

## Refrakterin Parlayan Yıldızı: Spinel

S. Üstünbaş, İ. İnel, M. Albayrak  
MTA Genel Müdürlüğü, ANKARA

**ÖZET:**Aşağıdaki makalede doğal manyezit esaslı magnezya ile bayer alüminyumhidroksit orijinli çeşitli tipteki alumina ile spinel eldesi incelenmiştir. Spinel sinterlenmesine alüminyumhidroksit kalsinasyon sıcaklığının etkisi ele alınmış; bulk yoğunluk, görünür porozite değerleri ölçülmüş; x-ışını kırınımı analizi sonucunda elde edilen malzemenin esas itibariyle magnezya/alumina spinelden oluştuğu, az miktarlarda periklas ve korundum içerdiği saptanmıştır.

**ABSTRACT:**The following paper describes the fabrication of the magnesia-alumina spinel consisting of calcined magnesite and various kinds of calcined alumina obtained from bayer processed alüminyumhydroxide. The effect of calcination temperature of alüminiumhydroxide on the sintering of spinel was studied. Bulk densities, apparent porosities were measured; XRD studies showed that the material was composed mainly of magnesia-alumina spinel, a small amount of periclase and corundum.

### 1.SPİNEL

1970'lerin ortalarında refrakter sektöründe kullanılmak üzere Japonlar tarafından geliştirilen magnezya spinel refrakterler teorik anlamda %71.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+%28.2 MgO yapısındadır. Kullanım yerine göre değişik bileşimlerde olmak üzere sentetik olarak üretilen spinel ürünler operasyonel streslere yüksek direnç gösterirler. Bilhassa döner fırınlarda magnezya-krom ve doloma refrakterlere göre yüksek stres direnci sahibidirler; alkalilere dirençleri de yüksektir. Bilhassa termal genleşmeyi karşılama ve çatlak gelişimine karşı durma açısından spinel süper bir malzemedir. Yüksek termal iletkenliği ve pahalı bir malzeme oluşu kullanımını engellemiştir.

Manyezit, dolomit ve kireç fırınlarında da kullanılabilen spinel tuğlalar, özellikle çimento döner fırınlarında uygulama alanı bulmuştur(Harries-Rees,1993; Clark, 1993, Soady,1991). Ayrıca çelik potaları refrakter astar reçetelerinde magnezya/alumina spinel adı sık sık görülmeye başlanmış (Yamamura, 1993; Hobrecht, 1988); literatürde konuyla ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmıştır(Kuennecke, June 1986, July/August 1986; Aksel, 1996; Gonzalves, 1993).

Dünyada mag-spinele yönelişin en önemli nedeni mag-krom tuğlaların çevre kirliliği yaratması ve bu tuğlaların imhasında ödenen cezalardır. Bu yönelişin en belirgin örneği Japon refrakter sanayiinde olmuştur. 1980'de 275.000 ton mag-krom tuğla üreten Japon refrakter sanayii 1990' da 100.000 ton üretmiştir. Spinel tuğla üretimi ise aynı süre içinde 4.000 tondan 19.000 tona çıkmıştır. Son yıllarda Avrupa'da özellikle pota monolitiği olarak spinel kullanımını yaygınlaşmaya başlamıştır

Spinel genelde yüksek saflıkta magnezya kaynağıyla yüksek saflıktaki alüminanın karıştırılıp 1700°C'nin üzerinde pişirilmesiyle elde edilir(Clark, 1993; Evans, 1993). Ancak literatürde ucuz hammaddelerle spinel eldesi çalışmalarının da yapıldığı görülmektedir(Wang, 1992).

Magnezyaca zengin spinelin en önemli avantajı yüksek saflıktaki magnezya ile birlikte kullanılabilme ve yüksek performans elde edilme özelliğidir. Pişmiş magnezya-magnezya/alumina spinel tuğlalar çimento döner fırınlarında kullanılır. Bu tuğlalardaki spinel oranı %10-15 arasındadır. Bu tür magnezya spinel tuğlaların temel avantajları:

-Termomekanik streslere yüksek dayanım gösterirler;  
 -Termal genleşmeleri düşüktür;  
 -Yakıt ve kül kalıntılarına dirençlidirler;  
 -Fırın atmosferindeki değişikliklere de yüksek direnç gösterirler;  
 -Bileşimindeki safsızlık oranı düşüktür;  
 -Kromit içermemeleri nedeniyle çevre kirliliği oluşturmazlar;  
 -Renk problemi oluşturmadan beyaz çimento imal kolaylığı sağlarlar.

Alumina zengin spinelli refrakter malzemelerde ise alumina oranı %72'den fazladır. Bu tür ürünlerde de termomekanik streslere ve cüruf penetrasyonuna direnç fazladır.

Pahalı malzeme olmalarına rağmen yüksek performans göstermeleri nedeniyle, spinel kullanımının artması beklenmektedir.

## 2.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneylerde Etibank Seydişehir tesislerinden temin edilen alüminyumhidroksit ve Konya Krom-Magnezit A. Ş.'den temin edilen ve döner fırına beslenemeyecek incelikteki manyezit kullanılmıştır. Manyezitin tamamı -1.0 mm boyutta olup, kimyasal analizinde MgO: %46.3, SiO<sub>2</sub>: %2.10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: %0.4, CaO: %1.71, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: %0.65, A.Z.: %49.05 olarak belirlenmiştir.

Alüminyumhidroksitin optik spektrografik analizinde safsızlık olarak %0.35 Na<sub>2</sub>O, %0.03 K<sub>2</sub>O saptanmış, %34.4 ateş zayıfatı belirlenmiştir. Yapılan x-ışını kırınımı analizinde ise manyezitte safsızlık olarak serpantin ve çok az dolomit görülmüş; alüminyumhidroksitin ise tamamen gipsit yapısında olduğu saptanmıştır.

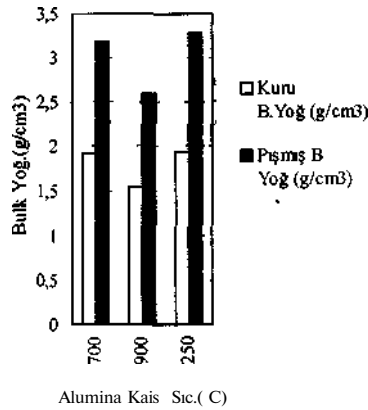
Peletleri hazırlamadan önce manyezit 1000°C'de, alüminyumhidroksit ise 700, 900 ve 1250°C'lerde kalsine edilmiş, elde edilen kalsine ürünler %66 AbO<sub>3</sub>+%33 MgO verecek şekilde karıştırılarak, 6 saat süreyle biyeli değirmende öğütülmüştür. Harmanlar %0.5 totanın ilavesiyle karıştırılıp nemli etüvde %95 nemli ortamda 3 saat süreyle bekletilmiş ve 1000 kg/cm<sup>2</sup> basınçla <math>\phi</math>2.5cm'lik peletler şeklinde preslenmiştir. Elde edilen ürünler 110°C'de 24 saat süreyle kurutulmuş, LPG yakıtlı fırında 1720°C'de 3 saat süreyle pişirilmiştir. Gerek kuru, gerekse pişmiş

Ustunbu<sup>^</sup>, S, inel, /., Albayrak, M.

numunelerin bulk yoğunlukları civa yer değiştirme yöntemiyle belirlenmiş, ayrıca pişmiş numunelerin açık (görünür) poroziteleri suda kaynatma yöntemiyle saptanmıştır. Bulk yoğunluk ve görünür porozite sonuçları Çizelge 1 ile, Şekil 1 ve Şekil 2'de görülmektedir. Pişmiş numunelerde faz analizi için x-ışını kırınımı analizi yapılmıştır.

Çizelge 1: Bulk yoğunluk ve görünür porozite değerlerinin alumina kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi

| Sıcaklık (°C) | Kuru Bulk Yoğ. (g/cm <sup>3</sup> ) | Pişmiş Bulk Yoğ. (g/cm <sup>3</sup> ) | Pişmiş Gör.Porozite (%) |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| 700           | 1.928                               | 3.181                                 | 0.54                    |
| 900           | 1.542                               | 2.603                                 | 10.73                   |
| 1250          | 1.948                               | 3.279                                 | 0.43                    |

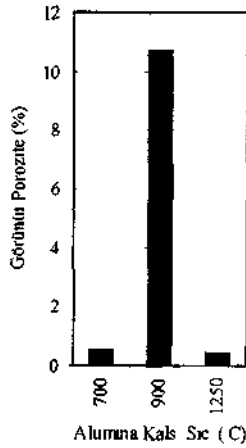


Şekil 1. Bulk yoğunlukların alumina kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi.

## 3.SONUÇLARVE DEĞERLENDİRME

Deneylerde kullanılan hammaddeler alkali ve silis gibi safsızlıklar içermektedir. Ancak spinel çalışmalarında alumina kaynağı olarak kalsine boksitin bile kullanıldığı gözönüne alındığında çalışmanın yerli hammaddelerimizle yapılmasında mahzur görülmemiştir. Şekillendirmede rolpres uygulamasına esas olmak üzere organik bağlayıcı olarak totanın kullanılması, ilaveten buhar uygulaması paralelinde nemli etüvde nemlendirme

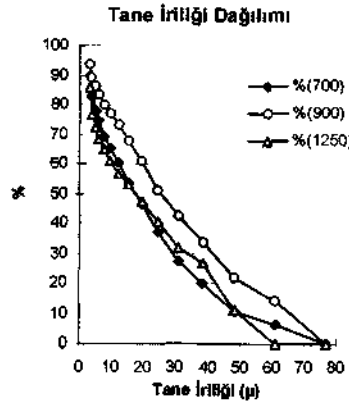
tercih edilmiştir (Komarek, 1996). Aktif malzemelerle çalışılmış olmasına rağmen presleme anında yoğun bir problemle karşılaşılma, elde edilen numuneler pişme için yeterli sağlamlıkta görülmüştür.



ŞekiH. Pişmiş peletlerde porozitelerin alumina kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi

Bilindiği gibi kullanım anında malzeme içine cüruf penetrasyonunun minimum düzeyde tutulması, spinel groğun , düşük porozite (yüksek bulk yoğunluk) oranına sahip olmasıyla mümkündür (Evans, 1993; Kriechbaum). Aluminyumhidroksitin 700, 900, 1250°C'lerde kalsinasyonu ile elde edilen alumina çeşitlerinden en yüksek poroziteyi 900°C'de kalsine olmuş ürün vermiştir. Gerek 900°C'lik, gerekse 700°C'lik aluminaların her ikisi de aynı kristal yapısındadır. X-ışını kırınımı sonuçları bu iki üründe de az miktarda y alumina bulunduğunu göstermiş; 1250°C'de kalsine olmuş üründe ise yqun a alumina (korundum) pikleri saptanmıştır. Kombine öğütme sonunda elde edilen tozların tane iriliği dağılımları çok yakın olup, 900°C'lik ürün diğerlerine göre biraz daha kalındır. Ancak 900°C'lik ürünün yüzey aktivitesi oldukça yüksektir ve bu numunenin preslenmesinde kalıp zorlanması yaşanmıştır. Gerek ham, gerekse pişmiş numunelerin bulk yoğunluk değerleri paralellik göstermektedir. Pişmiş numunelerde yapılan x-ışını kırınımı analizleri sonucunda, tüm

harmanlarda aluminyumhidroksitin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olmaksızın aynı şiddette spinel, çok az periklaz ve çok az korundum belirlenmiştir. 1250°C'lik kalsinasyon, Pişmiş peletlerde %0.43 görünür porozite ve 3.279g/cm<sup>3</sup> bulk yoğunlukla en iyi sinter ürünü vermiştir (Çizelgel). 700°C'de yapılan kalsinasyon ile elde edilen aluminanın kullanılmasıyla elde edilen spinelin özellikleri (bulk yoğunluk, porozite) ise 1250°C lik ürüne çok yalandır.



Şekil3 .Kombine öğütülmüş kalsine hammaddelerin tane iriliği dağılımları

#### 4.SONUÇ

Yerli hammaddelerin kullanılmasıyla elde edilen spinel grog, 1700°C 'nin üzerindeki pişirim sonucu ağırlıklı olarak spinel kristal yapısındadır. Hammadde olarak 1250°C'de kalsine edilmiş aluminanın kullanılmasıyla elde edilen spinel, 700 ve 900°C'lerde kalsine edilmiş ürünlerinkine-göre daha yoğun yapıdadır. 900°C'lik alumina ise en yüksek poroziteyi vermektedir.

#### 5.TEŞEKKÜR

Araştırmacılar çalışma süresince değerli katkılarını esirgemeyen Sn. Fikret Tekin'e teşekkürü bir borç bilirlir.

#### KAYNAKLAR

Aksel C. etal, 1996. 3. Seramik Kongresi, Ekim 1986, İstanbul.

- Clarke, G. 1993. Industrial Minerals Consumer Survey, 1993, London.
- Evans, R. M. 1993. Amer. Cer. Soc. Bull, April 1993, USA.
- Gonzalves, G. E. etal, 1993. Amer. Cer. Soc. Bull., February 1993, USA.
- Harries-Rees, K. 1993. Industrial Minerals Consumer Survey, 1993, London.
- Hobrecht etal, 1988. Ciments, Betons, Plâtres, Chaux, 4,1988.France.
- Komarek, R. 1996. Industrial Minerals, April 1996. London.
- Kriechbaum, G. W. etal, Alcoa özel makale.
- Kuennecke, M. etal, 1986. World Cement, June 1986.
- Kuennecke, M. etal, 1986. World Cement, July/August 1986.
- Soady, J. S. ve Plint, S. 1991. UNITECR'91 Congress, 1991, Aachen.
- Yamamura, T.etal, 1993. Taikabutsu Overseas, June 1993, Japan.
- Wang, J. etal 1992. Intercceram, January 1992, Germany.