

Bayer- Al(OH)₃'in Kalsiyum Aluminat Çimentosu Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması

T. Çiçek

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir

A. Altun

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Böl., İzmir

I. Cöcen

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir

ÖZET: Bu çalışmada reaktif alumina-kalsit karışımından üretilmiş kalsiyum aluminat (CA) çimento örnekleri, Al(OH)₃-kalsit karışımlarından elde edilmiş olanlar ile karşılaştırılmıştır. Hammadde karışımları alçak basınçta silindirik numuneler şeklinde preslenmiş ve 1350, 1400, 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Pişirilmiş numuneler 3300- 4400 cm²/g (BLAINE) inceliğine porselen bir laboratuvar değirmeninde öğütülmüştür. Çimento örneklerinin fiziksel ve mekanik özellikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada Bayer-Al(OH)₃ ve kalsit kullanarak % 71 Al₂O₃ içeren CA çimentosunun kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.

ABSTRACT: In this study, samples of Calcium Aluminate (CA) cements produced from reactive alumina and calcite were compared with those samples produced from Bayer - Al(OH)₃ and calcite. The raw material mixtures were formed under light pressure into cylinders and sintered at 1350, 1400, 1450 and 1500 °C. The fired samples were ground to 3300-4400 cm² /g Blaine in a laboratory ceramic mill. The physical and mechanical properties of the cement samples were determined. The results of this study suggest that the production of CA - cements containing 71 % Al₂O₃ was possible using Bayer- Al(OH)₃ and calcite as raw materials.

1. GİRİŞ

Günümüzde, yüksek alumina içerikli çimentoların refrakterbeton üretiminde bağlayıcı olarak kullanılmaları oldukça önem kazanmıştır. Refrakter beton üretimindeki trend yüksek yoğunlukta, kararlı ve uzun ömürlü malzemeleri daha az bağlayıcı ile üretmektir.

CA çimentolarının üretiminde kullanılan boksitin yüksek oranda Alumina içermesi, demir ve silis oranlarının da çok düşük olması istenir. Eğer SiO₂ oranı % 2 nin üzerinde olursa elde edilen çimentoda Gehlenit oluşur ve çimentonun refrakterlik özelliğinde azalma olur. Bu sebepten çok düşük oranda silis ve demir içeren boksitler CA çimentosu üretimi için en uygun hammaddelerdir. Aynı kalite şartları üretimde kullanılacak kalker için de geçerlidir. Ayrıca, sinterlemede kullanılan yakıtın külünde bulunan silis ve demire de dikkat etmek gerekir (SCRIVENER,2001; ROBSON, 1961; SAWKOW 1993; MOHMEL ve ark. 1999).

Bayer prosesinde boksitten basınçlı sıcak NaOH liçi ile çok miktarda saf alumina elde edilmektedir. Bu proseste çözelmiş silis sodyum alumina silikat olarak çökeltilir. Çözünmeyenler (kırmızı çamur) sodyum aluminat çözeltilisinden filtre edilerek uzaklaştırılır. Sodyum aluminat çözeltisi soğutularak Al(OH)₃ çökeltilir. Daha sonra Al(OH)₃ fırınlarda kalsine edilerek saflaştırılmış Al₂O₃ elde edilir. Bayer-Al(OH)₃ oldukça saf bir ara ürün olup eser miktarda Fe₂O₃, TiO₂ ve SiO₂ gibi safsızlıklar içerir.

Bu özelliklerinden dolayı Bayer- Al(OH)₃ nispeten ucuz bir ara ürün olarak, yüksek kalitede CA çimentosu üretiminde kullanılabilir. CA çimentolarında bulunan başlıca fazlar CA, C12A7 ve CA₂ dir. Bu çimentoların hidrolik aktivitesi öncelikle CA/CA₂ ve CA/C12A7 oranlarına bağlıdır (SAWKOW 1993; GALTIER ve GUILHOT 1984; FOURNIER ve ark. 1985). Sawkow, yüksek alüminalı CA çimentolarında CA/CA₂ oranı 20/80 civarında olduğunda çimento dayanımında 1 günde

% 200 bir artış olduğunu tespit etmiştir. Çimentodaki bu basma dayanımı artışı, CA ya nazaran daha aktif olan CA₂ nin çimentonun hidrolik aktivitesine olan olumlu katkısı olarak açıklanmaktadır.

Hidrolik aktivite ayrıca çimentonun inceliğinden ve hidratasyonu etkileyen katkı maddelerinden de etkilenebilir. (SAWKOW 1990; MIDGLEY 1990; BIER ve PARR 1996; PARR ve ark. 1998)

Bu çalışmada reaktif alumina (ALCAO) ve kalsit karışımından üretilmiş kalsiyum aluminat (CA) çimento örnekleri, Seydişehir alüminyum fabrikasından temin edilmiş Bayer- Al(OH)₃ ve kalsit karışımlarından elde edilmiş olanlar ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada % 71 A1203 içeren yüksek kaliteli CA çimentosu eldesi hedeflenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 1'de verilmiştir. Bütün hammaddeler bir porselen değirmende %100'ü 45 mikron altına

geçecek incelikte öğütülmüştür. Hammadde karışımları porselen döner bir mikserde hazırlanmıştır. Karışımların homojenliği hazırlanan malzemeden alınan en az 3 örnek üzerine yapılan kızdırma kaybı analizi ile kontrol edilmiştir.

Hammadde karışımları düşük basınçta (<5 MPa) silindirik bir kalıpta şekillendirilmiş ve laboratuvar fırınında 4 °C/dak ısıtma hızında sinterleme sıcaklığına ısıtılmışlardır. Örnekler sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilip, kapalı fırında soğumaya bırakılmışlardır.

Elde edilen sinterlenmiş örnekler (klinker) kınıp 3300-4400 cm²/g Blaine inceliğe kadar belirli sürede porselen bir değirmende öğütülmüştür. Çimentoda oluşan fazlar XRD analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Çimento örneklerinin priz başlangıç ve sona erme süreleri, basınç dayanımları ASTM standartlarına göre tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Hammaddelerin kimyasal analizleri

Kimyasal kompozisyon	Bayer Al(OH) ₃ (Seydişehir/Konya)	Reaktif Alumina (ALCAO)	Kalsit, CaCO ₃ (Muğla)
	%	%	%
Al ₂ O ₃	64.65	99.8	0.08
SiO ₂	0.015	0.03	0.35
Fe ₂ O ₃	0.015	0.03	0.10
Na ₂ O	0.3	<0.1	-
CaO	-	0.03	55.1
MgO	-	0.1	0.35
LOI(1100°C)	34.4	-	42.7

3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çimento örneklerinin hazırlanma şartları, fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. İlk priz alma zamanı ölçümlerine göre aktif alumina ve kalsitten üretilmiş olan çimento örneği A yüksek bir reaksiyon hızı göstermektedir. Bu kısa priz süresi kısmen bu çimentonun yüksek orandaki inceliğinden kaynaklanıyor olabilir. A örneğinin priz başlangıç süresi 30 dakika ile ticari CA çimentolarında olması gereken zamandan (en az

160 dak.) kısadır ve bu bakımdan standartlara uymamaktadır. Çimento örneklerinden D ve E nin priz başlangıç süreleri standartlara uygundur.

B ve C kodlu çimento örneklerinin priz alma sürelerinin tespitine düşük basınç dayanımı gösterdiklerinden dolayı gerek duyulmamıştır. A kodlu çimentodan yapılmış olan harcın 6 saat sonraki basma dayanımı B ve C çimentolarından yapılmış olanından daha yüksektir. Aradaki fark D ve E çimentoları ile kıyaslandığında daha az

olarak görülmektedir. Aynı trend 24 saatlik basma dayanım değerleri içinde gözlenmektedir.

1500 ve 1450 °C de sinterlenmiş bu örneklerin basınç dayanımlarının düşük çıkması kısmen bu örneklerin özgül yüzey alanlarının diğerlerine oranla düşük olmasına bağlanabilir.

B ve C örneklerinde oluşan yüksek orandaki sıvı faz çok sert yapıda klinker oluşumuna yol açmış ve her örnek için sabit bir sürede yapılan öğütmeyi olumsuz yönde etkilemiştir. Sıvı fazın bu sıcaklıklarda oluşumu muhtemelen Bayer-Al(OH)₃

in içerdiği % 0.3 oranındaki Na₂O ten kaynaklanmış olabilir. 1350 °C de sinterlenmiş örneğin daha yumuşak ve kolay öğütülebilir yapıda olduğu tespit edilmiştir. Bu çimento örneğinin 6 ve 24 saat basınç dayanım değerleri 17.4 MPa ve 38.0 MPa ile istenilen seviyededir.

XRD analizi ile bütün çimento örneklerinde CA ve CA2 fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. B,C,D ve E örneklerinde bu fazların XRD diyagramında gözlenen piklerinin yüksekliği eşit olduğundan fazların oluşumunun 1350 °C de tamamlandığı sonucuna varılabilir.

Çizelge 2. CA- Çimento örneklerinin özellikleri

Çimento örnekleri	A	B	C	D	E	Ticari CA-Çimento
Hammaddede karışımı	Reaktif Al ₂ O ₃ + Kalsit	Al(OH) ₃ + Kalsit	Al(OH) ₃ + Kalsit	Al(OH) ₃ + Kalsit	Al(OH) ₃ + Kalsit	
Al ₂ O ₃ /CaO oranı	71/29	71/29	71/29	71/29	71/29	71% Al ₂ O ₃
Sinterleme sıcaklığı	1450	1500	1450	1400	1350	-
Özgül ağırlık [g/cm ³]	3.16	2.97	2.97	2.96	2.98	2.9-3.05
Özgül yüzey alanı [Tcm ² /g] (BLAINE)	4490	3340	3230	3840	4440	3800 - 4400
Priz süresi (vicat iğnesi) [dakika]						
Başlangıç Son	30 165	-	-	185 230	159 171	160-240 180-280
Basınç dayanımı						
6 Saat [MPa]	14.5	4.5	9.4	16.1	17.4	15-30
24 Saat [MPa]	54.0	24.8	27.2	38.8	38.0	40-55

Bu çalışmanın temel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir

- Yüksek kalitede (% 71 Al₂O₃) CA-Çimento üretiminde nispeten ucuz olan ve ülkemizde kolaylıkla temin edilebilen Bayer- Al(OH)₃ ve kalsit kullanılabilir.

Seydişehir Alüminyum fabrikasının ara ürünü olan Al(OH)₃ CA- Çimento üretimi için uygun bir malzemedir. Bu malzemenin içerdiği Na₂O 1450 °C den daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında sıvı faz oluşumunu arttırmaktadır.

- CA - çimento üretiminde Al(OH)₃ - Kalsit, karışımları için optimum sinterleme sıcaklığı 1350-1450 °C dir.

KAYNAKLAR

Bier, T. A., Parr, C, *Admixtures with Calcium Aluminate Cements and CAC based Castables*, 28 th Annual South Africa Ceramic Society Symposium, Johannesburg, (1996)

- Fourmier, A.A., Lecompte, J.P., Guillhot, B., Soustelle, M., Murat, M., Bachiorrini, A., Negro, A., *Hydratation de l'aluminate monocalcique. I - Influence des écarts de composition. Cement and Concrete Research*, Volume 15, Issue 1, p 151-158,(1985)
- Galtier, P.; and Guillhot B., *Conductimétrie, hydratation, reactivite de l'aluminate monocalcique, Cement and Concrete Research*, Volume 14, Issue 5, pp. 679-685, (1984)
- Midgley, H. G. *Calcium aluminate cements*, University Press, Cambridge, (1990)
- Mohmel, S., Gessner, W., Mueller D. and T. Bier, *The Influence of Aluminas on the Behavior of CA/CA2 Cements During Hydration and Thermal Treatment*, Proceedings of 6 th UNITECR, Berlin, pp.86-89, (1999)
- Parr, C., Revais, C, Bier, A.T., *Calcium Aluminate Cements for Refractory Gunning Applications*, Lafarge, Technical paper, (1998)
- Robson, T.D., *High alumina cements and concretes*, FRIC, M. Ins., France. (1962)
- Sawkow, J., *Investigation of the phase constituents and service properties of high alumina refractory cements*, ZKG Int., Edition B v.66, n 5, (1993) p. 275
- Sawkow, J., *High Aluminate Cements Based on Calcium Aluminate Clinker with Different Phase Compositions and Sintering Degrees*, in H.G. Midgley's papers on calcium aluminate cements, University Press, Cambridge, (1990)
- Scrivener, K.L., *Historical and Present Day Applications of Calcium Aluminate Cements*, proceedings of Int. Conf. on Calcium Aluminate Cements, Edinburgh, UK (2001), pp 3-23