



Orijinal Araştırma / Original Research

ÇİMENTO ÜRETİMİNDE KİL HAM MADDESİNE ALTERNATİF OLARAK ÇAMURTAŞININ KULLANILABİLİRLİĞİ

USABILITY OF MUDSTONE AS ALTERNATIVE CEMENT CLAY RAW
MATERIAL IN CEMENT PRODUCTION

Abdul Vahap Korkmaz, ^{a,*}

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

Geliş Tarihi / Received : 12 Şubat / February 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 13 Eylül / September 2018

ÖZ

Anahtar Sözcükler:
Çimento,
Çamur Taşı,
Kil Taşı,
Klinker,
Alternatif ham madde.

Türk çimento sektörü ekonomik, sosyal ve çevresel koşulları gözetererek ve teknolojik imkânları kullanarak, sürdürülebilirliğe katkı sağlamayı hedeflemektedir. Kaynakların her geçen gün daha da azalmaya başladığı ve pahalılaştığı bir ortamda çevresel kaynakları korumadan, sürdürülebilir bir ekonomik kalkınma yaratılması çok zordur. Enerji ve hammadde kullanımı yoğun olan çimento sektöründe, fosil yakıtların ve doğal ham maddelerin alternatifleriyle ikame edilmesi son zamanlar da çimento sektörünün en önemli konularından biri haline gelmektedir. Bu süreçte; kömür, petrol koku, linyit gibi birincil fosil yakıtlar ile kireçtaşı, marn, kil gibi doğal ham maddeler fazlasıyla kullanılması madencilikte sürdürülebilir ham madde problemini ortaya çıkarmış ve alternatif ve yeni ham madde arayışları hız kazanmıştır. Bu amaçla çimento kiline alternatif olarak çamurtaşının çimento sektöründe ham madde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

ABSTRACT

Keywords:
Cement,
Mudstone,
Claystone,
Clinker,
Alternative raw material.

The Turkish cement sector aims to contribute to sustainability by considering economic, social and environmental conditions and by using technological facilities. It is very difficult to create a sustainable economic development in an environment where resources are becoming more and more diminishing and expensive, while preserving environmental resources. In the cement sector, where energy and raw materials are used heavily, replacing fossil fuels and natural raw materials with alternatives has become one of the most important issues in the cement sector in recent times. In this process; primary fossil fuels such as coal, petroleum coke, lignite and natural raw materials such as limestone, marl and clay have been used extensively to solve the problem of sustainable raw materials in mining and to accelerate the search for alternative and new raw materials. For this purpose, as an alternative to cement clay, the use of mudstone as a raw material in the cement industry has been investigated.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: av.korkmaz06@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0001-8691-1937>

GİRİŞ

Çimento sanayisi yüksek yatırım sermayesi gerektirdiğinden dolayı sektörde gerekli yatırımın başlatılabilmesi için yüksek kaliteli (tenörlü) ve rezervli maden yataklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Çimento üretiminde kullanılan maden yataklarının ömürlerinin yanı sıra kimyasal özellikleri, fabrikaya yakınlığı, sökülebilirliği, kırılabilirliği, öğütülebilirliği ve pişebilir nitelikte olması, düşük nem içermeleri ve homojen olmaları üretim maliyetini etkileyen en önemli faktörlerdir. Bunun yanı sıra alternatif ham maddelerin kullanımı mevcut maden ömürlerini ve maden kalitesini daha da artırılabilir. İkame etme potansiyeli büyük oranda tükenmiş ham maddeler ve gelecekte çimento üzerine konulan yüksek kalite hedeflerinin gerçekleştirilmesi alternatif ham maddelerin ya da endüstriyel yan ürünlerin bulunmasına bağlıdır. Türkiye taş, çimento ve seramik endüstrisinde birincil ve ikincil ham maddeler talebine bağlı olarak, ham madde gereksiniminin 2030 yılına kadar artması beklenmektedir (Korkmaz, 2017).

Çimento üretiminde gerekli olan hammaddeler kalker, kil ve demir cevheridir. Ayrıca çimentoya bir miktar alçıtaşı da ilave edilmektedir. Tüm bu maddeler maden ocaklarından temin edilmektedir. Üretimleri ve naklieleri esnasında enerji ve yakıt tüketilmektedir. Bir diğer önemli husus da kaynakların hızla tükenmesidir. Doğal kaynakların azalmaması için çimento hammaddesine ek olarak; pirit külü, demir çelik sanayisi atığı olan yüksek fırın cürufu, mermer atıkları, döküm kumu, demir tozu, tufal, alçı kırığı, uçucu kül, demir cürufu ve hafriyat toprağı yaş arıtma çamuru, boya çamurları, grit, alüminyum çamuru, alçı atıkları, ağartma toprağı vb. malzemeler çimento ana ham maddelerine alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu alternatif hammaddeler çimentonun ham karışımına belli oranlarda katılarak çimentonun kompozisyonunu oluşturmaktadır (Öztürk, 2016).

1. LİTERATÜR TARAMASI

1.1. Çamur Taşının Genel Tanımı

Çamur taşı kil ve çamurdan oluşan ince taneli parçalanabilir tortul kayadır. Çamur taşı ya da kil taşı da denen şeyller, milyonlarca yıl önce, yağmur

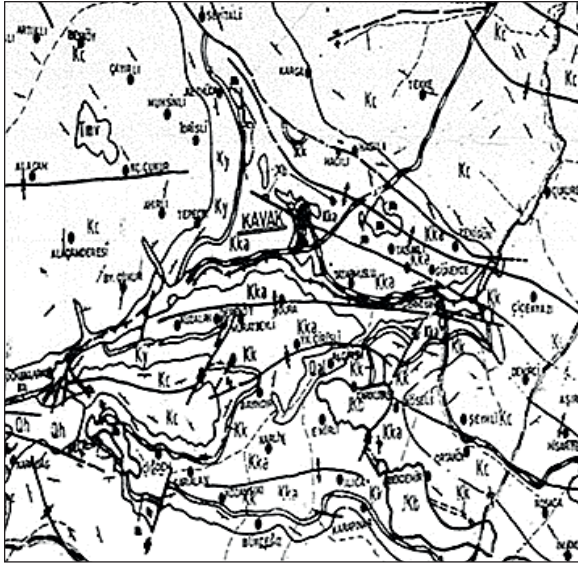
sularının ve ırmakların aşındırdığı yaşlı bir kaya kütesinden kopan çok küçük kil parçacıklarının çöküp birikmesiyle oluşmuştur. Zamanla üstte biriken yeni çökeltilerin yaptığı basınçla alttaki tortullar sıkışarak katı bir kayaç haline gelmiştir. Sahadaki çamur taşı cevherinin yoğunluğu ortalama 2,0 g/cm³ olarak kabul edilmiştir. Çamur taşı cevherleşmesi sert bir yapıda olduğu için ocaklarda üretim faaliyetleri esnasında açık işletme yöntemi kullanılarak basamaklarda delme-patlama ve boyut küçültme işlemleri yapılarak üretim gerçekleştirilebilmektedir (Sarı, 2008).

Çalışma alanında çamur taşı cevherinin kalınlığı yer yer değişmekle birlikte ortalama 60 m civarındadır. Sahada yapılan çalışmalar ve cevher yayılımı ile çalışılması planlanan alan dikkate alınarak rezerv miktarı yaklaşık 11.987.760 ton olarak belirlenmiştir (Sarı, 2008).

Çamurtaşı çoğunlukla mil (4-62 mikron) ve kil (4 mikron) boyu tanelerden ibarettir. Kil taşı genelde çok ince taneli ve homojen olması ile mil taşından (silt taşı) ayrılır. Şeyller, yapraklanma çoğunlukla tabakalanmaya paralel düzlemler boyunca ayrılma özelliği ile karakteristiktir. Birçok şeyl laminalıdır. Çamur taşları yapraklanma göstermez ve kırılırken blokumsu kırılır ve masif yapılıdır. Marn kireçli bir çamur taşıdır (Sarı, 2008).

1.2. Çamur Taşının Genel Jeolojisi

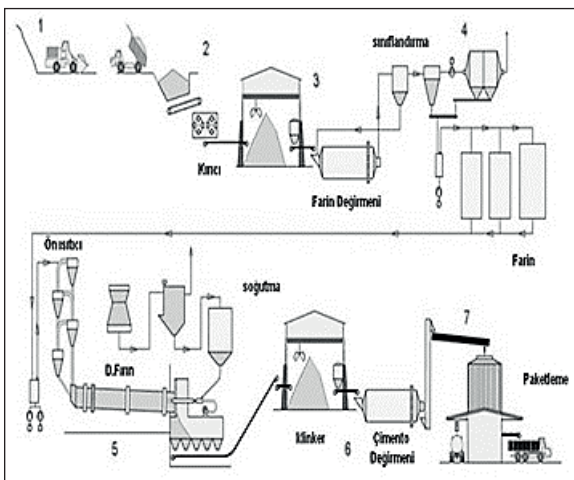
Formasyon kırmızı-bordo renkli mikritik kireç taşı ve kireç taşı çamur taşı araldanmasından oluşmaktadır (Şekil 1). İnceleme alanının KB kesiminde yer alan İnözü antiklinali ve Kavak ilçesi, Sarıalan ve Belalan köyleri arasında kalan antiklinal ve senklinallerin kanatlarında yüzelemektedir. Formasyon Kapıkaya Tepe dolayında tipik izlenmektedir. Birim ince-orta tabakalı, kırmızı-bordo renkli biyomikrit ve pelajik kireçli çamur taşı araldanması şeklindedir. Kireç taşları içerisinde pembe-bej renkli çört yumruları, yer yer de ince tabakalı volkanik ara bantlar görülmektedir. Kalınlığı 53-106 m arasında değişmektedir. Kapan boğazı formasyonu Globotruncana faunasına dayanılarak Santoniyen-Kampaniyen olarak saptanmıştır. Formasyon sakin ve derin denizel bir ortamda çökelmiştir (Gültekin vd., 2009).



Şekil 1. Sahanın genel jeoloji haritası (Samsun/Kavak)

1.3. Çimento Üretim Yöntemleri

Çimento çok kritik bir bileşendir, çünkü yalnızca çimento, betonun viskozitesini arttırma yeteneğine sahiptir ve bu da kumun ve çakılların bir arada beton karışımında daha iyi kililtlenmesini sağlar. Çimento üretimi aşağıdaki altı aşamadan geçtikten sonra tamamlanır (Şekil 2). Bunlar sırasıyla; taş ocağından ham madde çıkarma ve ocakta ön karıştırma, ham madde hazırlama ve harmanlama, farin öğütme ve stoklama, ön kalsinasyon ve klinker pişirme evresi, klinker öğütme ve çimento paketleme aşamalarını kapsar (Manias vd., 2001).



Şekil 2. Çimento üretimi akış şeması

Ocaklardan elde edilen ham maddeler kırıcılardan genellikle iki aşamada geçirilerek tane boy- ları küçültülür.

Çimento üretim süreci aşama I; çimento ham maddelerinin dikkatle orantılanmış bir karışımı olan farinin ana bileşenleri kalsiyum ve silisyum oksitlerdir. Bunları alüminyum ve demir oksitler takip eder. Daha az miktarlarda magnezyum ve alkali oksitler gibi diğer maddelerde bulunur. Kalsiyum oksit (CaO) daha ziyade kalker veya marn gibi kalsiyum karbonat içeren kayalardan ortama girer. Silisyum oksit (SiO_2) için ise başlıca kaynak kildir. Alüminyum oksit (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) de genellikle kilden elde edilirler veya ilaveten katılırlar. Farin fırında pişerken bu oksitler önce serbest hale gelirler ve sonra, sıcaklık yükseldikçe aralarında yeni bileşikler oluşururlar. Burada kireç miktarının yeterli olması ve ham maddelerin gereken oranlarda birleştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu amaçla farin bileşimi bazı formüllerle kontrol edilir ve ayrıca laboratuvarında sürekli denetim altında bulundurulur (Telford, 1999).

Çimento üretim süreci aşama II; çimento fabrikaları, ağır tekerlek tipi valslerin ve döner tablanın yardımıyla ham karışımı öğütür. Döner tabla silindirin altında sürekli döner ve ham karışımı silindirle temas ettirir. Silindir, malzemeyi ince bir toz haline getirir ve öğütme işini bitirir. Ham karışım, öğütülmeden sonra silo içerisinde sirküle edilerek farin halinde siloda saklanır (Telford, 1999).

Çimento üretim süreci aşama III; ham madde farin silosundan malzeme ön kalsinasyon olması için ön ısıtıcı ünitesinden sisteme alınır. Ön ısıtıcı siklonları, ham maddenin fırına dönmeden önce geçtiği dikey siklon serisinden oluşur. Ön ısıtma ünitesi fırından çıkan sıcak gazları kullanır. Malzemenin ön ısıtmaya tabi tutarak enerjiden tasarruf sağlar ve fabrikayı çevreye dost hale getirir (Folsberg, 1997).

Çimento üretim süreci aşama IV; fırın aşaması, fırın, içi ateş tuğlasıyla kaplı, eksenini çevresinde döndürülebilir, çelikten yapılmış 3-4 m çapında, yüksek sıcaklıkta kireç, çimento ve benzerleri üretiminde kullanılır. Burada, ham madde 1450 °C'ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklık, kalsinasyon (karbon uzaklaştırma) denilen bir kimyasal reaksiyonla başlar. Bu reaksiyon materyalinde (kireç taşı

gibi) karbon dioksiti serbest bırakır. Fırının yüksek sıcaklığı farini sıvı hale getirerek pişmeyi sağlar (Folsberg, 1997).

Kalsiyum ve silisyum dioksit bileşikleri arasındaki kimyasal reaksiyon serisi, çimentonun, yani kalsiyum silikatın birincil bileşenlerini oluşturmaktadır. Fırın doğal gaz ve kömür kullanılarak çıkış tarafından (alev borusu ile) ısınmaktadır. Malzeme fırının alt kısmına ulaştığında, klinker fazları oluşur. Fırından çıkan klinker, soğutucuya dökülerek dışardan tedarik edilen hava sayesinde yaklaşık 180 °C kadar soğutulur. Soğuyan klinker çelik bandlı konveyörler vasıtasıyla klinker silosunda ara ürün olarak depolanır. Klinker tarafından serbest bırakılan ısı soğutmadan tersiyer boru içerisinden fırına geri döndürülerek tekrar kullanılmaktadır. Bu sayede enerjiden tasarruf sağlanmaktadır (Telford, 1999).

Çimento üretim süreci aşama V son öğütme işlemidir. Klinker soğutulduktan sonra içerisi çelik bilyalarla dolu yatay tüp şekilli bir değirmene doğru yol almaktadır. Genellikle değirmen içerisi hava ve malzeme geçişini sağlayan bir izgara plaka vasıtası ile iki kamaraya ayrılmıştır. Öğütücü ortam olarak kamaraların içerisinde 90 - 30 mm arasında çelik bilyalar ya da çelik silbepsler kullanılmaktadır. Klinker değirmenin dönmesi veya çelik bilyaların çarpması ile çok ince bir toz haline getirilmektedir. Bu ince toz çimento olarak kabul edilmektedir. Öğütme esnasında alçı taşı, çimento ayarını kontrol eden küçük bir oranda karışıma eklenmektedir. Klinker ve alçıtaşı değirmenlerde öğütülerek mikron boyutunda doğrudan çimento silolarına taşınmaktadır. Üretilen çimentolar piyasaya 50 kg kraft, 1,5 tonluk big-bag torbalı ve silobaslara dökme çimento olarak sevk edilmektedir. Üretilen çimentolar, karayolu, demir yolu veya deniz yolu nakliyesi ile toplu miktarlarda sevk edilmektedir (Telford, 1999).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan

Malzemeler

Bu çalışmada çimento ana ham maddelerinden kalker, çamur taşı ve kil taşı örnekleri kullanılmıştır. Hammadde numunelerinin kimyasal analizleri TS EN 196-2, Alev Fotometre, UV Spektrofotometre,

XRF ve ICP-OES metodu cihazı kullanılarak yapılmış ve sonuçlar Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Kalker, çamur taşı ve kil numunelerinin kimyasal kompozisyonları hesaplanmıştır. Hammadde numunelerinden elde edilen analiz sonuçları doğrultusunda hazırlanan farin numunesi üzerinde pişebilirlik testi gerçekleştirilmiştir. Analiz kapsamında, laboratuvar koşullarında iki adet klinker numunesi üretilmiştir. Elde edilen klinker numunelerinin kimyasal analizleri yapılmış ve Bogue formülünden yararlanılarak pişebilirlik özellikleri belirlenmiştir.

Kimyasal madde olarak dilyum tetraborat (merck), lityum iyodür (merck), etilen glikol (merck), HCl (merck) $Ca(OH)_2$ ve $CaCO_3$ kullanılmıştır.

2.1.1. Kalker

Çalışmalarda kullanılan kalker örneği, Samsun Kavak 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 g/cm³tür. Kalker numunesinin kimyasal analiz sonucu Çizelge 1’ de verilmiştir.

2.1.2. Çamur taşı

Çalışmalarda kullanılan çamur taşı Samsun Kavak-Asarcık kara yolu üzerinde bulunan formasyonlardan temin edilmiştir. XRF (Atomika teknik panalytical axios modeli) metoduyla kimyasal analizi yapılarak deneylerde bu örnek kullanılmıştır. Kullanılan çamur taşı numunesinin özgül kütlesi 2,07 g/cm³tür. Çamur taşı numunesinin kimyasal analiz sonucu Çizelge 1’ de verilmiştir.

2.1.3. Kil Taşı

Çalışmalarda kullanılan kil taşı Samsun Kavak yöresinden temin edilmiştir. XRF (Atomika teknik panalytical axios modeli) metoduyla kimyasal analizi yapılarak deneylerde bu örnek kullanılmıştır. Kullanılan kil taşı numunesinin özgül kütlesi 1,57 g/cm³ tür. Kil taşı numunesinin kimyasal analiz sonucu Çizelge 1’ de verilmiştir.

2.1.4. Demir Cevheri

Çalışmada kullanılan demir cevheri Malatya He- kimhan ocaklarından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan demir cevherinin kimyasal analizleri yapılarak farin kompozisyonlarında düzeltici katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Demir cevheri numunesinin kimyasal analiz sonucu Çizelge 2' de verilmiştir.

2.2. METOT

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

Çimento klinkeri ve alçı taşı eklenerek oluşturulan çimento numunelerinin kimyasal analizleri XRF metoduyla tespit edilmiştir. Tartılan 0,6 gr öğütülmüş numune, 0,03 gr lityum iyodür ve 4,6 gr dilityum 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 dk ısıtma, 5 dk eritme, son 5 dk soğutma ve boşaltma proglarında çalışır. Eritiş cihazında oluşturulan cam tabletler XRF okutularak kimyasal içerik sonuçları bilgisayarda kayıt altına alınmıştır (TS EN 196-2, 2014).

2.2.2. Kızdırma Kaybı Tayini

Ağırlığı önceden bilinen (1 ± 0.05 g) bir çimento numunesinin çok yüksek sıcaklıkta (975 ± 025 °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 çimento numunesinden 0,0001 hassasiyetle 1,00 g (m_1) alınmıştır. $975^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki fırında 15 dk kızdırılmıştır. Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur ve tartılmıştır. Yeniden 5 dk kızdırılarak oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar tartılmıştır. Bu işleme sabit tartıma (m_2) ulaşıncaya kadar devam edilmiştir (TS EN 196-2, 2014).

Hesaplama:

$$\text{Kızdırma kaybı} = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right] \times 1000 \quad (1)$$

m_1 : Deney numunesi kütlesi (g)

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

2.2.3. Silikat Modülü (SİM)

Klinker ürün kalitesini belirleyen en kritik modüllerden biridir. Bu modül, çimentodaki SiO_2 miktarının, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 toplamına bölünmesiyle bulunur.

$$\text{Silikat Modülü (SİM)} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2)$$

Ham maddeler için SİM hedef bir değer belirlemek imkânsızdır, ancak bu modülün mümkün olduğunca 2,-2,5 arasında olması kabul görür. Çimento ham maddelerinin minerolojik bileşimindeki farklılıklar nedeniyle, farin ve diğer kimyasal özellikler kalite modüllerinin fabrikaların kendine has değişiklik göstermesine yol açmaktadır (Korkmaz, 2017).

2.2.4. Alüminyum Modülü (ALM)

Alüminyum modülü, çimentoda ihtiyaç duyulan alüminyum oksit bileşeninin demir oksit bileşenine bölünmesi sonucu bulunup eşitlik 3'te verilmiştir.

$$\text{Alüminyum Modülü (ALM)} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

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).

2.2.5. Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)

Tüm çimento üreticilerin ortak amacı olabildiğince yüksek C_3S içerikli yani yüksek kaliteli klinker elde etmektir. Bu işe 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 denklem 4 ve 5'te verilmiştir.

Eğer Alüminyum Modülü > 0.64

$$LSF = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3} \quad (4)$$

Eğer Alüminyum Modülü < 0.64

$$LSF = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \quad (5)$$

Ham madde karışım oranlarının LSF miktarı yüksek olan malzemeler, yüksek sıcaklıklarda pişirilebilmesi için oldukça yüksek yakıt miktarına ihtiyaç duyarlar, farin zor sinterleşir, pişmemiş kireç oranı yüksek olur ve yüksek erken dayanımları yakalar fakat serbest kireç miktarının fazla olması betonlarda ani hacim genleşmeleri yaparak beton kütlelerin çatlamasına, dayanımlarının zayıflamasına yol açar. LSF miktarı düşük olan ham madde kompozisyonlarında ise pişme oldukça basittir, fakat C_3S miktarının düşük, C_2S miktarının çok yüksek olması durumunda çimento dayanımları da düşük olur. Kaliteli bir Portland çimentosu eldesi için LSF 0,88-0,95 arasında olması istenir. Çimento modüllerin birbirleri ile de uyum içerisinde olması yüksek kaliteli bir klinker üretmek için en önemli koşuldur (Duda, 1985).

2.2.6. Bogue Formülleri

Kimyasal analizlerden elde edilen verilerle kireç doyumluk faktörleri ve modüller hesaplanır. Bu değerler klinkerin kalitesi hakkında bilgi verir. Kimyasal bileşenler ile Bogue denklemleri kullanılarak potansiyel faz miktarları hesaplanır. Bu hesaplamaların ön koşulu klinker eriyiğinin katı fazlar ile dengede kristalleşmesidir, bu durum pratikte gerçekleşmez. Stokiyometrik fazlar, saf C_3S (alit), C_2S (belit), C_3A ve C_4AF fazlarıdır. Pratikte ise yabancı iyonlar klinker fazlarının içine girerler (Güllü, 2006).

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. XRF metoduyla kimyasal içerikle-

ri tespit edilen klinker ve çimento numunelerinin Bogue formülü kullanılarak C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF % oranları hesaplanmıştır.

Tri Kalsiyum Silikat (C_3S);

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

Di Kalsiyum Silikat (C_2S);

$$C_2S = 2,87S - 0,754C \quad (7)$$

Tri Kalsiyum Silikat (C_3A);

$$C_3A = 2,65A - 1,69F \quad (8)$$

Tetra Kalsiyum Alumino Ferrit;

$$C_4AF = 3,0432F \quad (9)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çimento üretiminde çamur taşının kil taşına alternatif olarak kullanılıp kullanılmayacağına araştırıldığı bu çalışmada, çamur taşı, kil taşı ve kalker kullanılmıştır. Ham madde sahalarından temin edilen metaşist ve kil taşı numuneleri ayrı ayrı harmanlandıktan sonra kompozit numuneler haline getirilmiş ve bu numuneler üzerinde laboratuvar ölçeğinde bir dizi deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular aşağıda başlıklar halinde açıklanmıştır.

3.1. Ham Maddelerin Farin Özellikleri

Ham maddelerin kimyasal içeriklerinin öğrenilmesi için XRF cihazında oksit oranları tespit edilmiştir. XRF sonuçlarına göre Bogue formülünden yararlanarak çimento ana ham maddelerinin kireç doyumluk faktörü (LSF), silikat modülleri ve alüminyum modülleri hesap edilmiştir. Her bir ham madde için kızdırma kaybı analizi yapılarak sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir (TS EN 196-2, 2014). Ayrıca farin ham madde kompozisyonları hazırlanırken düzeltici katkı malzemesi olarak demir cevheri ve boksit cevheri kullanılmıştır. Düzeltici katkı maddelerinin kimyasal özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Ham madde örneklerinin kimyasal analiz sonucu

İçerik	Çamur Taşı %	Kil taşı %	Kalker %
SiO ₂	30,45	58,83	0,24
Al ₂ O ₃	4,68	16,44	0,07
Fe ₂ O ₃	2,30	7,58	0,05
CaO	32,26	1,01	55,45
MgO	0,52	3,08	0,49
SO ₃	0,07	0,17	< 0,01
Na ₂ O	0,03	1,30	< 0,01
K ₂ O	1,0	3,46	0
TiO ₂	0	0,65	0
P ₂ O ₅	0	0,12	0
Cr ₂ O ₃	0	0,03	0
Mn ₂ O ₃	0	0,09	0
KK	28,49	6,84	43,68
Toplam	99,80	99,60	99,98
SİM	4,36	2,44	2
ALM	2,03	2,16	1,4

Çizelge 1'de çamur taşı ve kil taşının SİM ve ALM içeriklerinin yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Katkı maddelerinin kimyasal içerikleri

İçerik	Demir Cevheri %	Boksit Cevheri %
SiO ₂	0,69	19,1
Al ₂ O ₃	0,35	45,4
Fe ₂ O ₃	0,14	18,18
CaO	34,1	1,68
MgO	0,65	0,31
SO ₃	42,4	0,30
Na ₂ O	0	1,02
K ₂ O	0,05	1,01
TiO ₂	0	0
P ₂ O ₅	0,01	0,02
Cr ₂ O ₃	0	0
Mn ₂ O ₃	0	0
KK	21,6	7,4
Toplam	99,99	99,96

Üretilen çimentonun cinsi ve özelliklerine göre oksit oranları ve dolayısıyla kireç standardı ayarlanmalıdır. Kalker, metaşist ve kil taşı ham maddelerinin kimyasal içeriklerinin çimento üretimi için uygun olduğu ve yardımcı katkı maddelerinin de Portland çimento üretimi için kullanılabilmesi görülmektedir (Çizelge 1).

Çimento üretiminde kullanılan ham maddelerin kompozisyonu ve homojenliği, gerek üretim süreci sırasında (kolay öğütülebilme, kolay pişme vb.), gerekse kullanım aşamasında istenen (dayanım, donma süresi, sertleşme süresi vb.) özelliklere etkileriyle ve üretilen farklı tip çimentoların istenen mineral faz oranlarının elde edilmesi için ham madde kompozisyonunun ve homojenliğinin önemi büyüktür (Gouda, 1979).

Laboratuvar ölçeğinde 1 kg kil taşı, 1 kg çamur taşı ve 1 kg kalker numuneleri kullanılarak kireç doygunluk faktörü (LSF): 98 olacak şekilde 6 farklı farin ham madde kompozisyonları hazırlanmıştır (Çizelge 3). Farin ham madde kompozisyonlarının Bogue formülünden yararlanılarak silikat (SİM) ve alüminyum modülleri (ALM) hesap edilmiştir. Hazırlanan farin ham madde kompozisyonlarına ait karışım oranları Çizelge 3'te verilmiştir. Ham maddelerin SİM ve ALM yüksek olması nedeniyle farin kimyasal içeriğine en yakın kompozisyonlar hazırlanmıştır. Üretilmek istenen farin numunelerinin dolayısıyla klinker bileşiminin oluşturulmasında kullanılan ana hammaddelerde Fe₂O₃ eksikliği olanlara demirli maddeler (demir cevheri gibi) Al₂O₃ eksikliği olanlara alüminli maddeler (Boksit gibi) içeren ilave düzeltici maddeler eklenmiştir. Ham maddeye Fe₂O₃ (Demir Cevheri) ve Al₂O₃ (boksit) ilavesi ile pişmeyi kolaylaştırıcı yönde etki etmesi beklenmektedir.

Çizelge 3. Ham madde kompozisyonları

Kodlar	Kalker %	Çamur taşı %	Kil Taşı %	Demir Cevheri %	Boksit Cevheri %
HK 1	52,1	46,9	0	1	1
HK 2	51,6	48,4	0	0	0
HK 3	68,5	16,5	15	0	0
HK 4	68	16,8	14,2	1	1
HK 5	54	42	0	1,5	2,5
HK 6	76,9	0	22,1	1	0

Ham madde kompozisyonları oluşturulurken LSF değerleri 98 olarak belirlenmiş ve farin kimyasal analizlerinden yararlanılarak Bogue formülüne göre çimento modülleri hesaplanmıştır (Çizelge 4). Normal kalitede bir klinkerden beklenen LSF değeri 95–98 arasında seyreder. LSF değerlerinin 100 ün üzerinde olması, ortamda reaksiyona girmemiş serbest kireç bulunduğuna işaret eder. 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 anzast (manto iç astarı koruyucu kabuk) zayıf olur (Öztürk, 2016).

Çizelge 4. Farin kimyasal analiz sonuçları

İçerik	Farin I	Farin II	Farin III	Farin IV	Farin V	Farin VI
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	14,68	14,86	14,01	13,6	13,81	13,46
Al ₂ O ₃	2,26	2,3	3,29	3,8	3,18	3,72
Fe ₂ O ₃	1,72	1,14	1,55	1,77	2,36	2,32
CaO	44,05	44,23	43,46	43,04	43,58	42,89
MgO	0,5	0,5	0,88	1,08	0,57	1,06
SO ₃	0,01	0,01	0,04	0,05	0,02	0,05
Na ₂ O	0,01	0,01	0,05	0,07	0,02	0,07
K ₂ O	0,05	0,04	0,42	0,62	0,11	0,6
KK	36	36,1	36	36,1	33,19	35,65
Toplam	99,28	99,19	99,7	99,97	99,82	99,83
LSF	98,13	98,1	98,49	98,22	98,96	98,41
SİM	3,69	4,32	2,9	2,44	2,49	2,23
ALM	1,32	2,02	2,12	2,15	1,35	1,6

Silikat modülü klinker kalitesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. İşletmelerde tercih edilen silikat modül değeri 2,3–2,45 arasındadır (Öztürk, 2016). Farin numunesi ile yapılacak endüstriyel çalışmalarda SİM miktarı düşürülmediği takdirde, hazırlanacak farinin güç pişeceği ve döner fırın yakıt tüketiminin artacağı öngörülmektedir. Aynı zamanda yüksek silikat modülü sayesinde oluşacak çimentonun ilk donma (priz) süresinin gecikebileceği, fırın tuğla astarında anzast bölgesinde

zayıflamalar meydana gelebileceği ve fırın tuğlalarının zarar görebileceği bir üretim prosesi gerçekleştirilebilir. Oluşturulan farin kompozisyonlarının SİM ve ALM incelendiğinde çimento üretimi için Farin V ve Farin VI numunelerinin daha uygun olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu iki numuneye laboratuvar ölçekli pişebilirlik testi yapılmıştır.

3.2. Ham Maddelerin Pişebilirlik Özellikleri

Pişebilirlik incelemesi için farin hazırlanmasında; optimum kalitede klinker parametrelerinden LSF: 98 esas alınmış ve malzeme karakteristiğine bağlı olarak çamur taşı ile oluşturulan farinin SİM: 2,49 ve ALM: 1,35; kil taşı ile oluşturulan farinin SİM: 2,23 ve ALM: 1,60 olan bir karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan farin numunelerinin pişebilirlik incelemesi için 1200-1,300-1,350-1,400 ve 1,450°C sıcaklıklarda Protherm marka kül fırınında programlı ısıtmaya tabi tutulmuştur. Elde edilen klinkerizasyon numunelerinin 1,450°C'de oluşturulan klinkerlerde Klinker V numunesinin serbest CaO değerlerinin 1,80; klinker VI numunesinin serbest CaO değerlerinin 1,50 olması hazırlanan her iki farinin kolay pişme karakterine (% S.CaO: 2.00'den küçük) sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5. Klinker kimyasal analiz sonuçları

İçerik	Klinker V	Klinker VI
	%	%
SiO ₂	21,69	20,97
Al ₂ O ₃	4,99	5,78
Fe ₂ O ₃	3,71	3,62
CaO	68,46	66,82
MgO	0,89	1,65
SO ₃	0,03	0,08
Na ₂ O	0,03	0,11
K ₂ O	0,17	0,94
KK	0,3	0,3
TOPLAM	100	100
SİM	2,49	2,23
ALM	1,34	1,6
LSF	99,14	98,41

Oluşturulan klinkerler kalite parametreleri açısından incelendiğinde, her iki klinker numunesinin de optimum kaliteden daha yüksek kaliteye sahip olduğu ($C_3S > \%60$) gözlenmektedir. Klinker V likit faz miktarı (%24,22), hammadde karakteristiğine, SİM ve yüksek ALM değerlerine bağlı olarak düşük (optimum %27 civarı), Klinker VI hammadde karakteristiğine bağlı olarak düşük SİM ve yüksek ALM değerlerine bağlı olarak yükseklik göstermektedir. (Çizelge 6) Klinker V'in yüksek C_3S içermesi erken dayanımı yüksek çimento üretilebileceğini, Klinker VI' nin ise C_2S miktarının yüksek olması geç dayanımı yüksek bir çimento elde edilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 6. Klinker ana komponentleri oranı

İçerik	Klinker V %	Klinker VI %
C_3S	70,83	64,48
C_2S	8,77	11,5
C_3A	6,96	9,21
C_4AF	11,29	11,01
Sıvı Faz	24,22	27,99

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışma neticesinde çamur taşının bünyesine bir miktar demir cevheri ve boksit cevheri katılmak suretiyle oluşturulacak ham madde kompozisyonunun çimento üretiminde kil taşına alternatif olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

Oluşturulan klinkerler kalite parametreleri açısından karşılaştırıldığında, çamur taşı (klinker V) ile üretilen klinkerin C_3S oranı, kil taşı (klinker VI) ile üretilen klinkerin C_3S oranından % 6,35 daha yüksek çıkmıştır. Bu da klinker kalitesini belirleyen alit oranının çamur taşı ile üretilen klinkerde kil taşı ile üretilen klinkere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Çamur taşının sıvı faz oranı ise optimum değerden daha düşük, kil taşının sıvı faz oranı ise optimum değerden daha yüksek çıkmıştır. Kil taşı ile oluşturulan farinin kullanımında kemer oluşumu açısından likit faza dikkat edilmesi önemlidir. SİM ve ALM' nin optimum noktaya çekilmesi ile (ilave düzeltici madde kullanımı de-

mir cevheri ve kum gibi) oluşan kil taşı klinkerde klinker kalitesinin ve likit faz miktarının olumlu yönde etkileneceği düşünülmektedir.

Elde edilen laboratuvar ölçekli sonuçlar, çalışmada yakıt kullanılmadığı göz önünde bulundurularak ele alınmalıdır. Kullanılacak yakıtın pişme kabiliyeti üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi de ayrıca önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

Duda, W.H., 1985. International Process Engineering in the Cement Industry. Cement-Data-Book, 1.

Folsberg, J., 1997. The Air-Swept Ring Roller Mill for Clinker Grinding, XXXIX. Cement Industry Technical Conference. 03 May 1997.157-176.

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

Gültekin, F., Hatipoğlu E., Ersoy A., 2009. Ladik-Hamamağdı (Samsun) Sıcak ve Soğuk Su Kaynaklarının Hidrojeokimyası ve Kökenselel Yorumu. Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Dergisi, Yerbilimleri, 31 (2), 111-126.

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

Korkmaz, A.V., 2017. Çimento Üretiminde Kil Ham Madesine Alternatif Olarak Metaşistin Kullanılabilirliği. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Manias, C., Madsen I.C., and Retallack D., 2001.Plant Optimisation and Control Using Continuous On-line Xrd for Mineral Phase Analysis. ZKG International, 54(3), 138-145.

Öztürk, E., 2016. Çimento Sektöründe Alternatif Ham Madde ve Alternatif Yakıt Kullanımının Çevresel Yararlarının Değerlendirilmesi. Yüksek lisans tezi. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sarı, E., 2008. Samsun'un Genel Jeolojisi ve İmar Planına Ait Çalışmalar. Samsun İmar Raporu.

Telford, T., 1999. Portland Cement Composition, Production and Properties. In: Tomas T. (ed.), Chapter 2, Pergamon Press, Maruzen Company, Tokyo, Japan, 3-10.

TS EN 196-2, 2014, Çimento Deney Metodları, Çimentonun Kimyasal Analizi. Türk Standardları Enstitüsü.

Wilcox, S., 1995. From The Mists of Time. International Cement Review, 73-82.

