğutulmasında
- Düzensiz çalışan fırınlarda (sık sık duruş yapan)
- Isıl şok dayanımı düşük tuğlalara yapılan örgülerde.

Isıl şokun etkisiyle aşınmaya karşı:

- Refrakter astar kalın ve sürekli bir anzast ile korunmalı
- Fırın en az duruş ile uygun ve dengeli şartlarda çalıştırılmalıdır.
- Fırına ısı şok dayanımı yüksek refrakter (manyezit spinel) tuğlalar örülmelidir (Özşahin H ,1992).

### **3.3.5 Çimento döner fırınlarında MA Spinel tuğla avantajları**

Çimento döner fırınları pişme bölgesinde kullanılan manyezit-krom refrakterlerin aşınması genel olarak fırınlarda en uzun duruşlara sebep olur ve fırın ömrünü bu refrakterlerin dayanımı belirler.

Manyezit tuğlaya spinel eklemekteki amaç tuğlanın fırının çalışması sırasında meydana gelen mekanik yüklere dayanmasını sağlamaktır. Isı değişiklikleri, fırın mantosunda ovallık ve termal genleşme gibi fırınlarda aralıksız oluşan yük faktörleri nedeniyle tuğla esnekliğinin yüksek olmasına ihtiyaç duyulmasına karşın yüksek esneklik saf manyezit tuğlalarda bulunmamaktadır. Spinel ilavesi ile bazik tuğlaların çatlak oluşumuna karşı dayanıklılığı büyük ölçüde artırılabilir. Manyezit spinel tuğlaların kullanılabilirliğinin ve doğal çevreye olan uyumlarının artması bu tuğlaların çimento endüstrisinde başarıyla kullanılmasını sağlamıştır.

Manyezit spinel tuğlaların çimento fabrikalarında başarıyla kullanılabilmesi hem fırının çalıştırılması konusunda ulaşılan gelişmeler, hem de refrakter tuğlaların krom içerme zorunluluğunun kalmamasına bağlanabilir. Böylece tuğla bileşenlerinin reaksiyona girerek uçucu kromatlar oluşturması zorlaştırılmıştır. Sonuç olarak, fırında sadece spinel tuğlaları kullanılırsa toksik hegzavalent krom bileşimleri oluşumu engellenmektedir.

Çimento sektöründe görülen aşağıdaki gelişmeler kullanılan refrakter astarın daha ağır şartlara maruz kalmasını da beraberinde getirmiştir. Sektörde görülen gelişmeler:

- Fırın sistemlerinde
- Yakıt cins ve kalitesinde
- Çimento kalitesinde olmuştur.



Çimento sektöründe fırın çapları ve kapasiteleri büyürken sinter bölgesindeki spesifik ısı yükü (ısısal boşalma) ve fırın astarının metrekaresinde kullanılan malzeme miktarı artmıştır. Bu durum ise sinter bölgesi bazik refrakterlerinin daha ağır şartlara maruz kalmasına sebep olmuştur.

Döner çimento fırınlarında kullanılan MgO'çe zengin spinel tuğlaların en büyük avantajı aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Termomekanik gerilimlere karşı yüksek dayanım
- Düşük ısı genleşme
- Sülfür ve alkali birikintilerine karşı yüksek kimyasal direnç
- Düşük ikincil oksit içeriği
- Kromitin eliminasyonu
- İndirgen atmosfer koşullarında yüksek dayanım
- Düşük safsızlık ve CaO ve SiO<sub>2</sub> içeriği (Çakır A, 2008).

## 4. BÖLÜM

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1 Kullanılan Refrakter Malzemeler

Deneyel çalışma için SÖRMAŞ A.Ş.'de üretilen 3 adet çimento döner fırınında kullanılan bazik tuğla seçilmiştir. Tuğla kaliteleri aşağıda verildiği gibidir.

Manezit - Krom Tuğla (MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

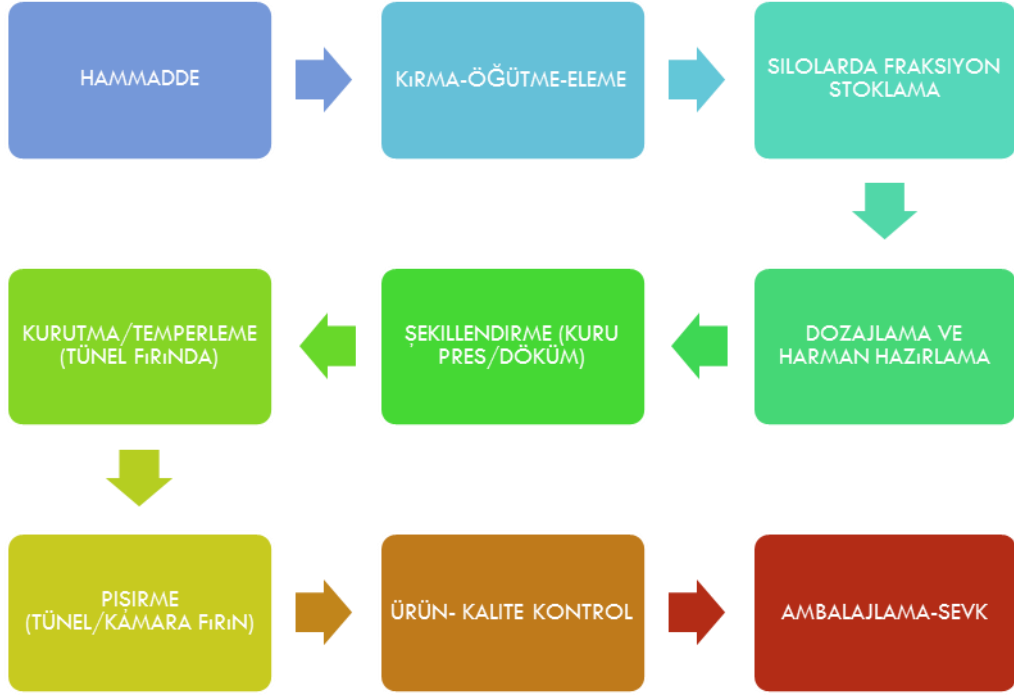
Manezit - MA Spinel Tuğla (MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Manezit - Hersinit Tuğla (MgO-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

#### 4.2 Kullanılan Refrakter Malzemelerin Üretimi

Çizelge 4.1'de verilen hammaddelere göre harman hazırlama esnasında kullanılan hammaddeler 0-7 mm aralığındadır, %2-3 oranında bağlayıcı kullanılmıştır ve bağlayıcı tipi olarak da kimyasal bağlayıcı seçilmiştir. Harmanlar 1250 kg olarak Eirich mikserlerde 10-15 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Harman hazırlama işlemi tamamlandıktan sonra, 2000 tonluk LAİES HPF III hidrolik preste, 1500 kg/cm<sup>2</sup>'lik basınçla tuğlalar şekillendirilmiştir. Şekillendirmeyi takiben 150-180 °C aralığında tünel kurutma fırınında rutubetlerini attıktan sonra kalitesine bağlı olarak;

Manezit - Krom Tuğla	→	1350-1400	} °C aralığında tünel fırında pişirilmiştir.
Manezit - MA Spinel Tuğla	→	1550-1600	
Manezit - Hersinit Tuğla	→	1500-1550	



Şekil 4.1 Refrakter malzeme üretim prosesi.

Çizelge 4.1 Kullanılan refrakter malzeme bileşenleri.

Hammadde / Ürün	Manyezit-Krom	Manyezit-Spinel	Manyezit-Hersinit
Alpin Sinter Manyezit	x		x
Demirli Sinter Manyezit			x
Deniz Suyu Sinter Manyeziti		x	
Fused Manyezit		x	
Kromit	x		
Sinter Spinel		x	
Hersinit			x

### 4.3 Tuğlalara Uygulanan Test ve Analizler

Refrakter fırın astarlarını amacına uygun olarak seçebilmek, kullanılacak malzemenin özelliklerini, malzeme kullanım anında uğradığı değişimlere karşı ne yapılması gerektiğini en iyi şekilde bilmekte mümkündür. Bu nedenle malzemeler üretildikten sonra kullanım

ortamına uygun durumlarda test edilmesi gerekmektedir. Malzemelerin özelliklerinin tespiti standartlaştırılan muayene metotları ile yapılır (Nakagava Z, 1998).

#### 4.3.1 Yoğunluk, Su Emme, Görünür Porozite

Refrakter malzemenin yapısı yakından incelenirse bu yapının çeşitli tanecikler ile bu tanecikler arasındaki bağlar ve boşluklardan oluşmuş olduğu görülür. Tanecikler refrakterin genel karakterini, bağlar sıcakta ve soğukta birçok özellikleri, boşluklar ise tuğlanın yoğunluğunu ve porozitesini verir. Bu porların açık veya kapalı, az veya çok olması tuğlanın cüruf atağı, ısı iletimi, gaz geçirgenliği ve hatta mekanik mukavemetine etki eder (Nakagava Z, 1998).

Bu analizler ASTM C0830 standardına uygun olarak aşağıdaki gibi yapılmıştır;

Yoğunluk, su emme ve porozite testleri sudan etkilenmeyen ürünler için ilk olarak kuru tartımları alındıktan sonra, suyun içine atılarak kaynatma metodu ile yapılabilir. Fakat nemden etkilenen tuğlalarda bu yöntem geçerli değildir. Bu nedenle vakum altında testlerin yapılması gerekmektedir.

Test numuneleri hacmi 50-200 cm<sup>3</sup> arasında prizma veya silindir şeklinde kesilir. Alınan numuneler çatlak, tortu vs. bulundurmamalıdır. Test numuneleri 120-150 °C sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 0,1 gr hassasiyette tartılır. Bu tartım M<sub>1</sub>'dir. Daldırma sıvısı olarak manyezit tuğlalar sudan etkilendikleri için ayçiçek yağı kullanılır. Numuneler vakum kabına yerleştirilir ve kapak kapatılır. Vakum kabının basıncı 25 mbar'ın altına düşene kadar vakum çalıştırılır. İstenen basınca düştüğünde 30 dk. Bu basınçta beklenir. Daldırma sıvısı vanası açılarak numune üzerinin 20 mm yüksekliğine kadar doldurulur. Bu durumda 60 dakika beklenir ve pompa kapatılarak kapak açılır. Numunelerin askıdaki ağırlıklarının tayini ise, emdirilen numune askı teli ile teraziye beher içindeki sıvıya tamamen batırılmış halde asılarak tartım alınarak yapılır. Alınan bu tartım M<sub>2</sub>'dir. Bu tartım alındıktan sonra numune sıvıdan çıkartılır. Bekletmeden ıslak bezle porlarda ki sıvıyı emdirmeden numune yüzeyindeki sıvı film silinir. Hemen numunenin havadaki ağırlığı tartılır. Yapılan bu tartım M<sub>3</sub>'tür.

Hesaplamalar ise şu şekildedir;

- $Hacim\ Ağırlık\ (g/cm^3) = [(M_1) / (M_3 - M_2)] \times d_{sıvı}$  (4.1)

- Görünür Porozite (%) =  $[(M_3 - M_1) / ((M_3 - M_2))] \times 100$  (4.2)

- Su Emme (%) =  $[(M_3 - M_1) / (M_1)] \times 100$  (4.3)

#### 4.3.2 Soğukta Kırılma Mukavemeti (C.C.S)

ASTM C0133'e uygun olarak soğukta kırılma dayanımı (C.C.S) için test numuneleri 50x50x50 mm boyutlarında kesilerek 300 °C'de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra 600 KN kapasiteli Tanitechnic cihazında test numunesi kırılıncaya kadar numuneye uygulanan yük düzenli olarak arttırılarak numune kırılmıştır. Uygulanan maksimum yük kaydedilerek aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$F_{\max}/A \times 1000 \text{ (KN/NM}^2\text{x1000=N/mm}^2\text{)} \quad (4.4)$$

$F_{\max}$  : Uygulanan maksimum yük (KN)

A : Yükün uygulandığı kesit alanı (mm<sup>2</sup>)



Şekil 4.2 Soğukta kırılma mukavemeti cihazı resmi (Fotoğraf: Koray Kaya 2013).

### **4.3.3 Kimyasal Analiz**

Kimyasal analizler XRF (X-Ray Fluorescence) cihazı AMETEK firmasının SPECTRO XEPOS modeli kullanılarak SÖRMAŞ fabrikasında yapılmıştır. Numuneler; 63 µ altına öğütülerek ve eritiş cihazında eritilerek XRF cihazına uygun şekilde hazırladı ve analiz yapıldı.

### **4.3.4 Yük Altında Refrakterlik (R.U.L)**

Yük altında refrakterlik testi en doğru sonucu alabilmek amacıyla bağımsız bir analiz yaptırılmıştır. DIN EN 993-8 standardına uygulan testte Netzch cihazı kullanılmış test hava atmosferinde 0.2 MPa sabit yük altında 5 K/dak ısıtma hızıyla yapılmıştır.

### **4.3.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)**

Refrakter malzemelerin karakterizasyonu ve topografyası üzerinde çalışmalar yapmak malzemelerin tane yapılarını, tane sınırlarını görmek ve ele alınan refrakter malzemelerin birbiri ile karşılaştırılabilmesi açısından SEM kullanımı oldukça önemlidir. Bunun için Anadolu Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezinde (SAM), SEM (ZEISS EVO 50EP) cihazı kullanılarak analiz yapılmıştır.

Bu noktadan hareket edilerek incelemesi yapılan refrakter tuğlalar kalıp boyutlarına uygun olacak şekilde kırılmış ve kalıba alma işlemi yapılmıştır. Kalıba alma işlemi için 20ml polyester reçine, 1ml hızlandırıcı ve 1ml sertleştirici karışımı tuğla parçasının kalıba yerleştirilmesinin ardından kalıba dökülmüştür. Reçinenin sertleşmesi için 24 saat beklenmiş ve ardından parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 40 µm ile kaba parlatma işlemi gerçekleştirildikten sonra sırasıyla, 6µm, 3µm ve 1µm'lik disklerde parlatma işlemi tamamlanmıştır. Son olarak numuneler 30 saniye altın paladyum alaşımı ile kaplanarak incelemeye hazır hale getirilmiştir.

Numuneler; SEM (ZEISS EVO 50EP) cihazında 20kV hızlandırma voltajı ile 10-20 mm çalışma yüksekliğinde karakterizasyon çalışması yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmasının efektif sonuç vermesi için hem ikincil elektron görüntüleri (SEI) hem de geri saçılımlı elektron görüntüleri (BEI) kullanılmıştır. Böylece boyut ve biçimsel incelemeler yapılırken aynı zamanda ikincil fazlar ve bunların dağılımıyla ilgilide bilgi sahibi olunmuştur.

#### **4.3.6 X-Işınları Difraktometresi (XRD)**

Tuğla numuneleri Fritsch marka halkalı öğütücüde 63 mikron altı olacak şekilde 5 dakika öğütüldükten sonra XRD analizi için hazır hale gelmiştir.

XRD analizi, Anadolu Üniversitesi SAM'da (Rigaku RINT2000) Cu K radyasyonu ile 5-70°C 2 teta aralığında 2°C/dakikalık çekim hızı ile faz analizi yapılmıştır.

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 5.1 Hammadde Analizleri

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Kullanılan hammaddelerin tedarik edildiği menşeleri ise şu şekildedir;

- Alpin Sinter Manyeziti: Slovakya
- Demirli Sinter Manyezit: Çin
- Doğal Sinter Manyezit: Çin
- Denizsuyu Sinter Manyezit: Hollanda
- Fused Manyezit: Çin
- Kromit: Türkiye
- Sinter Spinel: Çin
- Hersinit: Çin

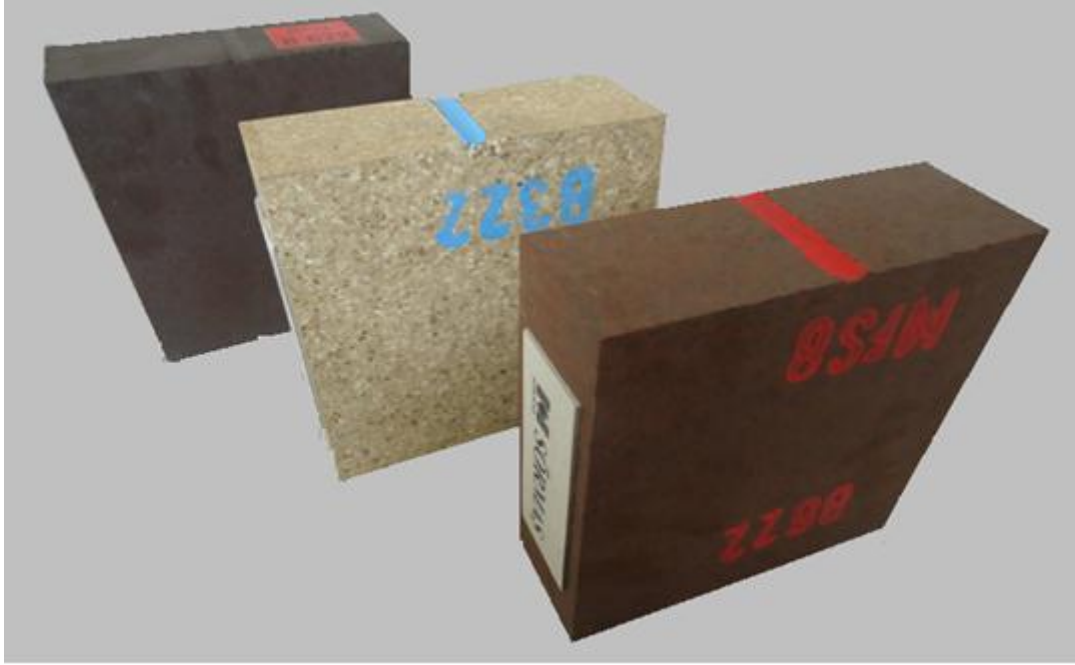
Çizelge 5.1 Hammadde kimyasal analizleri (XRF).

	Alpin S.M.	Demirli S.M.	Doğal S.M.	Denizsuyu S.M.	Fused M.	Kromit	Sinter Spinel	Hersinit
%MgO	88,08	90,25	96,02	98,32	96,27	17,59	33,03	1,08
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,55	6,16	0,65	0,41	0,75	14,77	0,21	42,57
%SiO <sub>2</sub>	0,56	0,81	1,03	0,13	0,81	2,56	0,19	0,56
%CaO	2,53	1,65	1,96	0,67	1,54	0,31	0,43	0,18
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	0,25	0,21	0,14	0,18	14,83	66,07	54,81
%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						48,94		
B.D. (g/cm <sup>3</sup> )	3,30	3,35	3,30	3,43	3,45	>4	3,30	3,75
% L.O.I	0,2		0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,03



## 5.2 Son Ürün Analizleri

Şekil 5.1’de son ürün haline getirilen analiz ve karakterizasyon çalışmaları yapılan tuğlalar verilmiştir.



Şekil 5.1 Çalışmada kullanılan tuğla görüntüleri (Fotoğraf: Koray Kaya 2013).

### 5.2.1 Yoğunluk, Porozite, Mukavemet Testleri

Çizelge 5.2’de numunelerin hacim ağırlık, porozite ve mukavemet değerlerini belirten test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.2 Fiziksel Test Sonuçları.

	Hacim Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	Porozite (%)	C.C.S (kg/cm <sup>2</sup> )
Mag-Krom	2,95	17,56	60,96
Mag-Spinel	2,96	16,43	65,44
Mag-Hercynite	2,99	16,21	75,23

Sonuçlardan anlaşıldığı üzere 3 tuğla arasında fiziksel değerlerde büyük farklar görülmemekle birlikte kronolojik sırayla kullanılmaya başladığı zamandan günümüze doğru fiziksel özelliklerde iyileşme olmaktadır.

## 5.2.2 Kimyasal Analiz Sonuçları

Mag-Krom, Mag-Spinel, Mag-Hercynite numunelerinin kimyasal analizleri XRF (X-Ray Fluorescence) cihazı AMETEK firmasının SPECTRO XEPOS modeli kullanılarak SÖRMAŞ fabrikasında yapılmıştır. Numuneler; 63 µ altına öğütülerek ve eritiş cihazında eritilerek XRF cihazına uygun şekilde hazırladı ve analiz yapıldı. Çizelge 5.3'de kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

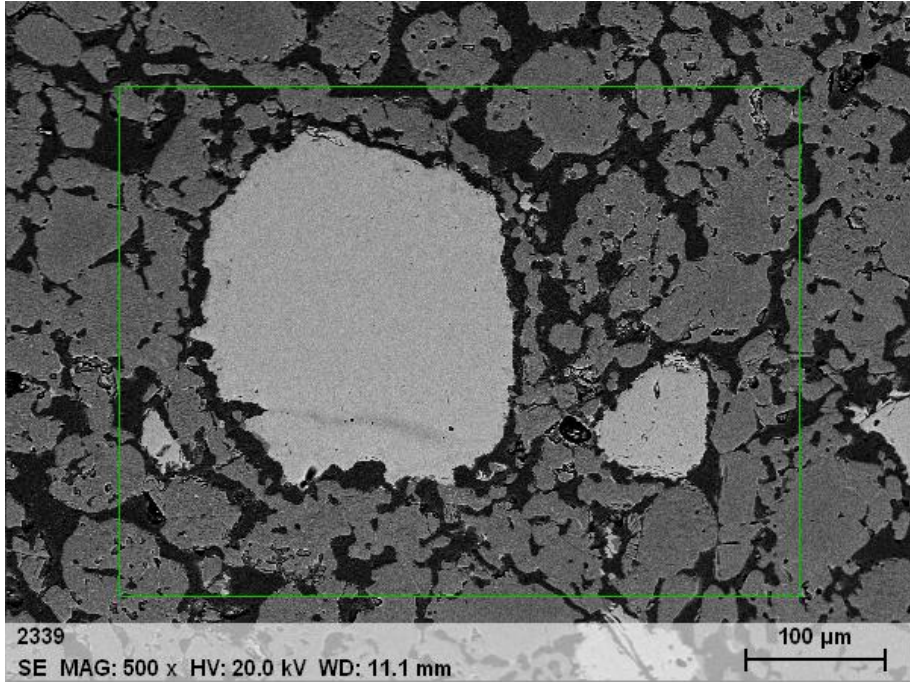
Çizelge 5.3 Kimyasal Analiz Sonuçları (XRF).

	Mag-Krom	Mag-Spinel	Mag-Hercynite
MgO	80,06	88,74	85,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12	9,63	3,45
SiO <sub>2</sub>	1,13	0,36	0,91
CaO	2,38	0,72	1,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,96	0,51	8,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,05	-	-

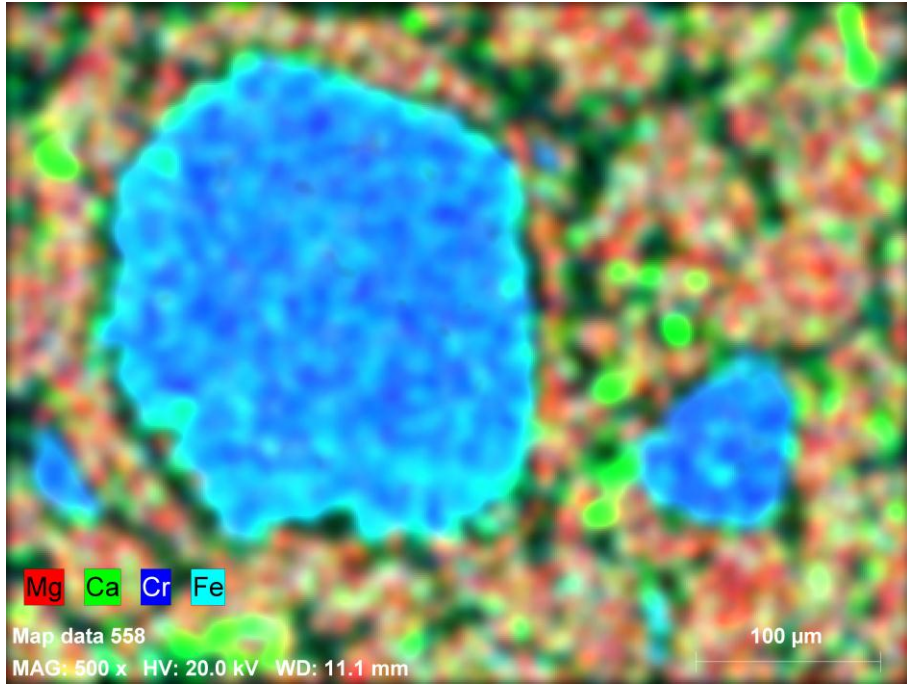
## 5.2.3 SEM Görüntüleri

### 5.2.3.1 Manyezit-Krom Tuğla

Manyezit-Krom tuğlanın SEM görüntülerinde hem kromit tanesinin görüntüsü hem de tane sınırının görüntüsü verilmiştir. Kromit taneleri tuğla içerisinde belirgin bir şekilde ayırt edilebilmektedir. Tane sınırlarında ise MgO-Cr tuğlada diğer incelenen tuğlalara göre MgO içeriği daha düşük dolayısıyla safsızlık değeri yani CaO ve SiO<sub>2</sub> daha yüksek olduğu için ve buna bağlı olarak Ca/Si oranı da yüksek olduğu için tane sınırları arasında oluşan kalsiyum silikat fazları net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.2.'de MgO-Cr tuğlaya ait SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca mapping tekniği kullanılarak fazların ayırt edilmesi sağlanmıştır.

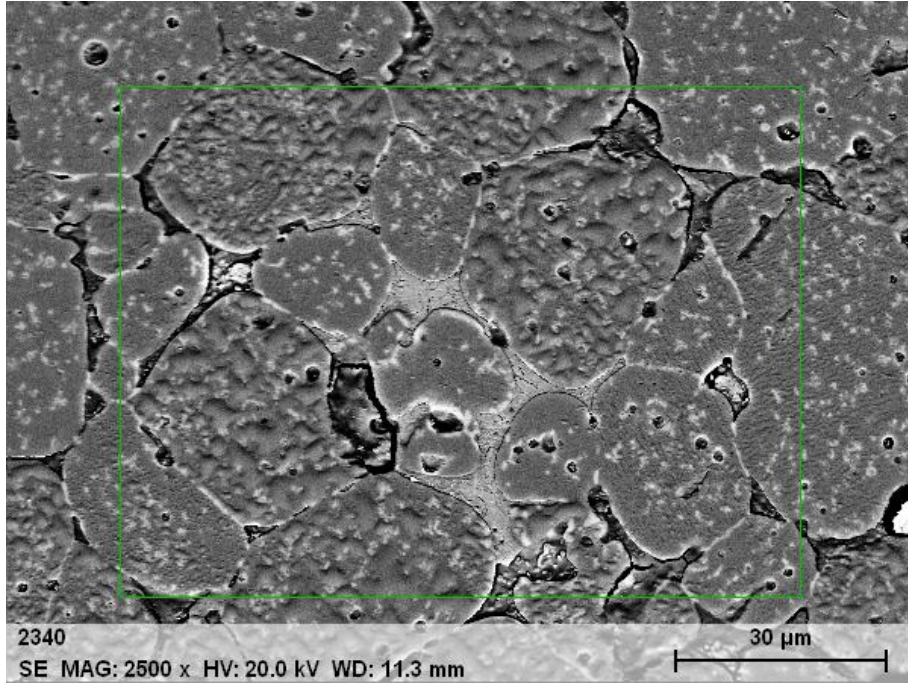


a)

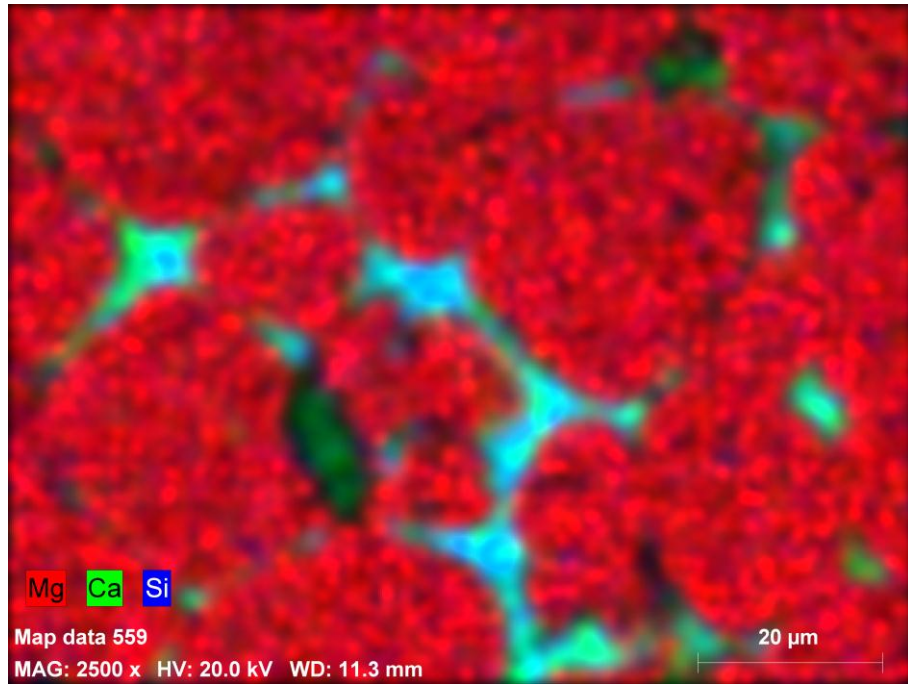


b)

Şekil 5.2.1 MgO-Cr tuğla içindeki kromit tanesi (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi)



a)

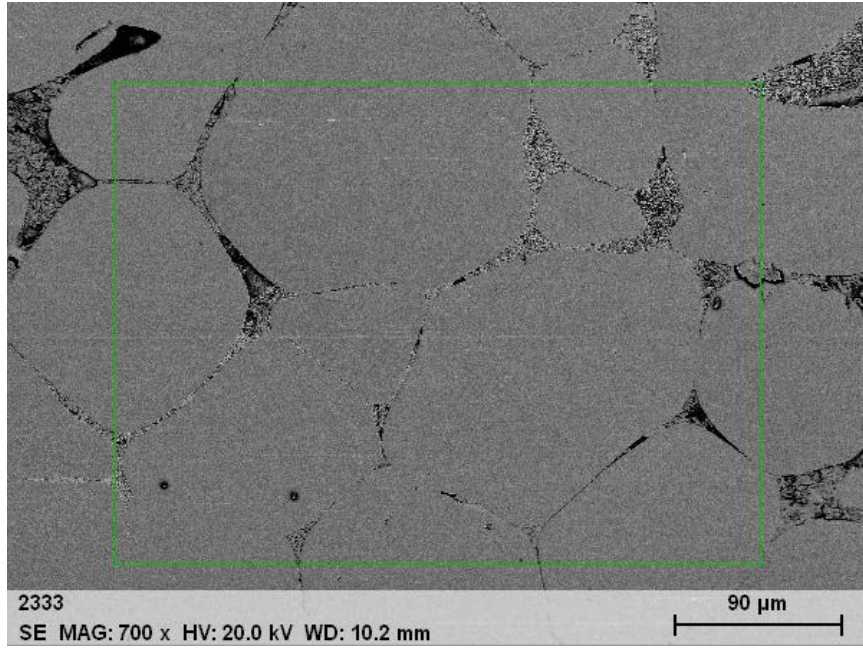


b)

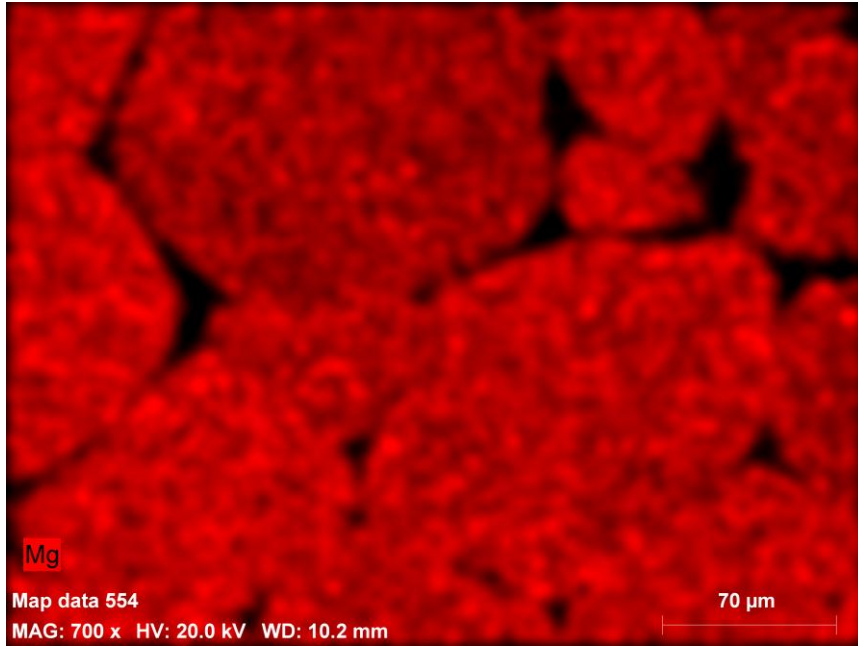
Şekil 5.2.2 MgO-Cr tuğlada periklas taneleri arasında oluşan camlı faz (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi).

### 5.2.3.2 Manyezit-Spinel Tuğla

MgO-Spinel tuğlada düzgün periklas taneleri tuğlaya homojen bir şekilde dağılmıştır. Şekil 5.3'de iri periklas kristalleri ve spinel tanelerinin görüntüleri verilmiştir. Spinel tuğla üretiminde yüksek saflığa sahip deniz suyu sinter manyeziti kullanıldığı için bu tuğlada manyezit-krom tuğlaya oranla daha az kalsiyum silikat fazı oluşumu vardır.



a)

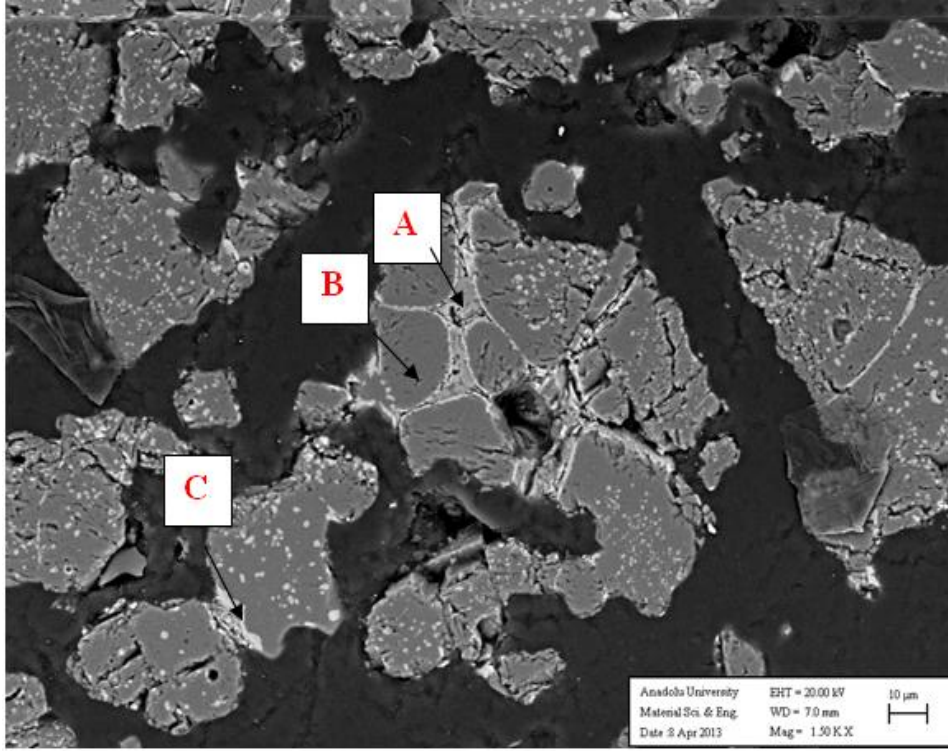


b)

Şekil 5.3 MgO-Spinel tuğlada periklas taneleri (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi).

### 5.2.3.3 Manyezit-Hersinit Tuğla

Şekil 5.4’de MgO-Hersinit Tuğlaya ait SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.

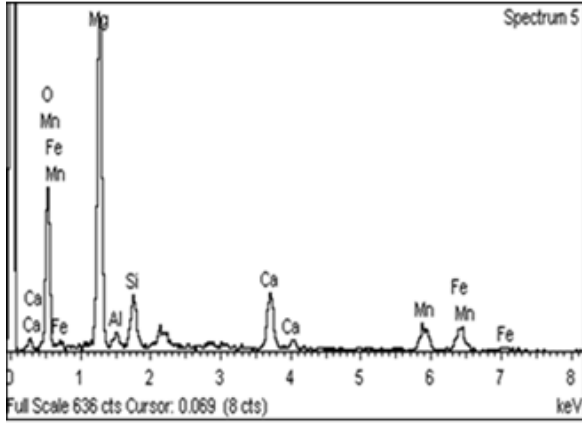


Şekil 5.4 MgO-Hersinit tuğla SEM görüntüsü.

Şekil 5.4’deki SEM görüntüsünde A, B, C noktalarına EDX kimyasal analiz yapılmıştır. Bu noktalarda;

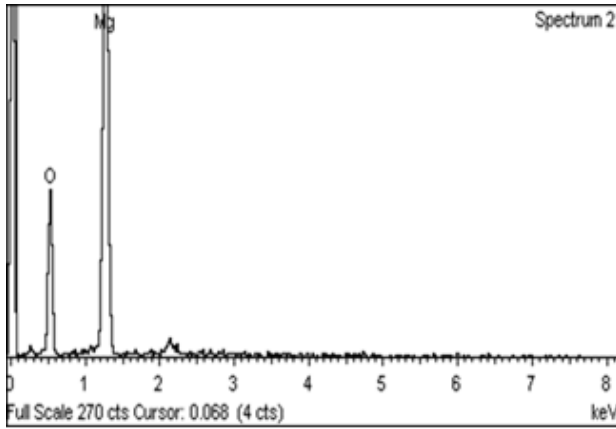
- A noktasının Ca-Si fazı içerdiği ve periklas tanelerinin arasında olduğu
- B noktasında periklas tanelerinin yapısı
- C noktasında ise hersinit taneleri olduğu görülmüştür.

EDX analizleri Şekil 5.5’deki gibidir.



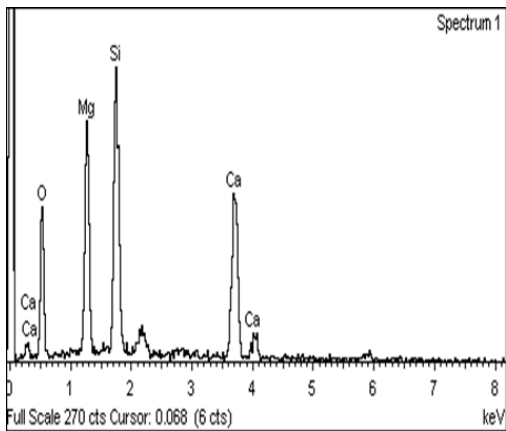
Element	%Ağırlık	% Atomik	% Bileşim	Formül
Mg K	16.64	14.95	27.59	MgO
Si K	20.58	16.00	44.02	SiO <sub>2</sub>
Ca K	20.29	11.05	28.38	CaO
O	42.49	58.00		
Totals	100.00			

Şekil 5.5.1 A noktası EDX analizi.



Element	%Ağırlık	%Atomik	%Bileşim	Formül
Mg K	60.31	50.00	100.00	MgO
O	39.69	50.00		
Totals	100.00			

Şekil 5.5.2 B noktası EDX analizi.



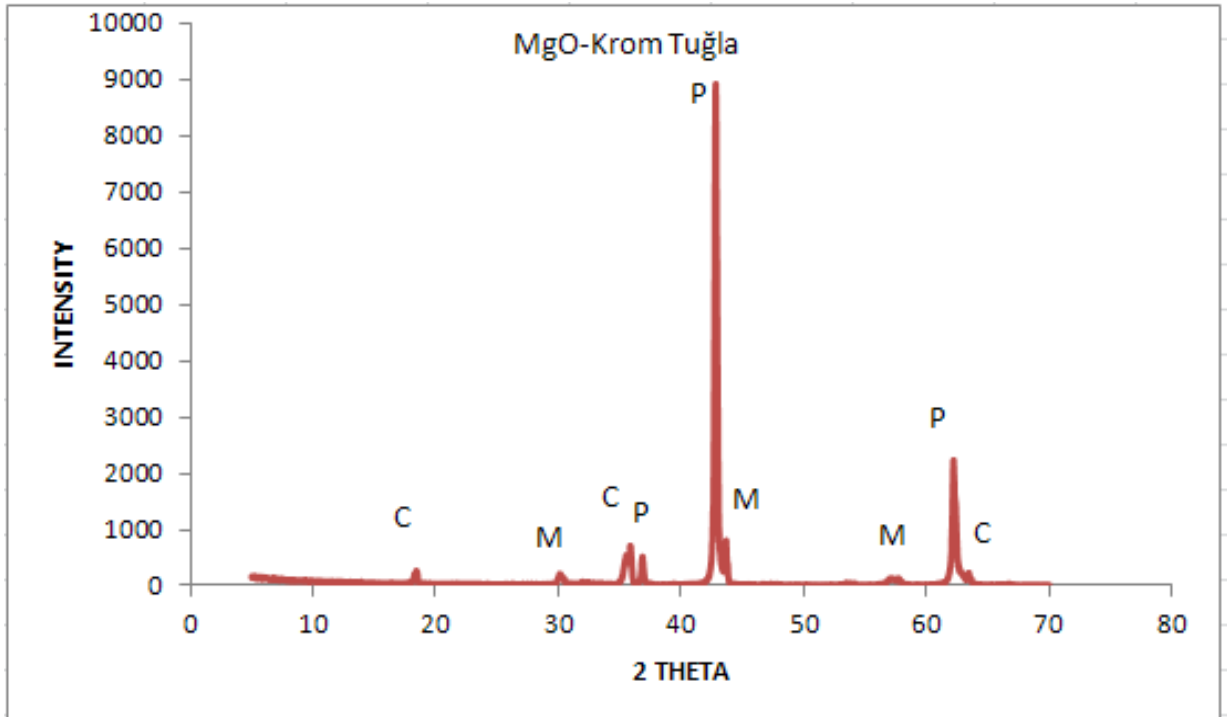
Element	%Ağırlık	%Atomik	%Bileşim	Formül
Mg K	32.69	31.85	54.21	MgO
Al K	6.32	5.55	11.95	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mn K	9.99	4.31	12.90	MnO
Fe K	16.28	6.90	20.94	FeO
O	34.71	51.39		
Totals	100.00			

Şekil 5.5.3 C noktası EDX analizi.

#### 5.2.4 XRD Analizleri

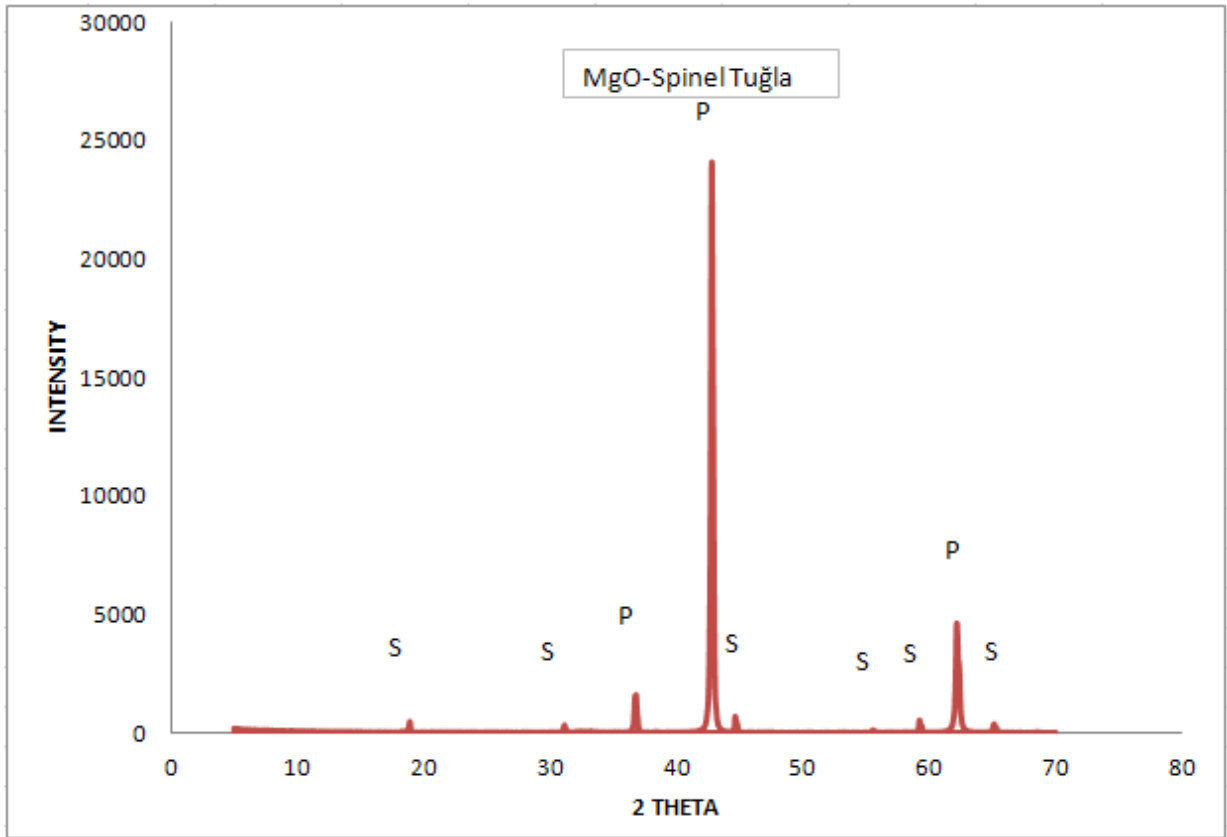
Deneylerde kullanılan bu üç tuğlaya yapılan XRD analizlerine göre tuğlalarda refrakterliği kötü yönde etkileyecek düşük ötektik noktasına sahip fazların bulunmadığı anlaşılmıştır. SEM görüntülerinde rastlanan kalsiyum silikat fazlarının miktarları az olduğu için faz analizlerinde bu fazlara rastlanmamıştır. XRD sonuçlarında sadece ana fazlar görülmüştür. Görülen fazların açıklamaları aşağıdaki gibidir;

- P: Periklas
- S: MA Spinel
- C: Kromit
- M: Magnesia ferrit

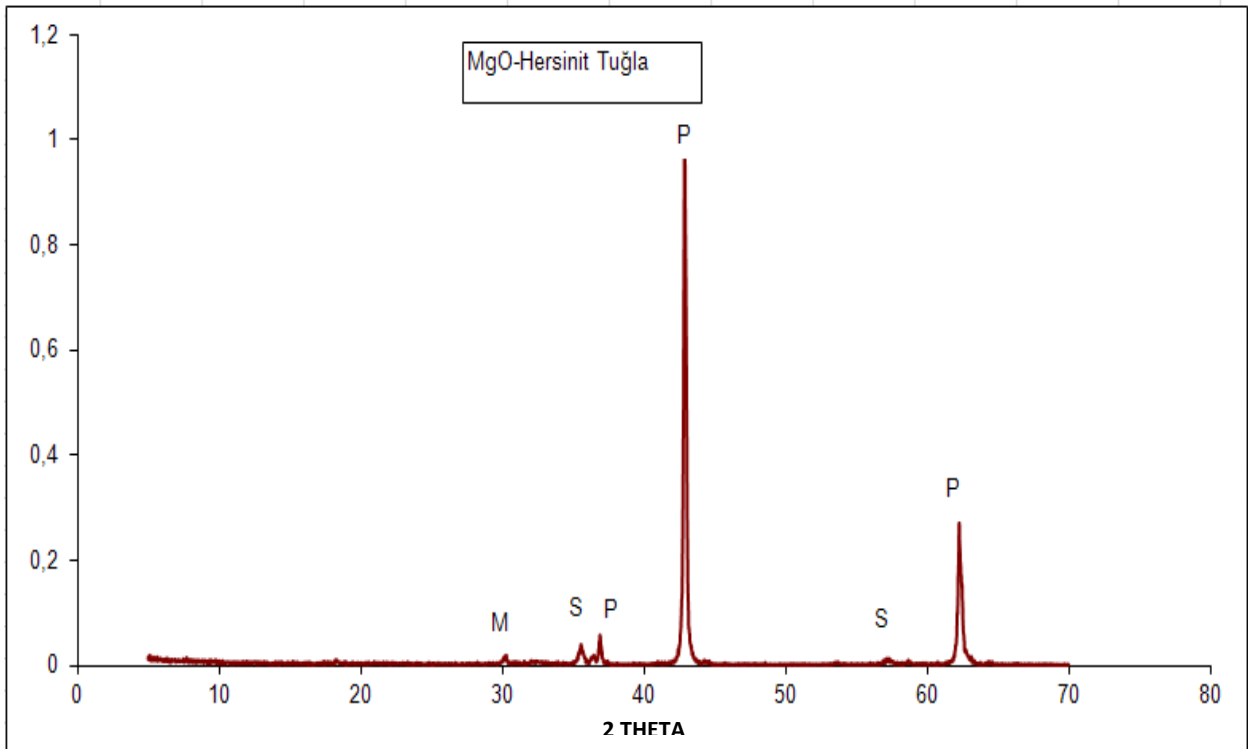


Şekil 5.6 MgO-Krom tuğla XRD analizi.





Şekil 5.7 MgO-Spinel tuğla XRD analizi.



Şekil 5.8 MgO-Hersinit tuğla XRD analizi.

### 5.2.5 Yük altında refrakterlik testi (R.U.L)

Yük altında refrakterlik testi, refrakter tuğlanın servis esnasında sıcakta ve yük altında yumuşamaya başladığı noktayı öngörmek amacıyla deformasyon tespiti için yapılan bir testtir. Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de Manyezit-hersinit tuğla için yapılan testin örneğinde görüldüğü gibi;

- T0,5 değeri deformasyonun %0,5 olduğu sıcaklık
- T0,6 değeri deformasyonun %0,6 olduğu sıcaklık
- T1 değeri deformasyonun %1 olduğu sıcaklık
- T2 değeri deformasyonun %2 olduğu sıcaklık
- T5 değeri deformasyonun %5 olduğu sıcaklık

Tuğla tiplerinin R.U.L testlerinin sonuçları birbirine göre karşılaştırılırken T0,5 değerleri referans olarak alınan değerdir.

Çalışmada kullanılan tuğlalarda çıkan test sonuçları izelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 R.U.L testi sonuçları.

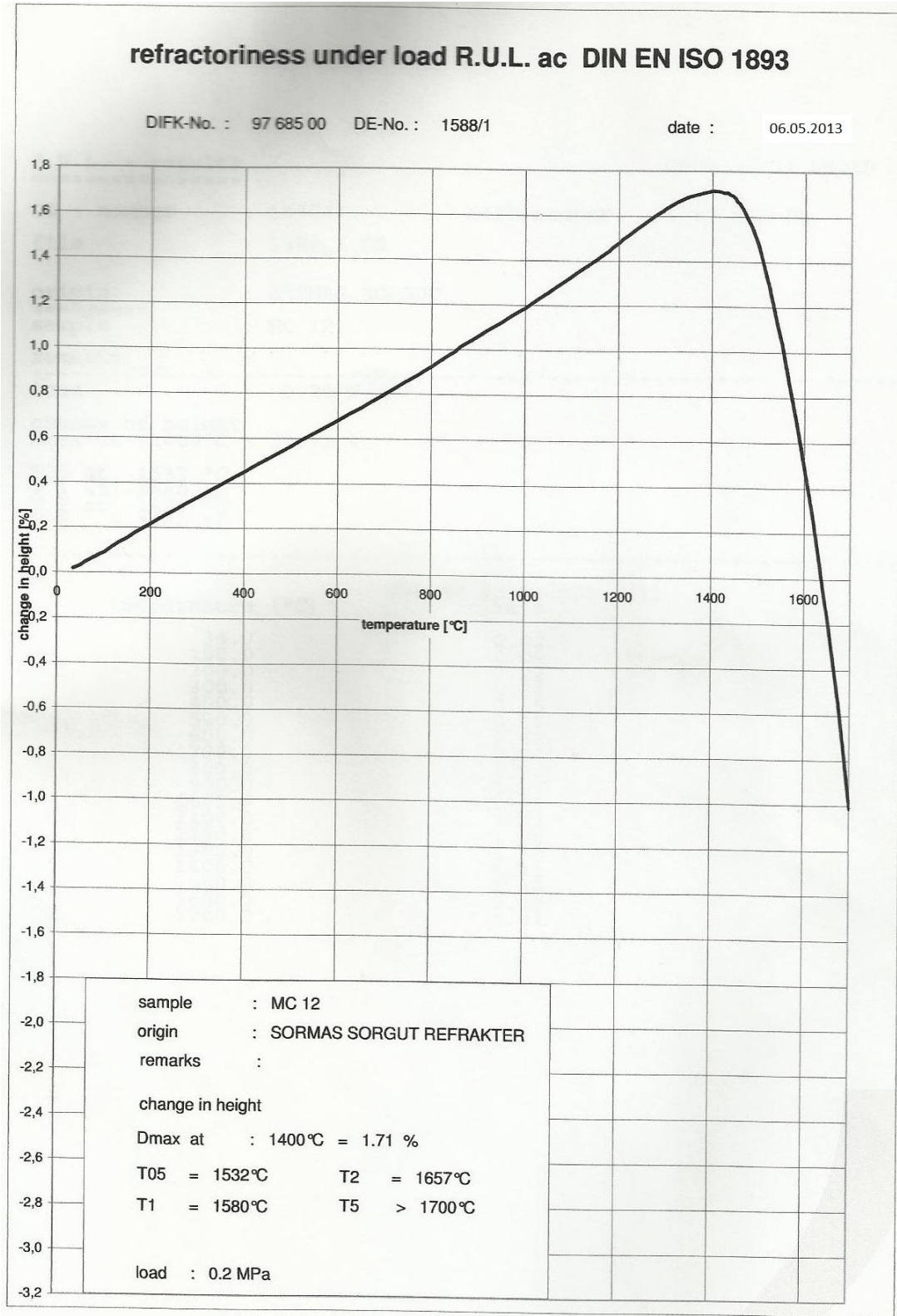
MgO-Cr	MgO-Spinel	MgO-Hersinit
1532 °C	>1700 °C	1576 °C

Manyezit-krom tuğlada kullanılan ana hammadde Alpin sinter manyeziti olduğundan dolayı bu malzemede Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiği için buna bağlı olarak beklenen yönde R.U.L sonucu düşük gelmiştir.

Manyezit-spinel tuğlada ise ana hammadde deniz suyu sinter manyezitidir ve yüksek saflıktadır. Bu özelliklerinden dolayı beklenen yönde R.U.L analiz sonucu en yüksektir.

Manyezit-hersinit tuğlada da hemen hemen Manyezit-krom tuğladaki ile aynı oranda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiğinden fakat diğer oksitlerden MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranları Manyezit-spinele yakın olduğundan dolayı R.U.L sonucu her iki kalite arasında kaldığı görülmektedir.

Çimento döner fırınlarında sinter bölgesinde çalışma sıcaklığı 1450-1500°C olduğundan dolayı 3 tuğlanın da bu bölgede kullanmaya uygun olduğu görülmüştür.

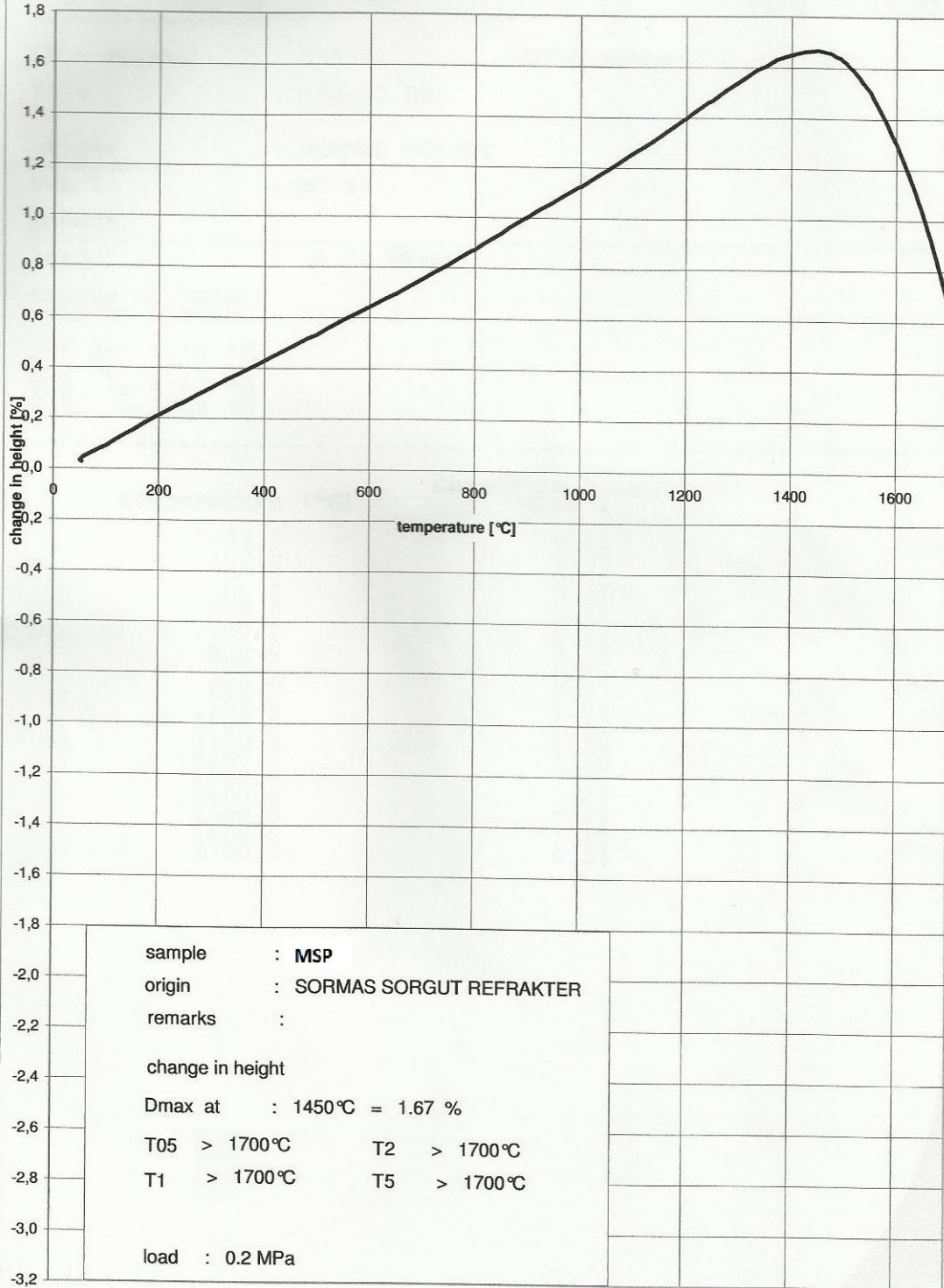


Şekil 5.9 MgO- Krom tuğla RUL testi.

## refractoriness under load R.U.L. ac DIN EN ISO 1893

DIFK-No. : 97 685 00 DE-No. : 1588/2

date : 06.05.2013

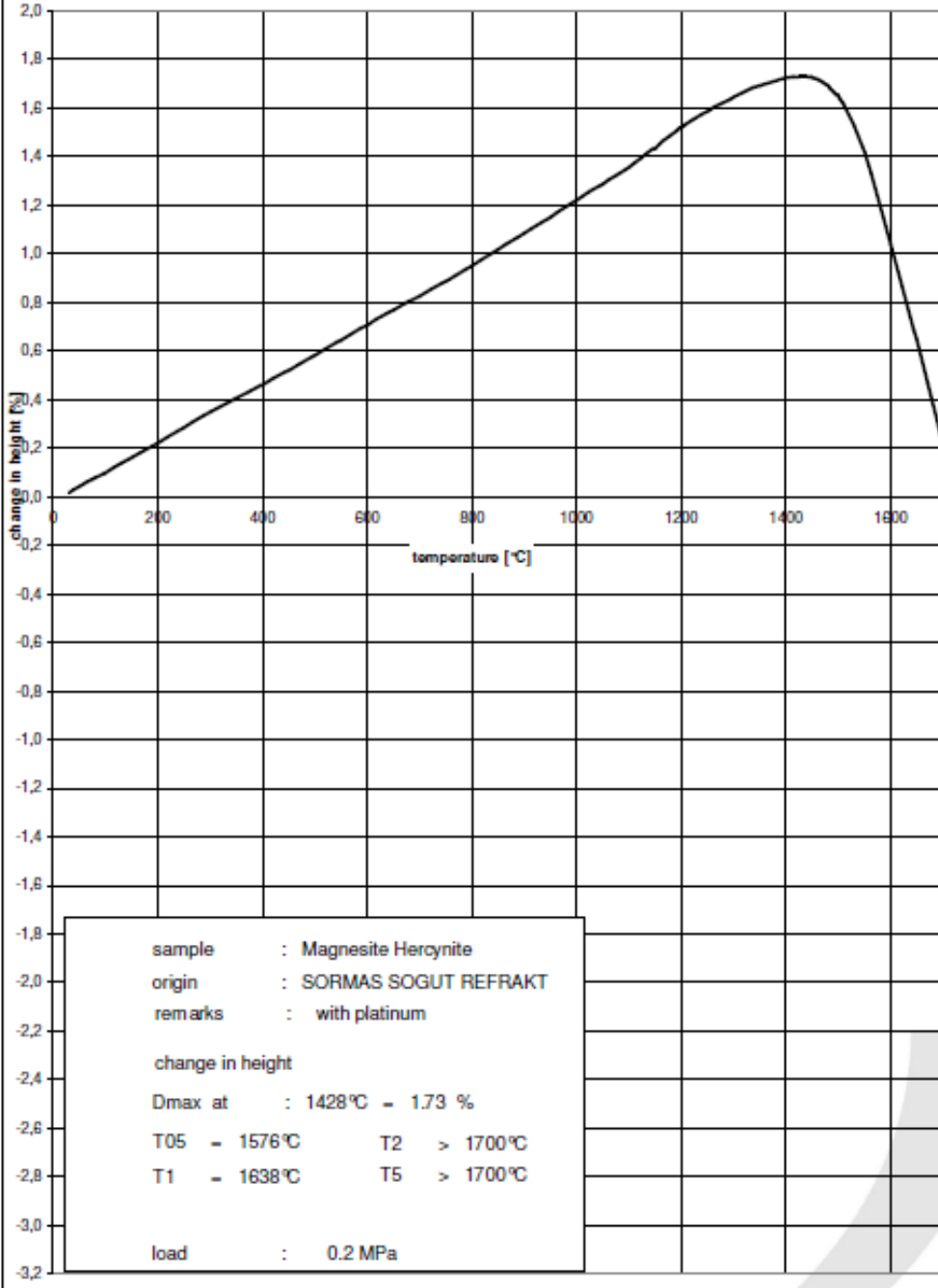


Şekil 5.10 MgO- Spinel tuğla RUL testi.

## refractoriness under load R.U.L. ac DIN EN ISO 1893

DIFK-No. : 103-855-00 DE-No. : 2040/1

date : 06.05.2013



Şekil 5.11 MgO-Hersinit tuğla RUL testi.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

#### 6.1 Sonuçlar

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

1. Her üç tip tuğla içinde yapılan karakterizasyon test analizleri sonucunda tuğla tiplerinin kullanım ömrünü ortaya koyabilecek önemli farklar görülmemiştir.
2. Çimento döner fırın refrakter astar çalışma ömrünü belirleyici üç ana faktör vardır;
  - Fırın çalışma şartları
  - Buna bağlı ve geçmiş tecrübelerle ilgili uygun kalitede (tip) refrakter seçimi
  - Refrakter örümü için işçilik kalitesidir.

#### 6.2 Öneriler

Bu çalışmada incelenen tuğla tiplerinin çalışma şartlarına bağlı olarak kullanım ömürlerine yönelik kullanılmış tuğlalar üzerinde performans karşılaştırılması yapılması şu an için mevcut olamamakla birlikte sonrası için bir çalışma olabilir.



## KAYNAKLAR

**Aksel C** (1998) Thermal shock behaviour and mechanical properties of magnesia-spinel composites, PhD Thesis, University of Leeds.

**Aksel C** (2004) Warren, P.D. and Riley, F.L., “Magnesia- spinel microcomposites”, J. of the Eur. Ceram. Soc., 24, 3119-3128.

**Çakır A** (2008) Manyezit Tuğlada Spinel Tuğla Ve Miktarının Termo-Mekanik Özelliklere Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 106 s.

**DPT** (2001a) Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisasa Komisyonu Raporu (Refrakter) Çalışma Raporu, Ankara.

**DPT** (2001b) Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri III (Kuars kumu- Kuvarsit- Kuvars) Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

**DPT** (2006) Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007–2013), Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler Özel İhtisasa Komisyonu Refrakter Sanayii Ön Raporu, Ankara.

**Eryılmaz Ö** (2000) Magnezya alümina spinel dökülebilir refrakterlerin sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

**Gruver P.S** (2001) Magnesia spinel refractory brick, US Patent No: 6261983 B1.

**Guo** (2001) Z., Coatability of cement clinker on basic refractories, Département De Génie Physique Et De &Nne Des Matériaux École Polytechnique De, Montréal, Mars.

**Kingery** (1975) W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., Introduction to ceramics, Wiley-Interscience Publication, New York, A.B.D.

**Nakagava Z** (1998) Refractories Handbook, The Technical Association of Refractories, Tokyo, Japan.

**Özşahin H** (1992) “Çimento döner fırınlarında manyezit krom refrakterlerin aşınma mekanizmaları”, I. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul ,12329-341.

PRE Annual Report (2011)

**Shubin** (2001) V.I., “Design and service conditions of the refractory lining for rotary kilns”, *Refractories and Industrial Ceramics*, 42, 130-135.



### **KAYNAKLAR (devam ediyor)**

**TÇMB** (2009) <http://www.tcma.org.tr/index.php?page=icerikgoster&menuID=54> , Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, (11.12.2013)

**URL-1** (2013) <http://www.britannica.com/eb/art-2418> (01.12.2013)

**URL-2** (2013) [www.modlab.lv/publications/2000/deposit.htm](http://www.modlab.lv/publications/2000/deposit.htm) (01.12.2013)

**URL-3** (2013) <http://www.freepatentsonline.com/7045223-0-large.jpg> (27.11.2013)

**Yarbil S** (2012) Refrakter Tuğla Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin ve Refrakter Tuğlaların Bazı Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 104 s.

## ÖZGEÇMİŞ

Koray KAYA 1982’de Zonguldak’ta doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimi Bartın’da tamamladıktan sonra 2001 yılında Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümüne girdi; 2005 yılında mezun olduktan sonra Filyos Ateş Tuğlası fabrikasına Üretim Mühendisi olarak göreve başladı. 2006 yılı sonunda askerlik sebebi ile buradan ayrıldı ve Haziran 2007 yılında terhis olduktan sonra aynı ay içinde; SÖRMAŞ Söğüt Refrakter A.Ş. fabrikasına Şekillendirme Mühendisi olarak tekrar işe başladı. 2011 yılında terfi alarak Şekillendirme Şefliğine getirildi ve halen görevini yerine getirmekte olup, 2012 yılında başladığı Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans programını sürdürmektedir.

### ADRES BİLGİLERİ

Adres: SÖRMAŞ  
Bozüyük Devlet Yolu 3.Km  
11660 Söğüt/BİLECİK

Tel: (535) 852 65 75

Fax: (228) 361 35 27

E-posta: [koraykaya74@mynet.com](mailto:koraykaya74@mynet.com)

---