



Orijinal Araştırma / Original Research

ÇİMENTO ÜRETİMİNDE KİL TAŞINA ALTERNATİF BİR HAMMADDE: META ŞİST

METASCHIST: A RAW MATERIAL ALTERNATIVE TO CLAYSTONE IN CEMENT PRODUCTION

Abdul Vahap Korkmaz^{a,*}, Hasan Hacifazlıoğlu^{a,**}

^a İstanbul Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Avcılar/İstanbul, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 19 Aralık / December 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 12 Mart / March 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Meta şist,
Kil taşı,
Klinker,
Çimento,
Pişebilirlik,
Öğütme.

Bu bilimsel çalışmada, çimento üretiminde ana girdi olarak kullanılan kil taşına alternatif olarak meta şistin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda meta şist ve kil taşı sahalarından alınan ham maddelerle ayrı ayrı klinkerler üretilerek kaliteleri belirlenmiştir. Yapılan testler sonucunda kil taşının yüksek SiO₂ içermesi (silikat modülü 3,97) nedeniyle endüstride kullanılabilmesi için düzenleyici ham maddelere (demir cevheri, boksit vb.) ihtiyaç duyulacağı anlaşılmıştır. Diğer taraftan, meta şist numunesi ile düzenleyici maddeye gerek kalmadan birebir farin kompozisyonu oluşturulabildiği görülmüştür. Hazırlanan farin kompozisyonunda silikat modülü düşük (2,07); fakat alüminyum modülü yüksek (2,43) çıkmasına rağmen çimento kalite parametrelerinin içerisinde olduğu bulunmuştur. Ayrıca, meta şistin kil taşına göre daha kolay pişebildiği serbest kireç içeriğinin ise daha düşük olduğu (< 1) tespit edilmiştir. Yapılan detaylı mineralojik araştırmalar sonucunda meta şistin kil taşına göre yaklaşık %13 daha düşük kuvars içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Kuvars içeriğinin öğütülebilirlik, pişebilirlik ve aşınma gibi pek çok üretim prosesi üzerine olumsuz etkilerinin bulunduğu düşünüldüğünde meta şist kullanımı ile çimento üretiminin daha ekonomik ve kaliteli olmasının nedeninin temel olarak mineralojik yapısından kaynaklandığı söylenebilmektedir.

ABSTRACT

Keywords:

Meta schist,
Claystone,
Clinker,
Cement,
Burnability,
Grinding.

The possibility of using metaschist as an alternative to claystone which is used as the main input in cement production has been investigated. In the experimental work, the metaschists and claystone were used to produce cement separately from the raw materials from their fields, and their qualities were determined. As a result of the tests carried out, it was understood that corrective ingredients (iron ore, bauxite etc.) would be needed in order to use the claystone because of its high SiO₂ (silicate modulus 3.97) content. On the other hand, with the metaschist sample, it has been shown that it can form a raw meal composition singularly without the need for any corrective ingredients. Although, in the raw meal composition, the silicate module was found to be low (2.07) the aluminum module was high (2.43). They were found to be within the cement quality parameters. As a result of detailed mineralogical studies, it has been determined that the metaschist has a quartz content about 13% lower than claystone. Knowing that the quartz content is considered to have adverse effects on many production processes such as grindability, burnability and abrasion, it can be argued that the use of metaschists results in the production of cement being more economical and of good quality due to its mineralogical structure.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: av.korkmaz@hotmail.com • <https://orcid.org/0000-0001-8691-1937>

** hasanah@istanbul.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-1651-7779>

GİRİŞ

Bir çimento fabrikası kurulurken her şeyden önce kullanılacak hammaddelerin temini, temin yeri, temin şekli, temin maliyeti gibi konularda gerekli araştırma ve fizibilite çalışmaları yapılmaktadır. Girdilerden, özellikle ana ham madde girdileri ekonomik açıdan çok daha önemlidir. Zira kullanım oranları fazla olan ana girdiler fabrikaya ne kadar yakın olursa üretim maliyeti de o kadar düşük olacağından kar marjı da o denli yüksek olmaktadır. Ana girdiler kalker ile kil veya bunlar yerine kullanılabilir yine kalker ve kil esaslı maddelerdir. Girdilerin yapısında, klinker kompozisyonunu oluşturacak yeteri kadar Fe_2O_3 yoksa Fe_2O_3 içeren, yine yeteri kadar SiO_2 yoksa SiO_2 içeren ve yeteri kadar Al_2O_3 yoksa Al_2O_3 içeren malzemeler düzeltici olarak kullanılmaktadır. Zira bu girdilerden Fe_2O_3 (demir cevheri), Al_2O_3 (boksit cevheri) içerenler pişmeyi kolaylaştırıcı yönde, SiO_2 içerenler (silis kumu) ise pişmeyi zorlaştırıcı yönde etki yaptığından direkt maliyeti etkilemektedir. Hangi girdilerin hangi oranlarda kullanılacağı düzeltici maddelerin kullanılıp kullanılmayacağını saptamadan önce aşağıda belirtilen ana öğelerin belirlenmesi gerekmektedir (Yeğinobalı, 2003);

- Hangi tip çimento veya çimentoların üretileceği,
- Hangi standart veya standartlara uygun çimento üretileceği,
- Üretilen klinker veya klinkerlerin kireç doygunluk faktörü (LSF) değerinin ne olacağı ve hedef LSF değerinin belirlenmesi,
- Optimum pişme şartlarının oluşabilmesi için klinkerde bazı modüllerin ön görülmesi (sıvı faz, silikat modülü, alüminyum modülü vb.) gerekir.

Çimento üretim aşamalarının ilk adımı hammadde ocakları ve prosesleridir. Teknik olarak, bir çimento üreticisi istenen sonucu elde etmek için farklı bileşimli ham maddeleri harmanlayarak klinker bileşimi üzerinde tamamen denetime sahip olabilmektedir. Bununla birlikte, pratikte klinker bileşimi büyük ölçüde farin miktarını oluşturan mevcut ham maddelerin bileşimleriyle belirlenmektedir. Bu nedenle çimento sektöründe taş ocağı yönetimi çok hassas ve sürekli gözetim isteyen bir iştir. Eğer ham madde ocağı planlı bir şekilde işletilemez ya da çabuk tükenirse çimento üretmek imkânsız hale gelebilmektedir. Bu nedenle çimento üretimi için gerekli olan tüm ham maddeleri

en optimum şekilde kullanmak gerekmektedir (Onaka, 2000).

Bu çalışmada kil taşına alternatif olarak Türkiye'de 700 milyon tonun üzerinde rezervi bulunan meta şist (Helvacı ve Alaca, 1991; Şişman, 2012) ham maddesinin çimento sektöründe kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kil taşı ve meta şist için Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB) arge laboratuvarı ile ortak çalışma yapılmış ve yapılan analizlerin sonuçları karşılaştırmalı olarak çalışmada verilmiştir.

1. ÇİMENTO HAMMADDE KAYNAKLARI

Portland çimento üretim prosesleri aşamasında klinkerleşmenin gerçekleştirilebilmesi için kireç karbonatının ($CaCO_3$) yaklaşık %75'i silisyum oksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) içeren killerin %20'si ve magnezyum karbonat, kükürt ve alkalilerin %5'i fırın içerisinde reaksiyona girmektedir. Bu karışıma giren temel elementler kireç, silika, alümin ve demir doğada bol miktarda ve yaygın olarak dağılmıştır. Mineraller birçok çeşit kayaçta değişik şekillerde ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, teorik olarak, benzer kimyasal yapılara sahip ham maddeler ile tatmin edici bir Portland çimento karışımının, sonlu sayıda değişik oranlar ile hazırlamak mümkündür. Ham madde karışım ve harmanlama maliyetlerini mümkün olduğunca düşürme isteği, çimento üretimi için en önemli hedeflerden biri olup kimyasal bileşimi göz ardı ettirmemesi gerekmektedir. Aksi takdirde kimyasal bileşimi uygun olan malzemeleri bulup bir araya getirme imkanı çok azalmakta ve bazılarının üretim ve işletme maliyetleri artabilmektedir (Tsvivilis vd., 1999).

Galbenis vd., (2006), inşaat atıkları ve beton binaların yıkım atıklarının Portland çimento üretiminde ana ham maddelere alternatif olarak kullanılabilirlikleri konusunda araştırmalar yapmıştır. Yunanistan Atina Bölgesinde oluşan bina ve inşaat atıkları Portland çimento üretiminde ana ham madde olarak değerlendirilmiştir. Atıklar çimento ham maddesinin ihtiyaç duyduğu silisyum ve kalsiyum oksit içerikleri göz önüne alınarak seçilmiştir ve bu kapsamda kimyasal analizler yapılmıştır. Öncelikli olarak mevcut kullanılan çimento ham maddeleri

referans alınarak 6 adet farklı ham madde karışım örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan ham madde karışımları 1400°C fırında kalsine edilmiş ve pişen klinkerin serbest kirecine bakılarak örneklerin pişirilebilirlikleri kontrol edilmiştir. Pişirilebilirlik sonucunda ham madde karışım örneklerinin klinker özelliklerini olumsuz etkilemediği ve standart klinker üretildiği görülmüştür. Ayrıca, üretilen klinkerlerin (1450°C 'de sinterlenmiş) ana bileşenlerinin (C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF) oluşumu X-Işını Kırınımı (XRD) ile desteklenmiştir. Araştırmaya göre inşaat atıkları ve beton binaların yıkım atıklarının Portland çimento üretiminde ana ham maddelere alternatif olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmaktadır.

Krammart ve arkadaşlarının (2004), yaptıkları bir çalışmada çimento ham maddelerini kentsel katı atık külleri ve kalsiyum karbür atıklarıyla kısmen değiştirerek üretilen çimento özellikleri incelemiştir. Çimento ham maddelerinin bir parçası olarak belediye katı atık yakma kazanı ve kalsiyum karbür atıklarının kullanımı üzerine bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Çimento ham maddesine atıklar %5 ve %10 oranlarında ikame edilmiştir. Bu şekilde üretilen çimentolardan örnekler alınarak laboratuvar tarafından analizleri yapılmıştır. Örnek çimentolarla üretilen harçların kimyasal bileşimi, priz süresi, basınç dayanımı ve sülfat çözeltilisindeki genleşmesi test edilmiş ve kompozit çimentodan yapılmış örneklerle karşılaştırılmıştır. Üretilen çimento örneklerinin çimento standartları ile benzer olduğu görülmüştür. Bu şekilde üretilen çimentoların klinker fazlarına bakıldığında mevcut standart klinkerden C_3S miktarının düşük, C_2S miktarının ise yüksek olduğu görülmüştür. Çimento harçlarının basınç dayanımları kontrol çimentosunun basınç dayanımına yakın olduğu belirlenmiştir. Kontrol çimentosu ile karşılaştırıldığında, düşük sodyum sülfat solüsyonundaki çimentosu ve çimentosunun performansı C_3S ve C_3A 'nın düşük olması nedeniyle daha üstün olabileceği sonucuna varılmaktadır.

Crumbie vd., (2006), Çimento üretiminde kullanılan analiz yöntemleri incelenmiş ve çimento içerisinde bulunan demir oksitinin bu metotlarla nasıl bulunacağı araştırılmıştır. Bu çalışmada, Portland çimento klinkerindeki ana mineralojik fazların miktarlarını değerlendirmek

için farklı teknikler kullanılmıştır. Kantitatif XRD analizi (Rietveld) ile ölçülen miktarlar, Bogue hesaplamasına kıyasla farklılıkları göstermiş ve bu, bazı klinkerler içindeki ferrit fazı için özellikle dikkat çekmiştir. Ana klinker fazlarındaki elemental ikame miktarı, SEM-EDS mikro analizleri ile belirlenmiş ve sonuçlar, belirlenen demir oksit miktarlarının alit, belit ve alümin fazlarına dahil edilebileceğini göstermiştir. Bu nedenle, Bogue hesaplamasından dolayı önemli miktarda ferrit fazı beklense bile, klinker üretimi sırasında ferritin daha az veya hiç oluşmayacağı sonucuna varılmaktadır.

Tsakiridis ve arkadaşları (2004), Portland çimento klinkeri üretimi için çimento ana ham maddesine kırmızı çamur ilavesinin çimento özelliklerinde ortaya çıkarabileceği değişiklikleri incelemiştir. Bu araştırmanın amacı, Portland çimento klinkerinin üretiminde alümina üretimi için boksitten elde edilen kırmızı bir çamurun, alkali bir sızıntı atığının eklenmesinin çimento üzerindeki tesiri araştırılmıştır. Bu nedenle, iki örnek hazırlanmış; birincil hammadde olan örnek bir referans numunesi olarak seçilmiş ve bir diğeri %3,5 kırmızı çamur olarak seçilmiştir. Ham karışımın reaktivitesi üzerindeki etki, 1350, 1400 ve 1450°C'de sinterlenmiş numunelerde reaksiyona girmemiş kireç içeriğine dayanarak değerlendirilmiştir. Ardından, klinkerler sinterlenerek 1450°C'de üretilmişlerdir. Kimyasal ve mineralojik analizlerin sonuçları ve mikroskopik inceleme sonuçları, kırmızı çamurun bu şekilde üretilen Portland çimento klinkerinin mineralojik özelliklerini etkilemediğini göstermiştir. Ayrıca, her iki klinker de öğütülebilirlik, priz süresi, basınç mukavemeti ve genleşebilirlik belirlenerek test edilmiştir. Hidrasyon ürünleri 2, 7, 28 ve 90 günlük XRD analizi ile incelenmiştir. Fiziko-mekanik testlerin sonuçları kırmızı çamurun eklenmesinin üretilen çimentonun kalitesini olumsuz etkilemediğini göstermektedir.

1.1. Kalker

Kireç taşı esasen mineral kalsit formundaki kalsiyum karbonattan ($CaCO_3$) oluşan tortul bir kayadır. Çoğunlukla açık, sıcak ve sığ deniz sularında kabuk, mercan, algal ve fekal enkaz birikiminden karbonat çökeltmesi sonucu oluşan

kimyasal bir tortul kayadır. Kimyasal içeriğinde en az %90 CaCO₃ bulunmaktadır (Puertas vd., 2008).

Çimento fabrikalarının ana ham madde kaynağı kalker olduğundan dolayı üreticiler tarafından kalker ocağının yüksek rezervlere sahip olması istenmektedir. Kalker çoğu oluşum ve diğer jeolojik özelliklerine göre az miktarda magnezyum karbonat ile çok az miktarda da bazı yabancı maddeler içermektedirler (Çizelge 1). Çimento üretim kalitesini olumsuz etkilememesi için kireçtaşı bünyesinde bu maddelerin (magnezyum ve diğer yabancı maddeler, silis, alümina, demir, alkaliler ve kükürt) %5' ten fazla olması istenmemektedir. (Taylor, 1997).

Çizelge 1. Kalsiyum karbonat içeriğine göre kireç taşlarının sınıflandırılması (DPT, 2001)

Derecesi	CaCO ₃	CaO
	%	%
Çok yüksek saf kireç taşları	98,52'den fazla	55,2'den fazla
Çok saf kireç taşları	98,5-97,0	55,2-54,3
Orta saf kireç taşları	97,0-93,5	54,3-52,4
Az saf kireç taşları	93,0-85,0	54,2-47,6
Saf olmayan kireç taşları	85'den az	47,6'dan az

1.2. Kil Taşı

Kil taşı teriminin endüstriyel sahada belirli sınırlarda tespit edilerek kimyasal özellikleri belirlenmiş ve farklı sahalarda endüstriyel ham madde olarak geniş kullanım alanları bulmuştur. Kil taşı yer bilimciler tarafından killi kayalar ve killer olmak üzere farklı iki grupta toplanmıştır. Bu yönden kil taşı, kil kökenli minerallerden meydana gelmiş kayalar olarak tanımlandığı gibi literatürde 2 µm'den daha küçük tane boyutundaki partiküllerden ibaret kayalar veya çökeller olarak isimlendirilirse de her küçük boyutlu parça kil taşı değildir (Hassan, 2001).

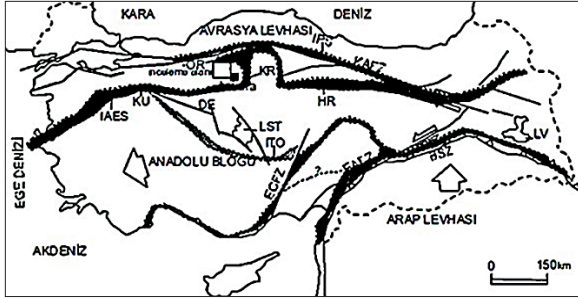
Çimento sektöründe ham madde olarak kullanılan killer alterasyon ürünü metal oksitlerin taşınıp depolanma havzasında yığılmasından

veya yerinde alterasyon örtüsü halinde neojen, pliyo-kuvaterner yaşlı alüvyonlarda, neojen havzalarının üst düzeylerindeki karasal koşullarda oluşmuş çoğu killi ve kireçli topraklardır. Kil minerallerini diğer minerallerden ayıran en önemli özellik kimyasal içeriklerinde alüminyum oksit (Al₂O₃) bulunması ve sulu alüminyum silikatlardan meydana gelerek yüksek oranlarda silisyum oksit (SiO₂) ve demir oksit (Fe₂O₃) içermesidir (Hassan, 2001).

1.3. Meta Şist

Killer, hafif bir basınç ve sertleşmeden sonra kil taşı (argilolite) haline, basınçların çok şiddetli olduğu zamanda da şistlere dönüşür. Yani, kil taşları tortul iken şistler metamorfik kayalardır ve genel olarak kil taşının başkalaşmasından oluşurlar. Birçok şist çeşidi vardır. İçerisindeki kilin oranına göre meta şist; marn ve kalker oranına göre marnlı şist ve kalk şist adını alırlar. Şistlik ve şistleşme metamorfik kayalara has özelliklerdir. Metamorfiklerin nerede ise %80 'i farklı ön adlar ile tanımlanan şist türleridir. Şistleşme özelliği gösteren Al ve Fe bakımından zengin olan killere ise meta şist adı verilmiştir. Meta şistlerin Al içerikleri minimum %16 hatta %20' lere kadar yükselmektedir (Correns, 1967).

Bir kontak metamorfik ürün olan meta şist, şist ve sıvı magmanın reaksiyonu sürecinde şistten çözünerek oksit çözeltilerin ve alterasyon sonucu bozulmadan kalan minerallerin yeniden kristalleşmesi sonucunda meydana gelmiştir. Özellikle kalker ve metamorfik kayaların dokanaklarında kontak kurmuşlardır. Oluşumu sırasında içerisinde alümina bakımından zengin tortular kalmıştır ve bu nedenle alümina bakımından zengin kayalardır. Genellikle uzun ve geniş yataklara sahip olmaları nedeniyle rezervleri yüksektir. Meta şistin bulunduğu damarlarda az da olsa alüminaya demir de eşlik eder. Meta şist yataklarına dünya üzerinde başta Amerika, Hindistan, İngiltere olmak üzere daha birçok ülkede rastlanmaktadır (Butler, 1936). Türkiye' de ise Ankara, Eskişehir, Samsun, Bursa ve Tokat başta olmak üzere birçok yöremiz zengin meta şist yataklarına sahiptir (Şekil 1) (Gökten ve Baran, 1999).



Şekil 1. Meta şist araştırma alanının yer bulduru haritası (Gökten, 2009)

Türkiye’de özellikle seramik, çimento ve refrakter ürünler için kil rezervlerinin yaklaşık 200 milyon tondan fazla olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervlerin neredeyse yarısı bugün çimento ve seramik endüstrisinde kullanılamaz. Bu verimsiz killer ancak yapılan arge çalışmalarından sonra kullanılacak ya da alternatif kil ham maddeleri araştırılacaktır. Dolayısıyla sektör için bugün de yarın da mutlaka alternatif olabilecek ve kaliteli kil ve türevlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Moir, 2003).

2. MATERYAL VE METOT

Deneyisel çalışmalarda, Karadeniz Bölgesinde faaliyet gösteren bir çimento fabrikasının çimento hammaddeleri kullanılmıştır. Çimento ham maddesi olan kil taşı ve meta şist ile laboratuvar bazında ayrı ayrı çimento üretimi yapılmıştır. Ana ham madde olarak ise kalker kullanılmıştır. Meta şist ve kil taşı numuneleri, sahalardaki 5 farklı zondan alınıp, eşit oranlarda karıştırıldıktan sonra kompozit/karma Portland çimento numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numunelerle laboratuvar ölçeğinde çalışmalar yürütülmüştür.

2.1 Materyal

2.1.1. Meta Şist

Çalışmalarda kullanılan metaşist numunesi, ocak zonlarından konileme-dörtlemeyöntemi ile alınmış, TÇMB arge laboratuvarında XRF (Atomika teknik panalytical axios modeli) metoduyla kimyasal analizi yapılmış ve deneylerde bu kompozit meta şist numunesi kullanılmıştır (Şekil 2). Kullanılan meta şistin yoğunluğu $1,77 \text{ g/cm}^3$ tür.



Şekil 2. Meta şist numuneleri görüntüleri

2.1.2. Kil Taşı

Çalışmalarda kullanılan kil taşı numunesi, Karadeniz Bölgesinde faaliyet göstermekte olan bir çimento fabrikasına ait hammadde ocaklarından temin edilmiştir. Kil taşı ocak zonlarından konileme dörtleme yöntemi ile alınan numune, TÇMB arge laboratuvarında XRF (Atomika teknik panalytical axios modeli) metoduyla kimyasal analizi yapılmış ve deneylerde bu kompozit kil taşı numunesi kullanılmıştır. Kullanılan kil taşının yoğunluğu $1,67 \text{ g/cm}^3$ tür.

2.1.3. Kalker

Çalışmalarda kullanılan kalker örneği, Tokat Artova yöresinde bulunan kalker ocaklarından temin edilmiştir. XRF (Atomika teknik panalytical axios modeli) metoduyla kimyasal analizi yapılarak deneylerde bu örnek kullanılmıştır. Kullanılan kalker numunesinin özgül kütlesi $2,50 \text{ g/cm}^3$ tür. Kalker numunesinin kimyasal analiz sonucu Çizelge 2’de verilmiştir.

2.2. Metot

Analiz kapsamında, laboratuvar koşullarında bir adet klinker numunesi üretilmiştir. Elde edilen klinker numunesinin kimyasal, mineralojik ve mikroskobik analizleri yapılarak pişebilirlik özellikleri belirlenmiştir. Hammaddenunyelerinin kimyasal analizleri TS EN 196-2, Alev Fotometre, UV Spektrofotometre, XRF ve ICP-OES metodu/ yöntemi/ cihazı kullanılarak yapılmıştır. X-Işınları Biriminde meta şist, kalker ve kil numunelerinin difraktogramları çekilmiş, mineralojik analizleri yapılmıştır. Farin numunesi 1200-1300-1350-1400 ve 1450°C sıcaklıklarda programlı ısıtmaya

tabi tutularak her sıcaklıkta Serbest CaO oranları ölçülmüştür. 1450°C sıcaklıkta üretilen klinker numunesinin kimyasal özellikleri ile modülleri ve faz yüzdeleri hesaplanmıştır. Polarize ışık mikroskobu yardımıyla nokta sayımı yöntemi ile faz miktarı tayini yapılmıştır.

2.2.1. X Işınları Spektrometresine (XRF) Örnek Hazırlanması ve Analizi

Çimento klinkeri ve çimento ham madde numunelerinin kimyasal analizleri XRF metoduyla tespit edilmiştir. Tartılan 0,6 gram öğütülmüş numune, 0,03 gram lityum iyodür ve 4,6 gram dilyum tetraborat platin kroze içine yerleştirilmiştir. Bir spatula malzeme ile kroze içinde karıştırılarak homojen bir karışım haline getirilmiştir. Eritiş cihazı için hazırlanan kroze içerisindeki homojen malzeme tablet kalıba yerleştirilmiştir. Dört aşamalı çalışan eritiş cihazı ilk 10 dakika ısıtma, 5 dakika eritme, son 5 dakika soğutma ve boşaltma programlarında çalışır. Eritiş cihazında oluşturulan cam tabletler X-ışını floresans spektrometresinde okutularak kimyasal içerik sonuçları bilgisayarda kayıt altına alınmıştır (TS EN 196-2, 2014).

2.2.2. XRD Yöntemi

Çalışmada kullanılacak çimento ham maddelerinin mineralojik yapısı TÇMB Arge Laboratuvarında XRD (X-Ray Diffraction) metodu kullanılarak incelenmiştir (Cetmeli, 2017).

Cihaz bakır hedefli X-ışını tüpüne ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. D8 advance XRD cihazında bulunan çapraz ışın optik mekanizması (CBO), yeni bir ayar ve düzenleme yapılmaksızın, odak ya da paralel ışın geometrisinde çalışabilme imkânı sağlar. Rutin olarak kullanılan "Bragg-Brentano odak ışın geometrisi" yöntemi ile iyi kristallenmiş ve düzgün yüzeyli örneklerden oldukça güçlü kırınım bantları elde edilmesine karşın; yüzeyi pürüzlü, zayıf kristallenmiş örneklerin ve özellikle ince filmlerin faz tanımlamalarında "Paralel odak ışın geometrisi" kullanılmaktadır. Toz örneklerin ya da ince filmlerin X-ışını kırınım deseni elde

edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde, ICDD kartlarında bulunan yaklaşık 200000 civarında madde ile karşılaştırma yapılarak fazlar belirlenmektedir (Cetmeli, 2017).

2.2.3. Rietveld Metodu ile Tam Kantitatif Faz Miktarı Analizi

Rietveld analizi, mineral fazları kalitatif (nitel) olarak bilinen malzemenin fazlarının kantitatif (nicel) olarak belirlenebilmesi için kullanılan yazılım destekli bir hesaplama metodudur (Cetmeli, 2017).

Rietveld analizinde uygulanan adımlar;

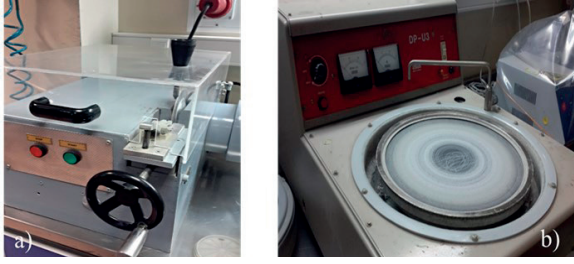
Numunenin belirlenebilen tüm mineral fazları ve teorik yapıları belirlenir. Başlangıç noktası olarak, faz içeriği varsayımı ve yapısal parametreler ile teorik kırınım deseni hesaplaması yapılır. Hesaplanan ve ölçülen kırınım deseni arasında karşılaştırma yapılarak en iyi uyum sağlanır. Sapmayı minimize etmek için her bir fazın yapısal parametreleri ve ölçeklerinde tekrarlı değişim ve hesaplamalar yapılır (Tüm fazların toplamı ile % 100'e ulaşılmalıdır). Tekrarlı hesap çevrimine belirlenen yaklaşım kriterine ulaşılan dek devam edilir (Hesaplanan ve ölçülen kırınım desenleri arasında en iyi örtüşme sağlanmalıdır) (Cetmeli, 2017).

2.2.4. Optik Polarize Mikroskop Yöntemi

Klinker numuneleri optik polarize mikroskopta incelenerek; ham karışımın öğütülmesi, klinkerin pişme kalitesi, fırının yapısı (indirgen yükseltgen koşulların etkisi vb.), soğutma hızı konularında bilgi edinilebilir. Klinker miktarı tayini, alit ve belit minerallerinin boyutsal analizleri yapılabilir. Kireç doygunluk faktörleri (LSF) ve modüller (ALM, SM) hesaplanır. Kimyasal bileşenler ile kullanılarak potansiyel faz miktarları (C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF) hesaplanır (Güllü, 2006).

Klinker granülleri elmas testere ile kesit elde edilecek şekilde kesilirler. Klinker granülleri polystre içerisine gömülerek sabitlenirler. Polyester içerisinde donan klinkerin yüzeyleri zımparalanır. Alüminyum pasta yardımıyla zımparalanmış yüzey parlatılır. Hidroflorik asit buharına tutularak kesit yüzeyin renklendirilmesi

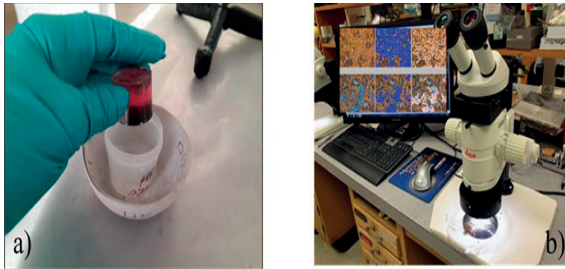
sağlanır (Güllü, 2006). Şekil 3'de klinkerin elmas testere kesme işlemi ve yüzey zımparalama işlemi görülmektedir.



Şekil 3. Elmas testere yöntemi (a) Yüzey zımparalama yöntemi (b).

2.2.5 Optik Mikroskop İncelemelerinde Fazların ve Porozitenin Renk Dağılımının Belirlenmesi

Hazırlanan klinker parlak kesit numuneleri etil alkol içinde %1 HNO₃ çözeltisi kullanılarak dağlanmıştır. Dağlama işlemiyle alit ve belit fazlarının renk ve geometrilerinin belirginleşmesi sağlanmıştır. Nitrik asit çözeltisinde dağlama yapıldığında alit ve belit fazları belirginleşmekte, ayrıca ara fazlar bir bütün olarak ortaya çıkmaktadır, ancak ara fazların kendi arasındaki dağılımı nitrik asit dağlaması ile net olarak belirlenmemektedir. Bu nedenle, C₃A ve C₄AF ara fazlarının birbirinden ayırt edilebilmesi için farklı kimyasallarla dağlama yapılması gerekmektedir (Felekoğlu vd., 2005). Şekil 4'te klinker kesit yüzeyinin renklendirme ve optik mikroskop görüntüleme işleri verilmektedir.



Şekil 4. Kesit yüzeyi renklendirme işlemi (a) Optik mikroskop görüntüleme işlemi (b)

Parlak kesitleri hazırlanan farklı boyut ve görünümdeki klinker granüllerden bir kesit alınarak yüzeyleri HF asit buharı ile temas ettirililip dağlanmıştır. Dağlama sonucunda her

klinker fazının kendine has renkte [(alit (C₃S) kahverenkli, belit (C₂S) mavi, sıvı faz (C₃A + C₄AF) zemindeki koyu gri+ beyaz renkli kısım ve yine serbest kireç beyaz renkte ortaya çıkması sağlanmıştır)]. Polarize mikroskop cihazında, nokta sayma yöntemi ile alit (C₃S), belit (C₂S) ve sıvı faz (C₃A+C₄AF) oranları bulunmuştur. Bogue formülüne göre daha sağlam ve güvenilir bir yöntemdir.

2.2.6. Bogue Formülleri

Klinkerlerin ana bileşenlerinin bulunmasında Bogue formülü kullanılmaktadır. Farin, klinker ve çimento fazlarının ve modüllerinin hesap edilmesi için numunelerin kimyasal içeriklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu da günümüz teknolojisinde numunelerin XRF cihazında okutulması ile mümkün olmaktadır (Güllü, 2006). XRF metoduyla kimyasal içerikleri tespit edilen klinker ve çimento numunelerinin Bogue formülü kullanılarak C₃S, C₂S, C₃A ve C₄AF % oranları hesaplanmıştır.

Tri Kalsiyum Silikat (C₃S);

$$C_3S = 4,07C - 7,6S - 6,72A - 1,43F - 2,85S \quad (1)$$

Di Kalsiyum Silikat (C₂S);

$$C_2S = 2,87S - 0,754C \quad (2)$$

Tri Kalsiyum Alüminat (C₃A);

$$C_3A = 2,65A - 1,69F \quad (3)$$

Tetra Kalsiyum Alumino Ferrit;

$$C_4AF = 3,0432F \quad (4)$$

2.2.7. Sıvı Faz

Genellikle klinkerde oluşan sıvı fazın miktarını demir, alümina, magnezyum ve alkaliler gibi düşük ısıda eriyen elementler belirlerler. Döner fırın içerisinde yüksek seviyelerde bu tür oksitler mevcutsa klinkeri oluşturan bileşenleri meydana getirirken oluşan tepkimeler çok daha basit gerçekleşir. Sıvı fazın ideal değeri %25-26 arasındadır. Sıvı faz bu değerler arasında olduğunda, yakıttan optimum düzeyde tasarruf edilir ve üretilen klinker çimento değirmenlerinde kolayca öğütülerek en az enerji sarfiyatı sağlanır (Öney, 1999).

Lea-Parker formülüne göre sıvı faz miktarı aşağıda hesaplanmıştır. 1450°C ve alüminyum modülünün 1,38'den yüksek olduğu durumlarda sıvı faz formülü:

$$Lf = 3,0Al_2O_3 + 2,25Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + MgO \quad (5)$$

1450 °C ve alüminyum modülünün 1,38'den düşük olduğu durumlarda;

$$Lf = 8,5Al_2O_3 - 5,22Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + MgO \quad (6)$$

2.2.8. Kızdırma Kaybı Tayini

Ağırlığı önceden bilinen (1 ± 0.05 g) bir çimento numunesinin çok yüksek sıcaklıkta (975 ± 0.25 °C) kızdırılması sonunda meydana gelen ağırlık kaybına, "kızdırma kaybı" denilmektedir ve bu değer % olarak ifade edilmektedir (Kaya, 2010). Bu tayinde sırasıyla şu basamaklar izlenmiştir. Sabit tartıma getirilmiş kroze, rutubeti alınmış ham madde numunesinden 0,0001 hassasiyetle 1,00 g (m_1) alınmıştır. 975°C \pm 25 °C sıcaklıktaki fırında 15 dakika kızdırılmıştır. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur ve tartılmıştır. Yeniden 5 dakika kızdırılarak oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar tartılmıştır. Bu işleme sabit tartıma (m_2) ulaşıncaya kadar devam edilmiştir (TS EN 196-2, 2014).

Hesaplama:

$$\text{Kızdırma kaybı} = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right] \times 1000 \quad (7)$$

m_1 : Deney numunesi kütlesi (g)

m_2 : Kızdırılmış deney numunesinin sabit tartıma geldikten sonraki kütlesi (g)

2.2.9. Silikat Modülü (SM)

Klinker ürün kalitesini belirleyen en kritik modüllerden biridir. Bu modül, çimentodaki SiO₂ miktarının, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ toplamına bölünmesiyle bulunur.

$$\text{Silikat Modülü (SİM)} = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (8)$$

Ham maddeler için SİM hedef bir değer belirlemek imkânsızdır, ancak bu modülün

mümkün olduğunca 2,-2,5 arasında olması kabul görür. Çimento ham maddelerinin mineralojik bileşimindeki farklılıklar nedeniyle, farin ve diğer kimyasal özellikler kalite modüllerinin fabrikaların kendine has değişiklik göstermesine yol açmaktadır (Korkmaz, 2017).

2.2.10. Alüminyum Modülü (ALM)

Alüminyum modülü, çimentoda ihtiyaç duyulan alüminyum oksit bileşeninin demir oksit bileşenine bölünmesi sonucu bulunup eşitlik 2.3' te verilmiştir.

$$\text{Alüminyum Modülü (ALM)} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (9)$$

Genellikle yüksek alit içerikli kaliteli bir klinker elde etmek ve en düşük işletme ve üretim maliyetli ürün üretmek amacıyla, alüminyum modülünün 1,4-2,2 civarında olması istenir (Wilcox, 1995).

2.2.11. Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)

Tüm çimento üreticilerin ortak amacı olabildiğince yüksek C₃S içerikli yani yüksek kaliteli klinker elde etmektir. Bu ise kullanılan toplam malzemenin ham madde karışımına ve üretim şartlarına göre değişen bir durumdur. Çimento üretimi için CaO olmazsa olmaz bir kimyasal oksit olup tenörünün çok özenle hesap edilmesi gerekmektedir. LSF değerlerinin hesaplama formülleri Eşitlik 10 ve 11'de verilmiştir.

Eğer Alüminyum Modülü > 0.64

$$LSF = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3} \quad (10)$$

Eğer Alüminyum Modülü < 0.64

$$LSF = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \quad (11)$$

3. BULGULAR

3.1. Ham maddelerin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri

Ham maddelerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesi için XRF cihazında oksit oranları

tespitedilmiştir. Bogue formülünden yararlanarak çimento ana ham maddelerinin silikat modülleri ve alüminyum modülleri hesaplanmıştır. Her bir ham madde için kızdırma kaybı analizi yapılarak sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir (TS EN 196-2).

Kimyasal analizler çimento ham maddelerinin farklı ham maddelerin bir araya getirilmesi ile oluşturulan farin karışımlarının kimyasal kompozisyonunun belirlenmesinde ve döner fırında ısı işlem sonrasında elde edilen çimento klinkerinin içeriğinin bilinmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'ün belirli proses şartlarında birleşerek klinkeri oluşturdukları bilinmektedir. Bunlardan birinin eksikliği veya fazlalığı klinkerin istenene uygun ve tam oluşmasını engeller. Üretilcek çimentonun cinsi ve özelliklerine göre oksit oranları ve dolayısıyla kireç standardı ayarlanmalıdır. Kalker, meta şist ve kil taşı ham maddelerinin kimyasal içeriklerinin Portland çimentosu üretimi için uygun olduğu görülmektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Ham maddelerin kimyasal analiz sonuçları

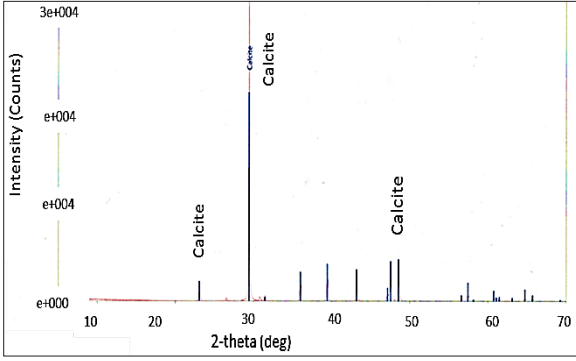
İçerik	Metaşist	Kil taşı	Kalker	Alçıtaşı
	%	%	%	%
SiO ₂	56,02	65,83	0,24	0,69
Al ₂ O ₃	16,07	11,44	0,07	0,35
Fe ₂ O ₃	7,81	4,98	0,05	0,14
CaO	2,26	4,01	55,45	34,1
MgO	3,06	1,88	0,49	0,65
SO ₃	0,02	0,17	< 0,01	42,4
Na ₂ O	1,3	2,6	< 0,01	0
K ₂ O	2,65	1,46	0	0,05
TiO ₂	1,04	0,65	0	0
P ₂ O ₅	0,15	0,12	0	0,01
Cr ₂ O ₃	0,01	0,03	0	0
Mn ₂ O ₃	0,14	0,09	0	0
KK	8,54	6,24	43,68	21,6
Toplam	99,07	99,5	99,98	99,99
SM	2,34	4,01	2	-
ALM	2,05	2,3	1,4	-

Çimento üretiminde ham madde kompozisyonu ve homojenliği üretim prosesinin ekonomisini ve çimentonun kullanım aşamasında kalitesini etkileyen önemli bir faktördür. Bu nedenle, çimento ham maddelerinin istenilen kimyasal kompozisyonda ve homojen olarak üretilmesi, üretim aşamalarında üretilen çimento türüne bağlı olarak bu özelliklerin üretim aşamalarında da korunması sağlanmalıdır. Çimento üretiminde kullanılan ham maddelerin kompozisyonu ve homojenliği, gerek üretim prosesi sırasında (kolay öğütülebilme, kolay pişme vb.), gerekse kullanım aşamasında istenen (dayanım, donma süresi, tepkime süresi vb.) özelliklere etkileriyle ve üretilen farklı tip çimentoların istenen mineral faz oranlarının elde edilmesi için ham madde kompozisyonunun ve homojenliğinin önemi büyüktür (Gouda, 1981).

Ocaktan beslenen kalker malzemesi içerisinde bulunan ve kalker damarlarından gelen silis ve alüminyumlu süreksizler çimento ham madde karışım oranlarını değiştirirler. Düzgün bir ham madde karışımı yapmak ve değirmene stabil bir ham madde karışımı beslenmesi için özellikle basamak basamak ya da damar damar tüm ocaklar taranıp numuneler alınarak bu numunelerin XRD' de tanımlanması çok önemli ve faydalıdır (Cetmeli, 2016).

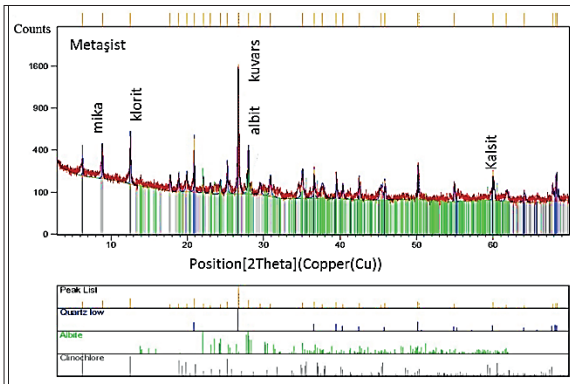
Yüksek çözünümlü X-ışınları Difraktometre kullanılarak, ocaktan alınan çimento klinkeri numunesi için mineralojik analiz yapılmıştır. Deneylerde kullanılan kalker numunesinin XRD analizi sonucunda bileşenin kalsit (CaCO₃) minerali olduğu saptanmış olup başka bir minerale rastlanmamıştır (Şekil 5). Numunenin alındığı kalker ocağı içerisinde silisli yapılar özellikle metmorfizmaya ve alterasyona uğramış damarlarda çok az miktarlarda bulunmaktadır. Yapılan kimyasal analiz sonuçlarında (XRF) kalker damarları içerisinde silisli yapılar %5'i geçmemektedir.

Ocağın farklı zonlarından alınan meta şist ve kil taşı kompozit numunelerinin Şekil 6 ve Şekil 7'de verilen XRD grafikleri incelendiğinde her ikisinde başlıca kalsit (CaCO₃), kuvars (SiO₂), klorit [(Mg,Al,Fe)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈], albit NaAlSi₃O₈, muskovit [(K,Na)Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂] ve montmorillonit NaO.3(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.8H₂O minerallerini içerdiği belirlenmiştir.

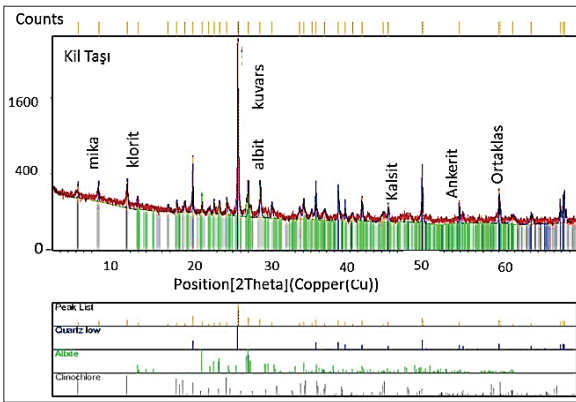


Şekil 5. Kalker ham maddesinin XRD grafiği

Bu minerallerin yanında meta şistin ortoklas (KAlSi_3O_8) ve ankerit $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2]$ içerirken, kil taşının ise anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) mineralini de içerdiği görülmektedir. Pik şiddetlerinin değerlendirilmesi sonucunda meta şist birimin kuvars, muskovit ve ortaklas bakımından yüksek tenöre sahip olduğu söylenebilir, kuvars, kalsit, albitin pişmeyi zorlaştırıcı ve muskovit, klorit ve montmorillonit grubu kil minerallerinin pişmeye olumlu etkileri bulunan mineraller olduğu bilinmektedir.



Şekil 6. Meta şist ham maddesinin XRD grafiği



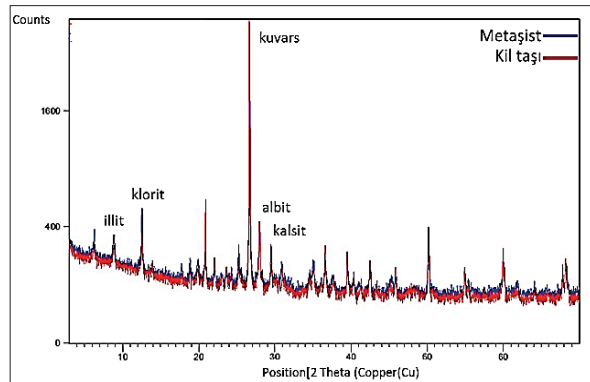
Şekil 7. Kil taşı ham maddesinin XRD grafiği

Şekil 7'deki kil taşı XRD grafiğinden de görüleceği üzere kil taşı örneğinde bulunan kuvars miktarının meta şist örneğinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer taraftan Rietveld yöntemi ile sonuçlar değerlendirildiğinde kil taşıdaki kuvars miktarının meta şiste oranla %13 daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Rietveld yöntemi ile mineral %' leri ve karşılaştırılması

Mineral Adı	Meta şist	Kil taşı	Mt-Kt Farkı
	%	%	%
Kuvars	31,7	44,9	-13,2
Kalsit	2,1	7,4	-5,3
Klorit	25,3	12,3	13
Muskovit	15	8,3	6,7
Montmorillonit	6,9	3,4	3,5
Albit	10	16,3	-6,3
Ortaklas	5,7	0	5,7
Ankerit	3,3	0	3,3
Anortit	0	7,4	-7,4

Buradan hareketle kil taşı mineralinin pişmesi için gerekli yakıt miktarının meta şistten daha fazla olacağını ve ayrıca kil taşı mineralinin öğütülmesinin ise meta şistten daha zor olacağını söyleyebiliriz. Meta şist ve kil taşının karşılaştırmalı grafikleri Şekil 8'de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 8. Meta şist ve kil taşı hammaddelerinin karşılaştırmalı XRD Grafiği

Çimento üretiminde kullanılan ham maddenin içindeki silis pişirme şartlarında reaksiyona girebilecek aktif silikatlar şeklinde olmalıdır. Var olan silisin kuvars şeklinde olması hiçbir zaman istenmez. Zira kuvarsta "SiO₄" kristalleri tetraederler halinde olup, serbest bağlar kendi aralarında kenetlenip, çok sağlam bir kristal yapı oluştururlar. Bu durumda serbest bağlar azaldığından kuvarsın kimyasal reaksiyona girme kabiliyeti azalır. Kuvarısı nispeten reaksiyona sokabilmek için, çok ince öğütme, yüksek sıcaklık ve uzun pişirme süresi gereklidir ki bunların hepsi de maliyeti artırıcı unsurlardır (Altun vd., 2001).

Meta şist kompozisyonu mineralojik açıdan kil taşı kompozisyonu ile kıyaslanarak ayrı ayrı XRD grafiklerinin pik şiddetleri incelendiğinde kil taşı kompozisyonunda pişme güçlüğüne yol açan kuvars ve kalsit miktarının meta şist kompozisyonundan daha fazla bulunduğu; bunun yanı sıra kil taşı kompozisyonunda pişmeye olumlu etkileri bulunan muskovit, klorit minerallerinin ise meta şist kompozisyonuna göre daha az bulunduğu görülmüştür.

Çimento üretiminde kullanılacak kilin kimyasal bileşiminde Al₂O₃ / Fe₂O₃ oranı 2/1 civarında olmalıdır. % SiO₂ miktarı yüksek olan killerde kesinlikle kuvars veya kalsedon halinde serbest silis bulunmaktadır. Ham madde ve dolayısı ile farinde serbest silis miktarı (kuvars) kil taşı kompozisyonunda olduğu gibi yüksekse ya da farinde silis kaynağı olarak kum kullanılıyorsa, kırıcıdan başlayarak fırın sistemine kadar pek çok sorunla karşılaşılır. Örneğin çimento üretim prosesinde öğütme ve pişme güçlüğü yaratır. Kuvarısı nispeten reaksiyona sokabilmek için, çok ince öğütme, yüksek sıcaklık ve uzun pişirme süresi gereklidir ki bunların hepsi de maliyeti artırıcı unsurlardır (Altun vd., 2001).

3.2. Hammaddelerle Hazırlanan Farinlerin Özellikleri

TÇMB arge laboratuvarında 1 kg kil taşı, 1kg meta şist ve 1 kg kalker numuneleri kullanılarak LSF: 98 olacak şekilde farin ham madde kompozisyonları hazırlanmıştır. Kil taşı ile hazırlanan farin kompozisyonuna kil-farin; meta şist ile hazırlanan farin kompozisyonuna ise meta-farin adı verilmiştir. Kimyasal içerikleri

bilinen ham maddelerle oluşturulan (Çizelge 4) farin kompozisyonlarının Bogue formülünden yararlanılarak silikat modülleri (SM) ve alüminyum modülleri (ALM) hesap edilmiştir. Hazırlanan farin ham madde kompozisyonlarına ait karışım oranları Çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 4. Farin numuneleri kompozisyonları

İçerik	Kil-Farin	Meta-Farin
	%	%
LSF	98	98
Kalker	78	76,34
Meta şist	0	23,66
Kil	19	0
Demir	2	0
Boksit	1	0

Kil-farin hammadde kompozisyonunun silikat modülü (SM=3,96) çok yüksek olduğu için laboratuvar şartlarında pişirilmesi çok zordur. Kil taşı bünyesindeki yüksek silisi pişirmek için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu nedenle silikat modülünün düşürülmesi ve pişmenin kolaylaştırılması için kil-farin kompozisyonuna demir cevheri ve boksit cevheri ilave edilmiştir. Bu sayede yeni bir farin ham madde kompozisyonu oluşturulmuş ve deneylerde bu kompozisyon kullanılmıştır. Laboratuvar şartlarında hazırlanan her iki farin kompozisyonlarına ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5’ de verilmiştir.

Farinin iyi homojene olabilmesi için değirmende yeterince öğütülmesi gerekmektedir. Kil farin numunesinin SM yüksek olduğundan dolayı pişmeyi kolaylaştırmak için daha ince öğütülmesi gerekecek bu nedenle öğütme maliyeti ekstra artmış olacaktır. Kil farin yeterince ince öğütülmez ise, klinker tam pişmeyecek, pişme zorlaşacağından yakıt tüketimi artacak, üstelik klinkerde serbest kireç (CaO) oranı da artacağından kalitesiz bir klinker üretimi olacaktır. Bu nedenle kil farinin çimento üretim prosesinde en doğru biçimde homojenizasyon yapılması büyük önem taşımaktadır.

Hammadde kompozisyonları oluşturulurken LSF değerleri 98 olarak belirlenmiş ve Bogue formülünde hesaplamalar buna göre yapılmıştır. Normal kalitede bir klinkerden beklenen

LSF değeri 95–98 arasında seyrederek. LSF değerlerinin 100 ün üzerinde olması, ortamda reaksiyona girmemiş serbest kireç bulunduğuna işarettir. Bunun sebebi LSF in 100'e eşit olması durumunda diğer tüm oksitler kalsiyum oksitle reaksiyona girmesi ve fazla kalan kireçlerin serbest halde bulunmasıdır. Her zaman sistemde biraz reaksiyona girmemiş serbest kireç kalır ve LSF değeri de 100 ün altında çıkar. Yüksek LSF değeri yakıt tüketimini artırır çünkü kireç pişmeyi zorlaştıran bir elementtir, bu özelliğinden dolayı da fırın içerisinde oluşan anazast zayıf olur (Öztürk, 2016). Klinker daha düşük sıcaklıklarda pişirilir ve bu da yakıt tasarrufu demektir yani maliyeti düşürecektir. Eğer demir oksit fazla kullanılırsa modül düşük olur ve buda klinkerin iyi pişmesi demektir (Öztürk, 2016).

Çizelge 5. Farin kompozisyonlarının kimyasal analiz sonuçları

İçerik	Kil-Farin	Meta-Farin
	%	%
SiO ₂	13,46	13,44
Al ₂ O ₃	3,19	3,72
Fe ₂ O ₃	2,09	1,89
CaO	42,08	42,63
MgO	1,86	0,90
SO ₃	0,17	0,19
K ₂ O	0,56	0,64
Na ₂ O	0,24	0,05
KK	33,85	34,33
Toplam	98,50	98,79
LSF	98,29	98,22
SM	2,55	2,34
ALM	1,53	1,97

3.3. Farinlerin Pişirilebilirlik Test Sonuçları

Pişirilebilirlik testleri TÇMB Arge Laboratuvarında yapılmıştır. İnceliğin pişirilebilirlik özelliği üzerindeki direkt etkisi bilindiğinden ham madde numuneleri 45 mikron elek bakiyesi %20±2 olacak şekilde öğütülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım belirlenen 45 mikron inceliğini sağlamakla birlikte, tane boyut dağılımında farklılıklar

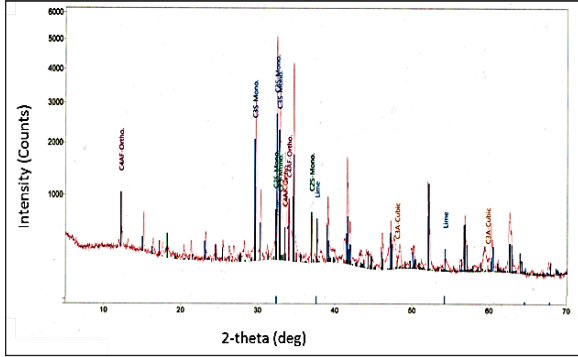
gözlenebilmektedir. Pişirilebilirlik incelemesi için farin hazırlanmasında; optimum kalitede klinker parametrelerinden LSF 98 esas alınmış ve malzeme karakteristiğine bağlı olarak bir karışım hazırlanmıştır. Pişirilebilirlik testleri sonucunda oluşturulan klinkerlerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında oluşturulan klinker numuneleri analizlerinin sonuçları ve çimento modülleri Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Klinkerlerin kimyasal analiz sonucu

İçerik	Kil Klinker	Meta Şist Klinker
	%	%
SiO ₂	20,93	21,17
Al ₂ O ₃	5,34	6,07
Fe ₂ O ₃	3,37	2,97
CaO	65,27	67,67
MgO	1,35	1,15
SO ₃	1,23	0,08
K ₂ O	0,70	0,50
KK	0,42	0,30
Toplam	98,61	99,91
LSF	97,28	98,22
SM	2,40	2,34
ALM	1,58	1,90
Likit Faz	24,69	28,37
S.CaO	3,62	1,60

Elde edilen klinkerizasyon numunesinin mineralojik analizi yapılmış ana klinker fazlarının meydana geldiği görülmüştür. Meta şist klinkerinin serbest kireç değerinin 1,60 olması hazırlanan farinin kolay pişme karakterine (% S.CaO < 2,00 olmalı) sahip olduğunu göstermektedir. Kullanılan meta şist numunesine ait mineralojik sonuçlar da meta şist ile oluşturulan farinin kolay pişme özelliğini teyit etmektedir. Pişirilebilirlik testinde meta şist ham maddesi ile pişirilen klinkerin kil taşı ham maddesi ile pişirilen klinkerden daha kolay piştiği serbest kireç değerlerinden de açıkça görülmektedir. (Çizelge 6-7). Meta şistli klinker Şekil 9'dan görüleceği üzere başlıca 4 ana faz bileşeni ile toplam % 2-6 oranında ikincil bileşiklerden

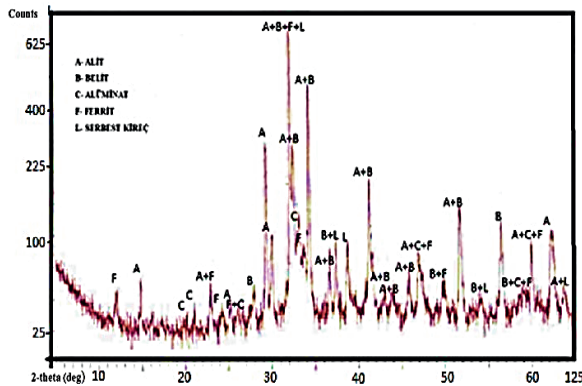
oluşturmuştur. Meta şistli klinker, saf bileşiklerden değil, karışık kristal fazlardan meydana gelmiştir. Şekil 9' da klinkerin, oluşum sırasına göre C_3S , C_2S , C_4AF , C_3A ve çok az miktarda da serbest kireçten meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 9. Meta şist hammadde katkı klinker XRD grafiği

Şekil 10'da meta şist klinkerinde olduğu gibi kil taşı klinkeri de başlıca 4 ana faz bileşeni ile toplam %2-5 oranında ikincil bileşiklerden oluşmuştur. Kil taşı klinkeri, saf bileşiklerden değil, karışık kristal fazlardan meydana gelmiştir. Şekil 10'da klinkerin, oluşum sırasına göre C_3S , C_2S , C_4AF , C_3A ve serbest kireçten meydana geldiği görülmektedir.

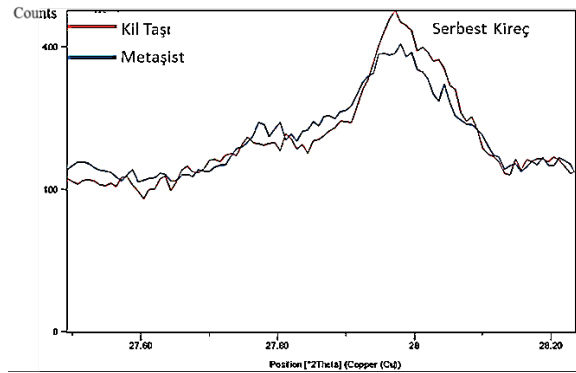
Kil taşı klinkerinin XRD grafiği sonucuna göre meta şist klinkerinin faz oranları ile karşılaştırıldığında oluşan klinker ana faz bileşen oranları özellikle C_3S başta olmak üzere daha düşüktür. Bu nedenle klinker faz grafikleri sonuçlarından meta şistli klinkerin pişme kalitesinin daha yüksek olduğu rahatlıkla söylenebilir.



Şekil 10. Kil taşı katkı klinker XRD grafiği

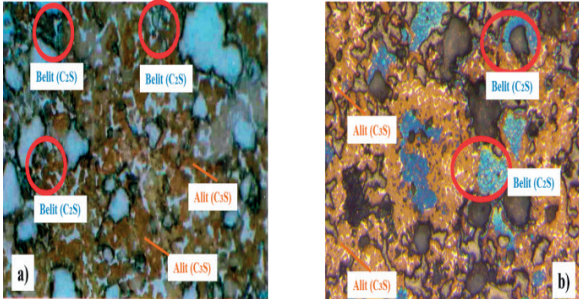
Kil taşı klinker fazları normal standartlardaki pişme kalitesi değerlerini karşılamaktadır. Fakat serbest kireç miktarı yine meta şistli klinkere göre yüksektir. Bu da meta şist mineraline göre kil taşının daha zor piştiğini CaO 'in tam bağlanamayıp serbest kaldığını göstermektedir (Şekil 11).

Klinkerleşme olması kaydıyla çok pişirmeye göre, az pişirmenin kaliteyi daha iyi yönde etkilediği bilinmektedir. Serbest CaO , klinkerin öğütülmesini zorlaştırdığı gibi 28 günlük çimento dayanımlarını da oldukça zayıflatmaktadır. Ayrıca çimento değirmeni öğütme kapasitesini düşürerek enerji maliyetlerini arttırmaktadır (Cetmeli, 2017).

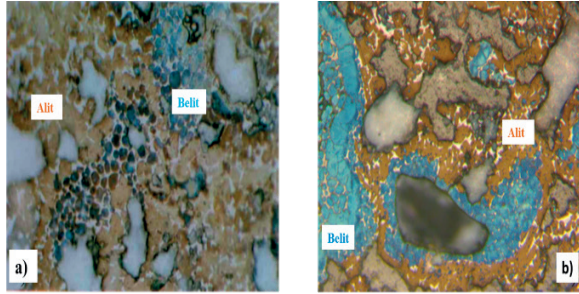


Şekil 11. Metaşistli klinker ve kil taşı klinker XRD grafiği $S.CaO$ karşılaştırması

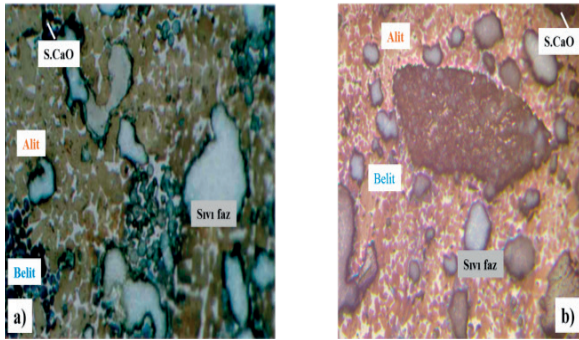
Meta şistli ve kil taşı klinkerlerden alınan numunelerle optik mikroskop görüntüleri çekilmiş olup Şekil 12'de gösterilmiştir. Alit kristalleri kahverengi ile renklendirilmiş ve genel olarak yoğun bir yapı göstermektedir. (Şekil 12). Alit fazının yoğun olması ham karışımın kireççe zengin olmasından kaynaklanmaktadır. Meta şist klinkerinin alit kristallerinin boyutları kil taşı klinkeri boyutlarından daha küçük ve düzgün şekillidir. Alit kristal şekillerinin iyi bir pişmeyi gösterir nitelikte olması alitlerin belirgin şekilli olması pişmenin ve soğutmanın iyi yapıldığını göstermektedir. Şekil 12'de görüldüğü gibi meta şist klinkerinin alit yapısı kil taşı klinkerine göre daha belirgindir. Bu da meta şistli klinkerinin kil taşı klinkerine göre daha iyi piştiğini, alit minerallerinin daha yüksek olduğunu gösterir.



Şekil 12. Kil taşlı (a) ve Meta şistli (b) klinkerin alit minerallerinin karşılaştırılması



Şekil 13. Kilaşlı (a) ve Meta şistli (b) klinkerin belit minerallerinin karşılaştırılması



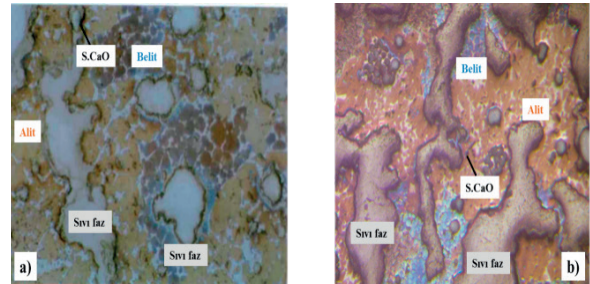
Şekil 14. Kil taşlı (a) ve Meta şistli (b) klinkerlerin belit klinker yapısı optik mikroskop görüntüsü

Klinker faz dağılımına genel olarak bakıldığında alit mineralinin daha yoğun olduğu, belit mineralinin ise daha az olduğu görülmektedir (Şekil 13). Özellikle kil taşlı örneklerde belit mineralinin (mavi renkli) meta şistli klinkerden daha yoğun olduğu ve kümelenmiş halde bulunduğu görülmektedir. Bu durum ayrıca kil taşının meta şist ham karışımına göre daha az homojene edildiğini gösterir. Belit fazının yoğun olması öğütülebilirliği olumsuz etkiler. Belit mineralleri bazı bölgelerde kümelenmiş halde bulunmasının yansısı büyük bir bölümünde

alitlerin arasında dağılmış haldedir. Bu durum kil taşı ham karışımında iri taneli mineraller bulunduğunu ve tam homojene edebilmek için daha ince öğütülmesini gerektirmektedir.

Meta şistli klinker ve kil taşlı klinker numuneleri detaylı incelendiğinde, meta şistli klinkerde sıvı fazın (gri kısım) ince kristalize olduğu, C_3A ve C_4AF yapılarının görünür yapıda ve ince kristalize olduğu saptanmıştır. Meta şist klinkerinde C_3A fazı numunede genel olarak kübik yapılı olup, az miktarda ortorombik C_3A minerallerinin var olduğu söylenebilir. Sıvı fazın ince kristalize olması, soğutmanın yeterli hızda yapıldığını ve kristallerin istenen şekilde oluştuğunu destekler niteliktedir. Kil taşı klinkerinde sıvı faz daha kalın ve dağınık kristalize olmuştur. Meta şist numunesinde bulunan serbest kireç mineraline kil taşı klinkerinde bulunan serbest kireç miktarına daha az rastlanmaktadır (Şekil 14). Bu da meta şistli klinkerin kil taşı klinkerine göre daha kolay piştiğini ve daha kaliteli klinker olduğunu göstermektedir. Ayrıca TÇMB laboratuvarında yapılan serbest kireç yaş analiz ve mineralojik analiz sonuçları bunu desteklemektedir (Çizelge 7).

Meta şistli klinker ve kil taşlı klinker granüllerinin kristal boyutları incelendiğinde genelde meta şistli klinkerde alit ve belit kristallerinin normal boyutlu fakat kil taşlı klinkerin değişken boyutlu (5-40 mikron), belit kristallerinin normal boyutlu olduğu (25-30 mikron) olduğu görülmüştür (Şekil 15). Değişken boyutlu alit kristalleri ham karışımın yeterince homojene olmamasından ileri gelir. Ancak kil taşlı klinkerde bazı granüllerde büyük boyutlu alit ve belit kristalleride gözlenmiştir. Bu nedenle prosesinde yapılacak iyileştirmelerle pişme yeteneği artırılabilir. Meta şist klinkeri ise yeterli pişme yeteneğine sahiptir.



Şekil 15. Kil taşlı (a) ve Meta şistli (b) klinkerin klinker sıvı faz yapısı optik mikroskop görüntüsü

İyi kalitede çimento klinkeri üretmek için klinkerin pişirilmesinde, bir yandan çok miktarda alit oluşumunu sağlarken öte yandan da alit kristallerinin büyümesini, irileşmesini kontrol altına almak gerekmektedir. Böylece belli bir ham madde karışımı için kristal büyüklüğünü minimize edip, uygun kompozisyon oluşumunu sağlayacak bir fırın rejimi optimizasyonuna gitmek gerekir (Çimsa, 2017). TÇMB Arge Laboratuvarında optik mikroskop altında klinkerlerin faz oranları tespit edilmiştir (Çizelge 7).

Çizelge 7. Kil taşı ve Meta şistli klinkerlerin Bogue ve optik mikroskop faz tayin sonuçları

İçerik	Kil-klinker Bogue	Kil-klinker Optik
	%	%
Alit C ₃ S	51,22	51,97
Belit C ₂ S	21,37	26,09
(C ₃ A+C ₄ AF+Serbest CaO+Alkali Sülfat)	18,7	16,91

İçerik	Meta-klinker Bogue	Meta-klinker Optik
	%	%
Alit C ₃ S	54,28	54,68
Belit C ₂ S	16,55	17,31
(C ₃ A+C ₄ AF+Serbest CaO+Alkali Sülfat)	11,04	31,01

Meta şist ve kil taşı ile laboratuvar şartlarında oluşturulan klinkerler karşılaştırıldığında meta şistli klinkerlerin C₃S miktarının daha fazla ve C₂S miktarının ise daha az olduğu görülmektedir. Yapılan klinker faz tayini sonuçlarına göre meta şist ile oluşturulan klinkerlerin kil taşı ile oluşturulan klinkere göre daha kaliteli ve üretilecek çimentoların dayanımlarının ise daha yüksek olabileceği söylenebilir (Çizelge 7). Alit kristallerinin ebadı sadece öğütme maliyetini etkilemeyip (büyük kristalleri ufaltmak için fazla enerji gerekir), çimento dayanımını da etkilemektedir. Hidratasyon için daha büyük bir yüzey meydana getirmesinden dolayı aynı kimyasal bileşimdeki iki çimentodan, alit kristal ebadı daha küçük olanın dayanımının daha yüksek olduğu bilinmektedir (Güllü, 2006).

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çimento üretiminde meta şistin kil taşına alternatif olarak kullanılıp kullanılmayacağına araştırıldığı bu çalışmada, ocaklardan üretilen ham madde numuneleri ayrı ayrı harmanlandıktan sonra kompozit numuneler haline getirilmiş ve bu numuneler üzerinde laboratuvar ölçeğinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan deneyler neticesinde, çimento üretiminde meta şistin, kil taşına alternatif olarak kullanılabileceği ve ayrıca kil taşına göre gerek ekonomik açıdan ve gerekse çimento kalitesi açısından daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir.

Numunelerin temin edildiği ocaklardaki meta şist damarlarının kimyasal yapısı kil taşına göre daha homojen olup, çimento üretimi için daha elverişlidir. Yapılan kimyasal analizler göstermiştir ki, meta şist ham maddesi kil taşına göre “demir” ve “alüminyum” yönünden oldukça zengindir. Bu bakımdan farin üretiminde ilave düzenleyici katkı maddesi olarak “demir cevheri” ve “boksit cevheri” kullanmaya gerek yoktur. Dolayısıyla kil taşı ile üretilen çimentoda ise çeşitli düzenleyici ham maddelerin kullanımını gerektirmekte ve dolayısı ile ilave maliyet oluşturmaktadır.

Meta şist ve kil taşı ile hazırlanan farinin pişirilebilirlik incelemesi için elde edilen klinkerizasyon numunelerinin mineralojik analizi sonucunda her iki ham madde için de temel klinker fazının oluştuğu görülmüştür. 1450°C oluşturulan klinkerde serbest kirecin 1,60 olması, meta şist ile hazırlanan farinin kolay pişme karakterine sahip olduğunu göstermektedir. Kil taşı ile hazırlanan farinin pişirilmesi ile oluşturulan klinkerlerin serbest kireci %3 ve üzerinde olduğundan dolayı zor pişme karakterine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca kil taşı ham maddesindeki yüksek silis miktarı, kil taşının pişme sıcaklığını arttırmaktadır. Bu da çimento üretiminde daha yüksek miktarda kömür tüketimi anlamına gelmektedir.

Yapılan mineralojik araştırmalar ile meta şistin kil taşına göre yaklaşık %13 daha düşük kuvars içeriğine belirlenmiştir. Kuvars içeriğinin öğütülebilirlik, pişebilirlik ve aşınma gibi üretim prosesleri üzerine olumsuz etkilerinin bulunduğu düşünüldüğünde meta şist kullanımı ile çimento üretiminin daha ekonomik ve kaliteli olmasının nedeninin temel olarak mineralojik yapısında kaynaklandığı söylenebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 54827.

KAYNAKLAR

Altun, A., Ölmez, N., 2001. Çimento Klinkerinin Öğütülebilirliği ve İç Yapısı Üzerine Karşılaştırmalı Araştırmalar, Cevher Hazırlama Dergisi, 1-5.

Butler, J. W., 1936. Journal of the Mineralogical Society of America, The American Mineralogist, 9 (21), 545-561

Cetmeli, M., 2017. Çimento Sektöründe X Işınlari Kırınımı ve Rietveld Yöntemi,

<https://prezi.com/gf2tcdemsdbg/rietveld-uygulamalar> [Ziyaret tarihi 31.11.2017].

Correns, C. W., 1967, Diagenese, Lehrbuch der Allgemeinen Geologie, Bd. III. Stuttgart, Ferdinand Enke, In Brinkmann.

Crumbie, A., Walenta, G., Füllmann, T., 2006. Clinker Microanalysis with Xrd Rietveld, Optical Microscopy/ Point Counting, Bogue and Sem-Eds Techniques, Cement and Concrete Research, 36 (8), 1542-1547.

Çimsa, 2017. Çimento Kalite Kontrol Parametreleri ve Beton Üzerindeki Etkileri,

https://www.cimsa.com.tr/ca_docs/4FE58AA58E3A4B7B85FA9E4EE011A8/F36E64383F844B33BA6595F24D191855.pdf [Ziyaret tarihi: 17 Ocak 2017].

Felekoglu, B., Tosun, K., Altun, A., 2005. Farklı Klinkerler için Porozite Yapısı ve Silikat Fazlarının Optik Mikroskop ve Görüntü İşleme Teknikleri Kullanarak Karşılaştırılması. Çimento ve Beton Dünyası, 54-567.

Galbenis, C. T., Tsimas, S., 2006. Use of Construction and Demolition Wastes as Raw Materials in Cement Clinker Production. China Particuology, 4 (2), 83-85.

Gouda G. R., 1981. Technical Aspects of Comminution in the Cement Industry, World Cement Technology, 112-122.

Gökten, E., 2009. Silifke Yöresinin Temel Kaya Birimleri ve Miyosen Stratigrafisi, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 117-126.

Gökten, E., and Baran, B., 1999. Earthquake risks of

the neotectonic structures in the surrounding region of Ankara, In Conference on Earthquake Hazard and Risk in the Mediterranean Region, Near East Univ. Cyprus.

Güllü, D., 2006, Çimento Klinker Fazlarının Mikro Yapısı ve Öğütme Parametreleri Arasındaki İlişkilerin Araştırılması, Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Helvacı, C., Alaca, O., 1991. Bigadiç Borat Yatakları ve Çevresinin Jeolojisi ve Mineralojisi. Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 113.

Kaya, G., 2010. Farklı Konsantrasyonlarda Uçucu Kül Kullanımının Çimento Özellikleri Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Osman Paşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Moir, G. K., 2003. Gaining Acceptance, International Cement Review, 67-70.

Onaka, T., 2000. Sewage Can Make Portland Cement: A New Technology For Ultimate Reuse of Sewage Sludge. Water Science and Technology, 41, 93-98.

Öney, N., 1999. Çimento İşletmeciliği El Kitabı, Bolu, Kemal Matbaacılık Ltd. Şti.

Öztürk, E., 2016. Çimento Sektöründe Alternatif Hammadde ve Alternatif Yakıt Kullanımının Çevresel Yararlarının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Puertas, F., Garcia, I., Barba, A., and Gazulla M.F., 2008. Ceramic Wastes As Alternative Raw Materials for Portland Cement Clinker Production, Cement And Concrete Composites, 798-805.

Şişman, N., 2012. Çimento Hammaddeleri Rezerv Çalışmaları, Titan Cement Çimento Hammaddeleri Araştırma Raporu.

Taylor, H.F.W., 1997. Cement Chemistry, second ed. Thomas Telford, USA.

Tsakiridis, P. E., Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., 2004. Red Mud Addition in the Raw Meal for the Production of Portland Cement Clinker, Journal of Hazardous Materials, 805-811.

Tsivilis, S., Chaniotakis, E., Badogiannis, E., Pahoulas, G., Ilias, A., 1999. Study on the Parameters Affecting the Properties of Portland Limestone Cements, Cement and Concrete Composites, 21, 107-116.

Yeğinobalı, A., 2003. Çimento. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, 18-28. Ankara.