

MAGNEZYUM CÜRUFUNUN ÇİMENTO VE BETON KATKISI OLARAK KULLANIMI*

İbrahim Güngör Dilek¹

Özet

Saf magnezyum metal üretim tesislerinde, ana ham madde olarak manyezit veya dolomit cevheri kullanılmaktadır. Cevherin işlenmesi sonucu saf magnezyum metali elde edilirken, proses yan ürünü olarak açığa çıkan cüruf, bu üretim tesislerinde atık olarak değerlendirilmektedir. Çimento sektöründe cüruf, genellikle minör bileşen veya cürufli çimento katkısı olarak kullanılmaktayken; hazır beton sektöründe ise cüruf öğütme işleminden geçirildikten sonra beton bileşeni olarak kullanılabilir. Magnezyum üretim tesislerinde meydana gelen cüruf, gerek ham madde kaynağı ve ham maddenin işleme şekli gerekse kimyasal yapısı ve mekanik performansları açısından incelendiği takdirde; çimento sektöründe klinker muadili bir ürün, beton sektöründe ise yüksek fırın cürufu veya uçucu kül muadili bir ürün olarak değerlendirilebileceği ortaya çıkacaktır. Üstelik çimento sektörü için kırma işlemine, beton sektörü için ise öğütme işlemine ihtiyaç duyulmayacaktır.

GİRİŞ

Saf magnezyum metal ham maddesi olan manyezit ya da dolomit; ocaktan çıkarılıp kırma - boyutlandırma işleminden geçirildikten sonra döner fırında yaklaşık 1.250 °C sıcaklıkta kalsine edilerek kalsine dolomit silosuna aktarılır. Kalsine

Use of Magnesium Slag as Cement and Concrete Additive

Magnesite or dolomite ore is used as the main raw material in pure magnesium metal production facilities. The slag, which is produced as a by-product of the process, is regarded as waste in these production facilities, while producing pure magnesium metal, which is the final product of the processing of the ore. In cement industry, slag is usually used as a minor component or as a slag cement additive. In ready-mixed concrete sector, it can be used as a concrete component after being passed through the slag grinding process. The slag formed in the magnesium production facilities is analyzed in terms of raw material source, raw material processing method, chemical structure and mechanical performances, this analysis show us it can be used as an equivalent product instead of clinker in the cement industry. It can be used as an equivalent product instead of blast furnace slag or fly ash in the concrete industry. Moreover, there is no need for crushing for the cement industry or grinding for the concrete sector.

dolomit, yaklaşık %15 FerroSilis ve %2 Kalsiyum Florid ilavesi ile birlikte bilyalı değirmende öğütülür. Öğütülen malzeme, yüksek nem çekme özelliğinden dolayı öğütmenin ardından hemen peletleme ünitesine alınır. Peletleme işleminden sonra bunkere aktarılır. Peletlenmiş malzeme, redüksiyon ünitesinde 1.220 - 1.250 °C civarında bir sıcaklıkta, sıvı faz oluşumunun hemen başlangıcında magnezyum metali ayrıştırma işlemine tabi tutulur. Redüksiyon fırınlarından potalarla taş magnezyum metali elde edilirken, proses yan ürünü olarak da magnezyum cürufu açığa çıkmaktadır. Potalardaki taş magnezyum metali rafinasyon ünitesinde saflaştırıldıktan sonra, dökümhanede saf magnezyum metal külçeleri hâline getirilir. Açığa çıkan sıcak magnezyum cürufu ise, stok alanında doğal soğumaya terk edilir.

2. Magnezyum cürufunun özellikleri

2.1. Kimyasal Yapının İncelenmesi

Magnezyum cürufunun çimento ve beton sektörlerinde kullanımına uygunluğunu görmek amacıyla ilk aşamada kimyasal analizleri yapılarak ilgili standartlara uygunluğunun tespit edilmesi gerekmektedir. Kimyasal ve mekanik tüm test sonuçları detaylı incelendiği takdirde, cürufli çimento üretimi için bazı şartları karşıladığı, bazı şartlara ise uymadığı görülecektir.

¹⁾ gungordilek07@yahoo.com, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Öğrencisi

(*) Türkiye Hazır Beton Birliği tarafından düzenlenen Beton İstanbul 2017 Hazır Beton Kongresi'nde sunulmuştur.

Tablo 1: Magnezyum cürufu kimyasal analizi

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Cl	Toplam	Serbest Kireç	Reaktif SiO ₂
26,58	1,91	3,29	61,85	3,83	0,09	0,21	0,02	0,00	0,00	97,78	1,88	4,30

Burada esas önemli nokta bu malzemenin kaynağı ve üretim şeklidir. Saf magnezyum metalinin ham maddesi olan magnezyum ve dolomit, bileşiminde en az %95 oranında CaCO₃ ve MgCO₃ içerir. Proseste bu ham madde kaynağı önce kalsine edildikten sonra, yaklaşık 1.250 °C sıcaklıkta kesikli sistem redüksiyon fırınında işlem görerek içeriğinden sadece Mg metalleri alınmaktadır. Magnezyum üretim prosesinde ham madde kaynağı ve işlem metodu klinker üretim prosesi ile benzerlik göstermekle birlikte, redüksiyon fırınında kesikli üretim ve indirgen ortam gibi bazı farklılıklar mevcuttur. Elde edilen cüruf ise hem kimyasal yapı hem de fiziksel özellikler itibarıyla klinkere çok benzemektedir, ancak redüksiyon fırınındaki sıcaklık, alit (C3S) minerallerinin oluşması için yeterli olmamakla birlikte, döner fırında belit (C2S) minerallerinin gerçekleştiği sıcaklık düzeyindedir. Bu durumda redüksiyon fırınlarından elde edilen cürufun yüksek belitli çimento klinkeri olarak nitelendirilme imkânı doğabilir, fakat redüksiyon fırınlarından çıkan cüruf stok alanında doğal soğumaya terk edildiği için kristal yapısında bozulmalar olması da muhtemeldir.

Her ne kadar minerallerin oluşumu ve kristal yapılarının detaylı incelenmesi için mineralojik analizinin yapılması gerekse de; ön fikir vermesi açısından klinker yapısındaki minerallerin oluştuğu düşünülerek Bogue formüllerine göre faz ve

modüller hesaplandığı takdirde aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

Tablo 2: Magnezyum cürufunun Bogue Formüllerine göre hesaplanmış faz ve modülleri

LSF	S.R.	A.R.	C3S	C2S	C3A	C4AF	Likit Faz
78,39	5,11	0,58	24,28	57,89	-0,51	10,01	19,41

Tablodaki hesaplanmış bilgiler incelendiğinde magnezyum cürufu; kireç doygunluk faktörü (LSF) ve dolayısıyla alit (C3S) oranı düşük, yüksek silikat modülüne bağlı olarak sülfat direnci ve sertliği yüksek, erken dayanımda çok düşük performanslı fakat son dayanımda performans gösterebilen klinker özellikleri olması gerekir. O hâlde portland klinkerine kıyasla mekanik testlerdeki performansı incelenmeye değer görünmektedir.

2.2. Fiziksel Özellikler ve Mekanik Performans

Magnezyum cürufu, çimento fabrikasında klinker prosesinde üretilmiş bir malzeme olmadığı için, öncelikle cüruf katkısı olarak standart CEM I 42,5 R çimento numunesi ile birlikte puzolanik aktivite indeksi tayinine tabi tutulmuştur.

Tablo 3: Magnezyum cürufunun puzolanik aktivite indeksi

	Cürufu Çimento Aktivite Dayanımı, (MPa)	Çimento Basınç Dayanımı, (MPa)	Aktivite İndeksi (%)	Aktivite İndeksi Şartı (TS EN 15167-1)
7 gün	25,0	44,1	56,7	min. %45
28 gün	30,8	52,1	59,1	min. %70

Test sonuçlarına göre magnezyum cürufu numunenin 28 günlük basınç dayanımı, çimento basınç dayanımının %70'ini bulmadığı için 28 gün aktivite yetersiz kalmaktadır. Bu durumda magnezyum cürufu CEM III tip çimentolarda cüruf katkısı olarak kullanılamayacaktır, fakat bu çalışmadaki amaç esasen klinker muadili olarak kullanımına yönelik olduğu için, fiziksel özellik ve mekanik performansların bu yönde incelenmesi gerekmektedir.

Tane boyutu %60 oranında 1 mm altında olan magnezyum cürufunun, 1 mm elek üstü bakiyesinde ise boyut ağırlıklı olarak 20 mm civarındadır. Dolayısıyla kırma işlemine gerek kalmadığı gibi, işletme şartlarında iri ve ince malzemenin ayrılmasında da kolaylık sağlayacaktır. Magnezyum cürufu, sanki klinkermiş gibi alçı taşı ile birlikte öğütülerek (TS EN 196-1 Standardı'na göre) elde edilen numunenin fiziksel ve mekanik testleri yapılarak aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur. (Bu çalışmanın tamamında her numuneye öğütme işleminde sabit süre ve eşit şartlar uygulanmıştır.)

Tablo 4: Magnezyum cürufunun fiziksel ve mekanik test sonuçları

Blaine (cm ² /g)	32 µm	63 µm	Priz Başı (dk)	Priz Sonu (dk)	Özgül Ağırlık (g/cm ³)	Genleşme (mm)	2 gün (MPa)	7 gün (MPa)	28 gün (MPa)
5779	30,11	7,90	360	660	3,12	1,0	5,5	9,9	17,1

Portland klinkerine kıyasla düşük alit (C3S) ve selit (C3A) muhteviyatına bağlı olarak düşük basınç dayanımı ve uzun priz süresinin olması zaten beklenen bir durumdu, ancak basınç dayanımlarındaki artış miktarı ise yüksek belit içeriğini desteklemektedir. 28 günden daha uzun sürelerde daha yüksek basınç dayanımı kazanacağı aşikârdır fakat kısıtlı imkânlardan dolayı uzun süreli bir çalışma yapılamamıştır.

3. Çimento katkısı olarak kullanımı

Magnezyum cürufunun çimento içinde katkı olarak kullanımında göstereceği fiziksel ve mekanik performansın gözlenebilmesi için, farklı karışım oranlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin tamamında aynı klinker numunesi kullanılmış olup, yine sabit süre ve eşit şartlarda öğütme yapılmıştır.

Tablo 5: Magnezyum cürufu ve klinker ile elde edilen çimento numunelerinin fiziksel ve mekanik test sonuçları

	32 µm	63 µm	Priz Başı (dk)	Priz Sonu (dk)	Genleşme (mm)	7 gün (MPa)	28 gün (MPa)
Referans klinker	23,2	9,4	110	175	1	45,1	50,9
%36 m. cürufu klinker	23,5	8,5	180	250	1	34,6	41,8
%40 m. cürufu klinker	26,6	8,2	210	285	1	33,5	38,4
%50 m. cürufu klinker	29,0	8,1	250	330	1	29,6	38,0
Magnezyum cürufu	30,1	7,9	360	660	1	9,9	17,1

Portland klinkerine farklı oranlarda magnezyum cürufu katkısı ve alçı taşı ilave edilip öğütüldükten sonra elde edilen numunelerde, katkı oranı artışına paralel olarak basınç dayanımı düşüşü ve priz sürelerinde uzama gözlenmiştir. Yapı malzemesi olarak kabul gördüğü takdirde bu malzemeyle çimento üretiminin mümkün olduğu görülmektedir. Tablonun son satırına, mukayese kolaylığı açısından sadece magnezyum cürufu ile alçı taşının öğütülmesiyle elde edilen numunenin sonuçları da eklenmiştir.

4. Beton katkısı olarak kullanımı

Magnezyum cürufu, çok ince ve iri malzemelerin karışımından ibarettir. 1 mm altı boyut oranı %60 civarıyken, geri kalan %40 oranındaki 1 mm üzerinde kalan malzemenin büyük bölümü 20 mm civarı boyuttadır. Dolayısıyla beton sektöründe kullanımı için öğütülmesinden ziyade seperasyon yapılması yatırım ve işletme maliyetleri açısından daha avantajlı olacaktır.

Bu çalışmada magnezyum cürufu sadece 1 mm elekten geçirilerek, elek altı numunesi betonda mineral katkı olarak kullanılmıştır. Referanslı çalışma için, aynı bileşen oranları ve şartlarda iki ayrı kaynağa ait öğütülmüş yüksek fırın cürufu katkısıyla da beton dökülmüştür. C50/60 beton sınıfında yapılan denemelerde, 22 cm slump için magnezyum cürufu katkılı harçta ilave su ihtiyacı doğmuştur. Kıvam koruması biraz daha düşük olmasına rağmen, daha uyumlu bir kimyasal katkı ile bertaraf edilebilecek ölçüdedir. Priz süresinde herhangi bir olumsuzluk yaşanmazken, her üç numune 24 saat sonunda kalıptan alınmıştır. 1 günlük basınç dayanımı, referans betonlara göre geride kalmıştır. 2 ve 7 günlük basınç dayanımlarında referans beton dayanımlarına yaklaşırsa da, 28 günlük dayanımlarda beton sınıfının dayanım aralığının altında kalarak başarısız olmuştur. Buna bağlı olarak 7/28 oranı da yüksek çıkmıştır.

Tablo 6: Magnezyum cürufu ve yüksek fırın cürufu katkılı beton performansları.

		Magnezyum Cürufu	Öğütülmüş Yüksek Fırın Cürufu - A	Öğütülmüş Yüksek Fırın Cürufu - B
Beton Sınıfı		C50/60	C50/60	C50/60
Çimento dozajı	kg/m ³	220	220	220
Çimento tipi		CEM I 42,5 R		
Mineral katkı	kg/m ³	105	105	105
W/C (su/çimento+mineral katkı)		0,42	0,42	0,42
0-3 kum	%	50,5	50,5	50,5
Kırma taş No.:1	%	25,0	25,0	25,0
Kırma taş No.:2	%	24,5	24,5	24,5
Süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkı	%	1,70	1,70	1,70
Çökme / Yayılma		22/15	22/17	22/17
Düzeltilmiş su oranı		0,46	0,43	0,43
Numune kalıbı		100 x 200 Silindir		
Birim Ağırlık	kg/m ³	2.394	2.399	2.400

Beton bileşimine katkı olarak ilave edilen yüksek fırın cürufları, öğütme işleminden geçirilmiş olup, blaine değeri 4.000 cm²/g üzerinde olan malzemelerdir. Magnezyum cürufu ise, öğütme işlemi yerine sadece 1 mm elek altı bakiyesi olup, blaine 1.704 cm²/g değerindedir. Eğer öğütme işleminden geçirilmiş, yüksek blaine değerli magnezyum cürufu kullanılmış olsaydı, yüksek fırın cürufu beton performansına benzer bir performans göstereceği muhtemeldir. Buna rağmen kayda değer bir performans yakalamıştır. Şöyle ki; beton bileşiminde eksiltilecek CEM I 42,5 R tip çimento yerine verilmesi gereken yüksek fırın cürufu için k değeri 0,8 olup, uçucu kül için ise k değeri 0,4'tür.

Tablo 7: Magnezyum cürufu ve yüksek fırın cürufu katkılı beton basınç dayanımları

Beton Basınç Dayanımları		Magnezyum Cürufu	Öğütülmüş Yüksek Fırın Cürufu - A	Öğütülmüş Yüksek Fırın Cürufu - B
1 gün	Mpa	8,7	16,2	15,6
2 gün	Mpa	22,3	25,2	24,7
7 gün	Mpa	32,3	37,3	35,4
28 gün	Mpa	38,3	55,4	52,9
7/28 oranı		0,84	0,67	0,67

Beton bileşimine; 1 mm elekten geçirilmiş ham hâlde magnezyum cürufu, yüksek fırın cüruf dozajıyla değil de uçucu kül dozajıyla verilseydi şayet, beton performansı daha iyi olacak ve muhtemelen C50/60 sınıfı basınç dayanımı şartlarını karşılayabilecek. O hâlde, sadece 1 mm eleme işleminden geçirilmiş magnezyum cürufu betonda uçucu kül muadili mineral katkı olarak kullanılabilir.

5. SONUÇ

Kimyasal özellik ve mekanik performans açısından değerlendirildiğinde klinkerle benzerlik gösteren magnezyum cürufu, gerekli çevresel izinler ile G işareti alındığı takdirde rahatlıkla yapı malzemesi olarak kullanılabilir. Bununla birlikte belgelendirme aşamasında ham madde kaynağı ve üretim prosesi de göz önüne alınarak tamamıyla klinkere muadil bir ürün olduğu ispatlanır ve belgelendirilebilir; çimento sektöründe, katkılı çimento üretiminde puzolanik özellik gösteren katkıları yerine bu malzeme kullanılarak üretim yapılabilir. Hatta genelde sıva harcı ve torbalı satış için üretilen katkılı tip çimentolar yerine CEM I 32,5 tip çimento üretimi bile mümkün olacaktır. Bu sayede, katkı olarak kullanılan çimento fabrikalarında karbon salım miktarı büyük oranda düşüş gösterirken, birim çimento üretimi başına kullanılan klinker miktarı da azalmış olacaktır, fakat başka bir proseste üretilen bir malzemenin klinker olarak değerlendirilmesi yönünde henüz örnek teşkil edecek bir belgelendirme mevcut değildir.

Çimento sektöründe kullanıma yönelik olarak daha fazla veri elde edilebilmesi için mineralojik analiz yapılarak kristal yapılarının incelenmesi önem arz etmektedir. İnce ve iri malzeme ile ayrı ayrı olmak üzere farklı karışım oranlarında daha fazla çalışma yapılması malzemenin daha iyi tanınmasını sağlayacaktır. Ayrıca yapısındaki muhtemel belit minerallerinin 28 günden daha uzun zaman zarfında göstereceği performansın görülmesi için, daha uzun süreli mekanik testler yapılması ve varsa bu performansın 28 gün içinde alınabilmesi için çalışmalara devam edilmesi gerekmektedir.

Farklı beton sınıflarında farklı dozajlarda 1 mm elek altı ham malzeme ile yüksek blaine değerli öğütülmüş malzemeye karşılıklı çalışmalar devam ettirildiği takdirde, magnezyum cürufundan en etkin fayda sağlanabilecek çözüme ulaşılacaktır. Burada öğütme işlemi, performansı artırıcı bir etken olurken, daha yüksek yatırım ve maliyet gerektiren bir sonuç doğurmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda magnezyum cürufunun, yüksek fırın cürufu veya uçucu külden hangisine muadil olarak kullanılabilirliği netlik kazanacaktır.

Her iki sektörde kullanım için en önemli unsurlardan birisi de fiyat, maliyet ve kazanç olup, magnezyum cürufunun sağladığı faydaya göre oluşacak arz-talep ilişkisi bu konuda belirleyici bir etken olacaktır.

Kaynaklar

1. TS EN 197-1: Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri
2. TS 13515: TS EN 206'nın uygulamasına yönelik tamamlayıcı standard
3. TS EN 15167-1: Öğütülmüş yüksek fırın cürufu - Beton, harç ve şerbette kullanım için - Bölüm 1: Tarifler, özellikler ve uygunluk kriterleri