

## ÇİMENTO SANAYİNDE ALTERNATİF HAMMADDELER

Ali UYGUN\*

1978 yılı sonu itibari ile Türkiye’de yapımına başlanacak ve temeli atılmış 15 çimento fabrikasının hammadde gereksinimini karşılamak üzere yapılacak olan etütler için MTA görevlendirilmiştir. Yapılan etütler sonucunda “7 Gelin” olarak adlandırılan Lalapaşa, Denizli, Ladik, Ergani, Kurtalan, Urfa ve Adıyaman Çimento Fabrikalarının inşa edilmesine karar verildi ve yapımı gerçekleştirildi. O dönemdeki sayılara bakacak olursak Türkiye yılda 20 milyon ton dolayında çimento üretmekte idi. Geçen 30 yıla yakın sürede, 2006 yılında Türkiye yaklaşık 48 milyon ton çimento üretmiş ve bunun 6 milyon tonunu ihraç etmiştir. Kişi başına çimento tüketimi halen 600 kg/yıl civarındadır. Avrupa ülkelerinin alt yapı yatırımlarını tamamlayana kadar yılda kişi başına 800-1000 kg/yıl dolayında çimento tükettikleri bilinmektedir. Bu bakımdan halen yürüyen yatırımlarla 60 milyon tonu aşacak kapasitenin önümüzdeki dönemde Türkiye’nin gereksinimini karşılaması beklenmektedir.

Türk Çimento Sanayi büyüklük olarak Avrupa’da birinci, dünyada ise dördüncü sırada yer almaktadır. Bu çimento üretimi yaklaşık 80 milyon ton hammadde tüketimini gerektirmektedir. 2003 yılında dünya toplam hammadde tüketiminin yakıtlar dahil 32 milyar ton olduğu göz önüne alınırsa, Türkiye’deki çimento hammaddeleri üretimi % 0.25 gibi azımsanmayacak bir miktarı oluşturmaktadır.

Kuşkusuz kireçtaşı, marn, kil, tras gibi temel çimento hammaddeleri jeolojik açıdan da bol bulunan kayalardır. Bazı yerel sorunlar dışında bu hammaddelerin temini bir işletmecilik ve taşımacılık sorunudur. Ancak günümüzde artık eski

adıyla “Portland” adını verdiğimiz klasik çimentonun dışında kalan “Beyaz çimento BÇ”, “Düşük alkali çimento LAC”, “Sülfat rezistanslı çimento SRC”, ve “ Yüksek alüminalı çimento HAC” gibi özel çimentolar önem taşımakta ve daha yüksek fiyatlara satabilmektedir. Bu çalışmanın başlıca amacı da bu tip çimentoların üretiminde kullanılan “Kaolen” “Pirofillit”, “Boksit”, “Mikrosilika”, “Albit”, “Kuars” gibi hammaddelerin ve spesifikasyonlarının tanıtılmasıdır.

### KAOLEN

Başta beyaz çimento olmak üzere LAC üretiminde de kullanılan kaolen  $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$  önemli bir hammadde. Türkiye’nin yıllık kaolen üretimi 700 bin ton dolayında olup, bunun yaklaşık %50 si çimento sanayinde tüketilmektedir. Bu kaolenin önemli bir bölümü de İspanya, Tunus, Yunanistan, Lübnan, Birleşik Arap Emirlikleri ve Suudi Arabistan gibi Akdeniz havzası ülkelerine beyaz çimento kaoleni olarak ihraç edilmekte, bir bölümü ise Türkiye’de seramik, dolgu ve kağıt dışında BÇ ve LAC üretiminde kullanılmaktadır. Beyaz çimentoda kullanılan kaolenin genel olarak spesifikasyonu %0.5’in altında  $Fe_2O_3$ , 100 ppm krom ve 15 ppm manganez’dir. Fazla krom yeşil, manganez ise siyah renge yol açar.

BÇ’de kullanılan kaolenlerde alümina miktarı genelde %18-20 civarındadır. Ancak kum değirmeni olan fabrikalar silikat modülünü regüle etmek için ucuz silis kumu kullandıklarından alüminası % 28 e kadar olan kaolen talep edebilmektedir. Türkiye kaolenleri volkanik kökenleri nedeniyle granitik kaolenlere göre daha az serbest silis (kuars) içerdikleri için pişme avantajları nedeniyle tercih edilmektedir. Daha ileri dönemlerde Sivas dolayının töseki oluşumlarının da kaolen yerine kullanılması beklenmektedir.

Düşük alkali çimento üretiminde kullanılan kaolenlerin genel spesifikasyonu maksimum % 0.4  $K_2O$  ve 0.2  $Na_2O$  olarak verilebilir. Bu mik-

tarlar diğer komponentlere göre değişmekle birlikte, örneğin LAC yapımında tüketilen Çanakka-le kaolenlerinde toplam alkali % 0.4 ü geçmemektedir (Uygun, 1998).

Kaolen'in çimentoda başka bir tüketimi de katkı maddesi olarak metakaolen formundadır. Metakaolen katkılı betonlarda 1000 kg/cm<sup>2</sup>ye ulaşan yüksek mukavemetlerde elde edilebilmektedir. Ancak 400-600 USD ton düzeyindeki fiyatlar bu konuda oldukça caydırıcıdır. Aynı şekilde bir kaolen türü olan halloysit de yüksek yüzey alanı nedeniyle bu amaçla kullanılabilse de yine fiyat açısından pek şans bulamamaktadır.

## PIROFİLLİT

Talk'a benzeyen, ancak magnezyumun yerinde ideal formülünde (Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> % 28 dolayında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren pirofillit aslında bir refrakter mineraldir. MTA tarafından 1970 li yıllarda Pütürge masifinde saptanan pirofillitler retrograd (gerileyen) metamorfizma koşullarında distenlerden dönüşmüştür (Uygun ve Solakoğlu, 2002). Ayrıca dünyada hidrotermal alterasyon kökenli pirofillitler de bilinmektedir.

Önceki dönemlerde çok kısıtlı oranda çalıştırılan pirofillitler Mersin-Çimsa'nın 1990 dan bu yana beyaz çimento üretiminde pirofillit kullanmaya başlaması ile günümüzde 120 bin ton yılı aşan miktarlarda tüketilmeye başlanmıştır ve Türkiye Dünya pirofillit üretiminde 5. sırada yer almaktadır. Pirofillit'in başlıca avantajı kaolene göre su içermemesi, düşük demir ve krom'un yanı sıra, metamorfik kökenli olduğu için kaolen'de ortaya çıkabilen alümit de içermemesidir.

Türkiye'de genelde silikat modülü 4-4.5 olan pirofillitler tercih edilirken G.Kore'de % 9-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerenler dahi beyaz çimentoda kullanılmaktadır. Malatya pirofillitlerindeki kuvarslar düşük sıcaklık oluşumları olduğundan pişme açısından fazla problem taşımazlar, ayrıca bu metamorfik parajenezdeki dumortierit ve apatit gibi aksesuar mineraller bor yada flor içerdiklerinden, pişme sıcaklıklarını düşürme açısından önemli katkılar sağlamaktadır. Mersin-Çimsa'nın "Superwhite" olarak nitelendirilen ve Avrupa'nın en kaliteli olarak bilinen beyaz çimentosunu üretbilmesindeki en önemli etken kuşkusuz ki pirofillit kullanımıdır.

## MİKROSİLİKA-GAYZERİT

Beton katkısı olarak yüzey alanı çok büyük olan silica fume (silis dumanı) kullanımı uzun süredir bilinmektedir (Yeğinobalı, 2003). Doğal amorf silisin yine katkı olarak kullanımı ise yakın dönemlerde ortaya çıkmıştır. Halen Yeni Zelanda ve Kanada'da işletilen bu tür oluşumlar Anglosakson literatüründe gayzerit olarak da bilinen, volkanizmanın son aşamasında sıcak su kaynaklarından yayılan, amorf yapıdaki silis oluşumlarıdır. Bir tür silisli sintere benzeyen mikrosilikanın oluşumu, silisin eriyebilirliğinin 100 derece dolayındaki sıcaklıklarda 400 ppm'e ulaşmasından kaynaklanmaktadır.

Türkiye'de şu ana kadar başlıca 3 bölgede mikrosilika varlığı bilinmektedir. Balıkesir-Sındırgı-Düvertepe mikrosilikası ile yapılan deneylerde şu mukavemet sonuçlarına varılmıştır:

	2 Gün (kg/cm <sup>2</sup> )	7 Gün (kg/cm <sup>2</sup> )	28 Gün (kg/cm <sup>2</sup> )
Klinker	216	386	483
+%5 mikrosilika ile	282	461	603
+%10 mikrosilika	296	464	617

Bu değerler mukavemetlerin 7 günde %19, 28 günde %24 arttığını göstermektedir.

Aksaray-Gelveri mikrosilikası ile yapılan deneylerde ise saptanan gelişmeler şunlardır:

	1 Gün (kg/cm <sup>2</sup> )	2 Gün (kg/cm <sup>2</sup> )	28 Gün (kg/cm <sup>2</sup> )
Klinker +%12 tras+%6 kçt+Alçı	78	152	352
Klinker +%12 tras+%6 silika+Alçı	87	170	392

Mikrosilikanın katkı olarak kireçtaşı yerine sağladığı mukavemet artışı %15 dolayındadır.

Isparta-Keçiborlu mikrosilikası ile Süleyman Demirel Üniversitesi'nde yapılan çalışmalar ise optimum % 10 mikrosilika ilavesi ile C<sub>2</sub>O bentonunun mukavemetleri 7 günde 160'dan 200 (kg/cm<sup>2</sup>)'ye 28 günde 200 den 240 (kg/cm<sup>2</sup>)'ye yükseltilebilmiştir (Davraz ve Gündüz, 2003).

Ancak mikrosilika şu anda Türk çimento sanayinde gözenekli ve zaman zaman tebeşirsi yapısı yüzünden pek tercih edilmemektedir. Bu durum betondaki ilk mukavemetlerin düşük kalmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte yerel kay-

nakların kullanımı Türkiye'deki yaygın genç volkanizmanın başka mikrosilika kaynakları sunma potansiyeli nedeniyle çok fazla gecikmeyecektir.

### BOKSİT-DİYASPORİT

Boksit grubunun başlıca mineralleri gibsit, böhmit ve diyasporit'tir. Alüminyum modülünün gerektirdiği durumlarda farine boksit katılması, pişebilirliği kil minerallerine göre biraz sorun taşısa da kullanılan bir yöntemdir. Çeşitli dönemlerde aşağıdaki çimento fabrikalarında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> boksitleri kullanılmış, bunlar ayrıca farine demir katkısı da sağlamışlardır.

	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>
Zonguldak-Kokaksu	41	19	19
Konya-Ereğli	55	22	5
Isparta-Yalvaç	32	25	28

Diasporit ise yüksek alüminalı çimento (HAC) yapımında kullanılan bir mineraldir. Çin kökenli refboksitlerin seçeneği olan diasporit aslında zımpara mineralidir ve öğünmesi büyük sorun oluşturduğundan ancak parça cevher ve düşey fırınlarla çalışılabilmektedir. HAC'da kullanılan diyasporitin yüksek alümina ve düşük silis içermesi beklenir. Diasporit kullanımındaki önemli bir nokta da reaksiyona giren alüminanın bir bölümünün korindon'a ( $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dönüşmesi ve ancak 1950 derecede eriyebilen bu mineralden oluşan bir zırhın ya da kümelerin, fırınların iç çeperini kaplayarak elden çıkmasına neden olmasıdır.

### ALBİT-LÖKOGRANİT

Beyaz çimentoda kullanılan volkanik kökenli kaolenler bazen alünit nedeniyle SO<sub>3</sub>, denizel kiltaşlarının önemli bir bölümü de piritten kaynaklanan kükürt içerirler. Özellikle yakıt olarak kullanılan petrokottaki kükürt de hesaba katılırsa, fırında önemli bir miktarda kükürtdioksit fazı ortaya çıkar. Farinde alkali miktarı düşükse, fazla kükürdü alkalisülfür ve sülfatlar şeklinde uzaklaştırmak için alkali bypası ya da alkali katılması başlıca çözümlerdir.

Serizit ya da muskovitli şeyl ya da şistler bu konudaki ilk seçeneklerden birisidir. Bunların mevcut olmadığı durumda pişebilirliği çok iyi olmasa da feldspatlardan yararlanılabilir. Sodyumlu feldspat (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) albit Türkiye'de oldukça bol bulunan ucuz bir cevherdir. Demirin çok düşük olması nedeniyle özellikle beyaz çimento farininde kullanılabilir. Potasyumlu feldspatlar ise oldukça pahalıdır. Bazı durumlarda miksfeldspat türleri, ki Söke civarının % 4 K<sub>2</sub>O, % Na<sub>2</sub>O içeren karışık cevherleri buna iyi bir örnektir, alkali katkısı açısından iyi bir çözüm oluşturmaktadır (Uygun ve Gümüşçü, 2000).

Alkali yönünden diğer seçenekler riyolit ve riyolitik tüfler, lökograditler ve pegmatitlerdir. Bu tip kayaların tümünde genelde % 6-7 nin üzerinde alkali mevcut olmakla birlikte kullanım açısından belirleyici en önemli nokta kayadaki kuvarsın tane boyu ve kayacın homojenliğidir. Zira iri taneli kuvars öğünme ve dolayısı ile pişme sorunlarını birlikte getirmektedir.

## KUVARS KUMU VE SİLİS

Silikat modülünü denkleştirmek için kuvars kumu kullanımına zaman zaman başvurulmaktadır. Ancak bu durumda belirleyici etken kuvarın tane boyudur. Zira ayrı bir kum değirmeni mevcut değilse kuvarın farin inceliğine öğütmek çok zordur. Bu da iri kalan kuvarın tanelerinin ancak kenarlarından dağlanmasına, asıl mineralin reaksiyona girmesine yol açmaktadır.

Bu sorunları aşmak için çok ince taneli kuvars kumu, yıkanmış kumun elek altı, mikronize kuvars, daha önce değinilen mikrosilika, pumisit (pomza kumu), diatomit, radyolarit, silisifiye kaolen, siltli kil ve kiltaşlar, çamurtaşı, pelitik şistler, silisli şeyl, ince taneli riyolit ve riyolitik tüfler silis katkısı için başvurulacak başlıca seçenekler olmaktadır. Özellikle beyaz çimento ve SRC yapımında silisli kaynaklara başvurulması önem taşımaktadır. Ancak bu tür bir katkı kullanıldığında olay sadece kimyasal bileşime göre basit bir karışım hesabı olarak görülmemeli, kullanılacak malzemenin mineralojik bileşimi ve bunun öğünme ve pişmeye olacak etkisi mutlaka irdelenmeli ve araştırılmalıdır.

## DEĞİNİLEN BELGELER

Davraz, M., ve Gündüz, L., 2003, Isparta yöresi amorfsilika kayacının katkı maddesi olarak beton dayanımına etkisi, III. Ulusal Kırmataş Semp. S.3 5-42, İstanbul.

Uygun, A., 1998, Çanakkale-Sarıbeyli Ana Ocak Rezerv Raporu, Esan Rapor No. 724, (yayınlanmamış).

— ve Gümüüşçü, A., 2000, Çine Asmasifi albit yataklarının jeolojisi ve kökeni, MTA Dergisi 122, s.25-32, Ankara.

— ve Solakoğlu, E., 2002, Pütürge (Malatya) masifindeki pirofillit yataklarının jeolojisi ve kökeni, MTA Dergisi 123-124, s.13-19, Ankara.

Yeğınobalı, A., 2003, Silis dumanı ve çimento ile betonda kullanımı, TÇMB AR-GE, Ankara.