

AFYON BÖLGESİ MERMER ATIKLARININ (ŞLAM)  
KALSİYUM ALÜMINALİ REFRAKTER ÇİMENTO  
ÜRETİMİNDE HAMMADDE OLARAK  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI.

Taner KAVAS\*, Atilla EVCİN\*, Güner ÖNCE\*\*

\*AKU Afyon Müh. Fak. Seramik Müh. Bölümü, [AFYON-tkavas@aku.edu.tr](mailto:AFYON-tkavas@aku.edu.tr)

\*\* DPU Mühendislik Fakültesi Maden Müh. Bölümü, KÜTAHYA

ÖZET

Bu çalışmada, Afyon Bölgesi Mermer Atıklarının (ABMA) Kalsiyum Alüminali (CA, CaO-ANOa) çimento üretiminde bir hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, Afyon bölgesinde üretim yapan dört farklı mermer işleme tesisinin şlam atık sahalarından alınan numunelerin aynı miktarda katılımıyla oluşturulan Karışım Mermer Atık Numune'sinin (KMAN) karakterizasyon çalışmaları için kimyasal, mineralojik ve tane boyut analizi yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonrasında, farklı miktarlarında KMAN'si içeren üç değişik reçete (RF, R1 ve R2) hazırlanmış ve bu reçetelerden Uç farklı kalitede (Düşük, Orta ve Yüksek) Kalsiyum Alüminali (KA) çimento Üretilmiştir. Üretilen çimento numunelerine standart çimento deneyleri olan kimyasal analiz, yoğunluk, incelik (blaine), priz başı ve sonu ile 6 ve 12 saat sonrası basma dayanımı gibi deneylerin yanı sıra XRD, DTA ve SEM analizleri yapılmıştır. Üretilen KMAN katkılı çimento numunelerine yapılan standart testler sonrasında elde edilen değerler Uluslararası refrakter çimento piyasasında önemli bir paya sahip Secar firması tarafından piyasaya sunulan aynı sınıf CA çimentosu (Fondu, Secar 51 ve Secar 70) katalog değerleriyle karşılaştırmıştır. Karşılaştırma sonrasında KMAN kullanılarak üretilen CA çimentolarının Secar firması tarafından piyasaya sunulan CA çimentosu değerlerini kazandığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Mermer Atıkları, CA çimento. Çimento Hammaddeleri

INVESTIGATION OF USABILITY AFYON MARBLE SLAM WASTE IN  
PRODUCTION OF CALCIUM ALUMINATE REFRACTORY CEMENT AS RAW  
MATERIAL

ABSTRACT

In this work, the use of Afyon Marble Wastes (ABMA) in production of Calcium Aluminate (CA: CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) refractory cement as a raw material is studied. For this purpose, waste samples which were taken from four different marble plant's slam waste stocks in Afyon, consisted of from these examples (KMAN) It was made chemical, mineralogical and particle size distribution analysis for KMAN for characterization study. After the characterization study, three types of prescription

(RF, R1 and R2) were prepared by additive which have different amount of KMAN and three different (Low, Medium and High) quality Calcium Aluminate (KA) cements were produced from these prescriptions. Standart cement tests such as chemical, specific gravity, specific surface area setting time by Vicat, soundness and comprehensive strength after 6 and 12 hours and also XRD, DTA, and SEM tests were carried out to cement examples produced. Values taken from standart tests which were made to examples compared with products (Fondu, Secar 51 ve Secar 70) of Secar companion which has very big share in refractory cement market. After that compare CA cements whice produced using KMAN gained the same values like that products whice give out by Secar companien.

Keywords : Marble Slam Waste, CA Cement, Cement Raw Materials

## **1. Giriş**

CA'lı çimentolar, yüksek ısıya (1000°C-1750°C), deniz suyuna, zayıf asitlere, kohezyona ve korozyona karşı direnilebilir özelliklerine sahip bir çimento tipi olmakla birlikte, portland çimentosunun sülfat etkisi altında ayrışması problemini ortadan kaldırmak amacıyla ilk olarak Fransa da üretilmiştir [1]. HAC (High Alumina Cement) olarak da adlandırılan Kalsiyum Alüminalı Çimentolar (CAC) ana yapılarında CA ve CA' nın diğer fazların bünyesinde bulunduran ancak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O gibi safsızlıkları içermeyen çimentolardır [2]. Bu çimentolar boksit veya diğer alüminyum ve demir materyali ile birlikte silikaca fakir kalsiyumca zengin klinkere istenilen çimento kalitesine göre %40, %50, %70 yada %80 oranında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vererek elde edilen karışımın ısı işleme sokulmasıyla üretilir [3].

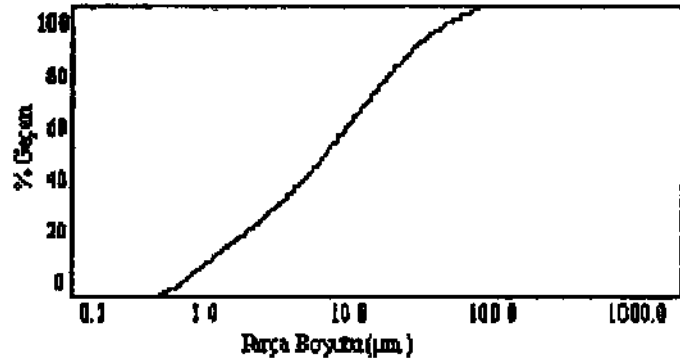
CAC'lar 1970'li yılların başlarında oldukça hızlı bir şekilde ilgi çeken, hidrolik bir bağlayıcı olan refrakter betonlardır. Özellikle çelik devrimine paralel olarak refrakter çimento üretim teknolojisinde hızlı bir gelişme başlamıştır [4]. Alüminalı çimentolar (AC) ilk önceleri basit bir çimento karışımı iken günümüzde farklı amaçlar için gereken ihtiyaçlardan dolayı değişik bileşenler içeren karmaşık bir karışım halini almıştır [5]. Bunun nedeni olarak kullanım amaçlarına göre bünyelerine giren dolgu maddeleri, agregalar ve diğer katkıları gösterilebilir. Bir refrakter çimento kalitesi ve tipi ne olursa olsun kolay kanştırılabilir, minimum su ihtiyacı, kolay çalışılabilirlik ve hızlı sertleşerek dayanım karşılayabilme özelliklerini bünyesinde bulundurmalıdır. Ayrıca, bu çimentolar şekillendirildikten sonra yüksek mekanik direnç, aşınma ve genleşme direnci gibi temel özellikleri sunmalıdır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

CA\*lı refrakter çimento üretiminde CaO kaynağı olarak kullanılan KMAN'nın kimyasal analizleri Tablo 1. de tane boyut analizi ise Şekil 1. de verilmiştir. CA' lı çimento üretiminde  $Al_2O_3$  kaynağı olarak kullanılan  $Al(OH)_3$ 'ün (AH) kimyasal analizi de Tablo 1'de ve teknik özellikleri Tablo 2. de verilmiştir. Aşağıda verilen Tablo 1 ve Tablo 2 değerleri ile Şekil 1 incelendiğinde CA çimento üretmek için kullanılan KMAN ve AH'in refrakter çimento üretmek için gereken hammadde kimyasal içeriğine sahip olduğu, ısıl işlem kolaylığı açısından uygun tane boyut aralığını içerdiği, dolayısıyla uygun hammadde kaynakları olabileceği görülmüştür.

Tablo 1. CMAN'nın ve AH'in Kimyasal Kompozisyonu.

Örnek	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$Na_2O$	$K_2O$	K.K
KMAN	0.39	1.31	0.05	52.74	0.16	0.33	0.15	43.50
AH	64.400	0.015	0.015	—	—	—	—	34.600



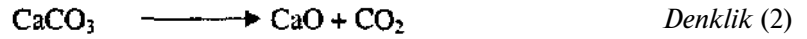
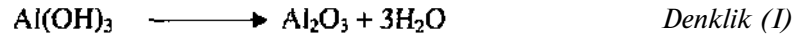
Şekil 1. KMAN' nın Tane Boyut Analizi.

CA'lı çimento üretiminde hammadde olarak kullanılan KMAN ile AH'nin, Secar firması tarafından piyasaya sunulan (Fondu, Secar 51 ve Secar 70) ve sırasıyla eşdeğer kalitede üretilecek olan çimento tipinin (RF, RI ya da R2) kimyasal içerik açısından istenilen değer aralığına uygun olmak koşuluyla kullanımı için gerekli olan  $Al_2O_3$  ve CaO miktarları aşağıda verilen iki denklikden (1 ve 2) faydalanılarak bulunmuştur. Hesaplanan miktarlar doğrultusunda üç farklı tipte CAC numunesi hazırlanmıştır (Tablo 3).

Hazırlanan farklı tipdeki CAC numunelerine, çimentolara uygulanan kimyasal analiz, standart testler ve deneyler yapılmıştır.

Tablo 2. AH'ın Teknik Özellikleri.

Yığılma Yoğunluğu	1.15gr/cm <sup>3</sup>	%
Tane lı iliği	0- 10 $\mu\text{m}$	0.5-1
	10-20 $\mu\text{m}$	3-5
	20-40 $\mu\text{m}$	15-25
	40-80 $\mu\text{m}$	70-80
Nem	110 °C de	10-12



Tablo 3. CA Çimentolarının Kimyasal İçerik Değer Aralıkları (*Lafarge Hand Book*).

Çimento Tipi	Kalite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fondu : RF	Düşük	37-42	36-40	3-8	11-17
Secar51 .R1	Orta	49-52	39-42	5-8	1- 15
Secar 70 • R2	Yüksek	68-80	17-20	0-0.5	0-0.5

Tablo 1'de verilen kimyasal analiz değerlerinden görüleceği gibi KMAN ve AH'in çok düşük miktarda safsızlıklar içermesi nedeniyle (MgO, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O gibi) bu safsızlıklar denklik 1 ve denklik 2 temel alınarak hazırlanan reçete hesaplamalarında hazırlanan çimento kalitesini etkilememesi nedeniyle dikkate alınmamıştır. Reçetelerin hazırlanması sonrasında homojenliği sağlaması açısından çimento tipini oluşturan hammaddeler, bir cam kavanoz içerisinde, homojenlik sağlanana kadar karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma yaklaşık olarak %10 şekillendirme suyu ilave edilmiş ve bu yolla 3-4 cm çapına sahip granül taneler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu granül taneler, ısı rejimi ayarlanabilen 5 lt'lik hacme sahip Protherm marka fırında 1450 °C'de pişirilmiştir. Isıl işlem sonrasında elde edilen CAC klinkerleri tiplerine göre ayrı-ayrı seramik bilyalı ve seramik kaplı öğütme değirmeninde yaklaşık 4 saat öğütülmüş ve bu öğütme sonrasında üç farklı tipte CAC üretilmiştir.

### 3. Tartışma

Elde edilen CA çimentosu klinkerlerine ve standart agrega ile hazırlanmış olan harç'a sırasıyla refrakterlik (DTA), kimyasal analiz, özgül ağırlık, özgül

yüzey alanı, Vicat aletiyle piriz başı ve sonu, genleşme, faz analizi (XRD), elektron mikroskop analizi (SEM) (Şekil 2) ve 6-12 saat sonrasında basma dayanımı testleri uygulanmıştır. Üretilen numunelere uygulanan testler ve deneyler sonrasında, elde edilen farklı sınıftaki ürünlerin değerlerinin refrakter çimento piyasasına sunulan aynı sınıf ürünlerin taşınması gereken standart değerlerle karşılaştırılmasının (Tablo 4. ve 5.) yapılmasından sonra, üretilen RF, R1 ve R2 sınıf refrakter çimentoların piyasa şartları için gereken teknik özellikleri sağladığı görülmüştür.



Şekil 2. R1 nolu Numunenin SEM Resmi.

Tablo 4, RF ve R1 Grubu Çimento Numuneleri ile Fondu ve Secar 51'in Teknik Özelliklerinin Karşılaştırılması.

		<b>Fondu</b>	<b>RF</b>	<b>Secar 51</b>	<b>R1</b>
<b>Refrakterlik(CC)</b>		1270-1290	<b>1270-1290</b>	1430-1450	<b>1430-1450</b>
<b>Kimyasal Kompozisyon.(%)</b>					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		37.5-41.5	<b>39.85</b>	51.8-54.2	<b>50.71</b>
CaO		36.5-39.5	<b>57.80</b>	35.9-38.9	<b>46.28</b>
SiO <sub>2</sub>		2.5-5.0	<b>L57</b>	4.0-5.5	<b>1.29</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		14.0-18.0	<b>OM</b>	1.0-1.8	<b>0.05</b>
TiO <sub>2</sub>		<4 0	—	<4 0	...
MgO		<1.5	<b>Ö.İS</b>	<1.0	<b>0.14</b>
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O		<0.4	<b>0.47</b>	<0.5	<b>0.40</b>
S <sub>03</sub>		—	<b>0.03</b>	—	<b>0.02</b>
<b>Mineral Komp.</b>	<b>Ana Faz</b>	CA	<b>CA</b>	CA	<b>CA</b>
	<b>ikincil Faz</b>	Cl <sub>2</sub> A <sub>7</sub> ,C <sub>2</sub> AS, G>S,C <sub>4</sub> AF	<b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub></b>	Cl <sub>2</sub> A <sub>7</sub> ,C <sub>2</sub> AS,CT	<b>CA<sub>2</sub></b>
<b>Yoğunluk (er/cm<sup>3</sup>)</b>		3.2-3.3	<b>3.22</b>	2.95-3.05	<b>2.95</b>
<b>Özgül Yüzey Alanı (cm<sup>2</sup>/er)</b>		2850-3450	<b>3127</b>	3750-4250	<b>3897</b>
<b>Karışım Formülü</b>		Ç/K: 1/2.7 S/Ç: 0.4-0.45	<b>Ç/K: 112.7 SİÇ: 0.4-0.45</b>	500gr Ç, 1350gr K, 200gr su	<b>500gr Ç 1350gr K, 200gr su</b>
<b>Priz Süresi (âk)</b>	<b>Başlama</b>	130-210	<b>168</b>	190-270	<b>300</b>
	<b>Bitiş</b>	140-230	<b>318</b>	210-300	<b>378</b>
<b>Basma Day. (Mpa)</b>	<b>6 saat sonra</b>	35-50	<b>33.7</b>	20-55	<b>25,9</b>
	<b>12 saat sonra</b>	55-70	<b>58.9</b>	55-85	<b>82.7</b>

Tablo 5. R2 Grubu Çimento Numunelesi ile Secar 70'nin Teknik Özelliklerinin Karşılaştırılması.

		<b>Secar 71</b>	R2
<b>Refrakterlik(°C)</b>		1590-1620	<b>1590-1620</b>
<b>Kimyasal Kompozisyon (%)</b>			
ANOT		69.8-72.2	<b>70.67</b>
CaO		26.8-29.2	<b>27.12</b>
SiO <sub>2</sub>		0.2-0.6	<b>0.78</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.1-0.3	<b>0.04</b>
TiO <sub>2</sub>		<0.4	—
MgO		<0.5	<b>0.08</b>
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O		<0.5	<b>0.87</b>
SO <sub>3</sub>		<0.3	<b>0.02</b>
<b>Mineral Kompozisyon</b>	<b>Ana Faz</b>	CA, CA <sub>2</sub>	<b>CA, CA<sub>2</sub></b>
	<b>İkincil Faz</b>	CA, CA <sub>2</sub>	...
<b>Yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>)</b>		2.9-3.05	<b>2.94</b>
<b>özgül Yüzey Alanı (cm<sup>2</sup>/gr)</b>		3800-4400	<b>4264</b>
<b>Karışım Formülü</b>		450grÇ, 1350grK, 225gr S	<b>450grÇ, 1350grK, 225grS</b>
<b>Priz Süresi (dk)</b>	<b>Başlama</b>	160-240	<b>174</b>
	<b>Büüş</b>	180-280	<b>336</b>
<b>Basma Dayanımı (Mpa)</b>	<b>6 saat sonra</b>	—	
	<b>12 saat sonra</b>	15-30	<b>15.5</b>

#### 4. Sonuçlar

Fondu, Secar 51 ve Secar 70 kalitesinde KMAN ve AH'nın hammadde olarak kullanımıyla üretilen RF, R1 ve R2 grubu refrakter çimentolara uygulanan ve Tablo 4. ve 5.'de verilen değerlerin irdelenmesi sonrasında; Üretilen çimento ürünlerinin kendi sınıflarına göre refrakterlik, kimyasal kompozisyon, mineral faz içeriği, yoğunluk, özgül yüzey alanı, priz başı ve sonu ile 6 ve 12 saat sonrasında kazanması gereken dayanımlar açısından standart aralık değerlerini sağladığı, ayrıca Afyon bölgesi mermer işleme tesislerinin şlam atıkları gibi bir atık malzemenin hammadde olarak kullanımıyla ekonomik olarak CAC üretildiği, CA çimentosu geleneksel üretim metodları gibi ön kırma, eleme, öğütme ve ön ısıl işlem prosesleri gibi proseslere ihtiyaç göstermeden CAC üretilmiştir.

**Kaynaklar**

1. Scrivener K. L. (2001). Historical and present day applications of Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminate Cements (CAC), pp 3-23
2. Kavas T. Once G. (2002). Engineering properties of high alumina refractory cement. Cement and Concrete World vol.7. No. 39. pp 52-57
3. Kavas T. (2003) Production of Refractory Cement Using Marble Waste and Aluminium Hydroxide. Institute of Science of Osmangazi University, pp 1-5
4. Buhr. A. Launch. J. O. "Synthetic Alumina Raw Matenals - key element for innovative refractories" Alcoa Ind. Chemicals. Europe. 2000
5. Cakraborty I. N. Chattopadhyay A. K. (2001). Manufacture of high alumina cement an Indian experience. Proceedings of the International Conference on CAC. pp 25-33
6. Lafarge Special Cement. 730 London Road Grays Essex RM20 3NJ