

**ANALIZA KVALITETA OSNOVNIH SIROVINA SA ASPEKTA  
MOGUĆNOSTI PROIZVODNJE ALUMINATNOG CEMENTA  
QUALITY ANALYSIS OF BASIC RESOURCES FROM THE ASPECT OF  
FEASIBILITY OF ALUMINA CEMENT PRODUCTION**

M.Perušić<sup>1</sup>, D.Lazić<sup>1</sup>, Z.Obrenović<sup>2</sup>, G.Ostojić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, RS, BiH

<sup>2</sup>Fabrika „Birač“ Zvornik, RS, BiH

**Izvod**

*Predmet rada je analiza mogućnosti proizvodnje aluminatnog cementa na bazi sirovina u Republici Srpskoj. Kao što je poznato kalcijum-aluminatni cement (CAC) je vrsta mineralnog hidrauličnog veziva. Kao osnovne sirovine za proizvodnju aluminatnog cementa koriste se krečnjak i boksit, a kao korektivna sirovina koristi se čisti aluminijum oksid. U proizvodnji aluminatnog cementa postoje dva osnovna tehnološka postupka: topljenjem, za sadržaj  $Al_2O_3$  manji od 50% i sinterovanjem, za sadržaj  $Al_2O_3$  veći od 50%. U Republici Srpskoj postoje dva osnovna ležišta boksita: Milići i Srebrenica kao i fabričko postrojenje za proizvodnju industrijske alumine. Takođe postoje više nalazišta krečnjeka koji mogu zadovoljiti određene tehnološke zahtjeve za proizvodnju aluminatnog cementa. Najbliže fabričko postrojenje za proizvodnju ove vrste veziva nalazi se u Istri, Republika Hrvatska.*

**Ključne riječi:** boksit, cement, krečnjak.

**Abstract**

*Main objective of this paper is feasibility of alumina cement production on the Republic of Srpska resources basis. As is known calcium-alumina cement is type of mineral hydraulic binder. As basic resources of CAC production are used bauxite and calcite. There are two main production processes: the fusion,  $Al_2O_3$  less than 50% and the sintering process,  $Al_2O_3$  higher than 50%. Republic of Srpska has two main bauxite deposits: Milici and Srebrenice mines and alumina factory in Zvornik. There are a couple calcite deposits with possible CAC technology requirements. Also the nearest CAC factory is in Istria, Republic of Croatia.*

**Key words:** bauxite, cement, calcite.

**1. UVOD**

Aluminatni cementi su vrsta mineralnih hidrauličnih vezivnih materijala. Kao osnovne sirovine za proizvodnju ovog cementa koriste se boksit i krečnjak, a kao korektivna sirovina koristi se čisti aluminijum-oksidi (alumina) [1,2]. Zbog brzog procesa hidratacije kalcijum-aluminatni

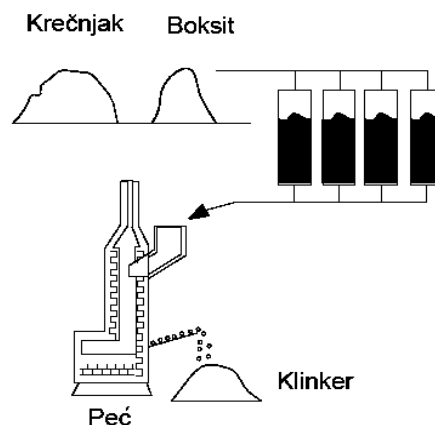
cementi imaju visoke početne čvrstoće. Najveće povećanje čvrstoće se postiže u periodu od 3-9 sati nakon miješanja sa vodom. Tokom ovog perioda čvrstoća pri pritisku se može povećati čak i za više od 30 MPa po satu. Dalji razvoj čvrstoće kalcijum-aluminatnih cemenata zavisi od temperature sredine. Ako je temperatura manja od 200°C, čvrstoća će se i dalje postepeno povećavati, a u slučaju temperatura većih od 380°C čvrstoća počinje naglo da opada. Pored čvrstoće aluminatni cementi imaju i sledeće karakteristike:

- ❖ U zavisnosti od agregata značajnu termičku otpornost i visoke temperature topljenja čak do 2000 °C ,
- ❖ Značajno egzotermnu reakciju hidratacije,
- ❖ Otpor na dejstvo sulfata (sulfatne i morske vode),
- ❖ Hemijska otpornost na slabije kiseline (pH>4) i čistu vodu i dr.

## 2. TEHNOLOŠKI POSTUPCI PROIZVODNJE ALUMINATNOG CEMENTA

Aluminatni cementi se proizvode po dva tehnološka postupka: topljenjem i sinterovanjem sirovinske smješe. Izbor postupka zavisi uglavnom od hemijskog sastava boksita i tipa primjenjenog toplotnog agregata. Na primjer, kod korištenja boksita bogatog željezom ne može biti primijenjen metod sinterovanja zbog blizine temperatura sinterovanja i topljenja šarže, što dovodi do rastapanja dijela materijala u peći i njenog oštećenja.

**Postupak topljenja.** Postupci dobijanja aluminatnog cementa topljenjem se mogu podeliti na dvije grupe. Prva grupa uključuje postupak, kod koga se ostvaruje topljenje sirovinske smješe sa delimičnom redukcijom oksida željeza. Druga sa praktično potpunom njegovom redukcijom sa istovremenim dobijanje mljevenog gvožđa i aluminatne šljake.

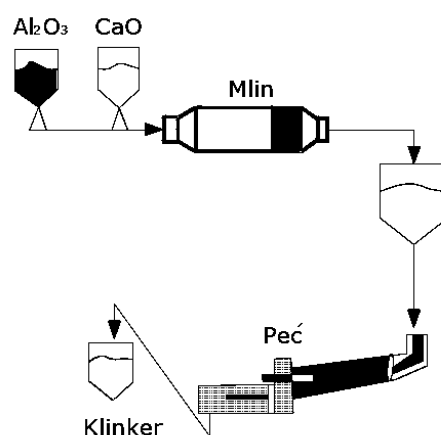


Slika 1. Proizvodnja aluminatnog cementa topljenjem

Smješa krečnjaka se ubaci u uspravni odjeljak peći u obliku slova "L". Sirovine se prethodno zagrijavaju i kalcinišu, a zatim prenose u horizontalni dio peći, gdje se tope i homogenizuju. Stopljeni proizvod se konstantno povlači putem pokretne trake sa lopaticama, gdje se hladi i čvrstne

kao visoki klinker, a zatim razbija u komade. Proizvodnja aluminatnog cementa postupkom topljenja ima veću primjenu, od njegove proizvodnje postupkom sinterovanja. To je uzrokovano prisustvom u većini boksita oksida željeza i drugih lako topivih primjesa, koji približavaju temperaturu topljenja šarže temperaturi njenog sinterovanja.

**Postupak sinterovanja.** Sinterovanjem nastaje klinker na račun reakcije u čvrstoj fazi, bez potpunog topljenje cijele sirovinske smješe. Npr. u Mađarskoj se dobija aluminatni cement po postupku iz smješe boksita i krečnjaka na temperaturi od 1250°C. Žarenjem smješe od tehničke glinice i krečnjaka na 1450°C proizvode se visokoaluminatni cementi u Rusiji. U pogledu kvaliteta, sirovinama, koje se koriste za dobijanje aluminatnog cementa po ovom postupku, postavljaju se nešto viši zahtjevi.



Slika 2. Postupak proizvodnje aluminatnog cementa sinterovanjem

Naročito se ovi zahtjevi odnose na sadržaj  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  pošto se u njihovom prisustvu smanjuje interval sinterovanja. Stvorena lako topiva jedinjenja dovode do stvaranja naslaga, kamenčića i prstenova u peći, što otežava proces stvaranja klinkera i iskorištenje peći [3,4].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalna istraživanja karakteristika polaznih sirovina korišteni su uzorci boksita Milići (BEM-1), Srebrenica (BEM-2) i smješe više uzoraka krečnjaka (CA-1). Za termo-analitička određivanja korištena je termijska analiza (TG, DTG, DTA) na uređaju tipa Derivatograph 1500 MOM Budapest. X-ray difrakciona (XRD) analiza polaznih uzoraka izvršena je na automatskom difraktometru praha PHILIPS PW-1710,  $\text{CuK}\alpha$  zračenje. Za ostala kvantitativna određivanja korištene su standarde analitičke metode analize. Osnovne sirovine za proizvodnju aluminatnog cementa su boksit i krečnjak u približnom odnosu (1:1). Na osnovu poznatih teorijskih i eksperimentalnih rezultata, za proizvodnju aluminatnog cementa moguća je upotreba kaolina, crvenog mulja i nekih drugih materijala kao sirovine. Međutim, mali sadržaj oksida aluminijuma, povećan sadržaj  $\text{SiO}_2$  i drugih oksida u tim materijalima zadaju značajne tehnološke probleme u pogledu finalnog kvaliteta cementa.

#### 4. REZULTATI I DISKUSIJA

Analitičkim putem je određena hemijska analiza uzorka boksita BEM-1, BEM-2, CA-1. Rezultati hemijske analize uzoraka prikazani su u tabelama od 1-2.

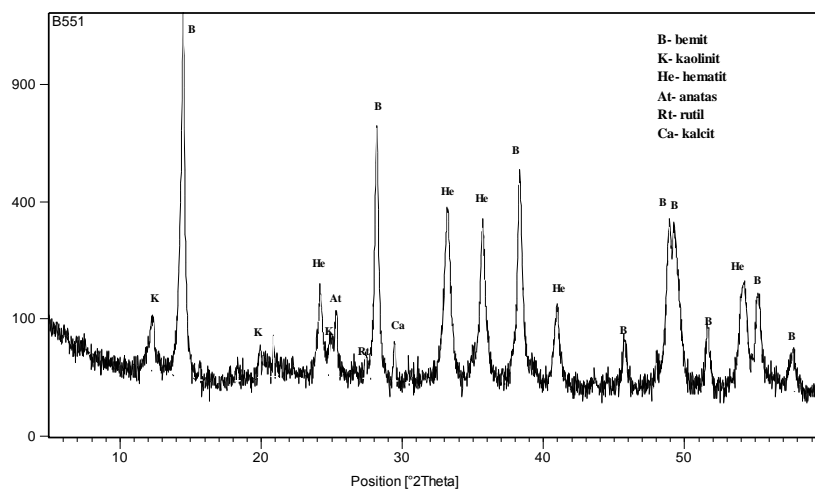
Tabela 1. Hemijska analiza uzorka boksita BEM-1 i BEM-2

Komponenta	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	M <sub>Si</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	g.ž	Ukup.
BEM-1	51.36	5.87	8.75	27.92	2.47	0.25	11.58	99.45
BEM-2	55.42	6.34	8.14	23.56	2.60	0.11	11.56	99.59

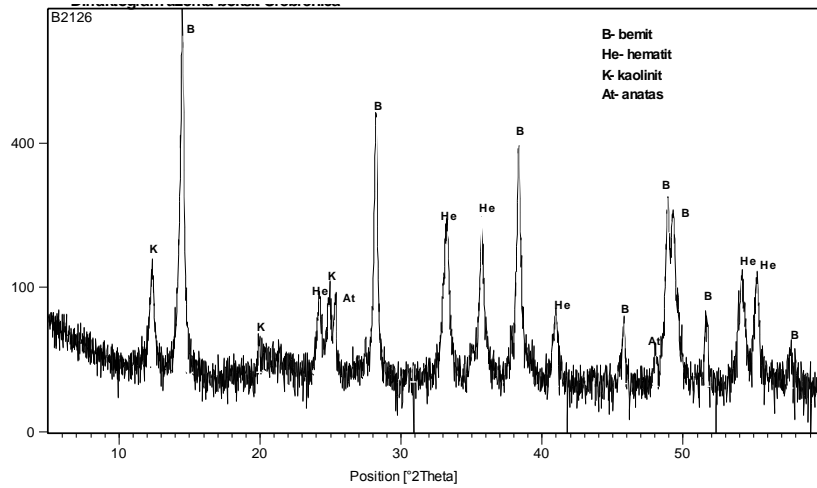
Tabela 2. Hemijska analiza uzorka krečnjaka CA-1

Komponenta (mas. %)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	g.ž	Nerastv.ost.
	<0.005	0.21	<0.005	0.50	54.95	43.38	0.62

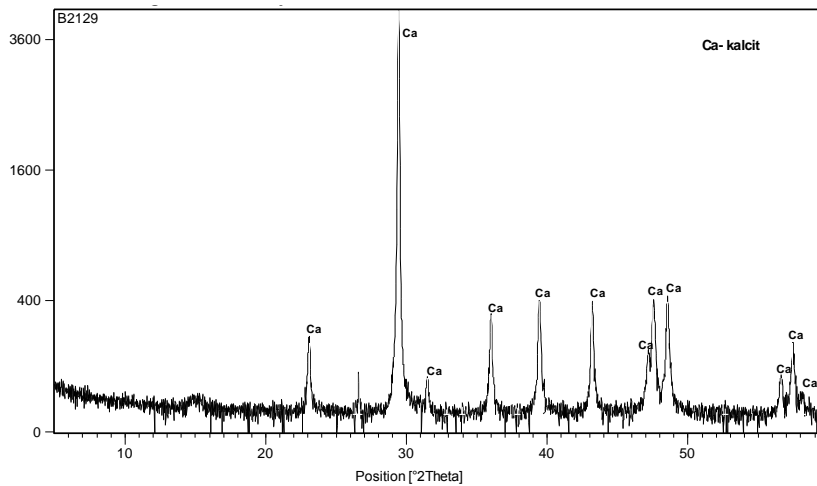
Rezultati x-ray difrakcione analize uzorka boksita BEM-1, BEM-2 i uzorka krečnjaka prikazani su na slikama od 3-5.



Slika 3. Difraktogram uzorka boksita BEM-1

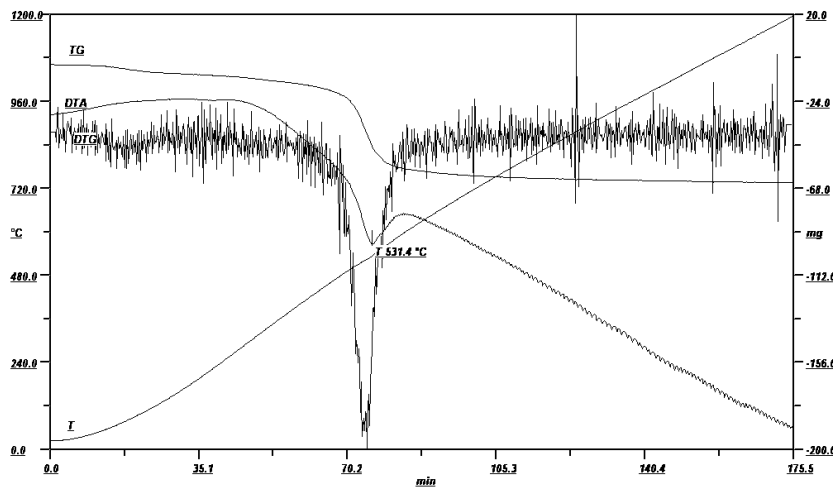


Slika 4. Difraktogram uzorka boksita BEM-2

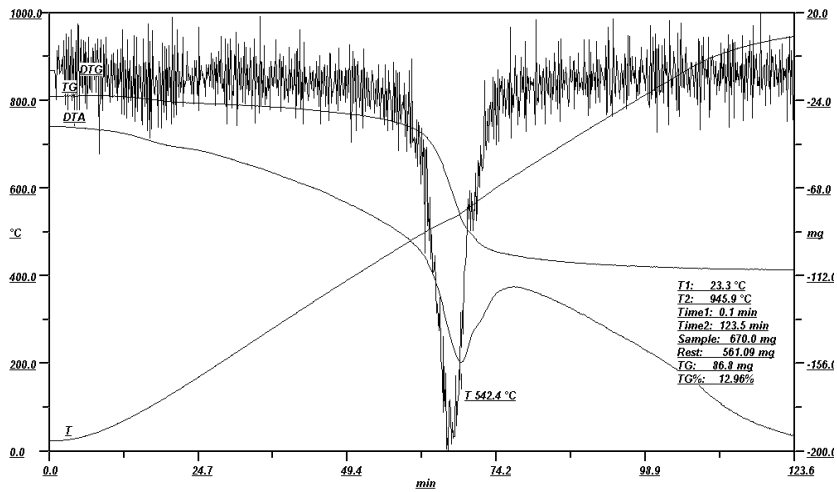


Slika 5. Difraktogram uzorka krečnjaka CA-1

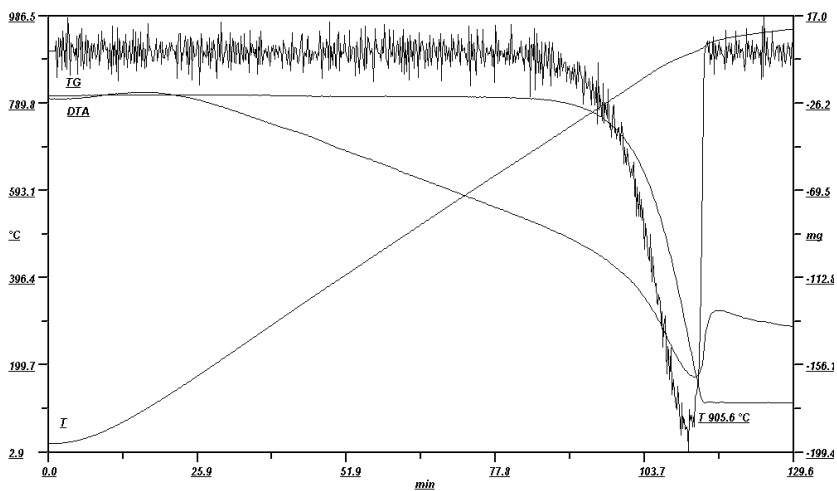
Rezultati termijske analize (TG, DTA, DTG) uzoraka boksita i krečnjaka prikazni su na slikama od 6-8.



Slika 6. DTA-TG-DTG snimak uzorka boksita BEM-1



Slika 7. DTA-TG-DTG snimak uzorka boksita BEM-1



Slika 8. DTA-TG-DTG snimak uzorka krečnjaka CA-1

Sa slike 3, na osnovu rezultata XRD analize zaključuje se da je ispitivani uzorak boksita BEM-1 bemitnog tipa. Pored bemita, registrovane su sledeće faze: hematit, kaolinit, anatas, rutil i kalcit. Takođe, da se uočiti endotermni pik na DTA krivoj, sa temperaturnim maksimumom na 531.4 °C, koji je uzrokovan dehidratacijom bemita i kaolinita, slika 6. Na slici 4., je takođe identifikovan boksit bemitnog tipa. Pored bemita, registrovane su sledeće faze: hematit, kaolinit i anatas. Endotermni pik na DTA krivoj, sa temperaturnim maksimumom na 542.4°C prouzrokovan je takođe, dehidratacijom bemita i kaolinita, slika 7. Na slici 5, XRD analiza potvrđuje prisustvo krečnjaka-CaCO<sub>3</sub> dok je prisustvo drugih mineralnih formi gotovo nevidljivo zbog intenziteta osnovne forme, te se prvenstveno moramo osloniti na kvantitativnu hemijsku analizu uzorka krečnjaka CA-1. Na DTA krivoj ispitivanog uzorka uočava se endoterman pik sa temperaturnim maksimumom na 905.6 °C koji je prouzrokaovan disocijacijom CaCO<sub>3</sub> i izdvajanjem CO<sub>2</sub>. Gubitak mase u toku termičkog tretmana uzorka iznosi 42.58 %. Prema ovoj vrijednosti gubitka mase, a obzirom da se ne odvija nikakva druga reakcija koja bi dovela do smanjenja mase, u uzorku bi moglo biti oko 54.19 % CaO, odnosno 96.77 % CaCO<sub>3</sub>, što približno i odgovara analitičkim rezultatima hemijske kvantitativne analize.

## 5. ZAKLJUČAK

Prema iskustvu iz prakse i većini literaturnih navoda, za proizvodnju aluminatnog cementa koeficijent kvaliteta boksita-M<sub>Si</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) treba biti oko 7, sadržaj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> min. 53%, sadržaj SiO<sub>2</sub> max. 7% i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25%. Od krečnjaka se zahtijeva visoka hemijska čistoća (sadržaj CaCO<sub>3</sub> preko 95%). Osim toga, za krečnjak, koji se primenjuje za proizvodnju aluminatnog cementa, ne postavljaju se nikakvi posebni zahtjevi, osim ograničenja sadržaja SiO<sub>2</sub> do 1,5% i MgO do 2%. Na osnovu rezultata analize osnovnih sirovina, možemo zaključiti da bi proizvodnja aluminatnog cementa u Republici Srpskoj, u kojoj se nalaze osnovni sirovinski resursi boksit i krečnjak, bila moguća. Svaka eventualna investicija u ovom pogledu zahijevala bi dodatna istraživanja na bazi studija izvodljivosti u kojoj je potrebno obraditi pitanja vezana za tržište, energiju, transport i druge aspekte investicionih ulaganja [5,6].

## LITERATURA

- [1] R.Vračar, Ž.Živković, Ekstraktivna metalurgija aluminijuma, Naučna knjiga, Beograd 1993.
- [2] M. Perusic, V. Micic, Z. Obrenovic, Ž. Zivkovic, *Analysis of Crystallization Process Kinetic-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, 39th International October Conference, Sokobanja, 2007.
- [3] R. Rebić, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Zvornik, 2005.
- [4] M. O'Driscoll, Alumina Cement, *Industrial Minerals*, (2000)35.
- [5] H.G. van Oss, A.C. Padovani, *Journal of Industrial Ecology*, 7, 1(2003)93.
- [6] M.Ataei, *The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*,105(2005)507.