

# ÇİMENTO ÇEŞİTLERİ, ÖZELLİKLERİ, HAMMADDELERİ VE ÜRETİM AŞAMALARI

Feyyaz KAPKAÇ\*

## GİRİŞ

Dünyada ilk çimento üretimi 1824 yılında İngiltere'nin Leeds kentinde Joseph Aspdin tarafından ince taneli kalker ve kil karışımının pişirilmesinin ardından öğütülerek gerçekleştirilmiştir. Üretilen çimentonun özellikleri ve rengi bu Leeds'e yakın Portland isimli adadan getirilen doğal yapı taşına benzediği için adına Portland çimentosu denilmiştir. Çimento yeterli sıcaklıkta pişirilmediği için bazı olumsuz (yetersiz) tarafları görülmüştür. 1845 yılında Isaac Johnson isimli İngiliz, Portland çimentosunun özelliklerini iyi pişirmeden sonra geliştirerek bugün dünyanın her tarafında kullanılabilir hale getirmiştir.

1845 yıldan bu yana üretilmekte olan çimento, günümüzde en önemli yapı malzemesi olma özelliğini korumaktadır. Bu süre içinde çimento üretim teknolojisinde büyük önem kaydedilmiştir. Öncelikle yaş öğütme sistemden kuru öğütme sisteme geçilerek enerjide büyük ölçüde tasarrufu sağlanmıştır. Bunun yanında üretilen çimento kalitesinde geliştirilerek kalite-ye iyileşme sağlanmıştır.

Her çeşit beton ve harç yapımı için uygun olan Portland çimentosu dünyada olduğu gibi ülkemizde de başlangıçta sadece portland çimentosu olarak üretilirken, daha sonra çimento klinkerine tras, yüksek fırın cürufu, uçucu kül gibi pozolanik özellikte maddelerde katılarak farklı özellikler taşıyan çimento tipleri de kullanılmaya başlanılmıştır. Bugün ülkemizde Türk standardı bulunan 16 çeşit çimento bulunmaktadır. Ancak bunların içinde portland ve katkılı portland çimentoları tüketimin önemli kısmını oluşturur. Türkiye de 2010 yılında 66.200.000 ton (T. C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı,

2011), 2011 yılında 68.000.000 ton (T. C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2012), 2012 yılında ise 63.879.50 ton (Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, 2013) çimento üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu rakama Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğine üye olmayan tesislerdeki üretimde dahil edildiğinde 2012 yılında % 0,52'lik üretim düşüşü beklenmektedir. Tüm dünyada üretilen çimentoların % 90'ını normal portland çimentosu oluşturmaktadır.

## ÇİMENTO ÜRETİMİNİN TARİHÇESİ

Çimento sektörü; başlıca silisyum, kalsiyum, alüminyum, demir oksitlerini içeren hammaddelerin teknolojik metotlarla sinterleşme derecesine kadar pişirilmesi ile elde edilen yarı mamül madde "klinker" in, tek veya daha fazla cins katkı maddesi ile öğütülmesi yoluyla üretilen hidrolik bağlayıcıları içeren bir sektördür.

Türkiyede ilk çimento fabrikası 1911 yılında tek fırınla Darıca'da kurulmuştur. 1950'li yıllara kadar Ankara, Zeytinburnu (İstanbul), Kartal (İstanbul) ve Sivas'ta çimento fabrikaları açılmıştır. 1950'den sonra Türkiye Çimento Sanayi kurulmasıyla üretim artışı sağlanmasına rağmen 1970'lere dek talep yeterli derecede karşılanmamıştır. 1978 yılı sonlarında temeli atılmış olan 15 kadar çimento fabrikası projesinin hammadde araştırmaları Devlet Planlama Teşkilatı o zaman ki ismi Maden Tetkik Arama Enstitüsü olan MTA Genel Müdürlüğü'nü görevlendirilmiştir (Uygun, 2012).

MTA, rezerv konusunda etütleri olumlu sonuçlandırılan Lalapaşa, Denizli, Ladik, Kurtalan, Ergani, Şanlıurfa ve Adıyaman fabrikaları kurulmuştur. Daha sonraki yıllarda ise çeşitli çimento fabrikalarının hammadde ihtiyaçlarının etüdünün yanında, son yıllarda çeşitli illerde kurulmak istenen çimento fabrikalarına yönelik olarak hammadde etütlerinin bir kısmı talepler doğrultusunda yine Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü tarafından gerçekleştirilmiştir (Uygun, 2012).

\*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı – Ankara

## ÇİMENTO ÜRETİM AŞAMALARI

Çimento üretimi sırasında belli aşamalardan geçmektedir. Şekil 1'de görülen çimento üretim şemasına göre;

1. aşamada ocaklardan patlatılarak çıkarılan çeşitli hammaddeler nakil araçlarına yüklenerek kırılmak üzere konkasörlere taşınır.

2. aşamada konkasörlerde kırılan hammaddeler ayrı ayrı stoklanır.

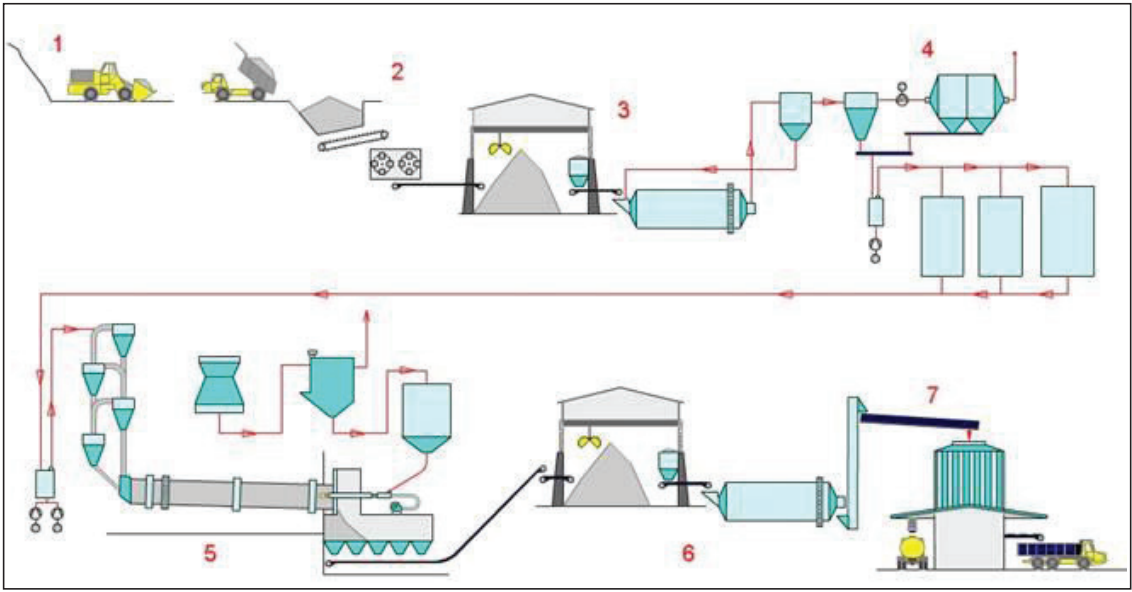
3. aşamada stoklardan alınan hammaddeler belli oranlarda karıştırılarak farin değirmenlerinde öğütülür.

4. aşamada Farin adını alan karışım pişirmek üzere farin stoklarında stoklanır.

5. aşamada ön ısıtıcılardan geçirilerek döner fırına sevk edilen farin yaklaşık 1400-1450 0C sıcaklıkta pişirilir.

6. aşamada döner fırından klinker olarak çıkan yarı mamül ürün soğutucuda soğutulur. Alçıtaşı ve üretilen çimento cinsine uygun katkılarla çimento değirmenlerinde öğütülür.

7. aşamada çimento cinslerine göre ayrı silolarda stoklanan çimento, torbalı ve dökme çimento olarak satışa sunulur.



Şekil 1- Çimento üretim şeması.

## ÇİMENTO ELDE EDİLMESİ

Portland çimento klinkeri esas olarak kalker ve kilin uygun oranlarda karıştırılması ve döner fırında yüksek sıcaklıkta sinterleşmeye kadar kızdırılmasıyla elde edilmektedir. Dolayısıyla klinker kabaca  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşenlerinden oluşmaktadır. Çimento üretimi sırasında priz ayarlayıcısı olarak bir miktar alçıtaşı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) katılmaktadır. Ancak Portland çimentosu içinde her bir bileşenin kütle oranının belli sınırlar içinde tutulması zorunludur.

Klinker bileşiminde bulunan bu oksitler, stokiometrik değerlere, klinkerin fırında kızdırılma sıcaklığına ve fırın çıkışında soğutma derecesine bağlı olarak değişik oranlarda kalsiyum silikat ve alüminyum silikat bileşiklerini oluştururlar.

Çok çeşitli çimento olmasına rağmen bu gün dünyada en çok üretilen Portland çimentosu üretimini sağlayan en uygun kayaç marnlı kalker (killi kireçtaşıdır). Fakat her yerde uygun kimyasal bileşimdeki kayacı bularak tek hammaddeden çimento klinkeri yapmak mümkün değildir.

Portland çimentosu klinkerinin temel hammaddeleri olan kireçtaşı ve kil hiçbir vakit doğada saf halde bulunmaz. Bunların içinde çeşitli yabancı maddeler bulunur ve bunlarda çimento içinde yer alırlar. Bu nedenle Portland çimentolarının % 90'ını oluşturan CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi temel bileşenleri dışında MgO, SO<sub>3</sub> ve Alkali oksitler(K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O) bulunur.

Çimentoyu oluşturan CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> klinker oluşumu sırasında yüksek sıcaklıkta birbiri ile birleşerek Trikalsiyum silikat (3CaO.SiO<sub>2</sub>), dikalsiyum silikat (2CaO.SiO<sub>2</sub>), trikalsiyum alüminat (3CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve tetra-kalsiyum alümino ferrit (4CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)'i oluşturur. Bu bileşikler saf bir şekilde laboratuvarında elde etmek mümkündür. Ancak hammadde karışımı içinde değişik stokiometrik oranda bulunan oksitlerin birbirlerini etkilemeleri ve bunların dışında yabancı maddelerinde bulunması klinker bileşenlerini ideal ve teorik durumlardan farklı bir şekilde bulunmasına yol açar.

## ÇİMENTO HAMMADDELERİ

Bunun için çeşitli kimyasal bileşimdeki kayalar kullanılır. Başlıca kullanılan çimento hammaddeleri kireçtaşı, marn, kil, kiltası, şeyl, killi şistden ibarettir. Bunların dışında hammaddelerin karışımını düzenlemek için demir cevheri, pirit külü, silisli kum, kumtaşı, boksit, diyasporit, alüvyon kili gibi maddeler kullanılır. Ayrıca kireçtaşının öğütülmesi sırasında alçıtaşı (jips) pozolanik maddeler ve tras ile yapay olarak elde edilen yüksek fırın curufu, uçucu killer kullanılır. Beş adet çimento hammadde grubu bulunmaktadır.

I. Grup: Karbonatlı hammaddeler; marnlı kalker, marn, kalker (kireçtaşı), tebeşir ve mermer.

II. Grup: Killi hammaddeler, kil ve kiltası, şeyl, curuf, uçucu küller, killi şist, alüminyum cevheri atıkları ve kaolin.

III. Grup: Silisli hammaddeler, kum, kalsiyum silikatlar, kuvarsit, diyatomit, pozolanik topraklar.

IV. Grup: Demirli hammaddeler, demir cevheri (genellikle hematit), pirit külü ve demir oksit.

Portland çimentosu yapımında kullanılan ana hammadde klinker kimyasal bileşimine en uygun olan % 75-76 CaCO<sub>3</sub> içeren marnlı kalkerdir (killi kireçtaşı). Marnlı kalkerin bulunmadığı durumlar da kalker ve kil ana hammadde olarak kimyasal bileşimlerine göre ham karışımların teorik formüllerinden belirlenen miktarlarda karıştırılarak çimento yapılır. Düzenleyici olarak demirli, silisli maddeler katılmaktadır.

Son 35 yıl içinde Türkiye'de endüstriyel hammaddeler konusunda önemli mesafeler kat edilmiştir. Ülkenin cam, seramik ve çimento sektöründe avrupada eriştiği konum ortadadır. Bu noktadan hareketle bugün Türkiye'nin pek çok önemli sanayi ve madencilik kuruluşunun temelinde Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü'nün katkısı çok büyüktür. Ülkenin sanayileşme sürecinde sanayi kuruluşlarının hammadde ihtiyacını gidermeye yönelik olarak Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü bünyesinde Endüstriyel Hammaddeler ayrı bir daire başkanlığı altında endüstriyel hammadde araştırmalarını gerçekleştirmiştir.

Bu kapsam da yukarıda isimleri verilen doğal çimento hammaddelerinin yanında Türkiye'de profillit, zeolit, halloysit, olivin, trona, tenardit, spiyolit (lületaşından farklı amaçla kullanılan), huntit gibi endüstriyel kaynaklar ortaya çıkarılmış ve bunların bir kısmı çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Her ne kadar çimento hammaddesi sıkıntısı yok olarak görülüyorsa da fabrikalara yakın kaynakların azalması veya fabrikaların şehir merkezi için de bulunması gibi sebepler ve çevreye duyarlı düzenlemeler madencilik faaliyetlerine kısıtlamalar getirmektedir.

Türkiye de yılda yaklaşık 68.000.000 ton çimento üretilmektedir. Çimento klinkerinin % 65 CaO olarak alınmakta olup, 68/100 x 65= 44.200.000 ton CaO'e (kirece) ihtiyaç vardır. Yakılan saf bir kireçtaşının % 56'sı CaO'dur. 44.200.000 ton CaO elde edebilmek için

44.200.000 x 100/56= 78.900.000 ton kireçta-  
şına ihtiyaç vardır. O halde  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$   
gibi oksitleri elde edilebilecek diğer hammad-  
delerle birlikte 100.000.000 ton bir hammadde-  
ye ihtiyaç vardır.

Çimento uygun kimyasal ve mineralojik bi-  
leşimde tek hammadde bulunmadığı takdirde  
genellikle değişik nitelik ve kimyasal bileşim-  
deki kayaçların bir oran ve esasa göre yapılan  
karışımlardan elde edilir. Bu karışımlardaki he-  
def uygun nitelikte klinker yapmaktır.

Çimento yapımında kireç (CaO), silis, alü-  
minyum, demir oksitlerin miktar ve oranlarına  
göre temin edilecek bir hammadde karışımının  
önemini vurgulayan bu formüller bir kısmı yal-  
nızca teorik varsayımlara, bir kısmı da pratik  
ve teknik deneyimlerin uygulaması ile elde  
edilir. Hangi durumda olursa olsun çimento  
yapımında kullanılacak hammaddeler ile elde  
edilen çimentonun nitelik ve özelliklerini gös-  
termek için saptanan formüller olup, çimento-  
ların bileşimleri hakkında bir fikir verirse de tek  
başına fazla bir şey ifade etmemektedir.

Bunun için günümüze kadar çok yönlü  
araştırmalar yapılarak gerek hammadde açı-  
sından ve gerekse elde edilen çimentonun ni-  
telikleri açısından bazı prensipler sağlanmıştır.  
Karışım oranlarının saptanmasında genellikle  
hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları esas  
alınır, karışım oranlarının saptanmasında Ec-  
hel formülü, modüller için Michaelis formülü en  
fazla kullanılır. Bunlardan Echel formülü, bir  
kısmı marn veya kilin, kaç kısım kireçtaşı ile  
karıştırılması gerektiğini gösterir.

Çimento hammaddesi etütlerinde, Kireçta-  
şı kil kombinasyonları ile oluşacak klinker özel-  
liklerini belirlemeden önce genel olarak ideal  
klinkerin kimyasal kompozisyonlarını ve oksit-  
lerin birbirine oranını bilmek saha hammadde  
özelliklerini açıklamada önemlidir. Oluşacak  
ideal klinkerin yüzde bileşimleri ve oksitlerin  
birbirine oranı (modüler) çizelge 1'de verilmiş-  
tir.

**Çizelge 1- Oluşacak ideal klinkerin yüzde bileşimleri ve oksitlerin  
birbirine oranı.**

Bileşenler	Sınır Değerler			Tipik bileşim %
	% min	-	% max	
CaO	60	-	67	63
SiO <sub>2</sub>	17	-	25	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-	8	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	-	6,0	3
MgO	0,1	-	0,4	2
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2	-	1,3	2
SO <sub>3</sub>	1,0	-	3,0	1
Kızdırma kaybı	1,0	-	2,0	2
Çözünmeyen kalıntı	1,0	-	2,0	1

$$\text{Hidrolik modül} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \text{ (1,7-2,2)}$$

$$\text{Silikat modülü} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \text{ (2,4-2,7)}$$

$$\text{Alüminyum (ergime modülü)} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \text{ (21,5)}$$

$$\text{Kireç silis oranı} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2,5-3,0$$

$$\text{Titrasyon} = \frac{\text{CaO}}{0.56 \text{ (İdeal kireç taşındaki CaO kütlesi)}}$$

Çimentonun su ile muamelesinde kirecin (CaO) silis ve alüminlerle tam olarak bağlanması yanında ve ortamda kireç kalmaması gerekir. Bu durum çimentonun yapılmasında kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimine bağlıdır. Bunun için çimento yapımında kullanılan kalkerdeki (kireç taşındaki) kireç (CaO), silis ve alüminyum oksitler dikkate alınarak Vicat 'Hidrolik indeks' bulunmuştur.

$$\text{Hidrolik indeks} = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Ca}} \text{ Burada MgO bulunmamaktadır.}$$

M. E. Eckel asit nitelikteki bileşenlerin ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bazik nitelikli bileşenlere (CaO-MgO) oranına Hidrolik indeks (bağlama veya çimentolama indeksi) olarak belirlemiştir. Newberry 'de aşağıda verilen formülle portlant çimentolarının hammaddeleri için yapılan hesaplamalarda kullanmıştır.

$$\text{Hidrolik indeks} = \frac{(2.8 \times \text{SiO}_2) + (1.1 \times \text{Al}_2\text{O}_3) + (0.7 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)}{(\text{CaO}) + (1.4 \times \text{MgO})}$$

İdeal bir Portland çimentosu hidrolik indeksin 1 veya biraz daha büyük olmalıdır. Çimento yapımında kalkerin yakılması ile oluşan CaO, silis ve alüminyumla tam olarak birleşmesi, ortamda kireç kalmaması istenir. Bu durum çimentonun yapımında kullanılacak maddelerin kimyasal bileşimine bağlıdır. Çimento yapımında kullanılacak hammaddelerin miktar ve oranını saptamak için Eckel pratik formül geliştirilmiştir. Echel'in geliştirmiş olduğu bu formüle bir örnek verirek: Kil ve kalker (kireçtaşı) numunelerinin kimyasal analizleri aşağıdaki gibidir.

	<b>Kalker</b>	<b>Kil</b>
SiO <sub>2</sub>	2,4	62,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	16,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	4,2
CaO	50,2	1,6
MgO	1,5	1,2
SO <sub>3</sub>	0,6	1,7
Alkaliler	0,4	0,6
Ateş zaiyatı	42,6	12,2

Eckel formülü ile hammadde karışımlarının hesaplanması:

$$\frac{\text{Kalkerde } (2.8 \text{ SiO}_2 + 1.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \text{ Fe}_2\text{O}_3) - (\text{CaO} + 1.4 \text{ MgO})}{\text{Kilde } (\text{CaO} + 1.4 \text{ MgO}) - (2.8 \text{ SiO}_2 + 1.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \text{ Fe}_2\text{O}_3)}$$

İşlemi sonunda 1 kısım kil için 4,44 kısım kalker gerekli olduğu ortaya çıkar.

Sonuç olarak çimento hammaddelerinde istenmeyen oluşumlar şu şekildedir: Kalkerde, magnezyumlu bileşiklerin %5 i geçmemesi istenir. Bunlar dolomit ve manyezit olduğu gibi çeşitli tuzlar halinde de bulunurlar

Kil ve alüminalı bileşiklerde serbest silis istenmez. Sonradan kirlenme ve kile bağlı olarak bulunan alkaliler, kükürt ve fosfat (fosforit ve apatit), NaCl potasyum klorür, kalsiyum florür ve florit mineralleri istenmemektedir.

Çimento sanayinde klorür ve bromürler korozif etkiye neden olduklarından istenmezler. Bunlar kalker çevresindeki volkanik faaliyetlere bağlı olarak oluşurlar. Bugün nakliyenin pahalı oluşu ve çimentonun stoklanamaması / raf ömrünün kısa oluşu nedeniyle malzemenin temin edildiği yerin fabrikaya uzaklığına ve malzemenin cinsi göz önüne alınarak bütün bu modüller ve karışım oranlarını optimum şekilde hesap edecek bilgisayar programları ile de yapmak mümkündür.

## ÇİMENTO ÇEŞİTLERİ

Türkiye'de standardı olan çimento tipleri 5 çeşittir.

- 1- Portland çimentolar
- 2- Portland kompoze çimento
- 3- Yüksek fırın cürüflü çimento

- 4- Pozzolanik çimento
- 5- Kompoze çimento

Bunların dışında gerek klinker üretimi sırasında, gerekse sonradan ilave edilen mineral katkıları sayesinde özel kullanım amaçlı olarak üretilmiş, TS EN 197-1 standardının kapsadığı 5 çeşit daha çimento bulunmaktadır. Bunlar:

Bunların dışında gerek klinker üretimi sırasında, gerekse sonradan ilave edilen mineral katkıları sayesinde özel kullanım amaçlı olarak üretilmiş, TS EN 197-1 standardının kapsadığı 5 çeşit daha çimento bulunmaktadır. Bunlar:

1- *Sülfatlara dayanıklı çimento.*- Trikalsiyum alüminat miktarı maksimum % 5 olarak üretilen kalsiyum sülfat ile birlikte öğütülmesiyle elde edilen çimentodur.

2- *Beyaz Portland çimento.*- Özel nitelikli kil ile kireçtaşının birlikte pişirilmesiyle elde edilen beyaza yakın klinkerin bir miktar kalsiyum sülfat ile birlikte öğütülmesiyle elde edilir.

3- *Harç çimentosu.*- Dayanım gelişmesi için Portland çimentosu klinkeri içine ince öğütülmüş hidrolik bağlayıcıdır. İlave bileşene ihtiyaç duyulmadan sadece kum ve su karıştırılarak duvar, sıva ve kaplama işlerinde kullanılan uygun harç yapımını sağlar. Su ile tepkisinde sertleşerek etrafındaki maddeleri birbirine yapıştırma özelliğine sahip malzemelere "Hidrolik Bağlayıcı" adı verilmektedir. Çimento; hava ile suda sertleşen ve sertleştikten sonra da suda çözünmeyen hidrolik bağlayıcı bir maddedir.

4- *Yüksek fırın cürufu katkılı düşük erken dayanımlı çimento.*- Sınırlandırılmış hidrasyon ısısına sahip, yüksek fırın cürufu katkılı ve erken dayanımı düşük olan çimentodur.

5- *Çok düşük hidrasyon ısılı özel çimento.*- Su ile karıştırıldığında hidrasyon reaksiyonları ve prosesler nedeniyle priz alan ve sertleşen bir hamur oluşturan, sertleşme sonrası suyun altında bile dayanımı ve kararlılığını koruyan ve geliştiren, genel çimentoların hidrasyon reaksiyonlarına sahip olan çimentodur.

Kimyasal bileşimi belirli sınırlar içinde tutulan Portland çimentolarının hammadde bileşiminde meydana gelen küçük değişimler elde edilen çimentonun fiziksel özelliklerinde önemli farklılıklar doğurur. Böylece hammadde bileşimi değiştirilerek çeşitli tipte Portland çimentosu elde etmek mümkün olabilir. Diğer taraftan klinker içine değişik pozolanlar katılarak fiziksel özellikleri tamamen farklı çimento çeşitleri de üretilmektedir. Böylece hem kullanım amacına uygun çimentoyu seçebilmek mümkün olmakta, hem de daha ucuza maliyet sağlanmaktadır.

Portland çimentoların bütün fiziksel ve mekanik özellikleri klinkerin minerolojik bileşimine bağlıdır. Böyle olduğu için klinkerin minerolojik bileşimi ayarlanarak hidrasyon ısısı düşük veya yüksek, başlangıç mukavemeti daha yüksek, sülfata daha dayanıklı olan bazı özel çimento tiplerinin elde edilmesi mümkün olmaktadır.

## Portland çimentosu

Tüm dünyada üretilen çimentoların %90'ını normal Portland çimentosu oluşturmaktadır. Portland çimentoları her çeşit beton ve harç yapımı için uygun çimentodur. Türk çimento standartlarında 5 tip Portland çimentosu bulunmaktadır. Bu çimentolar 28 günlük mukavemet değerleri göz önüne alınarak sınıflandırılır. Çimentonun kimyasal bileşimi  $SO_3$  ve  $MgO$  dışında serbest bırakılmıştır.

Portland çimentosu klinkerinin temel hammaddeleri kalker ve kildir. Bu iki madde hiçbir vakit doğada saf halde bulunmaz. Bunların içinde çeşitli yabancı maddeler bulunur ve bunlarda çimento içinde yer alırlar. Bu nedenle portland çimentolarının %90'ını oluşturan  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  gibi temel bileşenleri dışında  $MgO$ ,  $SO_3$  ve Alkali oksitleri de yer alır.

Çimentoyu oluşturan  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  klinker oluşumu sırasında yüksek sıcaklıkta birbiri ile birleşerek Trikalsiyum silikat ( $3CaO.SiO_2$ ), dikalsiyum silikat ( $2CaO.SiO_2$ ), trikalsiyum alüminat ( $3CaO.Al_2O_3$ )



ve tetra-kalsiyum alümino ferrit ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )'i oluşturur. Bu bileşikler saf bir şekilde laboratuvar ortamında elde etmek mümkündür. Ancak hammadde karışımı içinde değişik stokiometrik oranlarda bulunan oksitlerin birbirlerini etkilemeleri ve bunların dışında yabancı maddelerinde bulunması klinker bileşenlerini ideal ve teorik durumlardan farklı bir şekilde bulunmasına yol açar.

- 1- Alite (alit) :  $\text{C}_3\text{S}$  (Trikalsiyum silikat)
- 2- Belite (belit) :  $\text{C}_2\text{S}$  ( $\alpha$ ) (Dikalsiyum silikat)
- 3- Felite (Felit) :  $\text{C}_2\text{F}$  ( $\beta$ ) (Dikalsiyum ferrit)
- 4-  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{C}_3\text{A}$  (Trikalsiyum alüminat)
- 5- Celite (veya ferrik faz) :  $\text{C}_4\text{AF}$  (Tetra-kalsiyum alümino ferrit)

Klinker bileşenleri içerisinde en önemlisi Tri-kalsiyum silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) ve di-kalsiyum silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ )'tir. Diğer iki alüminat bileşiği olan  $\text{C}_3\text{A}$  ve  $\text{C}_4\text{AF}$  çimento mukavemeti açısından önemsizdir.

Borlu aktif belit (BAB) çimentosu, doğada bulunan bor mineralinin çimento hammadde-si olarak belirli bir oranda kullanılması ile elde edilen ve boroksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) içeren bir tür portland çimentosudur.

Portland çimentosu klinkeri üretimi esnasında bor mineralinin belirli bir oranda hammadde olarak kullanılması sonucunda normal bir Portland çimentosu bileşiminde yer alan fazlardan en önemlisi olan alit ( $\text{C}_3\text{S}$ ) fazı oluşmamakta ve bunun yerine daha kararlı ve aktif olan alfa/beta ( $\text{C}_2\text{S}$ ) kristal fazı oluşmamaktadır. Bu oluşan çimento çok düşük hidratasyon ısılı ve yüksek oranda aktif belit fazlı bor katkılı Portland çimentosu olarak bilinir.

### Yüksek fırın cüruf çimentoları

Bu tip çimentolar portland klinkeri ile % 65'i geçmemek üzere granüle yüksek fırın cürufunun birlikte öğütülmesi ile üretilir. Bu amaçla kullanılan granüle yüksek fırın cürufu, pik demir üretimi sırasında yan ürün olarak oluşan cürufun su ile ani soğutulmasıyla elde edilir. Yüksek fırın cürufunun kimyasal bileşimi esas olarak  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'den oluşur. Cürufun kimyasal bileşimi yaklaşık olarak şöyledir:

Optik mikroskop, X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektronik mikroskobu (SEM) ile yapılan mineralojik incelemelerde Portland çimentosu klinkerde 5 fazın olduğu ortaya çıkarılmıştır.

$\text{SiO}_2$	: % 40,2
$\text{CaO}$	: % 34,2
$\text{MgO}$	: % 9,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: % 15,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	: % 0,8

Cürufun kimyasal bileşimi kadar kristal yapısı da önemlidir. Yüksek fırın cürufu yavaş olarak soğutulduğunda kristal bir yapıya sahip olur. Bu haliyle bazalta benzer mekanik özelliklere sahiptir ve pozolanik özellik göstermemektedir. Yavaş soğutulmuş cüruf ancak beton agregası olarak kullanılabilir. Eğer cüruf su ile hızlı olarak soğutulacak olursa granüle camsı bir yapı kazanır. Bu tür cüruf granüle yüksek fırın cürufu olarak adlandırılır ve pozolanik özelliğe sahiptir. Yüksek fırından erimiş halde çıkan cüruf hızlı olarak soğutulduğunda akışkanlığında ani azalma meydana gelir. Bu durum cürufun kristal hale gelmesini engeller ve camsı yapıda bir katı eriyik elde edilir. Bu yarı-kararlı camsı malzeme yeteri incelikte öğütüldükten sonra kalsiyum hidroksit ile reaksiyona sokulur ise normal sıcaklıkta kalsiyum silikat hidratları oluşur.

### Pozolanlı çimentolar

Yalnız başlarına oldukları zaman bağlayıcı özellik göstermedikleri halde, kireç veya çimento ile karıştırıldıkları vakit su ile yaptığı reaksiyon sonunda bağlayıcı madde özelliğini gösteren maddelere pozolan denilmektedir.

Pozolanik maddelerin içinde fazla miktarda koloidal halde silisyum ve alüminyum bulunmaktadır. Bu maddelerin kireçle yapmış olduğu reaksiyon sonunda pozolan, bağlayıcılık özelliği kazanmaktadır. Bir portland çimentosuna pozolan karıştırıldığı zaman çimentonun hidratasyonu sonunda meydana gelen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile pozolan içinde bulunan  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  arasında meydana gelen reaksiyonlar pozolana bağlayıcılık özelliği kazandırmaktadır.

Pozolanlar doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Doğal pozolanlar başta tras olmak üzere volkanik küller, pumucite, opal ve çört vb. aktif silis içeren minerallerdir. En önemli yapay pozolan olan uçucu kül, toz kömürü yakan termik santrallerde baca gazı içine karışan toz halindeki küllerin baca çıkışında elektrostatik olarak tutulması ile elde edilir. Yaklaşık çimento inceliğinde olan bu küller yanma bölgesinden çabucak uzaklaştığı için ani olarak soğurlar ve puzolanik aktivite kazanırlar. Doğal pozolanlar içerisinde bulunan silis genellikle amorf haldedir. Kristal içindeki silis çok az aktivite gösterir. Doğal pozolanların çoğu içerdiği fazla miktarda su nedeniyle doğrudan puzolan olarak kullanılmaz. Bu tip pozolanların önceden 550 -1100 °C'a kadar kızdırılması ve aktif hale getirilmeleri gerekebilir.

Asit karakterli puzolanların yani ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) toplamı fazla olan pozolanların, kuvvetli bir baz olan kalsiyum hidroksil ile daha kolay reaksiyona girmektedir. Bir pozolanın reaksiyon sonunda kimyasal olarak bağlanmış olduğu kireç miktarı ne kadar fazla ise reaktivitesi o kadar büyüktür veya puzolanik özelliği o kadar yüksektir. Bu özellik pozolanın özgül yüzeyine de bağlıdır. Şu halde puzolanik özelliği artırmak için çok ince bir şekilde öğütmek gerekir. Puzolanik özelliği etkileyen diğer bir faktörde pozolan içerdiği reaktif maddelerin amorf veya camsı yapıda olması ve zeolitik fazda bulunan  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yüzdesidir. Diğer taraftan puzolanik özellik  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün kireç ile yaptığı reaksiyon sonunda meydana geldiğinden bir puzolanda CaO'in mümkün olduğunca az miktarda bulunması gerekir.

Zeolitleşme trastaki camsı yapının zeolit grubu minerallerine dönüşmesidir. Zeolitleşme, malzemenin puzolanik özelliğinde iyileşmeye yol açar.

ASTM C-618 standardında pozolanların  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > \% 70$  şartı aranmaktadır. Diğer taraftan CaO miktarı da % 4'ü geçmemelidir. Bu kimyasal koşulları sağlamış olması bir maddenin puzolan olduğunu göstermez.

Çünkü puzolanda silis ve alüminyumun reaktif halde bulunması gerekir. İçerdiği  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorf yapıya sahip değilse, o maddenin puzolanik özellik göstermesi beklenemez. Şu halde kimyasal analiz sonuçlarının olumlu olması halinde ayrıca yapılacak puzolanik aktivite deneyi veya mukavemet deneyleri ile söz konusu olan maddenin puzolanik özelliği ortaya konmalıdır.

Puzolanik özellik deneyi şöyledir: Puzolan + çimento karışımı (%20-40 puzolandan ve %80-60 da portland çimentosundan oluşan karışım) 7 gün su içerisinde bırakılır. Bu süre içerisinde pozolanın bir kısmı çimentonun hidratasyonu sonucu oluşan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile birleşerek onu kimyasal olarak bağlar. Reaksiyona girmemiş olan kalsiyum hidroksit çözelti içinde serbest olarak kalır. Aynı deney puzolansız çimento için tekrarlanır. Deney sonunda puzolanlı ve puzolansız çimentoların içinde olduğu sularda çözünmüş olan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  miktarları saptanır. Puzolanlı çimento halinde kirecin bir kısmı tespit edilmiş olduğundan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  miktarı daha az bulunacaktır. Puzolanlı ve puzolansız iki numunede ölçülen kireç miktarının, yani CaO yüzdelerinin birbirine oranının (puzolanlı çimentodakinin puzolansız çimentodakine oranı) belirli bir değerden küçük olması halinde maddenin puzolanik özelliğine sahip olduğu kabul edilir.

Mekanik deney yolu ile puzolanik özelliği mevcut olup olmadığını anlamak için aşağıda belirtilen miktarda pozolan, sönmüş kireç ve standart kum ile karıştırılarak 4x4x16 cm boyutunda prizma hazırlanır. Numuneler 24 saat kalıpta tutulduktan sonra sökülmeden ve açık yüzleri kapalı olacak şekilde  $55 \pm 2$  °C'lık etüv içinde 6 gün bekletilir.

Bu süre sonunda kalıptan çıkartılarak çimento deneylerinde olduğu gibi eğilmede çekme, mukavemeti deneyi ve kırılan parçalar üzerinde de basınç mukavemeti deneyleri yapılır. Eğilme mukavemetinin 10 bar'dan, basınç mukavemetinin 40 bar'dan büyük olmaması halinde maddenin puzolanik özelliğe sahip olduğu kabul edilir.



TS-25'e göre trasalarda aranılan kimyasal özellikler şöyledir:

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	en az % 70
MgO	en çok % 5
$\text{SO}_3$	en çok % 3
Rutubet	en çok % 10

TS 25'e göre pozolanik aktivite deney sonucunda 7 günlük eğilme dayanımı en az 10 kgf/cm<sup>2</sup> , 7 günlük basınç dayanımı en az 40 kgf/cm<sup>2</sup> olmalıdır. Kızdırma kaybı en çok % 5, özgül yüzeyi en az 3000 cm<sup>2</sup>/gr olmalıdır.

Tras olarak asit ve nötr kökenli volkanik tüflerin kullanılır olduğu açıktır. Fakat pratikte bazalt cürufalarının da kullanıldığına rastlanmaktadır. Asit ve bazik kökenli kayalar arasında mineralojik bileşim farkları vardır. Bu farklardan biri asit volkaniklerde (riyolit, dasit, trakit) silis oranının asitten bazik kayalara doğru gişte azalan bir sıra izlediği bilinmektedir.

Doğal tras yatakları içinde serbest silis, kireçtaşı veya dolomit, killi karbonatlı seviyeler tuzlar vb. oluşumlar bulunmamalıdır. Trasın en ekonomik şekilde istihracı yanında öğütme ve ulaşım kolaylıklarına sahip olması gerekir.

Pozolanlı çimentoların başlangıçta mukavemeti düşüktür. İlk günlerdeki mukavemet artışları pozolanik aktiviteye ve karışım yüzdelere bağlıdır. Pozolanik çimentoların başlangıçta mukavemeti düşük olmasına rağmen nihai mukavemetleri normal Portland çimentoları kadardır, hatta daha fazladır.

Pozolanlar çimentoya pişirilmeden katıldığından önemli maliyet azalmaları sağlamaktadır. Pozolanlı çimentolar beton içinde bulunan serbest kireç ile reaksiyona girerek kalsiyum silikatlar halinde beton boşluklarını doldurur. Böylece betonun geçirgenliğini azaltıcı etki yapar. Bunun sonucu olarak başta sülfat korozyonu olmak üzere, betonun kimyasal etkilere dayanıklılığı artırılır. Pozolan katkısı betonun fiziksel özellikleri üzerine en çok geçirgenlik ve su emme özelliğinde gösterir.

Oksijen beton için zararsızdır, ancak betonarme demirleri üzerinde korozyon yapıcı etkisi ile zararlıdır. Geçirgenliği düşük bir beton yapmak suretiyle oksijenin betonarme demire ulaşması zorlaştırılır. Betonun hava geçirimsizliğini azaltması nedeniyle pozolanlı çimentolar betonarme demirlerinin korozyonu üzerine etkili olur.

Beton içine giren su içinde çözülmüş halde bulunan karbondioksit beton içinde bulunan kalsiyum bileşiklerini bikarbonat halinde çözerek dışarı taşır. Karbonik asitli suların kireci çözmesine karşı alınacak ilk önlem geçirimsiz beton yapımıdır. Bunu için pozolanik çimento kullanımı sorunu çözecektir.

Suda çözülmüş klorür iyonu hem beton hem de betonarme demirleri için zararlıdır. Klorlu sular beton içinde bulunan serbest kirecin yıkanmasını hızlandırır. Böylece harç ve betonda gözeneklilik artar. Bu etki sonucu beton şişerek mukavemet kaybına uğrar.

Kalsiyum, sodyum, magnezyum sülfatlar harç ve beton içinde hidrate olmuş çimento ile etkileşerek genişleyen bileşenler meydana getirirler ve hacim genişmesi ile mukavemet kaybına yol açarlar. Magnezyum sülfat etkisi kalsiyum ve sodyum sülfat etkilerinden daha fazladır. Ancak pozolan katkısı sülfatlara dayanıklılığı artırır.

Agrega içindeki bazı reaktif silika türleri (opal, tridimit) çimentodaki alkalilerle reaksiyona girerek alkali silikatlardan oluşan ve hacim genişmesine neden olan vizkoz bir jel meydana getirir. Çimentoda NaO eşdeğeri alkali oksitler toplamı % 0,6 den az ise genişleme sözü konusu olmaz. Ancak beton içine dışarıdan alkali hidroksitler girerse bu sınır değeri yükselir. Alkali -agrega reaksiyonunun zararlı etkileri pozolanik çimento kullanılarak azaltılır. Yeterli miktarda pozolan katılması halinde klinker içinde bulunan alkali oksitleri bir sorun yaratmaz. Pozolanik aktivite gösteren bir pozolandan çimentoya % 30-40 katılması halinde genişleme önlenemez. Bazı pozolanlar içinde alkali yüzdesi fazla olmasına rağmen pozolanik etki sonucu alkali agregası reaksiyonu etkisiz hale getirir.

## Alüminalı çimentolar

Bu çimentolar, boksit ile kireçtaşının fırında eritilinceye kadar pişirilmesi sonucu elde edilir. Boksitin içinde % 50'den fazla  $Al_2O_3$  bulunmasından dolayı bu çimentoların içinde bulunan  $Al_2O_3$  miktarı %30'dan fazladır. Genel olarak bu çimentolar aşağıdaki ortalama bileşime sahiptir.

$Al_2O_3$	% 40-50
CaO	% 35-42
$Fe_2O_3$	% 5-15
$SiO_2$	% 4-10

Alüminalı çimentonun mineralojik bileşimi portland çimentolardan tamamen farklı olup, esas olarak monokalsiyum alüminat ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ) ve dikalsiyum silikat ( $2CaO \cdot SiO_2$ )'dan oluşur. Bu bileşiklerden başkade ( $3CaO \cdot 5Al_2O_3 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3$ )'a bu çimento içinde yer alır. Alüminalı çimentoların en önemli özelliği çok çabuk priz almasıdır. Bu çimentolar ile üretilen betonlar bazı koşullar altında zamanla bozulmaya başlamaktadır.

## DEĞİNİLEN BELGELER

Cüruflar ve Cüruflu Çimentolar TÇMB/AR-GE/Y97.2

Çimentoda Standartlar ve Mineral Katkılar TÇMB/AR-GE/Y04.01

T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı. 2011. 2011 yılı Çimento Sektörü Raporu

## Beyaz çimento

Beyaz Portland çimentosu üretim teknolojisi aynen Portland çimentosu klinker üretiminde olduğu gibidir. Ancak hammadde içinde demir ve mangan gibi renk verici bileşenlerin bulunmaması gerekir. Klinker içine kül karışmaması için fırında yakıt olarak kömür yerine fueloil veya doğal gaz kullanılır. Portland çimentosu üretiminde hammadde içinde demir oksit bulunması klinkerin pişirilmesi sırasında acıcılık sağlar. Beyaz çimento üretiminde bu görevi yerine getirmek için hammadde içine sodyum alümina florür katılır. Beyaz çimento üretiminde diğer bir farklılık, renk bozulmasını önlemek için beyaz Portland çimentosunun öğütme işlemi çelik bilyalı değirmenler yerine nikel-molibden bilyalı değirmenler kullanılır. Bu durumda maliyeti artırır. Maliyet portland çimentonun iki katıdır. Hammadde olarak propillit ve/veya kaolen kullanılır.

T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı. 2012. 2012 yılı Çimento Sektörü Raporu

Traslar ve Traslı Çimentolar TÇMB/AR-GE/Y99.2

Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği. 2013. 8 Mart 2013 ana sayfası

Uygun, A. 2012. MTA Jeolog Defteri. İstanbul, 2012.