

**SERAMİK YAPIŞTIRICILARINDA ALTERNATİF HAMMADDE VE KATKI
KULLANIMININ ÖZELLİKLERE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hidayet YURDUNUSEVEN

**Danışman
Prof. Dr. Taner KAVAS**

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Şubat 2023

Bu tez çalışması 21. FEN. BİL. 31 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SERAMİK YAPIŞTIRICILARINDA ALTERNATİF HAMMADDE
VE KATKI KULLANIMININ ÖZELLİKLERE ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Hidayet YURDUNUSEVEN

Danışman

Prof. Dr. Taner KAVAS

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Şubat 2023

TEZ ONAY SAYFASI

Hidayet YURDUNUSEVEN tarafından hazırlanan “Seramik Yapıştırıcılarında Alternatif Hammadde ve Katkı Kullanımının Özelliklere Etkilerinin Araştırılması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca / / tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Taner KAVAS

Başkan :

Üye :

Üye :

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

..... / / 2023

Hidayet YURDUNUSEVEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERAMİK YAPIŞTIRICILARINDA ALTERNATİF HAMMADDE VE KATKI KULLANIMININ ÖZELLİKLERE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Hidayet YURDUNUSEVEN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Taner KAVAS

Bu tez kapsamında; seramik yapıştırıcısının harcındaki formülasyonda geçerli olan çimento ve kalkerin yerine ayrı ayrı ikame edilen tuğla taban külü ve mermer atığının seramik yapıştırıcıda alternatif hammadde olarak kullanılabilmesi amaçlanır.

Mermer ocakları ve üretim tesislerinden çıkan mermer atıkları kısmen yeniden kullanılabilir olup, büyük bir kısmı çevrede bertaraf edilmektedir. Endüstride farklı büyüklükteki atıkların yeniden değerlendirilmesi amacıyla yapılan birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bu tezde kullanılacak olan mermer atığı ve tuğla taban külünün endüstriyel anlamda reçete maliyetini düşürmesi amaçlanır.

Dört farklı bileşenle tertip edilen reçetelere kayma, işlenebilirlik, düzeltilebilirlik, kabuklaşma, su tutma ve çekme mukavemetleri testleri yapılmıştır. Ele geçen verilerde bileşen 1, 2, 3 ve 4 ile hazırlanan reçetelerde sadece bileşen 3 için açık zaman tayini çekme mukavemeti beklenenden daha düşük çıkmıştır. Bileşenlerin uygulandığı reçetelerde kayma miktarı 0,50 mm'nin aşağısında kalmıştır. Belirgin bir artış bileşen 3'teki tuğla taban külü ilavesiyle gözlenmiştir. Ulaşılan veriler ışığında belirlenen miktarlarda kullanılan kimyasalların belirgin farklılıklara neden olmadığı gözlenmiştir.

C1TE Sınıfı Seramik Yapıştırıcı ile yapılan deneylerde su miktarı, viskozite, başlangıç yapışma mukavemeti, suya daldırdıktan sonra yapışma mukavemeti değerleri, standarta denk aralıkta değerler olup ulaşılan viskozite değerleri referans değerinin üzerinde çıkmıştır. Isıyla yaşlandırıldıktan sonraki yapışma mukavemeti bileşen 2, 3 ve 4 için istenilen değerden düşük, 30 dakika açık bekleme süresi sonrası yapışma mukavemeti isereferans

olan bileşen 1 haricinde bütün bileşenlerde istenilen değerin altında çıkmıştır. Bileşenlerin XRD sonuçları karşılaştırılmıştır.

2022, xv + 115 sayfa

Anahtar Kelimeler: Seramik yapıştırıcı, Atık, Kayma, Alternatif hammadde



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF ALTERNATIVE RAW MATERIAL AND ADDITIVE USES IN CERAMIC ADHESIVES

Hidayet YURDUNUSEVEN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Prof. Taner KAVAS

The aim of this thesis is to use brick floor ash and marble waste, which are substituted separately for cement and limestone, which are valid in the formulation of the tile adhesive mortar, as alternative raw materials in tile adhesive.

Marble wastes from marble quarries and production facilities are partially reusable and most of them are disposed of in the environment. There are many scientific studies conducted in the industry for the reuse of wastes of different sizes. It is aimed to reduce the industrial prescription cost of marble waste and brick floor ash to be used in this thesis.

Workability, shear, crusting, correctability, tensile strength and water retention tests were applied to the recipes prepared with four different components. In the obtained data, only the open time determination tensile strength for component 3 was found below the desired value in the recipes prepared with components 1, 2, 3 and 4. In addition, the slip values were found below 0.50 mm in the recipes in which the components were used. A significant increase was observed with the addition of brick bottom ash in component 3. According to the data obtained, no significant differences could be obtained in the chemicals used at the rates determined.

In the experiments performed with C1TE Class Ceramic Adhesive, the amount of water, viscosity, initial adhesion strength, adhesion strength values after immersion in water were in the range equivalent to the standard, and the achieved viscosity values were above the reference value. Adhesion strength after heat aging is lower than the desired value for components 2, 3 and 4, and the adhesion strength after 30 minutes of open time is

reference. It was below the desired value in all components except for component 1. The XRD results of the components were compared.

2022, xv + 115 pages

Keywords: Ceramic adhesive, Waste, Slip, Alternative raw material



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Taner KAVAS'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 21. FEN. BİL. 31 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi ve üyelerine teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Hidayet YURDUNUSEVEN

Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
RESİMLER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Çimento.....	4
2.1.1 Çimento Üzerine Kısa Açıklama	4
2.1.2 Çimento Tarihçesi	5
2.1.3 Çimento Tanımı ve Standartları.....	8
2.1.4 Türkiye’de ve Dünyada Çimento Sektörü	9
2.1.5 Çimento Temel Hammaddeleri.....	12
2.1.5.1 Kalker.....	13
2.1.5.2 Marn.....	13
2.1.5.3 Kil	14
2.1.5.4 Demir Cevheri	15
2.1.5.5 Boksit	15
2.1.5.6 Alçı Taşı.....	16
2.1.6 Çimento Ana Hammadde Kompozisyonu	16
2.1.6.1 Kireç Doygunluk Faktörü	16
2.1.6.2 Silikat Modülü	18
2.1.6.3 Hidrolik Modülü	19
2.1.6.4 Alümin Modülü	19
2.1.7 Çimentonun Hidratasyonu	20
2.1.7.1 C ₃ A Ana Bileşeninin Hidratasyonu	21
2.1.7.2 C ₄ AF Ana Bileşeninin Hidratasyonu	21

2.1.7.3 C ₂ S ve C ₃ S Ana Bileşenlerinin Hidratasyonu	22
2.1.7.4 Priz ve Hidratasyon Isısı	22
2.1.8 Çimento Çeşitleri	24
2.1.9 Çimento Üretim Prosesi	25
2.1.9.1 Hammadde Temini ve Kırma Üniteleri	28
2.1.9.1.1 Hammaddeler ve Hammadde Temini.....	28
2.1.9.1.2 Kırıcı Üniteleri	31
2.1.9.2 Farin Üretimi	32
2.1.9.3 Klinker Üretim Prosesi.....	34
2.1.9.4 Çimento Üretim (Öğütme) Prosesi	42
2.1.9.5 Paketleme	45
2.1.10 Çimento Üretim Prosesinde Enerji Tüketimleri.....	46
2.2 Mermer Atıkları.....	48
2.2.1 Oluştukları Yer Açısından Mermer Atıkları.....	53
2.2.1.1 Mermer Ocaklarındaki Faaliyet Sonucunda Meydana Gelen Atıklar.....	53
2.2.1.2 Mermer Fabrikalarındaki Üretim Sonucunda Gelen Atıklar.....	54
2.2.1.3 Silme-Cilalama, ST, Katrak Ünitelerinde Meydana Gelen Atıklar	55
2.2.1.4 Monolama, ST Kesimi, Köprü Kesimi Sonrasında Yan ve Alt Bölümlerde Meydana Gelen Atıklar.....	56
2.2.1.5 Levha Ebatlama ve Baş Kesme Makinelerinde Meydana Gelen Atıklar	56
2.2.1.6 Büyüklüklerine Göre Sınıflandırılan Atıklar.....	56
2.2.1.7 Atık Parçaları.....	56
2.2.1.7.1 Atık Molozlar	56
2.2.1.7.2 Atık Kapaklar	57
2.2.1.7.3 Paledyenler.....	57
2.2.1.8 Mermer Tozu ile Çamuru.....	57
2.3 Tuğla ve Minerolojik Olarak Tuğla Tozları.....	61
2.3.1 Tuğla.....	61
2.3.2 Endüstriyel Atık Olarak Tuğla.....	62
2.3.3 Tuğla Tozunun Mineralojisi	64
2.4 Kireç	66
2.4.1 Kirecin Çeşitleri	67

2.4.2 Kireç Kullanım Alanları	68
2.4.3 Kirecin Kullanım Avantajları	70
2.5 Metil Selüloz	70
2.5.1 İkame Derecesi (DS)	71
2.6 Dispersiyon Tozları	74
3. MATERYAL ve METOT	78
3.1 Materyal	78
3.1.1 Çimento	78
3.1.2 Mermer Tozu	78
3.1.3 Kalker	79
3.1.4 Tuğla Taban Külü	79
3.1.5 Selüloz Eter.....	80
3.1.6 Dispersiyon Tozu (Polimer).....	80
3.1.7 Kalsiyum Formiyat.....	80
3.2 Metot.....	80
3.2.1 Kabuklaşma, Kayma, Düzeltilebilirlik, Çekme Mukavemeti (Kuru) ve Açık Zaman Tayini Çekme Mukavemeti Testleri İçin Numune Hazırlanması	81
3.3 İşlenebilirlik Testi.....	81
3.4 Kayma Testinin Uygulanışı.....	81
3.5 Kabuklaşma Süresi Testinin Uygulanışı	83
3.6 Düzeltilebilirlik Testinin Uygulanışı	83
3.7 Açık Zaman Tayini Çekme Mukavemeti Testinin Uygulanışı	84
3.8 Kuru Yapışma Mukavemeti	86
3.9 Su Tutma Kapasitesi	86
4. BULGULAR.....	88
4.1 Numunelerin Kayma, İşlenebilirlik, Düzeltilebilirlik, Kabuklaşma ve Mukavemet Sonuçları	88
4.2 XRD Analiz Sonuçları.....	95
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	100
6. KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ.....	115

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
C_2S	Dikalsiyum Silikat (Belit)
C_3A	Trikalsiyum Alüminat (Celit)
C_3S	Trikalsiyum Silikat (Alit)
C_4AF	Tetrakalsiyum Alüminaferrit (Ferrit)
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomit
CaCO_3	Kalsiyum Karbonat (Kireç taşı, kalker)
CaO	Kalsiyum Oksit
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kalsiyum Sülfat Dihidrat (Alçı taşı, jips)
CO_2	Karbon Dioksit
Fe_2O_3	Demir Oksit (Hematit)
Fe_3O_4	Demir Oksit (Manyetit)
FeCO_3	Demir Karbonat (Siderit)
FeS_2	Demir Sülfür (Pirit)
MgCO_3	Magnezyum Karbonat
Na_2CO_3	Sodyum Karbonat
NaOH	Sodyum Hidroksit
SiO_2	Silisyum Dioksit (Silika)
SO_3	Kükürt Trioksit
SO_4	Sülfat
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
C-S-H	Kalsiyum Silikat Hidrat
cal/g veya J/g	Özgül ısı
kWh	Kilowatt saat
cm^3	Santimetreküp
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
μm	Mikrometre
%	Yüzde
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
θ	Potansiyel Sıcaklık

Kısaltmalar

A.Ş.	Anonim Şirket
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AM	Alümina Modülü
BAE	Birleşik Arap Emirlikleri
CH	Kalsiyum Hidroksit (Portlandit)
cm	Santimetre
CPD	Construction Products Directive (Yapı Malzemeleri Direktifi)
CS	Kalsiyum Silikat
ÇİSAN	Türkiye Çimento Sanayii
d	Özkütle

DSC	Fark Taramalı Kalorimetri
DTA	Fark Esaslı Termal Analiz
EN	European Norm (Avrupa Standartı)
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	Gram
GJ	Gigajoule
HM	Hidrolik Modülü
İnt. Kyn.	İnternet Kaynağı
kg	Kilogram
LSF	Kireç Doygunluk Faktörü
mm	Milimetre
mPa.s	Milipaskal Saniye
MPa	Megapaskal
N	Newton
PÇ	Portland Çimentosu
PK Külü	Pirinç Kabuğu Külü
S/Ç	Su Çimento Oranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SM	Silika Modülü
STA	Simultane Termal Analiz
t	Ton
TÇMB	Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
TG	Termal Gravimetri
TS	Türk Standartı
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
vb.	ve benzeri
vd.	ve diğerleri
XRF	X-Işını Spektrometresi
XRD	X-Işını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Modern kuru proses çimeto üretimi	27
Şekil 2.2 Çimento akış şeması.....	27
Şekil 2.3 Döner fırının ayaklar üzerine yerleşimi.....	36
Şekil 2.4 Döner fırın ters akış prensibi	36
Şekil 2.5 Kuru sistem döner fırında malzeme, hava ve yakıt akış diyagramı	37
Şekil 2.6 Klinkerizasyon reaksiyonları	39
Şekil 2.7 Döner fırın zonları ve klinkerleşme reaksiyonları	40
Şekil 2.8 Klinkerin soğutma ünitesi şematik gösterimi	41
Şekil 2.9 Klinkerin soğutulması	42
Şekil 2.10 Çimento üretimin elektrik enerjisi tüketim dağılımı	47
Şekil 2.11 Çimento üretiminde enerji tüketimi akış diyagramı.....	47
Şekil 2.12 Klinker ve kırma, öğütme, pişirme elektrik enerjileri 2014-2018 kıyaslaması	48
Şekil 2.13 Atık ve artık miktarları	52
Şekil 2.14 Türkiye'nin Tuğla Üretiminde 1999-2005 Arasındaki Kapasite Kullanım Oranları	63
Şekil 2.15 Tuğla tozunun X-ışınları difraksiyonu	64
Şekil 2.16 Tuğla tozunun mikro yapısı	65
Şekil 2.17 Tuğla tozunun element sayıları.....	65
Şekil 2.18 Kireç taşının oluşumu.....	66
Şekil 2.19 Sönmemiş kireç içinde hidrasyon hızı ile su oranının değişimi.....	68
Şekil 2.20 Türkiye’de kireç taşının tüketimi	69
Şekil 2.21 Kimyasal yapı itibarıyla metil selüloz ($R = CH_3$ veya H)	70
Şekil 2.22 Metil selülozun FT-IR spektrumu	73
Şekil 2.23 Metil selülozun ^{13}C -NMR spektrumu	73
Şekil 2.24 Metil selülozun 1H -NMR spektrumu.....	73
Şekil 2.25 Reaksiyon durumundaki redisperse polimerler (a) ve üretim süreci (b)...	75
Şekil 2.26 Polimer modifiye seramik yapıştırıcı (sol tarafta) ile porselen fayans arasındaki birleşim noktası; porselen fayans ile harç arasındaki polimer film açıkça gözlenmektedir	76

Şekil 4.1 Bileşen 1 için XRD deseni	96
Şekil 4.2 Bileşen 2 için XRD deseni	96
Şekil 4.3 Bileşen 3 için XRD deseni	97
Şekil 4.4 Bileşen 4 için XRD deseni	98



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Dünyadaki Çimento İhracatı (1.000 ABD Doları).	9
Çizelge 2.2 Dünyadaki Çimento İthalatı (1.000 ABD Doları)	10
Çizelge 2.3 Türkiye’deki Çimento Sektörünün Tüketim ve Üretim Miktarları (1.000 ABD Doları)	11
Çizelge 2.4 Klinker bileşenlerine ait hammadde kaynakları.....	29
Çizelge 2.5 Hammadde ve farinin kimyasal analizi	29
Çizelge 2.6 Hammadde ve farin içerisindeki metal bileşikleri.....	30
Çizelge 2.7 Klinker üretim prosesine göre termal enerjinin spesifik sarfıyatı.....	34
Çizelge 2.8 Klinker kimyasal kompozisyonu.....	38
Çizelge 2.9 Klinker bileşenleri	39
Çizelge 2.10 Dispersiyon tozları ve selüloz eterin çimento bazlı harçta tesiri.....	77
Çizelge 3.1 Çimentonun kimyasal analizi.....	78
Çizelge 3.2 Tuğla tozlarına ait fiziki özellikler	79
Çizelge 3.3 Tuğla tozlarına ait kimyasal kompozisyon	79
Çizelge 4.1 Dört farklı şekilde hazırlanan numunelerin işlenebilirlik, kayma, kabuklaşma, düzeltilebilirlik ve mukavemet testleri sonuçları	88
Çizelge 4.2 Dört farklı şekilde hazırlanan harç numunelerinin testleri sonuçları	94

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1 Kırıcı üniteleri.....	31
Resim 2.2 Hammadde transfer hattı	32
Resim 2.3 Bilyalı farin değirmeni.	33
Resim 2.4 Dik farin değirmeni	33
Resim 2.5 Alev borusu.....	35
Resim 2.6 Döner fırın.	40
Resim 2.7 Döner fırın siklon grupları.....	41
Resim 2.8 Bilyalı çimento değirmeni	42
Resim 2.9 Dik çimento değirmeni.....	43
Resim 2.10 Bilyalı çimento değirmeni iç görünüşü	43
Resim 2.11 Çimento siloları ve paketleme ünitesi	46
Resim 2.12 (a) Dökme yükleme ve (b) siloba.....	46
Resim 2.13 15-20 tonluk mermer blokları.....	51
Resim 2.14 Farklı ebatlarda kesilen mermerler.....	51
Resim 2.15 Doğada atık mermer çamuru (Elazığ OSB Atık Sahası)	51
Resim 2.16 Mermer ocağı atıkları	54
Resim 2.17 Fabrika atıkları.....	55
Resim 2.18 Paledyen atıklar.....	57
Resim 2.19 Mermer tozu atıkları (beyaz mermer)	58
Resim 2.20 Mermer tozu atıkları (Elazığ vişne mermer).....	60
Resim 3.1 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki işlenebilirlik.	82
Resim 3.2 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki kayma miktarı	82
Resim 3.3 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki kabuklaşma süresi	83
Resim 3.4 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki düzeltilebilirlik.....	84
Resim 3.5 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki 7 günlük açık zaman tayini çekme mukavemeti	85
Resim 3.6 Açık zaman tayini çekme mukavemeti ölçüm cihazı.....	85
Resim 3.7 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki kuru yapışma mukavemeti.....	86
Resim 3.8 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki su tutma kapasitesi	87

Resim 4.1 Bileşen 2 için hazırlanan numunedeki 7 günlük açık zaman tayini çekme mukavemeti.	90
Resim 4.2 Bileşen 3 için hazırlanan numunedeki 7 günlük açık zaman tayini çekme mukavemeti.	90
Resim 4.3 Bileşen 4 için hazırlanan numunedeki 7 günlük açık zaman tayini çekme mukavemeti.	91
Resim 4.4 Bileşen 2 için hazırlanan numunedeki kayma miktarı	91
Resim 4.5 Bileşen 3 için hazırlanan numunedeki kayma miktarı	92
Resim 4.6 Bileşen 4 için hazırlanan numunedeki kayma miktarı	92
Resim 4.7 Bileşen 2, 3 ve 4 için hazırlanan numunelerdeki kabuklaşma süreleri	92
Resim 4.8 Bileşen 1 için su tutma kapasitesi	93
Resim 4.9 Bileşen 2 için su tutma kapasitesi	93
Resim 4.10 Bileşen 3 için su tutma kapasitesi	93
Resim 4.11 Bileşen 4 için su tutma kapasitesi	94
Resim 4.12 Kürleme boyunca başlangıç yapışma mukavemeti, 30.dk açık bekletme süresi sonrası yapışma mukavemeti	95

1. GİRİŞ

Çimento esaslı fayans yapıştırma harçları, fayans ve alt yüzey arasındaki yapışmayı kontrol eder. Mekanik performansları, duvar ve zeminlerdeki karoların dayanıklılığı için çok önemlidir. Fayans yapıştırıcısındaki diferansiyel büzülme, belirli koşullar altında arızalara neden olabilecek yüksek kesme gerilmelerine yol açabileceğinden, büyük boyutlu karo formatlarının uygulanması zorludur. Özellikle dış hava koşullarına maruz kalan kiremitlerde son yıllarda arızaların meydana gelmesi artmıştır. Bu eğilim farklı nedenlerle ilişkili olabilir: Zaman ve fiyat baskısı nedeniyle, üretici tarafından tanımlanan uygulama önerileri genellikle dikkate alınmaz ve düşük kaliteli malzeme seçilir. Pazar eğilimlerine bağlı olarak, daha büyük karo formatları ve vitroz (gözeneksiz) karolar daha sık kullanılır ve bu da yukarıda belirtilen arıza riskini daha da artırır.

Başta beton olmak üzere farklı yüzeylere seramik karoların yapıştırılması için özel harçlar kullanılması konut sektöründe çok önemlidir. Üretimde bağlayıcı malzemelerin yanı sıra başta çimento olmak üzere, bu tür harçların uygun özelliklerinin modellenmesini sağlayan katkı maddeleri ve katkıları kullanılmaktadır. Metilselüloz, harç özelliklerinin modifikasyonu için en sık kullanılan katkı maddelerinden biridir. Farklı katkı maddelerinin, örneğin polimerler içeren yeniden dağılıbilir tozlar veya diğer organik bileşiklerin, çimentonun hidrasyon işlemi ve elde edilen harçların özellikleri üzerindeki etkisi, birçok araştırmanın konusu olmuştur.

Metilselüloz, içeriğinin çok düşük olmasına, normalde kuru malzemenin kütle yüzdesinin onda birinin altında olmasına rağmen, yapıştırıcıların çok önemli bir bileşenidir. Bu katkının kullanılması, harçlardan iyi performans elde edilmesini sağlar. Metilselüloz; çabuk hazırlanabilmesi, rahat kullanımı ve kolay işlenebilmesi gibi uygun özellikleri nedeniyle harçlarda en sık kullanılan katkı maddesidir. Çimento esaslı seramik karo yapıştırıcıları bu gruba girer.

Mermer ocakları ve üretim tesislerinden çıkan mermer atıkları kısmen yeniden kullanılabilir olup, büyük bir kısmı çevrede bertaraf edilmektedir. Endüstride farklı büyüklükteki atıkların yeniden değerlendirilmesi amacıyla yapılan birçok bilimsel

Çalışma bulunmaktadır. Mermer üretilen fabrikalarda işlenmekte olan mermerlerin %30 kadarının üretim atığı olduğu bilinmektedir. Bu, Türkiye'de çok fazla israfa neden olmaktadır. Mermer atıklarının geri dönüşüm malzemesi olarak kullanılması israfı önleyeceği gibi ekonomiye de büyük katkı sağlayacaktır. Dünyada ve literatürde bazı uygulamalarda mermer atıkları seramik, imento, cam, boya, yapı malzemeleri gibi birçok sektörde değerlendirilmektedir. Mermer tozunun kullanılabileceği alanlardan biri de yapı malzemesi sektörüdür.

Mermer tozunun geri dönüşüm malzemesi biçiminde kullanımları sırasında; asfalt karışımlarında dolgu malzemesi, portland çimentosunda ikame malzemesi ve zemin stabilizasyonlarında katkı malzemesi olarak değerlendirilmesi gibi çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalardan birinde beton üretilirken agrega olarak mermer atıkları kullanılmış ve %75 civarında doğal agrega ile beraber mermer agregası ikamesinin uygunluk arzedeceği belirlenmiştir. Kendiliğinden yerleşen beton imal edilirken filler olması amacıyla atık mermer tozları kullanmak suretiyle yapılmış olan bu çalışmada, bağlayıcı malzeme olarak; 0, 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 kg/m³ mermer tozu ikameli karışımlar tercih edilmiş ve en ideal sonucun 200 kg/m³'lk serilerden elde edildiği gözlemlenmiştir. Devamında kaplama blokları üretirken agregayla ikame edilen mermer atıkları, iki farklı tür imento kullanılarak test edilmiştir. Sonuç olarak kaplama blokları üretilirken atık mermerlerin agrega niteliği taşıyabileceği saptanmışsa da üretim sürecinde imento tipinin önemli bir etken olduğu tespit edilmiştir. Polimer beton imali esnasında filler olmak üzere stirene edilmiş polyester ile mermer atıkları tercih edilmiş ve bu seçimin %20 Na₂CO₃ ve %10 NaOH için iyi derecede kimyasal dirence sahip olduğu belirlenmiştir. Granit ve mermer atıkları iri agrega, yüksek fırın cürufu ve dere kumu ince agrega olarak seçildiğinde ve elde edilen sonuç geleneksel betonla kıyaslandığında; mermer granit agrega ile hazırlanan betondaki kondisyonun kontrol betonuna nazaran daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Yapıştırma harcı olarak seramiğin kullanıldığı çalışmalarla birlikte ele alındığında; yukarıda anılan çalışmanın, çimentoyu temel alan harçların fiziksel yapılarına polimer modifikasyonun tesirinin multimethod yöntemle incelediği görülür. Çalışmanın dayanak noktası, imento matrisi içine ilave edilen değişik polimer bileşenlerinin tanımlama ve

ölçümünü esas alır. Meydana gelen hata modları ve mikro yapı, fayans yapıştırıcısının maksimum yapıştırma gücüyle bağlantılandırılmıştır. Elde edilen neticede; ara yüzeydeki ıslatma miktarının fayans kalkma öncesi azaltılması, maksimum yapışma gücü ve taze harçların istenen niteliklerin kazanımını zorlaştırdığı gözlenmiştir. Çimento ile kıyaslandığında fayans yapıştırma harcı ve benzeri çimentolu maddelerin büzülme ve genişlemesinin suyun basıncıyla olduğu kadar kuruma ve yeniden ıslanma geçmişiyle de alakalı olduğu saptanmıştır. Fayans-harç ara yüzlerinde görülen çatlaklar, mekanik zayıflığın mevcudiyetine işaret etmektedir. Dış etmenlerin etkisiyle olduğu kadar ıslanma kuruma döngüsü esnasında da hatırı sayılır miktarda artışların açığa çıktığı ve arızalara sebebiyet verdikleri anlaşılmıştır. Araştırma kapsamında fayans duvarların mukavemetinde işçilik faktörü de ele alınmış ve dış duvarda mevcut fayansların kenetlenme mukavemetiyle işçilik arasında bağlantı olup olmadığını ortaya çıkarmak amacıyla üç tip işçilik modeli laboratuvar ortamında simule edilmiştir. Pull-off deneyi vasıtasıyla yapılan dayanım testi sonucunda, fayans ayar basıncı şeklinde isimlendirilen her bir faktörün (yapışkan açık zaman, yapışkan iç boşluğu ve fayans ayar basıncı) fayans yapıştırma kuvveti üzerinde azımsanmayacak tesiri bulunduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada, üretilecek seramik yapıştırıcısının harcındaki formülasyonda geçerli olan çimento ve kalkerle ayrı ayrı ikame edilen mermer atığı ve tuğla taban külünün alternatif hammadde olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılacaktır. Amaçlanan ana hedef, seramik yapıştırma harcında değerlendirilen mermer atığı ve tuğla taban külünün yapışmadaki performansının etkisini belirlemektir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Çimento

Bu bölümde çimento konusunda özet bir bilgiyle beraber, çimento tarihçesi, temel hammaddeleri ve bu hammaddelerin kompozisyonu, çimento hidratasyonu ve üretim şekli gibi hususlarda açıklama yapılacaktır (Özdemir 2020).

2.1.1 Çimento Üzerine Kısa Açıklama

Çimento; kil, kalker, demir ve marn cevherinin belli miktarda harmanlanması ve 1450 °C civarında bir sıcaklıkta pişirilmesi sonucu oluşan klinkerin, alçı taşı ilave edilip öğütülmesi nihayetinde meydana gelen toz malzemedir (Erdoğan 2010). Çimento, suyla biraraya geldikten sonra zamanla sertleşen bir hamura dönüşür ve tuğla, seramik gibi malzemeleri yapıştırma niteliği kazanır. İnce bir şekilde öğütülerek elde edilen bu malzemenin, dayanımını koruyabilme gücü yüksektir (Sezer 2007). Çimento üretim prosesi kompleks bir yapıdadır ve bu karmaşık işlemleri gerçekleştirebilecek büyük sanayi kuruluşlarının varlığını gerektirir. Çimentonun ana hammaddeleri, kalker ve kildir. Çimento üretilirken bu hammaddeler belli oranlarda bir araya getirilip karıştırılarak, 1450 °C civarında yüksek derecelerde sıcaklığa maruz bırakılır. Bu yüksek ısı hammaddelerin yapısında farklılaşmalara yol açar. Kireç hammaddesinden CaO, kil hammaddesinden SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ bileşenleri meydana gelir. Çimentonun bağlayıcılık özelliğini ortaya çıkaran silikat ve alüminatların oluşmasında hammaddelerin yüksek derecelerde pişirilip birleşmesi rol oynar. Çimento üretilirken klinkerin içine %3-6 miktarınca CaSO₄.2H₂O (alçı taşı) ilave edilir (Dayı 2006). CaSO₄.2H₂O'nun buradaki fonksiyonu, çimentodaki priz süresi ile ilgilidir. Klinker ve alçı taşı birlikte öğütülür. Kalkerin öğütülme işlemi klinkerle kıyaslandığında daha kolay gerçekleşir. Bu öğütme neticesinde klinkerin taneleri, kalker hammaddesine nazaran daha büyüktür. Kalker tanelerinin klinkere göre daha küçük olması sayesinde, taneler arasında meydana gelmiş olan boşluklar doldurulmuş olur ki bu da bir yandan çimentonun dayanımını ve kullanılabilirliğini artırdığı gibi diğer yandan çimentonun daha kolay bir biçimde yayılımını temin eder (Dayı 2006).

2.1.2 Çimento Tarihçesi

İnsanoğlu, uygarlığın başlangıcından beri, taş ve benzeri malzemeleri birtakım yöntemlerle birbirine yapıştırarak başta barınma olmak üzere çeşitli ihtiyaçlarını giderebileceği uygun bir yapı formu üretmeye çalışmıştır. Edinilen tecrübe göstermiştir ki bu şekilde üretilen yapılar sadece ihtiyaçlara cevap vermekle kalmayıp aynı zamanda esnekliğe de sahip olmuştur.

Antik Yunan ve Roma dönemlerinde bağlayıcılık özelliği bulunan yapılar ön plandadır (Yeğinobalı 2003). 1750'li yıllara gelindiğinde İngiliz John Smeaton, inşa etmeyi planladığı deniz feneri için kil, kalker ve alçıya puzolan ekleyerek sahip olduğu su kirecinin deniz suyu dayanıklılığı olduğunu tespit etmiştir. 1800'lerin başlarında Fransız mühendis Louis Vicat, su kireci hakkındaki mevcut çalışmaları bir araya toplayarak bu alanın gelişmesine katkıda bulunmuştur. Louis Vicat, kalker taşı ile killi taşı belirli oranlarda biraraya getirip pişirmek suretiyle yapay su kireci imal edebilmiştir. Hidrolik kireci; içindeki kalkerin miktarı fazlaştığında kirece benzer biçimde sönen madde şeklinde adlandırmıştır. Bunun kireçle aynı şekilde sönmese de yüksek hidrolik niteliklere eriştiğinde içeriğindeki killi taş oranının fazlaştığını farkederek bu ürünü çimento diye adlandırmıştır. 1800'lerin ortalarına doğru ABD, Fransa ve İngiltere'de çimento üretimine başlandığı görülür (Yeğinobalı 2003).

Portland çimentosunu keşfedip 1824 yılında patentini alan Joseph Aspdin isminde bir İngiliz duvarcısıdır. Aspdin, killi kalkerin olarak üç birim kalkerle bir birim kili karıştırıp bu karışımı yüksekçe bir ısıda pişirmiş ve dayanıklılığı son derece ileri seviyede olan bir çimento üretmiştir (Yeğinobalı 2003).

18. yüzyılın başlarında gelişen teknoloji Dünya'nın batı kısmındaki ülkelerde yapı sektörüne olumlu anlamda katkıda bulunurken, Osmanlı Devleti'nde bu yeni teknolojinin imkanları levantenler aracılığıyla temsil ediliyordu. İşhanları, apartmanlar ve demiryolu gibi inşa faaliyetlerinin hızlanması çimento talebini artırıyordu. İstanbul'da sık sık yaşanan yangınların verdiği hasara çözüm olması açısından ve gelişen teknolojiye koşut olarak kagir yapılar inşa edilmesi elzem olmuştu. 19. yüzyıl sonlarıyla 20. yüzyıl

başlarına denk gelen dönem içerisinde, bir yandan imar yönetmelikleri çıkarılarak yasal düzenlemelerle gelişmelere ayak uydurulmaya çalışılırken diğer taraftan ekonomik alanda çimento ve beton pazarı gittikçe genişliyordu (Sey 2003). Sanayileşmede geri kalan Osmanlı İmparatorluğu çimento ihtiyacını ithalat yöntemiyle sağlıyordu. Çimento sağlanan devletlerin başında Avusturya, Fransa, Almanya ve Belçika geliyordu.

Osmanlı İmparatorluğu'nda klasik devirlerde Horasan adı verilen harç kullanılmaktadır. 19. yüzyılın ikinci yarısında kireç ile çimento beraber kullanılmıştır. 19. yüzyılın son zamanlarında ise beton kullanımına geçilmiştir. 20. yüzyılın başlarında betonarme karkas taşıyıcı sistem bünyesinde beton uygulaması görülmeye başlanır. Bu uygulama ilk olarak devrin ünlü mimarları Kemalettin ve Vedat beyler eliyle gerçekleştirilmiştir (Sey 2003). Betonarmenin uygulamasında görülen artış, ithal edilen çimentonun nakliye sorunlarını doğurmuştur. Bu da ülke içerisinde çimento sanayii oluşması için adım atılmasını gerekli kılmıştır. İlk çimento firması 1906'da Linardos adıyla İstanbul'da tesis edilmiştir. Kurulan bu şirketi; Trabzon Tuğla, Kiremit ve Çimento A.Ş ve Osmanlı Çimento A.Ş. gibi firmalar izlemiştir. Tesis edilen ilk şirketler, üretimden ziyade ithalata yönelmişlerdir (Sey 2003). 1910 yılında sanayileşme atılımının meyvesi olarak İstanbul'da Rum menşeli Osmanlı tebası tarafından, Suni Çimento ve Hidrolik Kireç İmaline Mahsus Arslan Osmanlı A.Ş. ismiyle çimento üreten bir şirket tesis edilmiştir. Diğer bir su kireci ve çimento üretim tesisi Darıca'daki Taşlıman mevkiinde kurulmuştur. 1911'de, Eskişehir'de, Alman menşeli bir şirket su kireci ve suni Portland çimentosu üretimi maksadıyla bir tesis daha hayata geçirmiştir (Sey 2003). Bu yeni şirket değişik bir üretim sistemi uygulamış ve bu sistem sayesinde çimento ve su kireci yanısıra pek çok inşaat malzemesi de (boru, kiremit, tuğla, karo vb.) imal edilmiştir. 1919 senesine gelindiğinde 9 adet çimento firması daha üretime başlamıştır (Sey 2003). Darıca ve Eskişehir'deki çimento fabrikaları devlet desteği alarak kapasitelerini artırmış olmasına rağmen üretilen çimento tüketimi karşılayamamıştır. Çimento ihtiyacını gidermek amacıyla tekrar ithalata başlanmıştır. Anılan iki firma harp yıllarını atlatamayıp iflas etmişler ve 1920'de tek bir şirket çatısı altında birleşerek yeniden üretime başlamışlardır (Sey 2003).

Cumhuriyet'in ilk yıllarında yapı sektörünün gelişimi yetersiz olduğundan, imar faaliyetleri için ihtiyaç duyulan malzemelerin büyük çoğunluğu ithalat yoluyla

sağlanmıştır. İhtiyacı karşılamakta yetersiz kalmakla birlikte 1923'ten 1929'a kadar dört çimento fabrikası üretime başlamıştır. 1930 yılında su kireci üretimi çimento üretiminden fazladır. Devletçilik anlayışı, 1930-1950 arasında, her alanda olduğu gibi çimento üretiminde de etkisini göstermiştir. Devlet eliyle kurulmak istenen çimento üretim fabrikası, bazı gecikmelerden dolayı ancak 1943'te hayata geçirilebilmiştir. Bu fabrika Sivas'ta kurulmuştur. 1943'ten 1950'li yıllara kadar geçen sürede çimento üretimi sahasında altı çimento fabrikası faaliyete geçmiştir. Bu fabrikaların beşi özel sektöre ait olup biri devlet fabrikasıdır.

1950'li yıllar, çimento üretiminde planlamanın, ileri seviye üretimin ve kurumsallığın ön plana çıkmasıyla dikkat çekmektedir. Aynı yıllarda, Türkiye Çimento Sanayii Türk Anonim Şirketi (ÇİSAN) tesis edilmiştir. Sonrasında Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği kurulmuştur. Çimento üretiminde piyasayı domine eden kurum olarak ÇİSAN, dört üretim tesisinin üst seviyeye getirilmesini ve dokuz çimento üretim tesisinin daha yaşama geçirilmesini temin etmiştir (Sey 2003). 1960 ve 1980'deki askeri müdahalelerin gölgesi altında çimento sektörü birtakım zorluklarla karşılaşmakla birlikte bütünüyle değerlendirildiğinde bu yıllarda çimento üretiminin ciddi oranda arttığı görülmektedir. İthalat uygulaması 1969'da son bulmuş, 1973 yılına gelindiğinde ihracata başlanmıştır. 1960'larda, evvelden ihaleye çıkılıp hayata geçirilemeyen altı tesis üretime başlamış ve buna ilaveten 1969'da dört tesis daha kurulmuştur. 1972 ve 1978 senelerinde çimento üretiminde gereksinim duyulan yan ürünlerin temini için şirketler meydana getirilmiştir. 1980 yılına gelindiğinde 34 çimento fabrikasında üretim yapılmaktadır. Bunlardan 13'ü özel şirketlere ait olup, öbür 21 tesisin idare ve işletmesi Türkiye Çimento Sanayi Şirketi vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Çimento üretiminde yüz yüze kalınan öncelikli problem fiyat politikasıdır. 1960'ta çıkarılan yasayla satış politikasına kesinlik kazandırılmıştır. Ülkemizdeki çimento satış fiyatlarının Avrupa'daki satış fiyatlarına göre düşük kalmasının yanı sıra Türkiye'de imal edilen ambalaj kâğıdının dünyadaki kraft kâğıdın satış fiyatına nazaran yüksek olması gibi sebepler çimento imalat sektöründe buhranlı süreçler yaşanmasına neden olmuştur (Sey 2003).

Çimento sektörü için en parlak dönem 1980'lerdir. Her ne kadar 1980'in başlarındaki kriz ve terör olayları sektörde durağanlığa neden olmuşsa da, ithal mamüllerin gelmesiyle

tekrar canlılık gözlenmiştir. Bu senelerde çimentonun satış fiyatına serbestiyet verilmiştir. Serbestlik uygulaması her şeyden evvel üreticiler arasında rekabeti doğurmuş, bunu fiyatların azalması takip etmiş ve nihayet evrensel pazarda Türk firmalarının rekabet gücü yükselmiştir (Sey 2003). Ülkemiz çimento sektöründe her geçen yıl önemli derecede gelişme kaydetmiştir. 2018 istatistiklerine göre 52 adedi entegre üretim tesisi ve 20 adedi paketleme-öğütme tesisi olması kaydıyla toplam 72 tesiste üretim yapılmaktadır. Bu tesislerde 2016'da gerçekleşen 75,4 milyon ton çimento üretimiyle Türkiye, dünya sıralamasında 5., Avrupa sıralamasında 1. konumdadır (Anonim 2018).

2.1.3 Çimento Tanımı ve Standartları

TS EN 197-1 standardı çimentoyu; suyla birleştğinde prosesler ve hidrasyon reaksiyonları nedeniyle priz alıp sertleşen bir hamura dönüşen ve sertleşme akabinde su altında dahi kararlılığını ve dayanıklılığını koruyan, ince öğütülmüş ve inorganik hidrolik bağlayıcı şeklinde tanımlamaktadır (Anonim 2012). Çimento, yapılarda ve inşaat mühendisliğinde, insanlar tarafından en çok tercih edilen ve gelecekte de kullanımı ihtimal dahilinde olan başat yapı malzemelerindendir. Toprak gibi gri renkte bir toz olup, harç ve betonun temel bileşenidir. Çimento konforlu, uzun ömürlü, güvenli meskenler ve sağlam, dayanıklı, çağdaş, ekonomik altyapılar inşa edilmesine olanak sağlayarak kentleşme hızının artmasına katkıda bulunan cazip bir yapı malzemesidir. Bir sektör olarak çimentoculukta demir oksit, kalsiyum ve alüminyum silisyum barındıran hammaddeler başat konumdadır. Bu hammaddeler, teknolojinin yardımıyla sinterleşene değin pişirilir ve elde edilen klinker bir veya birden çok katkı maddesiyle beraber öğütülerek hidrolik bağlayıcılar temin edilir. Çimentonun ana bileşeni klinkerdir. Fırının çıkışına yaklaştıkça, malzemedeki sınırlama görülür. İnce taneler biraraya gelerek büyük boyuttaki taneleri meydana getirir ve pişen yarı mamül haldeki malzemeye klinker adı verilir (Yeğinobalı 2003). Çimento sektöründe TS EN 197-1 ve TS EN 197-2 standartlarına uyulması mecburidir. TS EN 197-1, Avrupa Birliği'nin Yapı Malzemesi Direktifi olan 89/106/EEC CPD'deki çimento standardının Türkiye'deki karşılığıdır. Türkiye'de bu standarda riayet edilerek imal edilen çimentonun, üretim prosesleriyle malzeme arasındaki bağlantısının ve TS EN 197-1 standartlarına uyup uymadığının kontrolü ise TS EN 197-2 doğrultusunda yapılmaktadır (Anonim 2014).

2.1.4 Türkiye’de ve Dünyada Çimento Sektörü

Çimento tüketiminin, 2018’de arttığı gözlemlenmekteyse de bu artışın sebebi Afrika ve Asya piyasalarındaki canlanmadır. Buna mukabil Avrupa'daki talep, ticari ve siyasi sorunlar nedeniyle düşmüştür. Ortadoğu ve Latin Amerika piyasaları güçlükler içinde bulunduğundan çimentoya rağbetin en az olduğu yerlerdir. Ortadoğu çimento piyasasında 2018'de gelişen kriz, sonrasında dört zorlu yılın yaşanmasına sebep olmuştur. ABD'deki çimento tüketimi ise %2- %3'lük civarındaki büyüme ile orantılı olarak sürmüştür.

2018’de dünya genelinde çimento ihracatı 10,14 milyar dolar olmuştur. Türkiye’nin ihracattaki payı ise 2017’deki %5,4’lük oranın üzerine çıkarak 2018’de %6,06 olarak gerçekleşmiştir. Dünyadaki çimento ihracat ve ithalat miktarları Çizelge 2.1 ile Çizelge 2.2’de görülebilmektedir (Kök 2021).

Çizelge 2.1 Dünyadaki Çimento İhracatı (1.000 ABD Doları)

Ülke	2015	2016	2017	2018	2019
Vietnam	667,328	560,173	706,665	1,159,196	1,396,585
Türkiye	549,460	494,787	530,641	614,327	876,450
Tayland	657,171	612,540	551,113	634,233	677,410
Kanada	367,893	368,768	444,494	539,069	542,765
Almanya	516,308	489,144	504,591	553,130	542,120
İspanya	489,125	477,171	442,099	436,043	367,265
Çin	776,189	692,376	580,367	491,676	347,282
Japonya	395,701	391,716	358,455	326,915	341,067
Endonezya	62,923	82,341	129,423	237,774	283,453
Pakistan	345,245	296,086	210,762	266,068	261,155
Kore	279,382	162,938	106,248	190,546	256,790
Suudi Arabistan	38,113	43,002	11,607	152,437	243,410
Belçika	172,442	154,364	213,891	195,986	236,210
İrlanda	147,465	156,724	154,548	177,567	221,008
Yunanistan	250,446	248,625	230,916	226,941	220,336
ABD	249,497	205,859	201,606	172,479	169,848
BAE	352,547	277,281	380,430	552,191	166,694

Çizelge 2.1 (Devam) Dünyadaki Çimento İhracatı (1.000 ABD Doları)

Ülke	2015	2016	2017	2018	2019
İtalya	174,402	135,437	142,202	165,449	153,547
Mısır	69,793	67,536	96,978	144,829	151,672
Hindistan	212,373	267,013	271,503	295,006	150,130
Dünya Toplamı	10,953,860	9,877,305	10,150,610	11,556,006	10,925,021

Çizelge 2.2 Dünyadaki Çimento İthalatı (1.000 ABD Doları)

Ülke	2015	2016	2017	2018	2020
ABD	940,519	1,038,928	1,158,719	1,360,138	1417,351
Çin	17,269	14,842	52,291	652,068	1,154,474
Bangladeş	754,387	433,576	475,493	616,078	646,730
Filipinler	173,323	335,856	395,479	540,607	543,941
Fransa	353,116	343,038	387,822	412,075	420,629
Hollanda	267,285	249,944	299,673	342,202	320,675
Gana	458,841	414,735	915,402	323,382	319,662
İsrail	151,262	168,795	215,356	235,324	232,986
Singapur	343,283	244,598	188,808	195,677	216,254
Avustralya	161,875	153,848	164,389	207,645	209,490
Sri Lanka	486,719	536,188	526,052	238,327	186,167
Almanya	181,586	184,606	202,302	215,049	170,663
Hong Kong	179,443	150,655	260,343	316,322	170,090
Fildişi Sahili	146,967	139,649	157,086	172,023	169,514
Umman	356,444	415,198	270,530	215,526	167,690
İtalya	104,714	103,698	110,929	152,930	163,568
Özbekistan			22,538	176,671	153,502
Belçika	136,214	122,804	130,350	135,221	145,378
Kamboçya	109,553	84,617	89,588	90,224	133,076
Mali		200,938	212,490	148,788	129,967
Dünya Toplamı	13,441,762	11,848,135	12,441,910	13,046,201	12,454,141

Türkiye'nin çimento dış alımı yaptığı ülkeler arasında ilk sırada Fransa bulunmaktadır. Fransa'yı sırasıyla İngiltere ve Hollanda takip etmektedir. Ülkemiz çimento ihracatı açısından dünya pazarında üçüncü sırada yer almaktadır. 2018 yılı itibarı ile Türkiye

çimento sektöründe entegre tesis sayısı 52, öğütme tesisi sayısı 20'dir. İşgücü olarak bakıldığında, 2018'de 12.039 kişinin çimento sektöründe istihdam edildiği görülmektedir. Üretimsel boyutta ise sektörde faaliyet gösteren kurumların 141,88 milyon ton üretim kapasiteleri vardır ve %53 kapasite kullanımıyla üretimin miktarı 75,24 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Klinkerdeki üretim kapasitesiyse 89,86 milyon tondur ve %78,3 kapasite kullanımı ile üretim miktarı 70,34 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Dünya genelinde çimentonun tüketim verileri incelendiğinde Türkiye'nin ilk 10 ülke içinde yer aldığı tespit edilmektedir. 2014-2015'te durgunlaşan iç tüketim, 2016-2017 yıllarına gelindiğinde yükselişe geçmiştir. İç tüketimin 2018'de tekrar düşüş eğilimi içine girdiği gözlenmiştir. İç tüketim 2018'de %10,5 oranında düşerek 67,78 milyon tona gerilemiştir. Buna rağmen Türkiye çimento üretimi alanında Avrupa'da birinci, dünyada ise dördüncü sıradadır. İlaveten Türkiye, Avrupa'ya çimento ihraç eden ülkeler sıralamasında birincidir ve dünya ölçeğinde değerlendirildiğinde üçüncü sıradaki konumunu korumaktadır. Çizelge 2.3'te Türkiye'deki çimento sektörünün tüketim ve üretim miktarları gösterilmiştir (Kök 2021).

Çizelge 2.3 Türkiye'deki Çimento Sektörünün Tüketim ve Üretim Miktarları (1.000 ABD Doları) (TÇMB Enerji Komitesi 2020).

Yıllar	Üretim (milyon ton)	Tüketim (milyon ton)
1980	12,98	12,08
1990	24,42	22,65
2000	35,95	31,51
2001	29,96	25,08
2002	32,76	26,81
2003	35,10	28,11
2004	38,80	30,67
2005	42,79	35,08
2006	47,40	41,61
2007	49,26	42,46
2008	51,43	40,57
2009	53,97	39,96
2010	62,74	47,72
2011	63,40	52,25

Çizelge 2.3 (Devam) Türkiye’deki Çimento Sektörünün Tüketim ve Üretim Miktarları (1.000 ABD Doları) (TÇMB Enerji Komitesi 2020).

Yıllar	Üretim (milyon ton)	Tüketim (milyon ton)
2012	63,88	53,93
2013	71,34	60,94
2014	71,24	63,18
2015	71,24	63,70
2016	75,40	66,80
2017	80,55	72,23
2018	72,54	64,36
2019	56,97	45,41

2.1.5 Çimento Temel Hammaddeleri

Çimento imalatında kullanılan temel hammaddeler kireç taşı (kalker), marn ve/veya kildir. Bu hammaddelere jeolojide sedimenter kayalar adı verilmektedir (İnt. Kyn. 2). Kireç taşlarının oluşma biçimi genel itibarıyla tortul kayaç formundadır. Jura, Triyas, Kretase ve Devoniyen dönemlerine ait kireç taşlarına sıkça rastlanmaktadır. Kretase kireç taşları bünyesinde fosil bulundurabilir ve minerolojik farklılaşmalara maruz kalma ihtimalleri yüksektir. Kimi kireç taşları da kalker ve kil veya fosilli içerikte olabilir. Anılan kayalar, kil-kireç taşı nispetleri doğrultusunda farklılaşmakta ve killi marn, kireçli marn veya marn ismiyle anılmaktadır (İnt. Kyn. 2). Kireç taşları içinde daha genç olanlar mercan içerebilir ve bunlar kategorilendirilirken pekişmiş ve pekişmemiş kayalar arasında bir konuma yerleştirilir. Shell depozitleri böyle sınıflandırılabilir (İnt. Kyn. 2). Umumiyetle gevşek ve yumuşak yapıdaki materyaller, çimento inalinde tercih edilen kil mineralleridir. Bu materyaller tane-boyut nispetine bakarak sınıflandırılmaktadır. Şeyl, killi şist ve kristalin şistler kayaç tipinde kil içeren materyallerdir. Granit, bazalt, gnays ve bazaltik tüflerin ortamda bulunması kil minerali oluşumunda etken olabilir (İnt. Kyn. 2). Fe, SiO₂ veya Al₂O₃ içeren malzemeler ham haldeki karışımın kimyasal yönlü tesire sahip klinker imali için lazım olan katkı maddeleridir. Bu materyallere örnek vermek gerekirse laterit, demir cevheri, kuvarslı kum, vb. sayılabilir (İnt. Kyn. 2). Çimento imalinde gereksinim duyulacak hammaddelerin kullanılabilirlik miktarları kullanılacak malzemelerin kimyasal kombinasyonları ile koşuttur. Mesela kireç standardı, kireç taşı

kombinasyonu için kıstas olarak kabul edilir (İnt. Kyn. 2). CaCO_3 içeriğinin, hammadde karışımı içinde, umumiyetle %75-79 aralığında bulunmasına ve belirlenen oranın mümkün olduğunca değişmemesine özen gösterilir. CaCO_3 bileşiminde gerçekleşecek küçük bir değişim bile klinkerdeki C_2S ile C_3S oranlarında farklılaşmaya neden olur ve bu da çimentonun dayanımının gözardı edilemeyecek biçimde sapmasına yol açar (Atar 2006). Çimento imalatında marn, kalker, kil ya da analiz neticesinde Fe_2O_3 miktarlarının düşüklüğü saptanırsa eklenecek boksit, demir cevheri ve alçı taşıyla alakalı kimi açıklamalar aşağıdaki başlıklarda yer almaktadır.

2.1.5.1 Kalker

Kalker, yapısı itibarıyla kalsiyum karbonattan müteşekkildir. Kimyasal olarak CaCO_3 şeklinde formüle edilir. Sarıdan kahve tonlarına kadar değişik renklerde görülmekle birlikte en saf hali beyaz renktedir. Bünyesindeki demir bileşikleri ve killi malzemeler renk farklılıklarının temel sebebidir. Jeolojik dönemler boyunca biriken hayvan kabukları bu hammaddenin oluşumunu sağlar. (Hatipoğlu vd. 2011). Jeolojik yapısı nedeniyle çimento hammaddeleri arasında öğütölme işlemine karşı en fazla direnç gösteren hammaddedir. Kalkerin jeolojik yaşı ne kadar eskiyse sertlik derecesi de o nispette artış gösterir. Ortalama olarak 1,8-3 Mohs sertlik derecesine, 2,2-2,8 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Aragonit ve kalsit bu hammaddenin saf halidir. Dolomit ve manyezit öbür CaCO_3 türleridir. Kimyasal formülasyonları MgCO_3 ve $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ biçimindedir. Aragonit 2,95 g/cm³ yoğunluğa sahip olmakla beraber kalsit maddesinin yoğunluğu 2,7 g/cm³tür (Hatipoğlu vd. 2011).

2.1.5.2 Marn

Kalkerin kil içeren hammaddelerle silise ilaveten demir oksit barındıran hali marndır. Jeoloji açısından marn, kil içeren maddelerle kalsiyum karbonatın koştur zamanlı çökmesiyle oluşmuş bir tortul kayadır. Marn uygun şekilde değerlendirilebilirse, çimento üretilirken istenen düzeyde oksit elde edilebilecek malzemedir. Marn, doğal bir karışım olduğundan yapay karışımlara nazaran daha homojendir ve bu nedenle çimento sektörü için kil ve kalkerle kıyaslandığında daha avantajlıdır. Marn yapısından dolayı

fırın için yakıtta tasarruf sağlar ve oldukça kolay pişer. Dolayısıyla marn, öğütme işlemi esnasında da hiç zorluk çıkarmaz. Bünyesinde barındırdığı killi malzemeler nedeniyle marn, siyah, gri ve sarı gibi farklı renklerde olabilmektedir. (Sezer 2007).

Marn, tabiatta kalker ve kilin birlikte yer aldığı bir oluşumdur ve %15-65 oranında kalkerle, %35-85 oranında kilden müteşekkildir. Marn, karakter itibarıyla kalkerle kirlenmiş kilden başka bir şey değildir. Fakat kalker faktöründen dolayı kilin geleneksel kullanımlarına pek uygun değildir. Buna karşın, marn kalsine edilirse, kalsine killi yapıya kavuşacağından, puzolanik bir niteliğe sahip olabilmektedir (Akgün 2019). Kalker ve kil barındıran doğal marn uygun ısıda kalsine edilirse, kalsinasyon akabinde hem kalsine kalker hem de kalsine kil içereceğinden ihtiyaca cevap verecek bir yapıyla karşımıza çıkabilir. Ayrıca kalsine marn, doğallık ve kolaylık açısından, klinker miktarı azaltmak için yararlanılan öbür puzolanlara nazaran yüksek miktarlarda temin edilebilmektedir. Bundan dolayı, kalsine edilmiş marn, keşfedilmeye açık, potansiyeli yüksek, sürdürülebilir katkılı çimento imalatında değerlendirilebilecek alternatif bir çimento katkı malzemesi hammaddesidir (Akgün 2019).

2.1.5.3 Kil

Endüstriyel mineraller içinde kil minerallerinin ve kilin büyük önemi vardır. Kil minerallerinin endüstrideki kullanımları hakkında pek çok çalışma vücuda getirilmiştir (Murray 2007). Çimento imalatında kullanılan başlıca hammaddelerden biri kildir. Kilin meydana gelmesini sağlayan temel bileşikler sulu alüminyum silikatlardır. Kil; illit minerali, montmorillonit minerali ve kaolin minerali içermekle beraber büyük oranda kum, demir sülfür, kalsit, demir oksit vb. esasen kil olmayan mineralleri de içeren bir yapıya sahiptir. Birtakım organik maddeler kilin renk almasında etkili olsalar da kile rengini veren esas madde demirdir. Kilin saflığına etki edecek mineraller ortamda olmadığı sürece kil beyaz renklidir. Bir veya birden çok kil mineralini bünyesinde barındırabilen kil, ağırlıklı olarak içeriğinde SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 bulunan maddelerden oluşmaktadır. Kil içerisinde, kil minarelinin yanı sıra feldspat, kuvars vb. mineraller de bulunabilmektedir. Mika, kaolinit, klorit ve montmorillonit kimyasal yapıları itibarıyla birbirlerinden farklı özelliktedirler (Yeğınobalı 2009).

2.1.5.4 Demir Cevheri

Demire doğada genellikle oksitli bileşikler biçiminde rastlanır. Nadir olarak elementel haldedir. Bunun sebebi aktif bir metal olmasıdır. Fosfatla, halojenlerle, silisyumla, karbonla ve sülfürle bileşik meydana getirebilir, seyreltik asitlerden hidrojen üretebilir. Rutubetli havaya bırakılınca elektro-kimyasal bir süreç olan korozyona uğrayarak pas vücuda getirir. Demirin bileşikleri, +2 değerlik alırsa ferroz bileşikleri, +3 değerlik alırsa ferrik bileşikleri şeklinde isimlendirilir. Ferroz bileşikleri kolay bir biçimde oksitlenerek ferrik bileşikleri halini alır. Demir, renk yelpazesi pas kırmızısından koyu griye kadar değişkenlik gösteren ve sıklıkla mineral yapıda ve kaya formundaki bileşiklerin birbirine karıştığı demir cevherinden temin edilir. Magnetit (Fe_3O_4), pirit (FeS_2), hematit (Fe_2O_3), götit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), siderit (FeCO_3) ve limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tabiatta en çok görülen demir mineralleridir (Ort 2011). Fakat bir hammadde olarak en sık hematit formuna rastlanır. Demir cevherinin rengi kırmızıdır. Hematitin yoğunluğu $4,9 \text{ g/cm}^3$ ila $5,3 \text{ g/cm}^3$ aralığındadır. Demir cevherinin katı halden sıvı nasıl geçtiğinin ve buradaki geçiş sıcaklığının koruma noktasının ne olduğunun tespit edilmesi olanaksızdır. Atmosferik koşullarda ısıya maruz bırakılan demir oksit çözünmek suretiyle oksijenle manyetik bir duruma girmektedir. Düzenli olmayan yapıdaki demir cevheri kırmızımsı bir renge sahiptir. İçeriğindeki demir oksit sayesinde demir cevheri, öğütülmüş haldeki malzemenin pişirilmesi işleminin basitçe gerçekleşmesini sağlar. Alüminyum ve silikat modüllerinin oransal olarak eksiltilmesinde demir cevheri hammaddesinin payı vardır (Sezer 2007).

2.1.5.5 Boksit

Boksit, hidrat alüminyum oksit mineralleriyle beraber safsızlık açısından da başat olarak titanyum dioksit, demir oksit ve silikadan mürekkeptir. Bunun haricinde boksitlerin, daha düşük oranda ya da eser miktarda olmak kaydıyla hayli fazla sayıda minerali barındırması da olasıdır. Birtakım kaynaklar boksitleri, içerdiği alüminyum hidrat çeşidine ve bünyesindeki temel safsızlık durumuna bakarak sınıflandırmaktadır. Bu sınıflandırmayla boksitler, diasporitik, böhmitik, silika içeren jibsitik, karışık, saf jibsitik olarak beş ana kategoriye bölünmektedir (Altundoğan 1998).

2.1.5.6 Alçı Taşı

Alçı taşı kalsiyum sülfat bileşiminden meydana gelen bir mineral türüdür. Kurak bölgelerdeki çökelmiş tortul kütleler arasında, kil ve marn yataklarının iç kısımlarında veya civarında rastlanan bir mineral çeşididir. Bu mineral yoğunluk olarak 2,2-2,4 g/cm³ sertlik derecesi bakımından 2,0-2,4 Mohs'tur. Bileşiminde iki molekülük kristal suyu varsa jips olarak adlandırılmaktadır. Formülasyonu CaSO₄.2H₂O biçimindedir. Günümüzde kükürt arıtma işletmelerinde oluşan ve termik santrallerce salınan baca gazının açığa çıkardığı alçı dahi doğal alçıya ilave olarak değerlendirilebilmektedir (Yeğınobalı 2009).

2.1.6 Çimento Ana Hammadde Kompozisyonu

Kil ile kalkerin karıştırılmasıyla meydana gelen oluşuma belirli miktarda iyileştirici malzeme ilavesiyle imalata hazır hammadde bileşimi elde edilir. Pişirmek amacıyla tertip edilen bu karışım farin diye adlandırılır. Çimento imalatında seçilecek malzeme ihtiyaca cevap verecek en münasip bileşik olmalıdır. Yüksek verimlilik ve ekonomi bakımından böyle bir işletmecilik anlayışı benimsemek önem arz etmektedir. Tabiatta mevcut tek bir hammadde ile çimento üretmek olanaksızdır. Bu nedenle, kil, marn ve kalker belirli miktarlarda karıştırılarak beklenen kaliteyi sağlayabilecek bileşim elde edilmelidir (Targan vd. 2002). İmalatta faydalanılacak kil ve kalkerin karışımının münasip miktarda olabilmesi bazı kimyasal modüllerle alakalıdır. İmal edilecek Portland çimentosunun fiziki nitelikleri, en başta dayanım değerleri fırınlanacak farinin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir. Bundan dolayı farini bileşenleri münasip bir oranda bulunmalıdır. Klinkerin bünyesindeki bileşenlerin ne miktarda olacağının hesaplanmasında hidrolik modülü, kireç doygunluk faktörü, alümin modülü ve silikat modülü gibi kimyasal hesaplamalar göz önünde bulundurulmaktadır.

2.1.6.1 Kireç Doygunluk Faktörü

Mümkün olduğunca iyi kalite klinkeri hazırlayabilmek çimento üreticilerinin hedefidir. İyi kalitede klinker malzemede C₃S yoğunluğu fazla olmalıdır. Buysa kullanılan tüm

malzemenin üretim şartlarına ve hammadde karışımına bağlı olarak farklı özelliklere sahip olur. CaO, çimento imalatında itina ile hesap edilmesi lazım gelen kimyasal oksitler içinde önceliklidir (Korkmaz 2019). Karışımındaki önem arz eden öge, CaO miktarının özenle hesaplanıp sonrasında karışıma ilavesidir. Kireç doygunluk faktörü (LSF), karışımında yüksek miktarda olursa, yakıt gereksinimi de bununla doğru orantılı olarak yüksek miktarlarda olmaktadır. Ayrıca LSF oranının yüksek çıkması nedeniyle malzemenin pişmesi güç olmakta ve karışımında serbest kireç yoğunluğu artışa geçmektedir. Bu şekilde hazırlanan çimentolar uygulandıktan sonraki ilk zamanlarında yüksek dayanımlı bir görünüm arz etmekteyse de ortamda bulunan serbest kireç yoğunluğu, daha sonraki dönemlerde hacim genleşmelerinde artışa neden olmaktadır. LSF'nin düşük olması halindeyse pişirme işlemi basitçe gerçekleşmektedir. Ayrıca C₃S fazı az, C₂S fazı fazla olursa, beklenen seviyede erken dayanım sağlanamaz. Kireç doygunluk faktörünün 0,90-0,95 arasında bulunması klinkerin beklenen kalite standartlarında temini için gereklidir (Şahin 2009). Portland çimentosunun içeriğinde ne miktarda kalsiyum oksite ihtiyaç duyulduğu hesaplanabilir. Çimento içeriğindeki tüm SiO₂'nin, C₃S biçiminde, demir oksidin eşit miktarlarda Al₂O₃ ve C₄AF biçiminde ve yükselmekte olan Al₂O₃'ün de C₃A biçiminde bağlandığını varsayarsak, klinkerin kireç doygunluğunun istenen düzeyde gerçekleştiği söylenebilir. Sözü edilen teori sayesinde, çimentonun içeriğinde mevcut SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ vasıtasıyla bağlanan azami CaO oranı hesap edilebilir. Klinkerin içeriğindeki kireç doygunluk faktörü aşağıda yer alan denklemler vasıtasıyla hesap edilebilir (Koçak 2008).

Alüminyum Modülü > 0.64 ise;

$$LSF = \frac{CaO}{2,8 SiO_2 + 1,65 Al_2O_3 + 0,35 Fe_2O_3} \quad (2.1)$$

Alüminyum Modülü < 0.64 ise;

$$LSF = \frac{CaO}{2,8 SiO_2 + 1,10 Al_2O_3 + 0,70 Fe_2O_3} \quad (2.2)$$

Hesaplama nihayetinde kireç doygunluk faktörü 1'in üzerinde ise, bu çimento içerisinde serbest kirecin varlığına işaret eder. Bu oran belit (C_2S) ve alit (C_3S) miktarının etkisindedir. Serbest kireçteki sabit değerlere göre artış gösteren LSF, belite karşı alit miktarının çoğalmasına sebebiyet vermektedir (Korkmaz 2019).

2.1.6.2 Silikat Modülü

Klinker kalitesinde etken olan hayati modüllerden biri silikat modülü (SM)'dür. Silikat Modülü Denklem 2.3'te görülebileceği gibi çimentonun SiO_2 oranının, Al_2O_3 ile Fe_2O_3 toplamına bölünmesiyle hesap edilmektedir.

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.3)$$

Bu modül, hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak sonrasında bu karışımın öğütülmesiyle meydana gelen farin maddesinin pişirilme ünitesi içindeki varlığına ve bununla beraber klinkerin performansına tesir etmesi açısından önem arz eden bir modüldür. Silisyum oksit oranı, demir oksit ile alüminyum oksit karşısında artarsa pişirme zorluğu, yakıt kullanımında artış, olması gerekenden yüksek sıcaklıklarda pişirme gibi pek çok soruna neden olmaktadır. Bunun yanı sıra silika modülü istenenden fazla olursa, fırının astarında aşınma, donma başlangıcında uzama ve çimento dayanım kazanımının gecikmesi gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır (Şahin 2009). Karışım, barındırdığı Fe_2O_3 , SiO_2 ve Al_2O_3 toplamına bölündüğünde bulunan silikat modülü için bir standart tayin etmek oldukça zordur. Silikat modülü, tercih edilen hammaddeler bağlamında 1,2-4 arasında bir değerde olabilmektedir. Hepsisi için geçerli olmamakla birlikte yürütülen çalışmalar dahilinde silikat modül 2-2,5 aralığında bir değerde kabul edilir. Modülün değeri beklenenden çok olursa, fırındaki yanma işlemi yeterli düzeye erişmez ve bu da yakıt kullanımında artmaya, sinterleşmenin güçlüğüyle gerçekleşmesine ve haddinden fazla sıcaklıklarda pişirmeye sebep olur. Aynı zamanda çimento bu halde, geç dayanım kazanmakta ve priz alması geç olmaktadır (Sey 2003, Ort 2011). Bazı kimyasal değerlerin yanı sıra minerolojik anlamda farinin yapısal konumu silika modülü için her fabrikada farklı değer çıkmasına sebep olmaktadır. Bir fabrikada silika modülü

için en uygun değer hesaplanacaksa; klinkerin niteliği, hammaddenin özellikleri ve asgari pişirme şartları göz önüne alınarak hesaplama yapılmalıdır (Duda 1983).

2.1.6.3 Hidrolik Modülü

Portland çimentosunun sahip olduğu kalsiyum oksit oranının demir oksit, alüminyum oksit ile silisyum dioksit oranlarının toplamına bölünmesi ile bulunur. Hidrolik modül (HM)'ün formülasyonu Denklem 2.4'te gösterilmiştir.

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.4)$$

Hidrolik modül değeri bakımından 1,7-2,3 aralığındaki oranlarda bulunmaktadır. Bu modülün değeri yüksek kaliteli bir çimentoda 2,0 civarındadır. HM değeri 1,7'nin altındaki çimentoların, çimentoda istenen genel dayanım değerini karşılayacak nitelikte bulunmadığı saptanmıştır. Hidrolik modül değeri 2,4'ten yüksek bir orandaki çimentolarınsa hacimsel denge değerleri açısından hayli uygunsuz halde bulunduğu gözlemlenmiştir. Hidrolik modül değerinin artmasıyla birlikte, klinkeri pişirmek amacıyla gereksinim duyulan ısıda, meydana gelen çimentonun dayanımı ve hidrasyon ısıda artışlar görülmektedir. Bununla birlikte kimyasallar karşısında mukavemet azalmaktadır (Targan vd. 2002).

2.1.6.4 Alümin Modülü

Portland çimentosunun içerisindeki alüminyum oksit oranının, demir oksit oranına bölünmesiyle Alümin Modülü (AM) bulunmaktadır ve formülasyonu Denklem 2.5'teki gibidir (Mumcu 2005).

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.5)$$

Klinkerde kalitenin sağlanması ve ekonomik olarak sinterleşmenin temin edilmesi için alümin modülü 1,3-1,6 aralığında bir değere denk gelmelidir. Çimentonun bileşiklerini düşük sıcaklıklarda elde edebilmek, düşük değerde alümin modülü varlığıyla olanaklıdır. Bu modülün düşük değerde bulunması fırında yakıt tasarrufu edilebilmesine imkan sağlamaktadır. Alümin modülünün beklenenden yüksek değerde olması halinde ise pişirmede güçlük yaşanmakta ve yakıt tüketimi fazlalaşmaktadır. Demir malzemesinin, çimento bileşenlerinin meydana gelmesini basitleştirme özelliği vardır. Demir değeri yüksek tutulursa aşırı yoğunlukta ve hayli sert klinker elde edilmekte, bu da öğütme işlemini zorlaştırarak üretim maliyetlerini artırmaktadır (Mumcu 2005).

2.1.7 Çimentonun Hidratasyonu

Birbiriyle karıştıktan sonra bir müddet geçince betonu meydana getiren malzemeler elastikiyetlerini yitirerek sert ve katı bir yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Suyla çimentonun tepkimeye girmesi yaşanan değişimin başat sebebidir. Tepkime neticesinde meydana gelen kimyasal reaksiyon “hidratasyon” olarak isimlendirilmektedir. Sıcaklığın durumu ve suyun miktarı hidratasyonun gelişimini doğrudan etkilemektedir. Uygulayıcı üretici açısından hidratasyonun gelişimi ile sonrasında meydana gelen sıcaklık son derecede önemlidir. Betonun özelliklerinin çoğunun anlaşılması, meydana gelen bu reaksiyonun sıkı bir şekilde kavranmasıyla mümkündür (İnt. Kyn. 1). Suyla çimentonun biraraya gelmesi hidratasyonu başlatır. Bazı çimento tanecikleri suda çözünür. Çözünen bu tanecikler, değişik hızlarda ve farklı oranlarda tepkimeye girer. Tepkimeler sırasında belli miktarda ısı açığa çıkar ve bu ısı yeni mamüllerin oluşmasında tetikleyici olur. Ortaya çıkan yeni mamüller, çimento hamurunu sertleştirir ve çimento hamuruyla agrega parçalarının kenetlenmesine sebep olur. Portland çimentosu, kille kireç taşının yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi neticesinde oluşan klinkerin alçı taşı ile birlikte öğütülmesi sonucu elde edilir. Pişirmenin yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi neticesinde klinker yapısında meydana gelen alüminatlar ve silikatlarla sonradan eklenen alçı taşı, hidratasyonun reaksiyon sürecine direkt etki etmektedir (İnt. Kyn. 1). Çimentonun meydana geldiği bileşkelerin bütünüyle hidratasyonunun tamamlanabilmesi için uzun bir süre gereklidir. Mesela; hidratasyonun 28. gününde tane yüzeylerindeki penetrasyon derinliği 4 µm olduğu halde 8 µm değerine ulaşması 365. günün sonunda gerçekleşir. 50

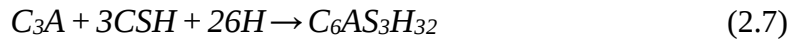
µm boyutundaki klinkerin tamamen hidrate olabilmesi için muhtaç olunan süre tahminen 5 yıl kadardır (İnt. Kyn. 2). Hidratasyon sırasında evvela plastik kıvamındaki çimento hamuru vücuda gelmekte, sonrasında vücuda gelen bu plastik kıvamındaki çimento hamurunda prizin başlamasıyla plastik özellik kaybolmakta ve prizin neticelenmesiyle de sertleşme gerçekleşerek dayanımı beraberinde getirmektedir (Koçak 2008).

2.1.7.1 C₃A Ana Bileşeninin Hidratasyonu

C₃A suyla reaksiyonu en çabuk gerçekleşen çimento bileşenidir. Bileşimin akabinde açığa çıkan ısı çok yüksektir. Öncelikle C₂AH₈ ve C₄AH₁₄ gibi mamüller meydana çıkar. Bunlar kararlı yapıda ürünler olmadığından;



Bir taraftan mamülü oluşurken, diğer taraftan aniden priz alma gerçekleşebilmekte ve beklenen işlenebilirlik özelliği kaybolabilmektedir. Katılaştan hamurun bünyesinde kılcal çatlamlar oluşabilmekte ve dayanım düşük düzeyde kalmaktadır. Bu reaksiyonun yavaşlayabilmesi için klinkerle alçı taşı birlikte öğütülmektedir (Aruntaş 1996, Yeğinoğlu 1999). C₃A'nın alçılı ortamda hidratasyonu;



Reaksiyonunu doğurur. Kısa iğnecikler şeklinde kristalleşen etrenjit boyutsal genleşmeye neden olur. İlerleyen senelerde çimentonun içerisinde (C-A-S-H) bulunur. Etrenjitin ortaya çıkışı sırasında hacim artışı olması çimento pastası hala plastik haldeyken olduğundan hiçbir soruna yol açmamaktadır (Yeğinoğlu 1999).

2.1.7.2 C₄AF Ana Bileşeninin Hidratasyonu

Çimentoya gri rengini veren C₄AF'nin dayanıma tesiri sıfıra yakındır. C₄AF, C₂F ile C₂A'nın ortalama bileşiğidir. C₄AF hidratasyonu, C₃A hidratasyonu gibidir. Fakat

C₄AF'nin hidratasyon hızı C₃A'ya göre düşük düzeyde kalmaktadır. C₃A hidratasyonunda bazı alüminaların bulunduğu yerde demir oksit vardır. Hidratasyon neticesinde alçı yoksa ya da beklenen değerden az miktardaysa hidrogarnet ($C_4AF + (6+n)H \rightarrow C_3AH_6 + CFH_2$) meydana gelir (İnt. Kyn. 2). Alçı taşı çimento imalatında hiç kullanılmaz ya da beklenen miktarın altında kullanım olursa, C₄AF ana bileşeni büyük miktarlarda ısıнын açığa çıktığı ve bir hayli hızlı bir hidratasyon sergiler. Yüksek miktarda C₄AF, düşük miktarda C₃A oranı içeren çimentolarla meydana getirilen beton ürünleri sülfat ataklarına direnç gösterme güçleri açısından ileri seviyededirler (Erdoğan 2010).

2.1.7.3 C₂S ve C₃S Ana Bileşenlerinin Hidratasyonu

Çimentonun %75 kadarı kalsiyum silikatlardan meydana gelmektedir. Kalsiyum silikatlar hidratasyona uğradığında bir dizi hidrat oluşmaktadır. Kristal suyunun ve CaO/SiO₂'nin oranları değişkenlik arz etse de birbirleriyle aynı karakterde olan hidratlar C-S-H jeli ya da Tobermorit jeli diye adlandırılır ve bağlayıcılık niteliğini çimentoya veren bu jellerdir (Yeğinobalı 1999). Tobermorit jeller, kırılğan kristale sahip kolloidal parçalar halindedir (C-S-H kristalleri tipik olarak 1x0, 1x0, 01 µm'den düşük değerdedir). Lifsi kristallerin dağılımında hiçbir düzenlilik gerçekleşmemektedir. Tobermorit jeller, elektron mikroskobu vasıtasıyla incelendiğinde, üzerinde ufak dikenleri olan bir kese gibidirler (Erdoğan 2010).

2.1.7.4 Priz ve Hidratasyon Isısı

Hidratasyon ısısı, çimentonun suyla bir araya gelmesi sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonun açığa çıkardığı ısıdır. Birimsel ifadesi, J/g veya cal/g'dir. Standart Portland çimentosunun hidratasyon ısısı 120 cal/g'dir (Erdoğan 1995). Sertleşme ve priz alma esnasında meydana gelen ısı neticesinde betonda sıcaklığın arttığı görülür. Çimentodaki bu ekzotermik davranış çok sayıda riskli duruma sebebiyet verir. Hacimli kütle betonlamalarındaki dökme uygulaması, standart dökümden daha çabuk uygulandığından, betonun iç sıcaklığı artmaktadır. Betonun dış kısmı havayla temas ederek soğumaktadır ve büzülme meydana gelmektedir. Dozaj yüksek olduğundan betonun sıcaklığının

artması bir kat daha fazlalaşmaktadır. Bu hacimli kütle, dış kısmın büzülümünü önleyip, betonun çatlamasına olanak sağladığından geçirimli bir malzeme imal edilmiş olur. Çimentonun meydana geldiği bileşenler kimyasal denge diye isimlendirilen sınıra tamamen varamadan katılaştıklarından enerjileri çok yüksek düzeyde olup suyla reaksiyona girdiklerinde hidrasyon ısı ısı ortaya çıkmaktadır. Çimentonun priz alma süresi de ısı yayınımla alakalandırılabilir. Çimentoyu meydana getiren bileşenlerin hidrasyon vakalarının biri diğerinden bağımsız değildir. SO_4 iyonları C_3S hidrasyonunda hızlanmaya neden olurken, C_3A hidrasyonunda yavaşlamaya sebebiyet vermektedir. Diğer oksitlerse dört ana bileşendeki hidrasyonu etkilemektedir. İlk günlerdeki hidrasyon yavaştan hızlıya C_2S , C_4AF , C_3S , C_3A biçiminde sıralanır (Yeğinobalı 1999). Hidrasyondaki ısının ne kadar olduğu, çeşitli durumlarda, zararlı veya yararlı, değişik tesirler yapar. Yararlı olanlardan bir tanesi; soğuk havalarda kimyasal reaksiyon olaylarının gerçekleşmesine katkı sağlayarak dayanım kazanımı ve priz almanın arzu edilen zaman diliminde vücut bulmasına imkan vermesidir. Zarar veren tesirlerinden biriye; sıcak havalarda taze betonun kıvam kaybetmesini normal zamanlardakine nazaran ivedileştirmesidir. Diğer bir zararlı husus; kütle betonlardaki havayla teması bulunan dış bölgelere nispetle betonun iç bölgelerinde ısının artmasına, meydana gelen ısı farkından ötürü de çatlama ve ısıl gerilmelere sebep olmasıdır (Yeğinobalı 1999). Çimento hidrasyonu, çimentonun yapısındaki bileşimle alakalı olmakla beraber, diğer faktörlerin etkisi de oldukça fazladır. Mesela ortamda hissedilen sıcaklık azalış ya da artışları reaksiyonlardaki yavaşlama ya da hızlanmaya neden olabilmektedir. Hidrasyona yardımcı olan bir diğer etmen seçilen çimentonun inceliğidir. Araştırmalar göstermektedir ki $25\ \mu m$ 'den büyük taneler uzun seneler geçse de tamamıyla hidrasyonunu tamamlamamaktadır. Çimentoların uzun süre bekletilmiş olup olmaması da oldukça önem arz eder. Bayat çimento erken priz alamaz (Yeğinobalı 1999). Priz alma süreleri, beton teknolojisinde bir hayli mühimdir. Taze beton priz almaya bir kere başlayınca işlenebilir olma özelliğini yitirmeye başlar. Sürecin sağlıklı işleyebilmesi için prizin zamanında sona ermesi ve betonun sertleşip dayanım kazanması gerekir. Bundan dolayı çimentonun içeriğindeki alçı oranı tespit edilirken son derece itina gösterilmelidir. Teknolojinin gelişmesiyle priz sürelerini yavaşlatmak ya da hızlandırmak kimyasal katkılar vasıtasıyla mümkün olabilmektedir. Elbette bu kimyasal katkılar,

kullanılan çimentonun çeşidine, inşaat ve havanın koşullarına göre farklılık gösterir (Yeğınobalı 1999).

2.1.8 Çimento Çeşitleri

Dünyada en çok kullanılan çimentolar Portland çimentolarıdır. Zaman ilerledikçe farklı kimyasal katkı ve minerallerin klinkere katılmasıyla farklı tip çimentolar üretilmeye başlanmıştır. Çimento çeşitleri ve ölçülendirilmesi TS EN 197 (2002) çimento standardıyla belirlenmiştir. TS EN 197-1 (2002) yürürlük kazandığında hususi amaçla kullanılan üç çimento haricindeki bütün standartlar lağvedilmiştir. Çimentolar TS EN 197-1 (2002)'e göre “CEM çimentosu” şeklinde adlandırılmaya başlanmıştır. TS EN 197-1 (2002) standardındaki çimentolar beş temel çeşitte tanımlanmaktadır (Kök 2021):

- CEM I Portland Çimentosu
- CEM II Portland Kompoze Çimento
- CEM III Portland Yüksek Fırın Cürufu Çimento
- CEM IV Puzolanik Çimento
- CEM V Kompoze Çimento

CEM I Portland Çimentosu alçı taşıyla klinkerin belirli oranlarda öğütülmesi ile elde edilen çimento tipidir. Erken yaştaki yüksek dayanımlılar “R” ile normal erken dayanımlı olanlar “N” ile tanımlanmıştır. Ülkemizdeki inşaat sektöründe en çok kullanılan çimento çeşididir. Özellikle havaların soğuk olduğu dönemlerde, erken kalıp alınması istendiği zamanlarda yüksek hidrasyon ısısı sebebiyle inşaat uygulamalarında çokça tercih edilmektedir (Kök 2021).

CEM II Portland Kompoze Çimentosu klinkerin %35'e kadar çeşitli mineraller ile öğütülmesi ile elde edilir. Çevre dostu çimento olarak bilinmektedir ve Avrupa'da yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompoze Portland çimentoları yüksek dayanıklılığın gerekmediği betonlamalarda tercih edilmektedir. Hidrasyon ısıları düşüktür. Bu sebeple kütle betonlarda kullanıma uygundur (Kök 2021).

CEM III Portland Yüksek Fırın Cürufllu Çimento klinker ve yüksek fırın cürufunun öğütülmesi ile elde edilen çimento çeşididir. Cüruf oranına göre kendi içinde A (%36-65), B (%66-80) ve C (%81-95) olmak üzere üçe ayrılır. CEM III/A ve CEM III/B çimentoları hidrasyon ısılarının düşüklüğü, dayanımlarının yüksekliği sebebiyle kimyasal etkilere karşı dayanıklı betonlar için tercih edilir. CEM III/C çimentosunun ise C₃A miktarı %5'in altına olup sülfata dayanıklılığı olan beton imal etmek amacıyla geliştirilmiştir (Kök 2021).

CEM IV Puzolanik Çimento, klinker ile %11-55 miktarında öğütülmüş puzolanik katkıyla meydana getirilen çimentodur. Kimyasal etki altında olan betonlarda kullanıma uygundur. Hidrasyon ısılarının düşük olmasından dolayı kütle betonlarında kullanılabilir (Kök 2021).

CEM V Kompoze Çimento, klinker ile birden fazla puzolanın öğütülmesi sonucu elde edilen çimento çeşididir. Çeşitli puzolanların bir araya gelmesi sebebiyle puzolanik etkisi yüksek ve çevresel etkilere dayanıklı çimento tipidir. Çevre dostu olması, ekonomik olması ve hidrasyon ısılarının düşük olması gibi sebeplerden tercih edilen çimentodur (Kök 2021).

2.1.9 Çimento Üretim Prosesi

Çimento, gelişen ekonomi ile koşt olarak büyüme gösteren bir sektördür. 1950'li yıllarda küresel çimento üretimi 200 milyon tondan az iken 2006 yılında bu rakam 2,5 milyar tona ulaşmıştır. Tüm bu üretimler esnasında çimento endüstrisi küresel elektrik tüketiminin %2'sini harcamaktadır. Tüm çimento üretimi aşamalarında harcanan elektriğin %67'si kırıcılar ve öğütme proseslerinde harcanmaktadır (Fidan 2011).

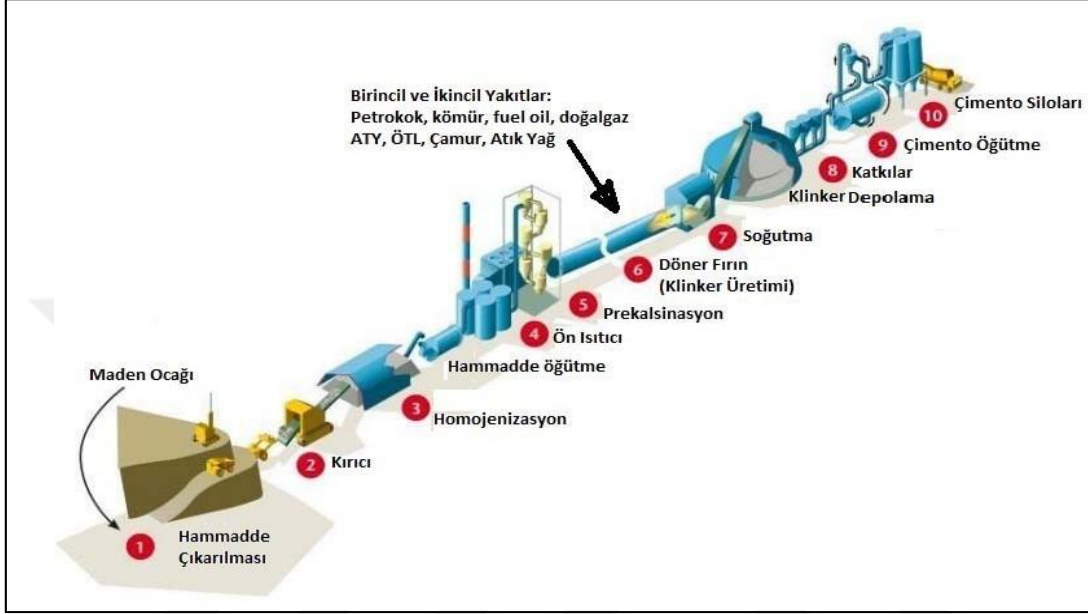
Çimento, suda ve havada sertleşebilen ve sonrasında belirli bir dayanım ve hacime sahip olan hidrolik bir bağlayıcıdır. Bu bağlayıcının üretimi kil ve kalker gibi doğal hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ve öğütülmesi sonucu gerçekleşir. Üretimin hammadde dışındaki diğer önemli girdileri elektrik, kömür, petrokok, fuel oil, doğalgaz gibi birincil yakıtlar ve ömrünü tamamlamış lastikler, atıktan türetilmiş yakıt,

atık yağlar, atık çamurlar olarak gruplandırılan ikincil yakıtlar şeklinde sıralanabilir. Klinker üretim prosesinde günümüzde en çok tercih edilen yöntem kuru sistem olarak adlandırılan döner fırınlardır. Portland çimento klinkeri, çoğunlukla demir oksit (Fe_2O_3), kalsiyum karbonat (CaCO_3), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve silisyum dioksit (SiO_2) bileşiklerini içeren kalker/kil karışımından yapılmaktadır. Kalker/kil karışımının öğütülmesi ile elde edilen farin, ısıtıcı kule ya da kalsinatör vasıtası ile kalsine olarak döner fırına girer. Kalsinasyon sırasında CaCO_3 parçalanarak CO_2 ve bileşiklerine ayrılmaktadır.

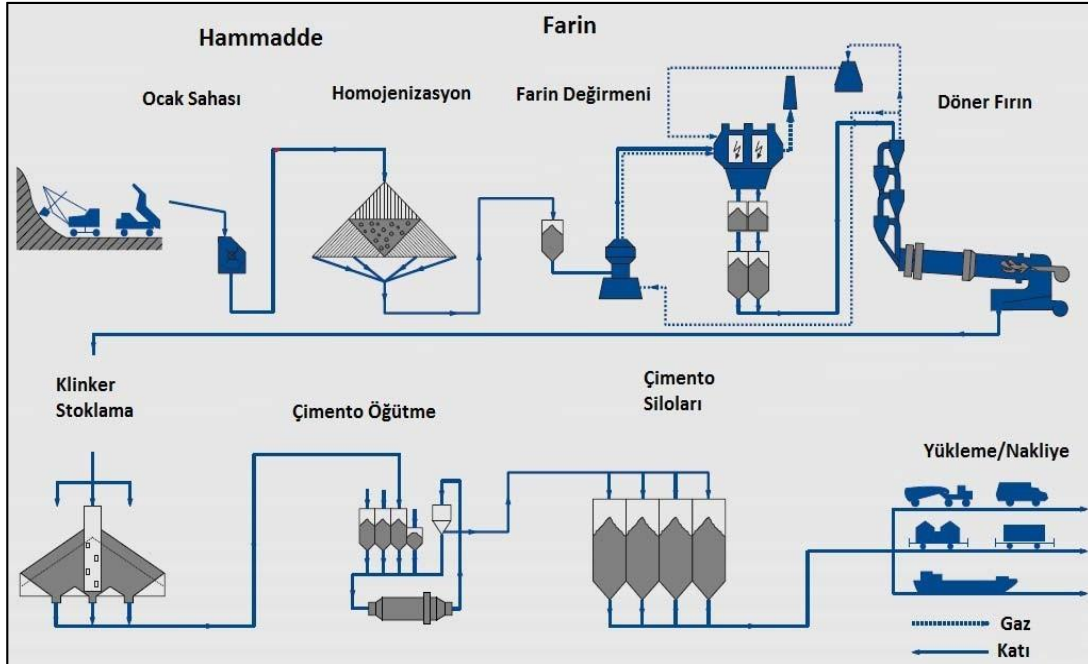
Döner fırına giren farin 1700°C 'de pişirilerek çimento dayanımı için gerekli olan kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat fazlarını oluşturur. Kalsinatör döner fırın yakıtının yaklaşık olarak %60'ının yakıldığı yerdir ve farinin fırına girmeden önce %90 oranında kalsine olmasına olanak sağlar. Çimento fırınları yaş ve kuru sistem olarak iki farklı tipte sınıflandırılabilirdiği gibi kuru sistem fırınlar da "ön ısıtıcı" ve/veya "kalsinatörlü" olmak üzere farklılık gösterir. Yaş sistem fırınlarda hammadde kurutmasından klinkerleşmeye kadar tüm proses fırında gerçekleşir. Ön ısıtıcı fırınlarda, hammaddenin kurutma/öğütme aşamaları farin değirmeninde gerçekleşir. Kil minerallerinin dekompozisyonu ön ısıtıcı kulede, klinkerleşme ise fırında gerçekleşir. Kalsinatörlü fırınlarda ise kil ve kalker bileşiklerinin kompozisyonu ön ısıtıcı kulede klinkerleşme ise fırında meydana gelir (Zhang 2013).

Piştirme sonucunda oluşan ürüne klinker denir ve klinker hızlı soğutma işlemi için soğutma ünitelerine alınır. Bu aşamanın ardından öğütülmek üzere çimento değirmenlerine gider ve çimento değirmenlerinde üretilecek olan çimento tipine göre ayrılarak ve standartlar çerçevesinde çeşitli katkıları eklenerek çimento üretim süreci tamamlanmış olur. Üretilen bu çimento, çimento silolarına aktarılarak satışa hazır hale getirilir. Klinker üretimi ve çimento üretiminin aynı yerleşkede yapıldığı çimento fabrikaları, entegre fabrika olarak adlandırılmaktadır ve bir entegre fabrikada üretim aşamaları; hammadde temini, kırıcı, homojenizasyon ve farin üretimi, klinker üretimi ve çimento üretimi sırasını takip etmek suretiyle meydana gelir. Tipik bir kuru sistem çimento üretim prosesi genel yerleşimi Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Çankaya 2018, Angur 2016, Zhang 2013, Orhan 2018).

Şekil 2.2 ise Şekil 2.1’de verilmiş olan genel yerleşimin akış biçiminin ne şekilde gerçekleştiğini tasvir etmektedir. Şekil 2.2, öncelikle ocaklardan başlayıp daha sonra farin, klinker ve çimento oluşumu sırasını izleyerek üniteler ile katı ve gaz fazın akışını tanımlamaktadır.



Şekil 2.1 Modern kuru proses çimento üretimi (Wang 2017, CSI 2014).



Şekil 2.2 Çimento akış şeması (Schall 2016).

2.1.9.1 Hammadde Temini ve Kırma Üniteleri

Çimento, yarı mamül klinkerin öğütülmesi ile elde edilir. Klinker ise ağırlıklı olarak kalker, kil ve marnın öğütülmesi ve pişirilmesi ile elde edilir. Klinkere çeşitli yardımcı malzemeler eklenerek 27 alt ismi olan 5 ana başlıkta çimento üretimi yapılmaktadır (Orhan 2018, Anonim 2006).

2.1.9.1.1 Hammaddeler ve Hammadde Temini

Doğal hammaddenin tamamını kullanabilmek adına ocak işletmeciliği çimento fabrikaları için önem teşkil etmektedir. Madencilik faaliyetleri çoğunlukla açık ocak işletmeciliği şeklinde gerçekleştirilir. Patlatma ya da ekskavatör aracılığıyla ana hammadde çıkarımı gerçekleştirilir ve hammadde çıkarıldığı sahadan alınarak doğrudan fabrikalara taşınır. Madencilik faaliyetleri genellikle fabrikalara yakın yerlerde bulunan ve ruhsat alınan sahalarda gerçekleştirilmektedir. Yüksek fırın cürufu, demir cevheri, boksit gibi diğer malzemeler ise herhangi bir yerden satın alınabilir (Özel 2011, Schorcht vd. 2013).

Kalker: Bileşiminde %90 oranında kalsiyum karbonat bulunduran ve doğada oldukça fazla miktarda varlığına rastlanaan doğal bir hammaddedir. Kalkerin yapısında ayrıca kil mineralleri, demir silikat bileşikleri de bulunmaktadır. Klinker temin etmek için kullanılacak olan kalkerin, nem içeriğinin düşük olması, kolay işlenebilir bir yapıda olması ve fabrikaya yakın mesafede bulunması tercih sebebidir (Orhan 2018, Uğur 2018, Söğüt 2009).

Kil: Killer minerolojik yapılarında %90 oranında kil mineralleri bulundurmaktadırlar. Temel özellikleri itibarıyla alüminyum oksit ve sulu alüminyum silikat içeren kayalardır. Saf şekillerine kaolen adı verilen killer, kaolin, profilit gibi çeşitli isimler almaktadırlar ve kristal yapılarına göre farklı gruplara ayrılmaktadırlar. Çimentoda kullanılacak olan killerin alüminyum/silis oranının 2/1 olması tercih edilmekle birlikte alkali oksitlerin de %1 oranında kalması istenmektedir (Orhan 2018, Anonim 2006, Uğur 2018, Kökipek 2010).

Marn: Marn, kalker ve kil yerine kullanılabilen, bünyesindeki kalker oranı %50-70 arasında, kil oranı da %50-30 arasında olan hammaddedir. Klinker üretmek için doğal hammadde olan kalker ve kil sırasıyla %70 ve %30 oranlarında kullanılır ve marn bünyesinde bu oranları halihazırda bulundurmaktadır. Minerolojik özellikleri nedeniyle marn çimento üretiminde ideal bir hammadde olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca, kalkere göre daha yumuşak bir malzeme olması öğütme işlemlerini kolaylaştırarak maliyetleri de düşürmektedir (Orhan 2018, Kökipek 2010).

Demir Cevheri: Demir cevheri ana hammaddelerden biri olmamakla birlikte pişme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla korrektör malzeme olarak kullanılabilir. Çimento fabrikalarında kullanılan demir cevherinin manyetit özelliği olması istenen bir durum değildir (Kökipek 2010). İlgili hammaddeler kullanılarak üretilen klinkerin ana bileşikleri CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 olup Çizelge 2.4'te bu bileşiklerin elde edildiği ana kaynaklar gösterilmektedir. Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6 ise sırasıyla hammaddenin ve farin içerisindeki oksitlerin ağırlıkça yüzdelerini ve hammadde içerisindeki metallerin ağırlıklarını göstermektedir.

Çizelge 2.4 Klinker bileşenlerine ait hammadde kaynakları (Topçu 2016).

Bileşiğin Adı	Formülü	Temel Kaynağı
Alümina	Al_2O_3	Kil, şeyl, kum, boksit
Silisyum dioksit	SiO_2	Kum, kil, çakıl, kumtaşı
Kireç	CaO	Marn, Kalker
Demir oksit	Fe_2O_3	Limonit, hematit, demir cürufu, pirit külü

Çizelge 2.5 Hammadde ve farinin kimyasal analizi (Schorcht vd. 2013).

Bileşik	Kalker, Marn	Kil	Demir Kaynağı	Farin
	Kütlesi (%)			
SiO_2	0,5-50	33-78	0,5-30	12-16
Al_2O_3	0,1-20	7-30	0,2-4	2-5
Fe_2O_3	0,2-5,9	4-15	0-93	1,5-2,5
Mn_2O_3	0,02-0,15	0,0090	0,1-4	0-0,5
CaO	20-55	0,2-25	0,1-34	40-45

Çizelge 2.5 (Devam) Hammadde ve farinin kimyasal analizi (Schorcht vd. 2013).

Bileşik	Kalker, Marn	Kil	Demir Kaynağı	Farin
	Kütlesi (%)			
MgO	0,2-6	0,3-5	0,5-7	0,1-5
K ₂ O	0-3,5	0,4-	0,1-2	0,1-1,5
Na ₂ O	0,0-1,5	0,1-1,5	0,1-1	0,1-0,5
SO ₃ ⁽¹⁾	0,0-0,7	0-4	0,1-1	0-1,5
Cl	0,0-0,6	0-1	0-3	0-0,3
TiO ₂	0,0-0,7	0,2-1,8	0-0,5	0-0,5
P ₂ O ₅	0,0-0,8	0-1	0-3	0-0,8
ZrO ₂		0,02	0-1	
CaCO ₃	96			
Kızdırma Kaybı (CO ₂ +H ₂ O) KK=950 °C	2-44	1-20	0,1-30	32-36

(¹) Toplam kükürt

Çizelge 2.6 Hammadde ve farin içerisindeki metal bileşikleri (Schorcht vd. 2013).

Element	Kil	Kalker, marn	Farin
	mg/kg (kuru baz)		
Antimon (Sb)	NA	1-3	<3
Arsenic (As)	13-23	0,2-20	1-20
Krom (Cr)	20-109	1,2-21	10-40
Berilyum (Be)	2-4	0,05-2	0,1-2,5
Kadmiyum (Cd)	0,02-0,3	0,04-0,7	0,04-1
Kurşun (Pb)	10-40	0,3-21	4-25
Bakır (Cu)	NA	3.12	6-60
Kobalt (Co)	10-20	0,5-5	3-10
Mangan (Mn)	NA	≤250	100-360
Civa (Hg)	0,02-0,15	<0,01-0,13	0,01-0,5
Nikel (Ni)	11-70	1,5-21	10-35
Selenyum (Se)	NA	1-10	<10
Telyum (Te)	NA	<4	<4

Çizelge 2.6 (Devam) Hammadde ve farin içerisindeki metal bileşikleri (Schorcht vd. 2013).

Element	Kil	Kalker, marn	Farin
		mg/kg (kuru baz)	
Vanadyum (Vn)	98-170	4-80	20-102
Talyum (Tl)	0,7-1,6	0,05-1,6	0,11-3
Çinko (Zn)	59-115	10-40	20-47

2.1.9.1.2 Kırıcı Üniteleri

Maden ocaklarından temin edilerek fabrikalara getirilen hammaddelerin ön homojenizasyonunun sağlanması için uygun boyutlara getirilmesi gereklidir. Bu amaçla fabrikalarda çekiçli, valsli ve çeneli olarak adlandırılan kırıcılar bulunmaktadır. Bu kırıcılara çimento sektöründe yaygın olarak konkasör adı da verilmektedir (Kökipek 2010). Kalker, kil, marn gibi doğal hammaddelerin boyutları Resim 2.1’de gösterilen kırıcı ünitelerinde küçültülür ve stokhollere alınırlar.



Resim 2.1 Kırıcı üniteleri (Balcı 2016).

Bu işlem ile hem enerji tüketiminin hem de hammaddenin nem miktarının azaltılması amaçlanmaktadır (Kökipek 2010). Hammaddenin kimyasal bileşimine, sertliğine, kırıcı

ve farin değirmeni tiplerine bağı olmakla birlikte burada harcanan enerji genel olarak 25-35 kWh/ton hammadde olarak tespit edilmiştir (Orhan 2018, Koyuncu vd. 2015). Kırıcı ünitesinden çıkan hammaddeler fabrikalarda kırma işlemi sonucu stokhole alınrlar. Kırılan hammadde belirlenen oranlarda karıştırılarak çevresel olarak tozumanın da önlenmesi amacıyla üstü kapalı lastik bantlar vasıtasıyla farin değirmenine beslenmek üzere taşınırlar (Uğur 2018). Transfer hatları Resim 2.2’de gösterilmiştir.



Resim 2.2 Hammadde transfer hattı.

2.1.9.2 Farin Üretimi

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere çimento ve klinker CaO , SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 bileşiklerinden oluşmaktadır. Bu nedenle, bu oksitlerin farin içerisindeki oranları oldukça önemlidir ve fabrikalar bu oranları farin içerisindeki analizler ile takip ederler (Yang vd. 2019). Fransızca’da “un” anlamına gelen farin, klinkerin fırında pişmesinden önceki halidir ve istenilen klinkerin elde edilmesi için farin üretiminin doğru yapılması önemlidir. Boyutlarının küçültülmesi sonrasında stokhollerde depolanan hammaddeler içerdikleri oksitlere göre oranlanarak Resim 2.3’te gösterilen bilyalı ya da Resim 2.4’te gösterilen dik olarak adlandırılan farklı tiplerdeki farin değirmenlerine beslenmektedir. Farin değirmenlerinde 100 mikron’dan daha küçük boyutlara (75 ile 90 mikron) kadar öğütülen malzemeler farin silolarına taşınır (Plou vd. 2019).

Farin siloları, alt kısmı havalandırılan böylece çok ince tane yapısına sahip farinin oturmasını engelleyen ve fırına beslenene kadar farinin depolanmasının sağlandığı silindirik yapılardır (Karakaş 2006).



Resim 2.3 Bilyalı farin değirmeni.



Resim 2.4 Dik farin değirmeni.

2.1.9.3 Klinker Üretim Prosesi

Klinker üretim prosesi entegre fabrikalarda son ürün olan çimentonun üretimindeki en önemli basamaktır. Bu basamak, yakıt tüketiminin gerçekleşmesi nedeniyle enerji yoğunudur ve emisyonların bu noktada oluşması nedeniyle de çevresel etkileri yüksektir. Bu aşama ürün kalitesini de etkilemektedir. Farin besleme türüne göre döner fırınlar farklı tiplerde olabilirler, bu tipler; dört kademeden oluşan önısıtıcılı fırınlar, önısıtıcılı döner fırınlar, lepollü döner fırınlar (yarı kuru sistem), uzun döner fırınlar (yaş sistem) ve 4-6 kademeli önısıtıcılı ve kalsinatörlü fırınlar olarak sıralanmaktadır. Fırın tipine göre spesifik termal enerji tüketimi de farklıdır. Çizelge 2.7 klinker üretim prosesine göre tüketilen termal enerjiyi göstermektedir (Söğüt 2009, Altınkaynak 2013). Çalışmada kuru fırınlar dikkate alınmıştır, modern fırınlara doğru gidildikçe termal enerji tüketiminin düştüğü Çizelge 2.7’den görülebilmektedir.

Çizelge 2.7 Klinker üretim prosesine göre termal enerjinin spesifik sarfıyatı (Ali vd. 2011).

Fırın Süreci	Termal Enerjinin Sarfıyatı (GJT/t klinker)
Uzun döner fırınlar	5,86-6,28
Uzun kuru fırınlar	4,6
Tek kademeli ön ısıtıcı	4,18
2 kademeli ön ısıtıcı	3,77
4 kademeli ön ısıtıcı	3,55
4 kademeli ön ısıtıcılı ve kalsinatörlü	3,14
4-6 kademeli ön ısıtıcılı ve kalsinatörlü	3,01-2,93

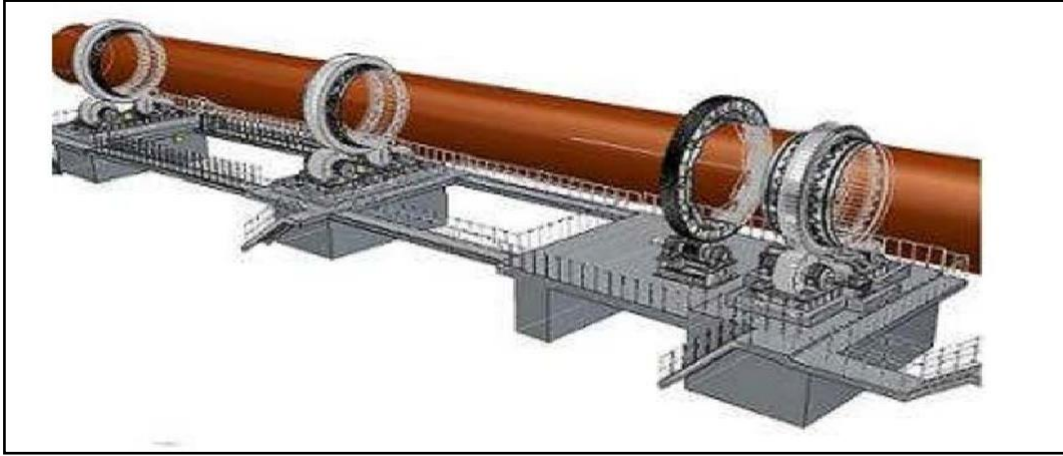
Modern çimento üretiminde düşük enerji tüketimi sağlamak amacıyla döner fırın ve multi basamak siklonlu ön ısıtıcılı ve prekalsinasyonlu (ön kalsinasyonlu) sistemler en iyi teknik olarak belirlenmiştir. Klinker üretiminde, son ürün olarak elde edilen çimentonun kalitesini ve bununla birlikte yakıt tüketim miktarını etkileyen dört aşamadan bahsedilebilir. Bu aşamalar, farinin ön ısıtılması, kalsinasyon, klinkerin pişirilmesi ve klinkerin soğutulması olarak adlandırılmaktadır (Mikulcic vd. 2016). Klinkerin döner fırınlarda pişirilmesi enerji yoğun bir prosestir ve burada gerekli olan enerji, kömür, petrokok, linyit, fuel oil ya da doğal gaz gibi konvansiyonel (birincil) yakıtların yakılması

ile elde edilir. Boesch ve diğerkleri, tipik olarak ton klinker üretimi için gerekli olan enerjinin 4,43 GJ olduğunu ve bu enerjinin %50'sinin kömürden, %22'sinin petrokoktan, %1'inin doğal gazdan, %11'inin endüstriyel atıklardan, %13'ünün atıktan türetilmiş yakıtlardan, %1'inin atık plastiklerden ve %2'sinin ömrünü tamamlamış lastiklerden karşılanabileceğini belirtmişlerdir (Singh ve Subramaniam 2019, Boesch vd. 2009). Döner fırınlarda kullanılan yakıtların Şekil 2.2'de gösterilen ters akım prensibi ile fırına beslenerek klinkerin pişmesini sağlaması için, farin değirmenlerine benzer değirmenlerde öğütölmesi sağlanır. Toz haline getirilen kömür, alev borusunda bulunan kanallar vasıtası ile döner fırına beslenir. Döner fırında bulunan alev borusu Resim 2.5'te gösterilmiştir (Ergüçlü 2016). Kömür ve kömür karışımları bunkerlere beslenir ve sonrasında lastik bantlar ile kömür değirmenine taşınır. Kömür değirmenine alınan miktarın bilinebilmesi için kömür tartım sistemleri kullanılmaktadır. Farklı teknolojiler ile gerçekleştirilebilecek olan tartımlara, sahip oldukları teknolojiye göre farklılık gösteren isimler verilebilmektedir. Kömür değirmenlerine beslenen kömür yaş halde olduğundan öğütme sırasında kömür değirmenine döner fırından gaz çekilerek kömürün kurutulması sağlanır. Öğütmeden sonraki aşamada kömür toz kömür bunkerlerine sevk edilir. Kömürün yanmasındaki en önemli özellik uçuculuğudur, eğer kömürde uçuculuk düşükse daha ince öğütölerek uçuculuğu artırılır (Öztürk 2016).

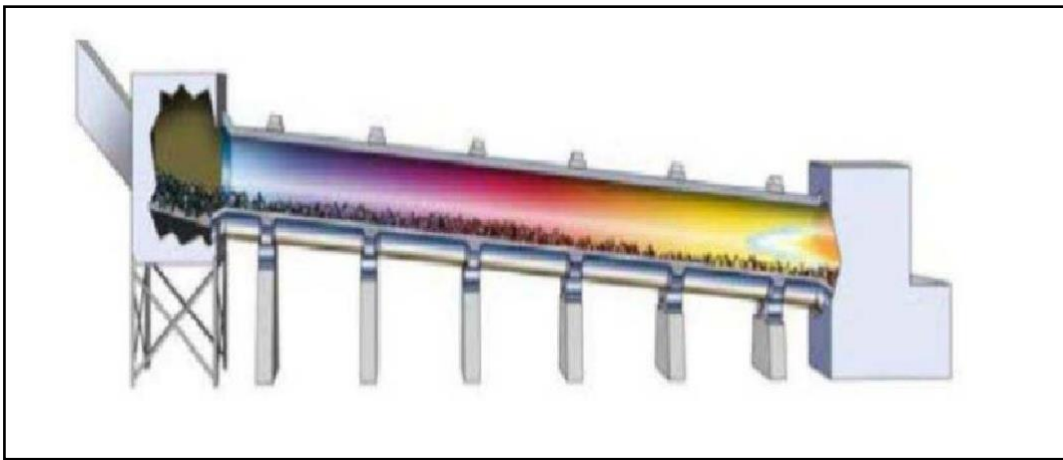


Resim 2.5 Alev borusu (Ergüçlü 2016).

Döner fırınlar uzunlukları 200 ila 60 m arasında, çapları 3 ila 9 m arasında değişen yatay, silindirik, dönen borular olarak tanımlanabilir (Caruso 2006). Farklı ısı bölgelerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda fırın mantosunun aşınmasını, delinmesini engellemek amacıyla fırın iç kısmında refrakter tuğlalarla desteklenmiştir (Savaş 2004). Döner fırın üstünde yer alan önısıtıcı kuleden gelen farin, fırının intikal denen kısmından girerken fırının diğer ucunda bulunan alev borusundan ise petrokok, kömür, fuel oil, doğalgaz gibi birincil yakıtlar ve ikincil yakıtlar girer. Döner fırınlar ters akım prensibi ile çalışır ve yatayda %3-4 eğim ile yerleştikleri noktada sürekli dönerek farinin kayarak, taşınarak, aleve doğru ilerlemesini ve kimyasal reaksiyonlar sonucu klinkerleşmesini sağlar (Uğur 2018, Altınkaynak 2013). Bir döner fırının ayaklar üzerine yerleşimi Şekil 2.3'te, döner fırınlara ait ters akım prensibi ise Şekil 2.4'te görülebilir.

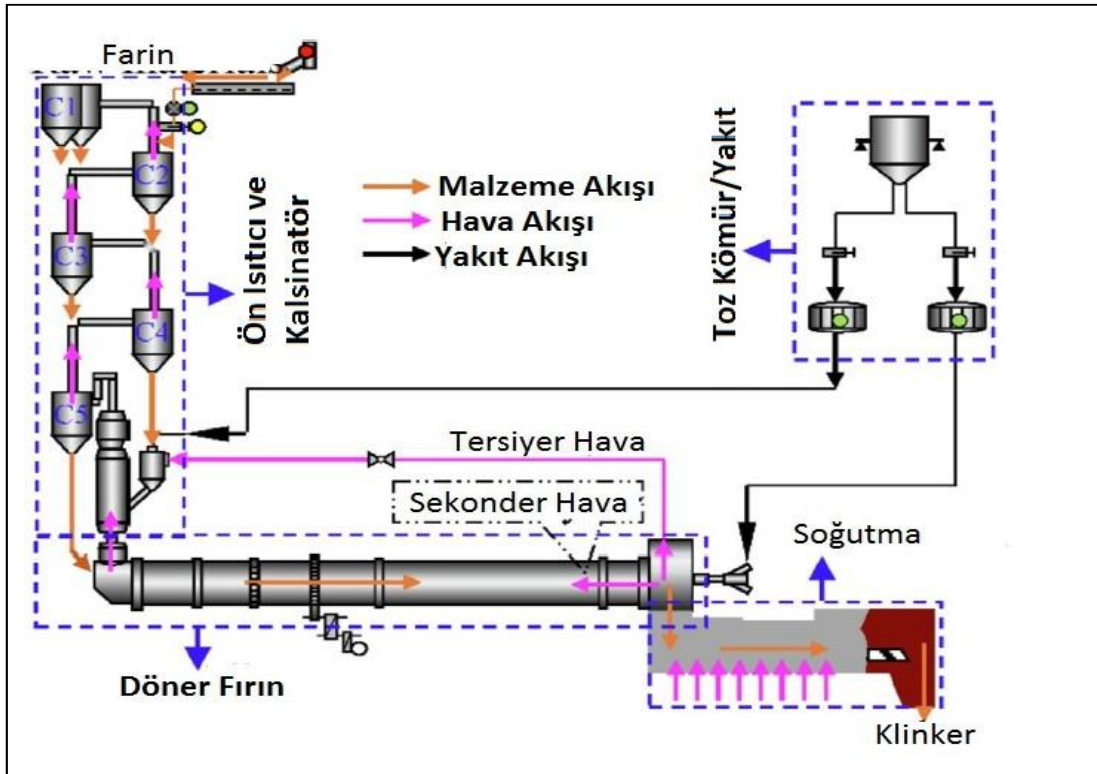


Şekil 2.3 Döner fırının ayaklar üzerine yerleşimi (Altınkaynak 2013).



Şekil 2.4 Döner fırın ters akış prensibi (Uğur 2018).

Farinin döner fırına girdiğinde klinkerleşmesi tamamen kimyasal bir işlemdir. Fırının farklı bölgelerinde ve ön ısıtıcı kulede karşılaştığı sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar sonucunda fiziksel ve kimyasal değişikliklere uğrayan farin en son akışkan halde ani soğutmaya maruz bırakılarak klinker soğutma ünitesine iner (Caruso 2006). Kuru sistem bir döner fırında malzeme girişi, hava akımları ve yakıt girişleri Şekil 2.5 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Kuru sistem döner fırında malzeme, hava ve yakıt akış diyagramı (Wu vd. 2019).

Şekil 2.5'ten de görüleceği gibi ön ısıtıcı ve kalsinatör bir seri siklondan oluşmaktadır. Kalsinatör ve fırından gelen, sıcaklığı 1.000°C 'yi bulan gaz ile siklonlarda farinin ön kalsinasyonu sağlanır. Sodyum, potasyum sülfatlar ve klorun bu gaz içerisinde bulunması siklonlarda sarmaya ve tıkanmalara sebebiyet verebileceğinden problem arz etmektedir (Telschow 2012). Fırın, kafa bölgesinden verilen yakıtların sağladığı etkiyle, yüksek sıcaklıklara ulaşarak katı-katı ve katı-sıvı reaksiyonlarının gerçekleşmesine olanak sağlar (Madloul vd. 2011). Bir taraftan kalsine olan farin intikal bölgesinden fırına girerken diğer taraftan kafa bölgesinden alev borusu ile yakıtlar verilir, ki alevin bu noktada sıcaklığı 2.000°C 'yi bulur. Ayrıca, soğutma bölgesinden alınan sekonder hava da yanma

için fırına verilir. Fırına giren farin farklı sıcaklık bölgelerinde farklı kimyasal reaksiyonlara maruz kalır, bu reaksiyonlar klinker fazları olarak adlandırılır. Fırının giriş bölgesinde 800-900°C sıcaklıklarda karbonatlar oksitlerine ayrılır. Daha sonra katı-katı reaksiyonları başlar, 1.000-1.200°C sıcaklıklarda dikalsiyum silikatlar oluşur. Bu noktalarda belit, alüminat ve ferrit katı fazları gerçekleşir. Ayrıca, bu sıcaklıklar hammadde ve yakıtların sahip olduğu alkaliler, sülfatlar ve klor gibi inorganik uçucuların açığa çıktığı sıcaklıklardır. Açığa çıkan bu uçucular fırın içerisinde ring oluşumuna neden olarak kesit daralmasına yol açarlar. Daha sonra malzeme kalsinasyon bölgesi ya da yanma bölgesi olarak adlandırılan bölgeye gelir ve burada 1.300-1.450°C sıcaklıklarda alimünat ve ferrit fazın erimesi ile katı parçacıkların birbirine yapışmasını sağlayan, parçacıkları granüle eden belit fazı oluşumu ile klinker formasyonu gerçekleşmiş olur. Daha sonra oluşan klinker hızlı soğutmaya maruz kalarak fırın sistemini terk eder. Hızlı soğutmanın amacı, çimentonun sertleşmesinde yavaş ve kontrol edilebilir bir hidrasyon sağlanmasında önemli bir etkiye sahip olan alüminat fazının, stabil kalmasını sağlamaktır. Çünkü alüminat fazı 1.250°C ve üzeri sıcaklıklarda stabildir, düşük sıcaklıklarda bu faz belit ve kalsiyum oksit bileşiklerine dönüşen tersinir bir reaksiyondur. Soğutma gazı fırın içerisinde kalsinasyon bölgesinde (sekonder hava) ya da kalsinatörde (tersiyer hava) enerji verimliliği kapsamında kullanılmaktadır (Wu vd. 2019, Telschow 2012, Karamarkovic vd. 2013). Klinkeri oluşturan ana bileşenler, hammadde ve yakıtların içeriklerine bağlı olarak geniş bir aralıkta dağılım göstermektedir. Klinker ana bileşikleri Çizelge 2.8’de, klinkerleşme fazlarının yapıları ve adlandırılmaları ise Çizelge 2.9’da verilmiştir.

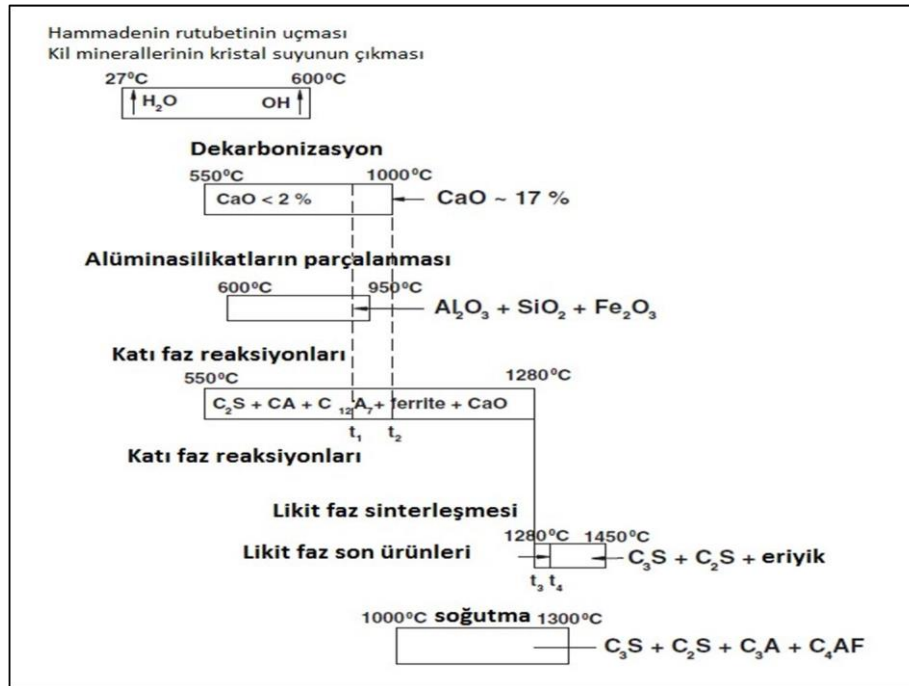
Çizelge 2.8 Klinker kimyasal kompozisyonu (Fidan 2011).

Bileşik	Klinker İçerisinde Bulunma Miktarı (%)
CaO	60 – 69
SiO ₂	20 – 25
MgO	0,5 – 5
Fe ₂ O ₃	0,2 – 7
Al ₂ O ₃	4 – 7
SO ₃	0,1 – 1,3
Na ₂ O + K ₂ O	0,5 – 1,5

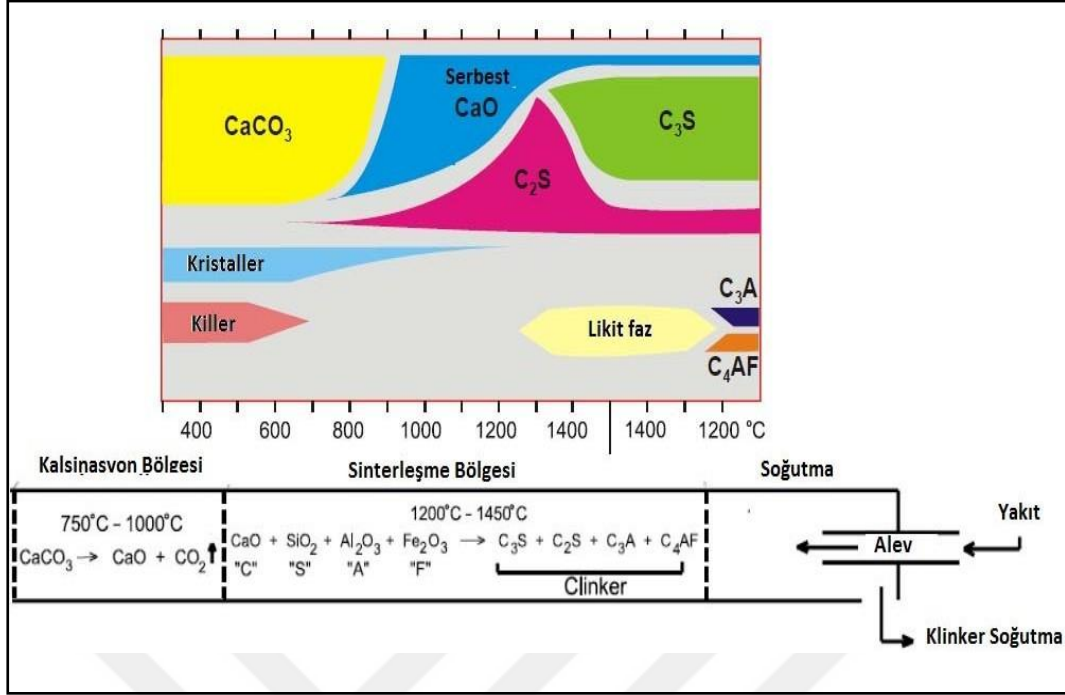
Çizelge 2.9 Klinker bileşenleri (Nielsen 2012).

Bileşik Adı	Kimyasal Yapısı	Kısaltılmış Gösterimi	Klinker içerisinde bulunma miktarı (%)
Belit	$2\text{CaO}+\text{SiO}_2$	C_2S	2-30
Alit	$3\text{CaO}+\text{SiO}_2$	C_3S	40-80
Ferrit	$4\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	4-15
Alüminat	$3\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	3-15

Çizelge 2.9’da klinker fazlarının farklı özellikleri gösterilmektedir. C_2S düşük miktarda ısı açığa çıkaran ve suyla reaksiyonu yavaş olan bir bileşiktir ve bağlayıcılığının niteliği kendini ilerleyen senelerde belli eder. C_3S ’nin, suyla reaksiyon sırasında açığa çıkardığı ısı vasat düzeydedir, bağlayıcılığı yüksektir. C_4AF ’nin suyla reaksiyonu yoktur ve bağlayıcı özelliği çok düşüktür. C_3A , su ile çabuk reaksiyona giren bir bileşiktir, reaksiyonu sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkartır. Bağlayıcı özelliğinin yanı sıra sülfatlara karşı çimento dayanımını da düşüren bir bileşiktir. Çimentonun hemen katılaşmasına neden olması yüzünden klinker öğütme sırasında alçı ile karıştırılır (Özdöl 2004). Şekil 2.6 ile Şekil 2.7’de farinden klinkere giden yolculukta döner fırın içindeki reaksiyonların özeti ve döner fırın bölgelerini gösteren çizim görülebilmektedir.



Şekil 2.6 Klinkerizasyon reaksiyonları (Chatterjee 2011).



Şekil 2.7 Döner fırın zonları ve klinkerleşme reaksiyonları (Nielsen 2012, Chatterjee 2011).

Klinkerleşme reaksiyonunun gerçekleştiği döner fırını içeren fotoğraf Resim 2.6’da, kalsinasyonun gerçekleştiği ön ısıtıcı kule ve siklon gruplarını içeren fotoğraf ise Resim 2.7’de gösterilmiştir.

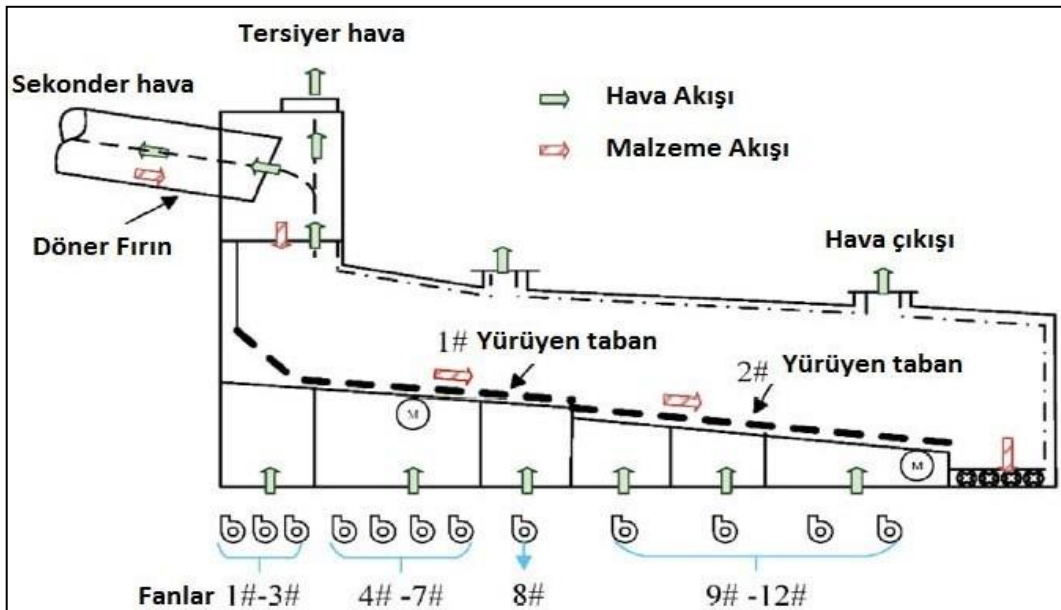


Resim 2.6 Döner fırın.

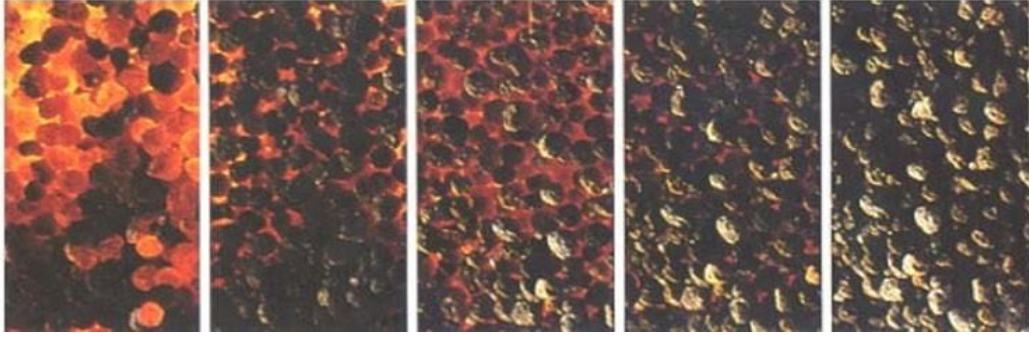


Resim 2.7 Döner fırın siklon grupları.

Klinkerin ani soğutulması amacıyla kullanılan soğutma ünitesinin şematik olarak gösterimi Şekil 2.8’de, klinkerin soğutma sırasındaki görüntüleri ise Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.8 Klinkerin soğutma ünitesi şematik gösterimi (Wu vd. 2019).



Şekil 2.9 Klinkerin soğutulması (Özdöl 2004).

2.1.9.4 Çimento Üretim (Öğütme) Prosesi

Döner fırında hammaddenin pişirilmesi ile elde edilen klinkerin kapalı devrede tamamı 90 μm 'dan geçecek şekilde öğütülmesi sonucu çimento elde edilir (Kaplan 2018). Çimentonun ince taneli öğütülmesi, beton olarak kullanım sırasındaki reaktivitesini arttırmak için önemlidir (Nielsen 2012). Klinker soğutma ünitesinden sonra taşıma sistemleri ile birlikte stok alanına taşınır. Klinker buradan genellikle bilyalı olarak adlandırılan yatay değirmenlere (Resim 2.8) veya dikey değirmenlere (Resim 2.9) alınır. Değirmenlerde, yaklaşık 2 cm çapındaki klinker, alçı taşı, kalker ve çeşitli katkı maddeleriyle öğütülüp son ürün olan çimento üretilir (Çankaya 2018, Özdöl 2004). Resim 2.10 bilyalı bir çimento değirmeninin iç kısmını ve bilyaları göstermektedir.



Resim 2.8 Bilyalı çimento değirmeni.



Resim 2.9 Dik imento değirmeni.



Resim 2.10 Bilyalı imento değirmeni i görünüşü (Kökipek 2010).

Çimento sektöründe genel olarak bilyalı değirmenler tercih edilmektedir. Genel olarak 3 m çapa sahip olan değirmenlere hacimlerinin üçte biri kadar elik bilya yerleştirilir, yatay duran bu değirmenler belli hızla döner ve dönme sırasında bilyaların arasında kalan klinker istenen inceliklere kadar öğütülür. Sıcak klinker ile çalışılması durumunda sıcaklığın artmasını engellemek adına imento değirmenlerine basınçlı su verilerek

soğutma yapılır. Klinkerin alçı ile öğütülmesi priz süresi kontrolü açısından oldukça önemlidir. Son yıllarda, öğütmeyi kolaylaştırıcı kimyasal maddelerin kullanımı artmıştır (Özdöl 2004).

Çimento üretimi TSE standartlarına uygun olarak yapılır. Avrupa Standardizasyon Komitesi tarafından çimento ile ilgili standartların belirlenmesi çalışmalarına 1973 yılında başlanmıştır. Genel çimentolar 197-1 kodu ile sınıflandırılmışlardır. 197-1’de yer alan çimento türleri oldukça geniş bir yelpaze teşkil etmektedir. Bu standart Türkiye’de TSE tarafından doğrudan kabul görmüş ve TS EN 197-1 adı altında yayınlanmıştır. Genel amaçlı çimento (CEM), klinker, alçı ve çeşitli katkı maddelerinden oluşan ve kütlece en az %50’si CaO ve SiO₂’den oluşan, hidrolik sertleşmesi kalsiyum sülfatların hidratasyonu ile gerçekleşen çimentodur. TS EN 197-1, CEM çimentolarını 5 başlıkta ve 27 alt çeşitte değerlendirmektedir (Anonim 2012). CEM I: Klinker ve %0-5 aralığındaki mineral katkının birlikte öğütülmesiyle üretilen çimentodur. Portland çimentosu olarak adlandırılır. CEM II: Bu tip çimentoda klinker %6-35 arasında minör bir katkı ile öğütülür. Bu ayardaki çimentolar, Portland Puzolanlı, Portland Cürufllu vb. farklı şekillerde isimlendirilirler. CEM III: Klinkerin %36-95 oranında katkı ile öğütülmesi ile meydana gelen çimento grubudur. Bu grupta, yüksek fırın cürufllu çimentolar bulunmaktadır. CEM IV: Bu grup puzolanik çimentoların bulunduğu gruptur. Cüruf ya da kalker katkı olarak kullanılmaz. %11-55 arasında puzolan ve uçucu küller katkı olarak kullanılmaktadır. CEM V: Kompoze çimentoların bulunduğu gruptur. Bu gruptaki çimentolarda %18 ila 50 oranında hem cüruf hem de uçucu kül kullanılmaktadır. Kullanımda dikkat edilmesi gereken nokta ağırlıklarının klinker içersinde %20-64 arasında kalmasıdır. TS EN 197-1 genel amaçlı çimentolar dışında kendine özgü klinker üretimi olan ve farklı minör katkılara sahip özel çimentoları da tanımlamaktadır. Sülfatlara Dayanıklı Çimentolar: Bu çimento için klinker içersinde C₃A oranı en fazla %5 olacak şekilde üretilir. Daha sonra CaSO₄ ile birlikte öğütülür. Beyaz Portland Çimentosu: Renk verici oksitler içermeyen kil ve kalkerin hammadde olarak kullanıldığı klinker üretim prosesine sahiptir. Elde edilen beyaz klinker daha sonra CaSO₄ ile birlikte öğütülür. Harç Çimentosu: Portland Çimentosu klinkeri ihtiva eder, yalnızca su ve kumla karıştırılıp kaplama, sıva ve duvar işleri için kullanmaya uygundur. Borlu Aktif Belit Çimentosu: Bu çimentonun normal portland çimentosundan farkı alit fazı yerine aktif

belit fazı bulunmasıdır. Bu çimento kütle betonlarında, baraj yapımı gibi büyük ölçekli inşaatlarda kullanıma uygundur. Erken Dayanımı Düşük, Fırın Cürufu Katkısı Yüksek Çimentolar: Hidratasyonu bileşimine, incelik ve bileşenlerinin reaktivitelerine bağlı olarak genel amaçlı çimentolara göre daha yavaş çimentolardır. Çok Düşük Hidratasyon Isılı Özel Çimentolar: Hidratasyon gelişimi genel amaçlı çimentolara göre daha yavaş olmakla birlikte su ile karıştırıldığında sertleşen ve priz alan bir hamur haline gelen, sertleştikten sonra dayanımı ve kararlılığı su altında dahi devam eden çimentolardır. Kalsiyum Alüminat Çimentosu: Ana bileşeni mono kalsiyum alüminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) olan, sülfatlara ve yüksek sıcaklıklara dirençli bir çimentodur. Sıcaklık, aşınma ve kimyasal etkilere direncin önemli olduğu yerlerde kullanıma uygundur (Angur 2016).

2.1.9.5 Paketleme

Çimento değirmenlerinden çıkan son ürün, satışı yapılana kadar çimento silolarında stoklanır. Farklı tiplerde çimento üretimlerinin gerçekleşmesi nedeniyle fabrikalarda birden fazla çimento çeşidini barındırabilecek özellikte silolar bulunmaktadır. Depolanan çimento dökme usulüyle ya da torbalı olarak satışa sunulmaktadır (Özdöl 2004). Temiz, kapalı ve rutubetsiz bir ortamın temin edildiği çimento silolarında saklanan çimentonun sevki dökme usulüyle yapılacaksa silobas adı verilen taşıtlar çimento siloları altına yanaşır ve burada bulunan körükler sayesinde çimentonun silobasa doldurulması sağlanır (Kökipek 2010). Torbalı çimento satışlarında kraft kağıtlardan oluşan ve toplamda 50 kg olacak şekilde doldurulabilen torbalar kullanılır. Döner bir kantar sistemi şeklinde dizayn edilmiş ve musluk gibi bir ağızları olan haznelere torbaların takılması suretiyle dolum işleminin gerçekleşmesi sağlanır. Çimento satışlarında genellikle 50 kg'lık torbalar tercih edilmekle birlikte son yıllarda nakliyesinin daha kolay olması nedeniyle 25 kg'lık torbaların kullanımında da artış görülmüştür (Özdöl 2004). Çimento satışının dökme yapılması, çimentoda kullanılan kraft torba miktarını azaltacağı için ambalaj atığı miktarını da düşürmektedir. Resim 2.11 bir çimento fabrikasında buluna çimento siloları ile paketleme yükleme istasyonunu göstermektedir. Resim 2.12 (a) Dökme çimento yükleme istasyonunu ve (b) ise dökme çimento taşıyan silobas'ı göstermektedir. Çimento satışı dökme usulüyle yapılacaksa körükler ile silobaslar doldurulmakta ve torba kullanılmayarak ambalaj atığı azaltılmaktadır.



Resim 2.11 Çimento siloları ve paketleme ünitesi.

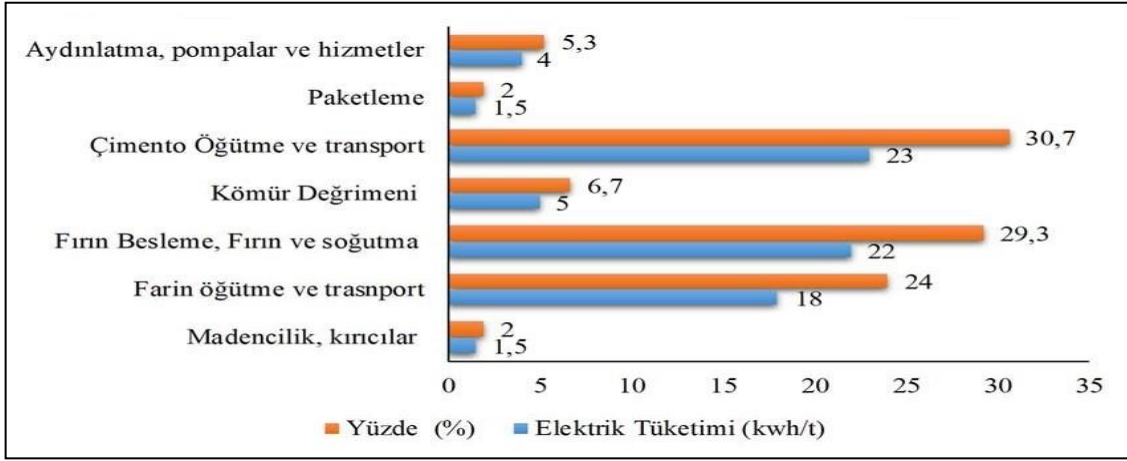


Resim 2.12 (a) Dökme yükleme ve (b) siloba.

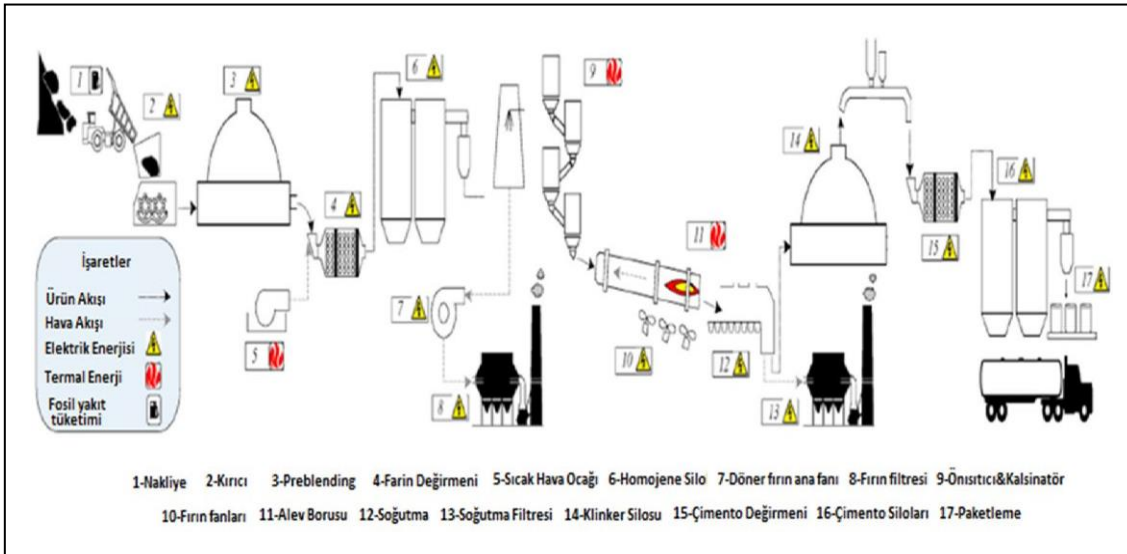
2.1.10 Çimento Üretim Prosesinde Enerji Tüketimleri

Çimento üretimi için büyük miktarlarda doğal hammadde kullanımı ile termal enerji ve elektrik enerjisinden birlikte yararlanılması gerekir. Proses, 1 ton klinker üretebilmek için 3,2 ile 6,4 GJ enerjiye ve 1,7 ton hammaddeye ihtiyaç duymaktadır. Modern çimento fabrikaları 1 ton çimento üretmek için 110-120 kwh elektrik enerjisi kullanmaktadır (Rahman vd. 2013). Çimento fabrikalarında elektrik enerjisinin %65'i çimento, hammadde ve kömür öğütme ile klinker üretiminde kullanılır. Şekil 2.10'da fabrika içerisinde elektrik tüketiminin miktarları ve yüzdesel dağılımları gösterilmektedir (Atmaca ve Kanoğlu 2012).

Çimento sektöründe kullanılan enerji tüm endüstri sektöründe kullanılan enerjinin yaklaşık %12 ila %15'ini oluşturmaktadır. Elektrik ve yakıtlardan kaynaklanan termal enerji maliyetleri bir fabrikanın tüm maliyetlerinin %30 ile %40'ı arasındadır. Dünyada 1960 yılında 24,6 milyar ton, 1975 yılında 37,5 milyar ton, 1980 yılında 33,1 milyar ton ve 1990 yılında 24,4 milyar ton çimento üretilmişken bu yıllar için enerji tüketimleri sırasıyla 4,8 GJ, 3,8 GJ, 3,4 GJ ve 3 GJ fosil enerji ve 0,32 GJ, 0,34 GJ, 0,39 GJ ve 0,42 GJ elektrik enerjisi olarak gerçekleşmiştir (Salehian 2020). Türkiye çimento sektörü 2018 yılında yaklaşık olarak 8 milyar kwh elektrik enerjisi harcamıştır. Şekil 2.11 çimento üretiminde enerji tüketiminin akışını göstermektedir (Anonim 2019).

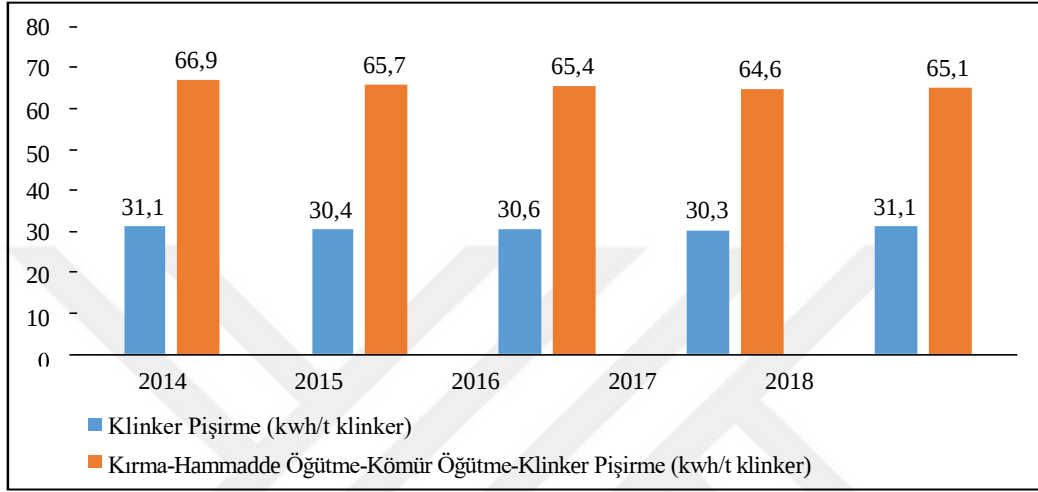


Şekil 2.10 Çimento üretimin elektrik enerjisi tüketim dağılımı (Madlool vd. 2013).



Şekil 2.11 Çimento üretiminde enerji tüketimi akış diyagramı (Mokhtar ve Nasooti 2020).

TÇMB enerji tüketimi ile ilgili olarak Türkiye verilerinden 2014-2018 yılları için bir karşılaştırma çalışması gerçekleştirmiştir. Şekil 2.12’de 1 ton klinker üretmek için gerekli olan elektrik enerjisi ile termal enerji görülebileceği gibi aynı zamanda kırma, hammadde öğütme, kömür öğütme ve klinker pişirme toplamaları için harcanan elektrik enerjilerini de görmek mümkündür.



Şekil 2.12 Klinker ve kırma, öğütme, pişirme elektrik enerjileri 2014-2018 kıyaslaması (Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Enerji Komitesi 2018).

2.2 Mermer Atıkları

Devletlerin endüstriyel alandaki rekabetçilikleri ve yüksek gelişme hızları, zenginlik ve refahlarını çoğaltırken, bu hız hiç şüphe yok ki bir takım istenmeyen etkileri de içermektedir. Endüstriyel alandaki gelişme hızının sebebiyet verdiği başlıca problem, girdi vasfındaki hammaddelerin işlendikten sonra çıktılarının atık madde olarak kalmasıdır. Bilim insanları tarafından atık maddelerin bertaraf edilmesi hususunda pek çok araştırma yapıyor olsa da, atıklar ve beraberlerinde getirdikleri çevre kirliliği vb. pek çok olumsuzluk kontrolü tahammül sınırlarını zorlayan bir hale gelmiştir. Atıkların çevreye verdikleri zararın yanısıra atıl vaziyette kalan değer konumunda olmaları da ülke ekonomilerini ciddi olumsuz etkilemektedir. Atıkların fayda sağlayacak şekilde geri dönüşüm yöntemleriyle tekrar endüstriye kazandırılabilmesi gerek çevreye verilen zararın en aza indirgenmesi bakımından gerekse ekonomik kazanç bakımından büyük önem taşır (Okubay 2016).

Türkiye, Avrupa Birliği'yle uzun seneler süren katılım süreçlerinde pek çok başlıkta müzakereler yürütmektedir. Çevre sorunları müzakere başlıklarının ön sıralarında yer almaktadır. Çevre politikası, Avrupa Birliği müktesebatının en kapsamlı başlıklarından biri olarak, ekonomik alanda hızla gelişen Türkiye için çözümü kolay olmayan ve halen müzakere safhasında olan konular arasındadır. Çevre politikasının alt başlıkları içinde ise uyum mecburiyeti olan ve yüksek maliyetlere sahip atık yönetimi öne çıkmaktadır (Okubay 2016).

Atık yönetimi, 1930'lerden günümüze gelinceye kadar pek çok kanuni düzenlemede kendine yer bulmuştur. Bu kanuni düzenlemelere koşut olarak da çevre sorunlarına eğilen birçok kuruluş ve kurum teşekkül etmiş, bu kurum ve kuruluşların sayıları zamanla artış göstermiştir (Okubay 2016).

Atık yönetimi alanında pek çok kurum ve kuruluş teşekkül etmiş, kanun, yönetmelik vb. kanuni düzenlemeler yapılmışsa da Türkiye'deki siyasi önceliklerin sürekli farklılaşması, bu sahada hazırlanan proje ve planların uygulamaya geçirilmesinin önünde engel olmuştur (Okubay 2016).

Atık vasfı taşıyan maddelerin geri dönüştürülebilmesi ve ekonomiye yeniden kazandırılabilmesi bağlamında dünyanın birçok yerindeki akademisyenler ve siyasetçiler kapsamlı araştırmalar yürütmektedirler. Atıkların tekrar ekonomiye kazandırılması yalnızca geri dönüşümle değil, atık maddelerin yeni üretilen ürünlerde çoğunlukla katkı malzemesi şeklinde değerlendirilmesiyle de mümkündür. Atıklar ekonomik döngüye yeniden sokularak bir taraftan kısıtlı kaynakların kullanımı asgariye indirilmekte diğer taraftan doğanın tahribinin önüne geçilmekte ve bu da sürdürülebilir politikalar üretebilmeye olanak sağlamaktadır. Buna ilave olarak atık depolama nedeniyle oluşan çevre sorunları da en aza indirgenmektedir (Okubay 2016).

Türkiye'de, hususiyetle maden sektöründeki imalat neticesinde oluşan atıkların envanteriyle alakalı kati doneler bulunmamakla beraber, Türkiye İstatistik Kurumu'nun (TÜİK) 2014 senesi "Maden İşletmeleri Su, Atıksu ve Atık İstatistikleri Anketi"

sonuçlarından anketin yapıldığı yıl ülkemizdeki madenlerde 755 milyon ton atığın üretildiği anlaşılmaktadır (Okubay 2016).

“Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği”, ülke sathında bu derece büyük oranda meydana gelen maden atıklarıyla alakalı olarak çıkarılmıştır fakat tüm katı atık depolama süreçlerinde görüldüğüne benzer şekilde mermer atıklarının depolanması konusunda da kontrolsüzlükler yaşanmaya devam etmektedir (Çelik ve Tur 2009).

Ülkemizde inşaat sektörünün gösterdiği hızlı gelişme nedeniyle mermere olan talep her geçen gün artmakta, bu talebi karşılayabilmek için mermer işleme tesisi ve mermer ocağı sayıları da taleple doğru orantılı biçimde artmaktadır. Artan işleme tesisi ve ocak sayısına koşut olarak, genellikle bu tesislerin yoğunluk gösterdiği yerlerde mermer atık sahaları da daha fazla yer edinmeye başlanmıştır (Okubay 2016).

Mermerin mevcut olduğu bölgeler, yerküre yüzeyine yakındır. Mermerler 15-25 tonluk bloklar halinde kesildikten sonra atölye, fabrika vb. işlenebileceği tesislere taşınarak Resim 2.13’teki gibi tercih edilen şekil ve boyuta getirilirler. Blokların kesilmesi sırasında kesici bıçakların ısınmasını ve tozlanmasını önlemek için Resim 2.14’teki biçimde su kullanılmaktadır. Böylece mermer kesilirken meydana çıkan tozlar, suyla biraraya gelerek mermer çamuru biçiminde atık madde olurlar. Bunlar, umumiyetle işletme içinde yer alan arıtma sistemleri vasıtasıyla sudan arındırılıp tamamıyla atık madde halinde Resim 2.15’teki biçimde doğaya bırakılırlar (Okubay 2016).

Mermer çamurunun bilinçsizce tabiata terk edilmesi nedeniyle oluşan zararlar, çevre sağlığı açısından da son derece olumsuz etkilere yol açmaktadır (Alyamaç ve Çetişli 2010). Mermer doğadan bloklar halinde çıkarılır. Sayalama makineleriyle bulunduğu yerde boyutlandırılan ve mermer işleme ve kesme tesislerinde işlenen mermer bloklar, fayans, yer karosu, plaka, vb. biçimlerde kullanıma hazır hale gelmektedir. Mermer işleme ve kesme işletmelerinde meydana gelen atık ve/veya atıklar, üretim kayıpları sonucunda ortaya çıkmaktadır (Alyamaç ve İnce 2007).



Resim 2.13 15-20 tonluk mermer blokları (Okubay 2016).

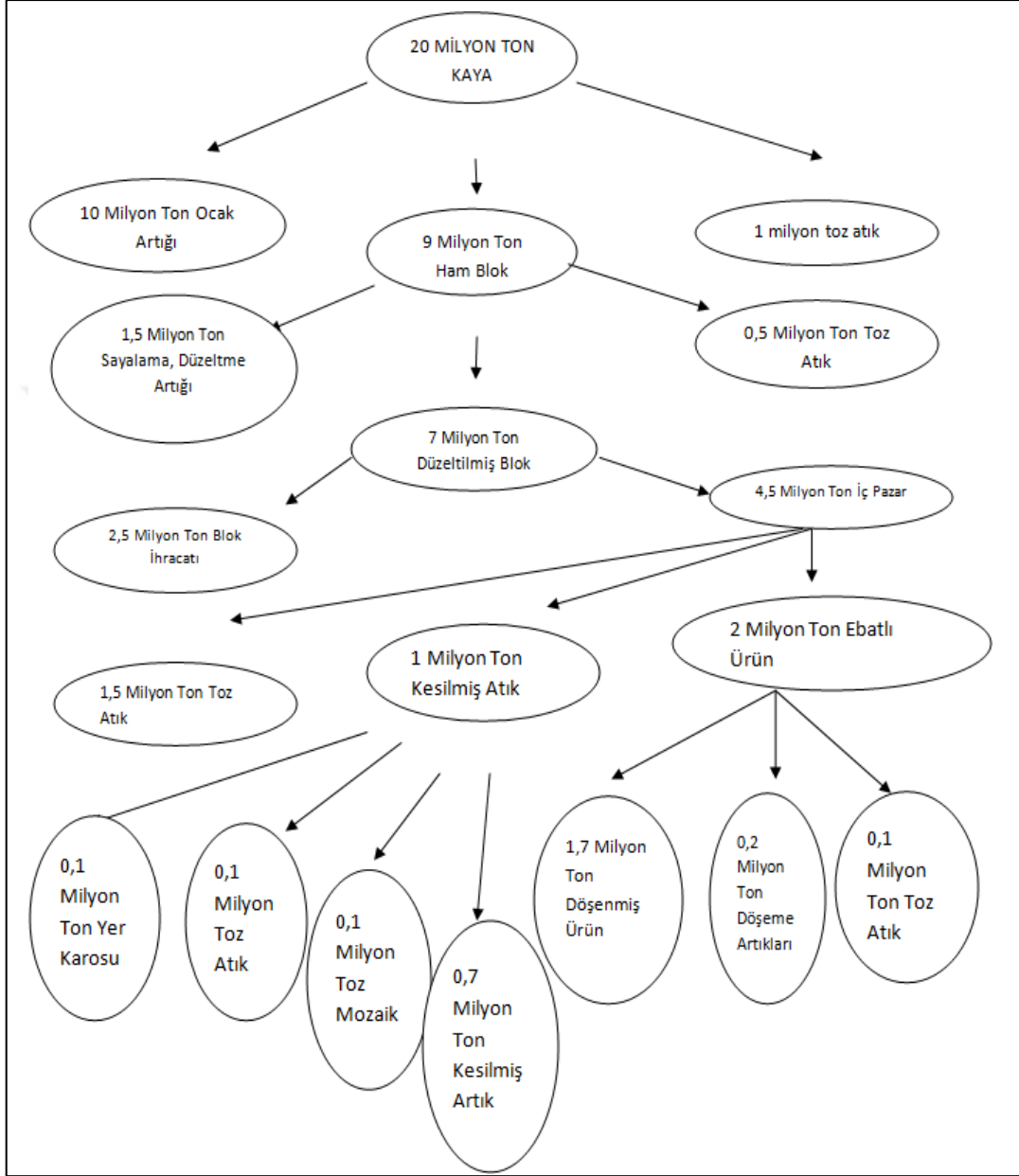


Resim 2.14 Farklı ebatlarda kesilen mermerler (Okubay 2016).



Resim 2.15 Doğada atık mermer çamuru (Elazığ OSB Atık Sahası) (Okubay 2016).

Şekil 2.13'te rezerv kullanımı esnasında oluşan artık ve atıklar gayet net şekilde görülebilmektedir (Alyamaç ve İnce 2007).



Şekil 2.13 Atık ve artık miktarları (Okubay 2016).

Şekil 2.13'e dikkatle bakılacak olursa, blok durumundaki rezervin büyük bir kısmının atığa dönüştüğü görülür. Ortaya çıkan bu mermer çamuru tabiata bırakılmakta hatta sık görülen bir uygulama olarak da tesis etrafındaki akarsu ve tarlalara terk edilmektedir. İşleme tesislerinin büyük bir kısmı, ilk etapta meydana gelen sulu mermer çamurunu

çökeltme havuzları içinde biriktirmekte ve havuzdaki su tahliye edildikten sonra geriye kalan çamur atığı kontrollü veya kontrolsüz bir şekilde atık depolama alanlarına nakletmektedirler (Okubay 2016).

Çamur atığı, tesisler için de büyük problem teşkil etmekte ve kimi zaman çevreyle alakalı kuruluşlarla işletmeler arasında ihtilafa neden olmaktadır. Maden ocağından elde edilen, blok halinde kesilen, atölye ve fabrikalarda işlenen ham haldeki mermerden tüm bu işlemler sırasında geriye kalan ve ekonomik kıymeti bulunan tüm toz ve parçalar mermer atığı şeklinde isimlendirilir. Mermer atıkları, ocak ve fabrika gibi oluştukları yere göre, moloz, kapak, paledyen ve toz atıklar olarak da boyutlarına göre sınıflandırılır ve isimlendirilirler (Okubay 2016).

2.2.1 Oluştukları Yer Açısından Mermer Atıkları

2.2.1.1 Mermer Ocaklarındaki Faaliyet Sonucunda Meydana Gelen Atıklar

Blok çıkarırken makinelerde oluşan bazı bozukluklar mermerde yarık ya da çatlaklar meydana getirmekte ve böyle mermer bloklar işlenmek amacıyla sevk edilememektedir. Bu tarz aksaklıklar da büyüklü küçüklü mermer atığının oluşumuna neden olmaktadır. Bu gibi mermer atıklarına, ocağın kristal yapısıyla ve jeolojik yapısıyla uyumlu üretim yöntemini takip etmemek, başka bir ifadeyle yanlış yönteme başvurmak yol açmaktadır. Patlayıcı madde vasıtasıyla kamalama, delme gibi çağdışı metodların tercih edildiği ocaklarda parça atık tarzında atıklar oluşmaktadır. Bunun yanı sıra ocaklardaki, yapısal kopukluklar yüzünden blok alınamayan büyük boyuttaki mermer yığınlarının piyasada kıymeti olmadığından, umumiyetle değerlendirilmeyip bırakıldığı bilinen bir gerçektir (Okubay 2016).

Sayalama, mermer ocaklarındaki bir başka atık oluşum sebebidir. Sayalama; makine marifetiyle taşın yontulması işlemine verilen addır. Ocaklardaki yatakların tektonik yapısından kaynaklanan sebeplerden dolayı blok üretim aşamasında meydana gelen orantısız ve çok büyük boyutlu kütle mermerler, blok istenilen boyuta gelene kadar etrafından yontulur. İşlem sırasında kullanılması mümkün olmayan ve pasa adı verilen

birtakım parçalar açığa çıkar. Ocaklardaki üretim esnasında pasalama işleminden geçirilen blokların hemen hemen %50'si atık biçiminde ortaya çıkar. Bunların boyutları iri olanlarından bazıları daha sonra değerlendirilmeye tabi tutulsa da azımsanmayacak orandaki bölümü ocağın civarında Resim 2.16'da görülebildiği şekilde atık olarak bırakılmaktadır (Lappa vd. 1997).



Resim 2.16 Mermer ocağı atıkları (Lappa vd. 1997).

2.2.1.2 Mermer Fabrikalarındaki Üretim Sonucunda Meydana Gelen Atıklar

Bloklar mermer ocağından getirildikten sonra, fabrika ve atölyelerde bıçaklı makineler vasıtasıyla plaka biçiminde kesilmektedir. Bu plakaların yan ve baş kesmelerinde istenen boyutta ölçülendirmesi yapılmakta ve ardından cilalama safhasına geçilmektedir. Bu safhada Resim 2.17'de görülebileceği şekilde değişik ebatlarda mermer atıkları meydana gelmektedir. Kesme işlemi sırasında bıçakların ısınmaması amacıyla su kullanıldığından ortaya çıkan tozlar suyla biraraya gelerek çamura dönüşmektedir. Umumiyetle çöktirme havuzlarına alınan bu çamur, suyun tahliyesi neticesinde atık madde biçiminde kalmaktadır (Beycioğlu vd. 2008).



Resim 2.17 Fabrika atıkları (Okubay 2016).

2.2.1.3 Silme-Cilalama, ST, Katrak Ünitelerinde Meydana Gelen Atıklar

Fabrikalardaki üretim aşamalarından biri olan kesme uygulamasının gerçekleşmesi için katraklarda blok kesim işlemi, elmas soketlerin mermer yüzeyine sürtünerek mermeri aşındırması mantığına dayanmaktadır. Bu safhada genel olarak 1 mm'den küçük tanecikler meydana çıkmaktadır (Okubay 2016).

ST'lerde kesim, mermerin yüzeyine çarpan elmas soketler vasıtasıyla yüzeydeki taneciklerin kopması mantığına dayandığı için, taneciklerin boyutları katraktaki atıklara nazaran daha iridir. Toz olarak nitelendirmeye müsait ST atıkları boyut itibarıyla, mermerin kesme şekline ve mineralojisine bağlı olarak farklılık arz etmekle beraber genelde 2 mm'nin altında kalmaktadır (Okubay 2016).

Mermer yüzeyini aşındırmak suretiyle parlatma esasına dayanan silme-cilalama işleminde meydana gelen tanecikler, katraklardaki ve ST'lerdekilere nazaran çok küçük boyuttadır. Mermer fabrikalarındaki silme-cilalama bölümleri, en ufak boyuta sahip atık oluşturan ünitelerdir ve buralarda genel olarak 500 mikron altında toz atıkları meydana gelmektedir. Bu üç aşama, boyut itibarıyla 2 mm'den küçük olan toz atıkların en fazla ortaya çıktığı aşamalardır (Okubay 2016).

2.2.1.4 Monolama, ST Kesimi, Köprü Kesimi Sonrasında Yan ve Alt Bölümlerde Meydana Gelen Atıklar

Köprü kesme, monolama ve ST kesimi işlemlerinde; parça atık biçiminde nitelendirilebilecek ve genel olarak geri dönüşümü olanak dahilinde olan ancak günümüz mimari algısı çerçevesinde cazibesi bulunmayan, karo, mozaik vb. üretimi amacıyla yararlanılabilecek vasıflara sahip atıklar ortaya çıkmaktadır (Okubay 2016).

2.2.1.5 Levha Ebatlama ve Baş Kesme Makinelerinde Meydana Gelen Atıklar

Levha ebatlama ve baş kesme makinelerinde meydana gelen atıklar, mermer fabrikalarındaki üretim esnasında ortaya çıkan iri boyutlardaki parça atıklardır. Bu ünitelerde yer döşemesi vb. üretimi gibi amaçlar için kullanılabilecek nitelikte ve boyutta atıklar oluşmaktadır (Okubay 2016).

2.2.1.6 Büyüklüklerine Göre Sınıflandırılan Atıklar

Mermerin büyük parçalar halinde ocaklardan elde edilmesinden, atölyelerde işlenmesi sırasında küçük parçalara ayrılmasına değin her aşamada atık ortaya çıkmaktadır. Bunları kaba (kırık) parça atıklar ve çamur (toz) atıklar olmak üzere iki kısımda gruplandırmak mümkündür (Okubay 2016).

2.2.1.7 Atık Parçaları

2.2.1.7.1 Atık Molozlar

Mermer ocaklarındaki blok üretimi sırasında, mermer yataklarındaki tektonik ya da jeolojik hareketlerden dolayı mermer tabakaları üzerinde meydana gelmiş çatlak ve kırıklar ile fay tabakaları, şekilsiz ve farklı ebatlarda kırık mermer parçalarıyla karşılaşılması sonucunu doğurmaktadır. Bu aşamada meydana gelen küçük molozların bir kısmı mozaik ve karo üretiminde kullanılsa da büyük bir bölümü ocak civarında moloz biçiminde kalmaktadır (Okubay 2016).

2.2.1.7.2 Atık Kapaklar

Mermer işlenen fabrikalarla atölyelerde mermerin kesimi sırasında alt ve yanlarda kalan, düzgün olmayan bölgeler monotel ve monolama şeklinde isimlendirilen aşamalarda atık oluştururlar. Böyle oluşan atıkların bir yüzü düzgündür ve büyük denebilecek parçalardır. Buna ilaveten blokların sayılanması safhasında blok çerçevesinde meydana gelen parçalar da kapak diye adlandırılmaktadırlar (Okubay 2016).

2.2.1.7.3 Paledyenler

Mermer ocaklarından getirilen blok şeklindeki parçalar fabrikalarla atölyelerde ST ve katrak makineleri vasıtasıyla plaka biçiminde işlenmektedir. Bu plakalar, kesme safhasında yan ve baş kesme makineleri marifetiyle elde edilip plakalardan azami randıman alacak biçimde kesilebilmesi operatörün planı dahilindedir. Bu boyut planlaması safhasında meydana gelen ve Resim 2.18’de görülebileceği şekilde geometrik açıdan düzgün olmayan parçalar paledyen diye adlandırılmaktadır (Okubay 2016).



Resim 2.18 Paledyen atıklar (Okubay 2016).

2.2.1.8 Mermer Tozu ile Çamuru

Mermerin işlenmesi sırasında meydana gelen, en küçük boyuta sahip atık mermer tozudur. Bunlar, blok mermer kesilirken meydana gelen ve genel itibarıyla 250 μm ’den küçük olan heterojen karışım ile gerçek çözelti arasında bulunan kolloidal yapıdaki mermer zerrecikleridir (Okubay 2016). Bu tozlar blok kesimi safhasında suya gereksinim

duyulması sebebiyle suyla beraber çökeltme havuzlarında toplanırlar. Mermerin su olmadan kesilmesi kesici bıçakların aşırı derecede ısınmasına ve büyük miktarda toz çıkmasına neden olmaktadır (Okubay 2016).

Mermer fabrika ve atölyelerindeki üretim sırasında atık biçiminde çıkan mermer çamuru hem hacim olarak çok yer işgal etmekte hem de önemli çevre sorunları oluşturmaktadır. Beyaz mermerden çıkan toz Resim 2.19’da görülebilmektedir. Yüksek miktarda meydana gelen bu atık değerlendirilebilirse ekonomiye ve işletmelere fayda sağlayacak düzeydedir. Bu sayede çevresel kirliliğin de önüne geçilecektir (Okubay 2016).

Araştırmalara göre 1 m³ blok işlenirken makinelerce toza dönüştürülen kısım 0,481 m³ civarındadır. Buna göre ürünün %48’inin üretim atığı olduğu anlaşılmaktadır (Beycioğlu vd. 2008). TÜİK verilerine göre Türkiye’nin 2005’teki mermer imalatı 2.000.000 m³ civarındadır. Mermerin birim hacim ağırlığı Türk standartlarına göre vasati 2,7 t/m³ olduğundan, 2005’te Türkiye’de imal edilen mermerin: 2.000.000 m³/yıl x 2,7 t/m³ = 5.400.000 t/yıl olduğu hesaplanabilir. 2005’te ülke genelindeki atık mermer miktarı: 5.400.000 (t/yıl) x 0,48 = 2.592.000 t/yıl dolayındadır (TÜİK 2015).



Resim 2.19 Mermer tozu atıkları (beyaz mermer) (Okubay 2016).

Görülebileceği gibi işletmelerce gerçekleştirilen mermer imalatı nedeniyle ortaya çıkan mermer atığı ortalaması senelik bazda 2.500.000 ton dolaylarında seyretmektedir (Okubay 2016).

Atığın büyük miktarda olması nedeniyle Avrupa’da İspanya ve İtalya başta olmak kaydıyla pek çok ülke imalatta sınırlamaya gitmişlerdir. Ülkemizde mermer imalatının devamlı artmasıyla bağlantılı olarak meydana gelen atık miktarının çokluğu, işletmelerle çevre kuruluşlarını çoğunlukla ihtilafli konumda bırakmaktadır. Mermer atıkları devamlı yükseliş sergileyen bir grafikte artmakla ve tekraren faydalanılabilir duruma getirilmeleri, çevre kirliliği başta olmak üzere çevreye verilen tüm zararları önleyeceği gibi iktisadi anlamda da yarar sağlayacak bir yapıya kavuşulacağı aşıkardır (Okubay 2016).

İfade edilegeldiği gibi son senelerdeki endüstriyel gelişmeler ve bununla koştut olarak ivme kazanan inşaat sektörü mermer üretim miktarını artırmaktadır. Türkiye’nin coğrafi açıdan mermer yatakları açısından verimli konumda olan Akdeniz havzasında yer alması nedeniyle farklı bölgelerde birçok mermer çeşidi üretilmektedir. Afyon’dan Bilecik’e, Elazığ’dan Eskişehir’e 33 kentte mermer ocakları bulunmaktadır ve bu ocaklardan 50 çeşitten fazla mermer (Elazığ Vişne Mermeri, Afyon Beyaz Mermer vb.) elde edilmektedir.

İstatistiki çalışmaların sonuçları göstermektedir ki, ülkemizde mermer üreten 200’den fazla firma bulunmaktadır ve bu firmaların sayısı seneler ilerledikçe çoğalmaktadır. Üretimin artmasına bağlı olarak özellikle organize sanayi bölgelerinde yoğun olarak bulunan bu mermer işleme tesislerinin kullanması için atık alanları oluşturulması gerekli hale gelmiş ve bu sahalara atık depolamak belirli bir ücrete tabi tutulmuştur. Bu durum bir taraftan arsa m² birim değeri son derece kıymetli olan organize sanayi bölgelerindeki arazilerin atıl vaziyette kalmasına yol açarken, diğer taraftan atık depolama masrafları firmalara oldukça büyük bir yük olmaya başlamıştır. Bunlardan daha önemli ve öncelikli olarak çözülmesi gereken bir sorun olarak ise atık malzemenin atıl vaziyette kalması ön plana çıkmaktadır. Elazığ’daki Organize Sanayi Bölgesi atıklarının biriktirildiği sahada Vişne mermerinin üretimi sonucunda oluşan mermer tozu atıkları Resim 2.20’de görülmektedir (Okubay 2016).



Resim 2.20 Mermer tozu atıkları (Elazığ vişne mermer) (Okubay 2016).

İktisadi açıdan ele alındığında mermerin ocakta üretilmesi aşaması da fabrika ve atölyelerde işlenmesi süreci de bir hayli meşakkatli olduğundan ve yüksek düzeyde yatırım maliyeti gerektirdiğinden atık malzemenin atıl vaziyette bırakılmasının önemli bir milli değer kaybına neden olduğu açıktır. Geri kazanım yoluyla böyle bir olası gelir kaynağını ekonomiye tekrar kazandırmak hatırı sayılır önemde katma değer sağlayacaktır (Okubay 2016).

Sanayi tesislerinde meydana gelen atıkların geri kazanımını odağına yerleştiren pek çok çalışma değişik disiplinlerce yürütülmektedir. Geri kazanım sürecinde atıkların tamamı geri kazanılamadığı gibi ilave yatırımlara da ihtiyaç duyulmaktadır. Literatüre bakıldığında; dünyadaki uygulamalarda mermer tozu atıklarının yapı malzemeleri, cam, çimento gibi değişik sektörlerce kullanıldığına dair çalışmalar mevcut olmakla beraber yüksek miktarda mermer atığı tabiata bırakılmaktadır. Ülkemiz dahilinde mermer atıkları geri kazanımının son derece kısıtlı seviyede kaldığı bulgulanmıştır. Bu bağlamda mermer atıklarının dünyada sıkça kullanıldığı sektörler aşağıda sıralanmıştır (Alyamaç ve İnce 2007).

Mermer atıkları; seramik ve inşaat sektörü, boya, çimento imalat ve kimya sanayileri, kâğıt, plastik, gübre, cam, yem, demiryolu zemin malzemesi, yol yapımı, soda üretimi, otomobiller için imalatı, refrakter malzeme imalatı, temizlikte kullanılan madde imalatı, patlayıcı madde imalatı, haşerelere karşı ilaç üretimi vb. alanlarda kullanılabilmektedir (Okubay 2016).

Başta mermer tozu olmak üzere mermer atıklarının yukarıda sayılan sektörler tarafından kullanılabilmesi için bazı fiziksel veya kimyasal işlemlerden geçmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bundan dolayı atıkların kullanılması mali açıdan ilave bir yük anlamına gelmektedir. İstisna olarak inşaat sektöründe özellikle de betonarme imalatı ve karayolu üstyapısında mermer tozu ve diğer bazı atıkların değerlendirilebilmesi için basit kırma ve kurutma işlemlerinden geçmesi yeterlidir. Bu sebeple inşaat sektörü tarafından mermer atıklarının değerlendirilmesinin ekonomik anlamda katkısı olmakla birlikte çevre kirliliğinin önlenmesine etkisi de büyüktür (Okubay 2016).

2.3 Tuğla ve Minerolojik Olarak Tuğla Tozları

2.3.1 Tuğla

Dünyada imal edilen ilk yapı malzemesi tuğladır. Tarihsel süreçte önem arz eden yapıların inşasında kullanılmıştır. Pişmiş tuğla, Babil Kulesi'nin inşasına rastlayan MÖ. 4000'lerde endüstriyel bağlamda üretilmeye başlamıştır. Kil maddesinden imal edilen tuğla, dayanıklılığı ve mukavemeti, ısı ve ses geçirgenliğinin düşüklüğü, yangın karşısında direnciyle geçmişten bugüne sıklıkla tercih edilen bir yapı malzemesidir. Günümüzde endüstriyel düzeyde üretilmektedir (Görçiz 2000, Çimento Hammaddeleri Çalışma Grubu 2001, Şahin 2008, Bıyık 2007, Aksin 2007).

Tuğla, bolca elverişli toprak bulunması, kolay ve ucuz üretilebilir bir malzeme olması nedeniyle kentlerde olduğu kadar kırsal alanlarda da tercih edilmekte ve özellikle tarımsal yapıların inşa edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de tarım ürünlerinin depolandığı veya hayvan barınağı olarak kullanılan binalar çoğunlukla tek katlıdır ve prefabrik malzemeyle inşa edilmektedir. Tuğlanın bu malzemeler içinde hususi bir

konumu vardır ve yaygın biçimde tercih edilmektedir (Akman 1990, Ulusoy 2008, Karaman 2006, Yüksel ve Şişman 2003).

2.3.2 Endüstriyel Atık Olarak Tuğla

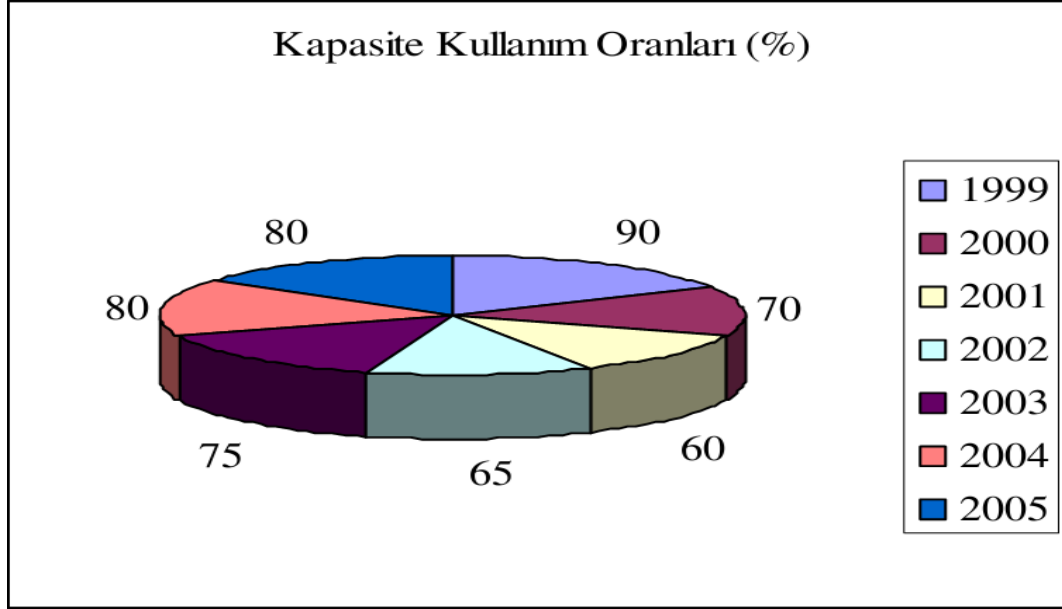
Günümüz dünyasında yürütülen endüstriyel işlemlerin neticesinde çokça atık malzeme meydana gelmektedir. Atık malzeme artışında görülen ivme pek çok ülkeyi bu atıkları ne şekilde değerlendirebilecekleri konusunda araştırma yapmaya sevk etmektedir. Atık malzemeyi, ana malzeme miktarını azaltarak ana malzemenin yerine kullanmak, doğaya verilecek zararları minimuma indirme açısından bulunan bir çaredir. Bu yolla doğal kaynakların verimli kullanımı sağlanmakla beraber atık malzemenin geri kazanımıyla doğadaki kirlilik azalmaya başlayacaktır (Çakar 2009).

Yapı sektöründeki hızlı gelişim, sektör için vazgeçilmez girdilerden biri konumundaki tuğlaya duyulan ihtiyacı çoğaltmakta ve buna koşut olarak alandaki hammadde gereksinimi de artmaktadır. Fabrika haricine atılan tuğla fabrikalarının atıkları çevreye verdiği kirliliğin yanısıra iktisadi kayıp anlamında da düşündürücü boyuttadır. Yürütülen araştırma ve incelemelere göre imalat toplamı içinde atık oranı (malzeme ve hava koşullarına göre değişkenlik göstermekle beraber) %10 civarındadır (Yıldız 2008).

Türkiye’de başta Afyonkarahisar, Turgutlu, Çorum olmak üzere pek çok bölgede üretim faaliyetini sürdüren tuğla fabrikaları mevcuttur. Bu fabrikalarda üretim esnasında meydana gelen pişmemiş durumdaki kusurlu tuğlalar yeniden üretim hattı içine alınırken pişmiş olarak çıkan kusurlu tuğlalar fabrikanın arazisinde biriktirilmektedir. Stoklanan tuğla atığı miktarının gittikçe artması başlı başına bir sorun olmakla beraber doğaya da zarar vermesi bakımından bir hayli tehdit oluşturmaktadır (Emrullahoğlu vd. 2004).

Yapısında renk bozulması, boyut bozulması ve çatlaklar barındıran tuğlalar atık olarak nitelendirilir. Standart ve şartnamelere uygunluk açısından üretilen tuğla partileri böyle hatalı ürünlerden ayıklanmalıdır. Üretimi hatalı olan ve kırık tuğlaları sağlamlarından ayıklama işlemi genellikle tuğlalar fırından alınıp soğutma işlemine tabi tutulduktan sonra yapılır (Çiftci 2004).

Türkiye senelik altı milyar adet tuğla üretme kapasitesine sahiptir. Bu miktar 19.000.000 ton ağırlığa tekabül eder. Tuğla üretiminde 1999-2005 arasındaki kapasite kullanım oranları Şekil 2.14’te görülebilmektedir (Kırgız 2007, Özdamar ve Yavuz 2005).



Şekil 2.14 Türkiye'nin tuğla üretiminde 1999-2005 arasındaki kapasite kullanım oranları (Kırgız 2007, Özdamar ve Yavuz 2005).

Tuğlanın tüm üretim safhaları boyunca tuğla tozu biçiminde oluşan kayıp tahmini olarak %20–25’tir. Böyle bir kaybın tuğla imalatında maliyetleri büyük oranda artırdığı aşikardır. Türkiye’de 2005 yılında %80 oranındaki kapasite kullanımıyla 15.200.000 ton civarında tuğla üretimi gerçekleşmiştir. Üretimin %20-25 kadarının atık olarak ortaya çıktığı hesaplanırsa; Türkiye’deki tuğla atığı, $15.200.000 \text{ t/yıl} \times 0,25 = 3.800.000 \text{ t/yıldır}$. (Kırgız 2007, Anonim 1993).

Mermer ve tuğla atıklarıyla ilgili olarak gerçekleştirilen yukarıdaki hesaplamalar neticesinde Türkiye’de senelik 2.592.000 ton mermer ve 3.800.000 ton tuğla atığı açığa çıktığı iddia edilebilir. (Kırgız 2007, Anonim 1993).

Yapı endüstrisindeki alt sektörlerin imalat faaliyeti esnasında oluşan toz atıklar, sektörlerle iktisadi anlamda külfet yüklemekle beraber, tarım arazilerinin bozulmasına da neden olmaktadır. Bazı katı endüstri atıkları evlerde çıkan katı atıklara göre farklıdır. Bu nedenle katı atıkları arıtmak için kurulan sistemler, mermer ve tuğla imalatında açığa

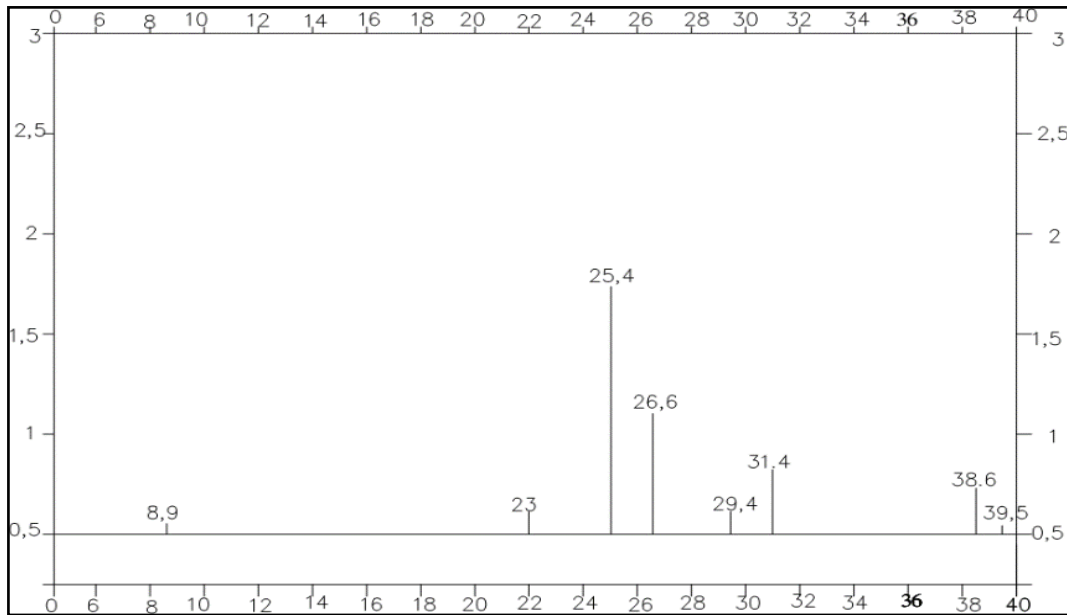
ıkan toz atıklara hiçbir m getirememekte ve bu atıklar tarım arazilerinin verimini drmektedir (Kırırız 2007, Anonim 1993).

S edilen atıklar ucuz hammadde biçiminde değerlendirilebilirse mevcut sorunlara m getirilebileceği gibi aynı zamanda iktisadi kazanç da temin edilebilir. Atıklar bertaraf edilmediği takdirde evre kirliliğinin n alınamayacaktır. Gelişmiş ülkelerde, atıkları üretime kazandırabilmek için yoğun çalışmalar yürütülmektedir (Dalkılıç 2014).

Bazı kiremit ve tuğla atıkları toza dnştrlp spor sahaları başta olmak üzere çeşitli şekillerde değerlendirilmektedir. 1995 yılı için yapılan bir araştırma yedi milyar kiremit ve tuğlanın üretimi esnasında, farklı sebeplerle %7 civarında atık maddenin açığa çıktığını tespit etmiştir. Böyle bir malzeme heba edilmemeli; örneğin sıva biçiminde veya modern yöntemlerle kerpiç elde edilerek değerlendirilebilmelidir (Baradan 1996).

2.3.3 Tuğla Tozunun Mineralojisi

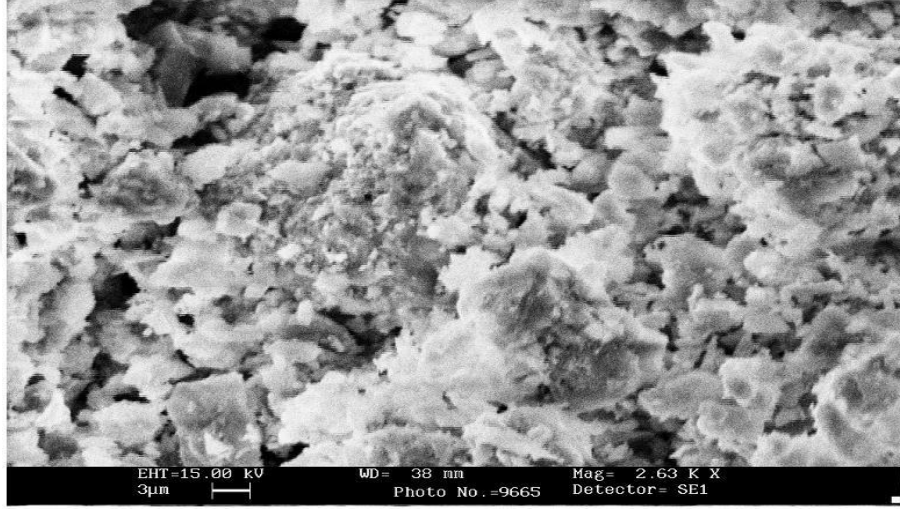
Özellik olarak TS EN 197-1 standardına uyumlu olan ve 750 C sıcaklıkta pişirilen tuğlanın imali esnasında meydana gelen tuğla tozunun X-ışınları difraksiyonu şekil 2.15'teki gibidir (Anonim 2005, Kırırız 2007).



şekil 2.15 Tuğla tozunun X-ışınları difraksiyonu (Arslan ve Kırırız 2004, Kırırız 2007).

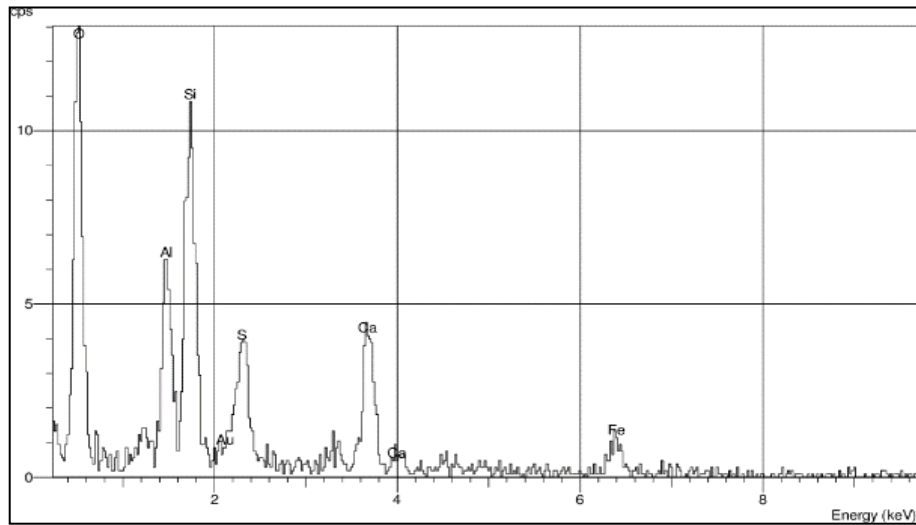
X-ışınları difraksiyonu göstermektedir ki, tuğla tozunun mineral yapısında magnezyum silikat (Mg_2SiO_4), alüminyum oksit (Al_2O_3), silis oksit (SiO_2), magnezyum orto silikat ($2[Mg_{0,96}Fe_{0,04}]O \cdot SiO_2$) bileşikleri vardır (Kırgız 2007, Arslan ve Kırgız 2004).

Şekil 2.16’da tuğla tozunun taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) alınan görüntüsü mevcuttur.



Şekil 2.16 Tuğla tozunun mikro yapısı (Kırgız 2007, Arslan ve Kırgız 2004).

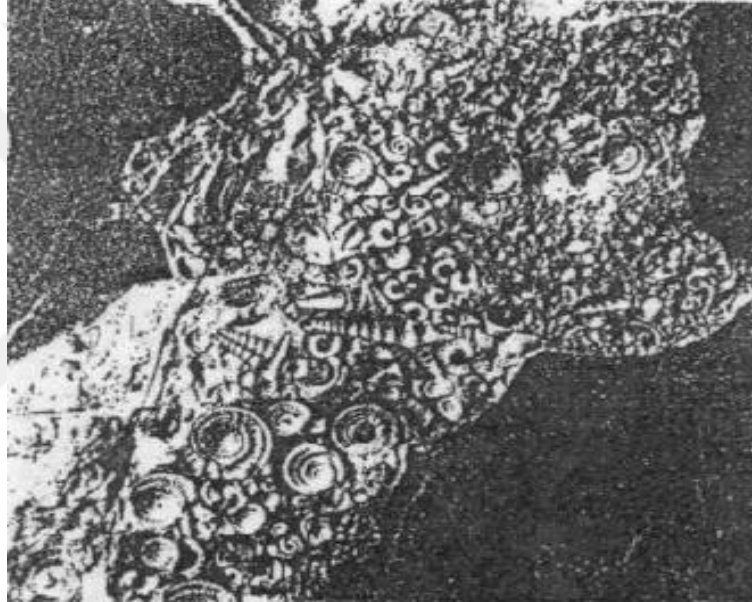
Şekil 2.17 tuğla tozunun enerji dağılım sistemi içinde incelenmekte olan element sayılarının grafiğidir.



Şekil 2.17 Tuğla tozunun element sayıları (Kırgız 2007, Arslan ve Kırgız 2004).

2.4 Kireç

Kireç taşı kimyasında yüksek oranda kalsiyum karbonat barındıran, doğada farklı bölgelerde bulunan bir malzemedir. Kimyasal yapısında kalsiyum karbonat (CaCO_3)'ın yanısıra magnezyum karbonat (MgCO_3) bileşiği bulunmaktadır. Ayrıca değişik oranlarda kükürt, demir, alüminyum, silisyum gibi elementleri de içerir. Kireç, kireç taşının kalsine edilmesi sonucunda elde edilmektedir. Kireç taşı farklı sıcaklıklarda ($850-1450^\circ\text{C}$) fırınlanarak kireç üretilir. Şekil 2.18'de kireç taşının oluşumu gösterilmektedir (Kamal 2012)



Şekil 2.18 Kireç taşının oluşumu (Tüylüce 2010).

Kireç bilinen en eski bağlayıcı malzemedir. Eski uygarlıklar bağlayıcı malzeme olarak hava kirecini kullanırken Romalılar devrinde su kireci bulunmuştur. Su ile biraraya geldiğinde türü doğrultusunda ya suda ya da havada sertleşen, inorganik, beyaz renge sahip bağlayıcı malzemedir. Tabiatta kalker ya da kireç taşı şeklinde varolan kayaların saflık derecesi ve boyutları, tercih edilen yakıt türü ve tercih edilen fırın türü kirecin üretimine tesir eden etmenlerdir. Özellikle stabilizasyon yöntemlerinde önemli role sahip olmakla beraber arazide de uygulanabilir bir malzemedir. Fakat olumsuz dış faktörlerden etkilenmesinden dolayı arazide, laboratuvarında olduğu kadar yararı görülmemektedir (Bozkurt 2020).

2.4.1 Kirecin Çeşitleri

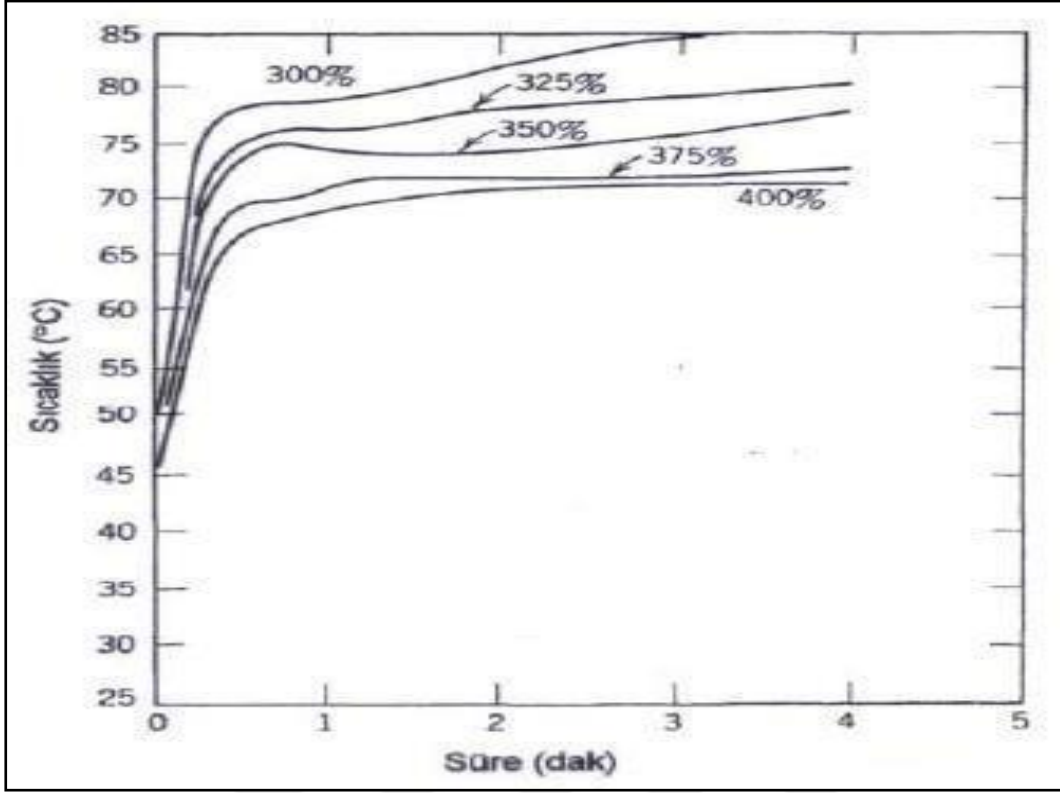
Kireç taşının fırında pişirilmesine kalsinasyon denir. Kirecin elde edilişi ise kireç taşı veya kalkerin fırınlarda yüksek sıcaklıklarda yakılmasıyla yani kalsinasyon olayıyla gerçekleşir. Bu olayın gerçekleşmesinden sonra sönmemiş kireç elde edilir. Bu kirecin suyla etkileşimi neticesinde ise kireç sönmüş hale gelir. Bu işlemler pişirilme söndürülme işlemleri olarak adlandırılır. Kirecin kimyasal işlemle oluşmuş ilk hali kalkerdir. Ufaltılmış doğal kireç taşının hususi fırınlar kullanılarak 1000°C civarında sıcaklıkta pişirilmesiyle meydana gelen tepkimenin neticesinde sönmemiş kireç üretilmiş olur. Sönmemiş kireç tepkime sonucunda oluşan kalsiyum oksittir (CaO). Dolomit taşlarının bir kısmında mevcut MgCO₃ bileşiğiyle de kireç elde edilebilir. MgCO₃ ile CaCO₃ 1000 derece civarında sıcaklıkta birarada pişirildiğinde kirecin oluşumu gerçekleşir. MgO ile CaO dolomit kireci oluşturmaktadır. Sönmemiş kireç formülü Denklem 2.8’de gösterilmiştir (Kızılçelik 2010).



Eğer pişirme işlemi sırasında sıcaklık 1000°C seviyesine gelmezse istenilen kalitede kireç elde edilemeyebilir. Sönmemiş kireç, birçok alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.19’da sönmemiş kireçteki hidratasyon hızıyla su miktarının ne şekilde değiştiği görülebilmektedir (Tüylüce 2010).

Kireçler saf kalsiyum oksit halinde kullanılmazlar. Öncelikle kalsiyum oksitin su ile işlenmesi ve söndürme eyleminin gerçekleştirilmesi gerekir. Bu olaya hidratasyon adı verilir. Kalsiyum oksit yani sönmemiş kirecin üzerine su eklenerek bu işlem yapılır. Devamında kireçtaşı çatlayarak dağılır ve sıcaklık artışıyla beraber buharlaşma olayı gerçekleşir. Bütün bu olaylar sonunda ortaya çıkan kirece sönmüş kireç (Ca(OH)₂) adı verilir. Kalsiyum hidroksitin (sönmüş kireç) oluşum formülü Denklem 2.9’da gösterilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için kirecin 1/3’ü kadar suya ihtiyaç vardır (Ayan 2021).





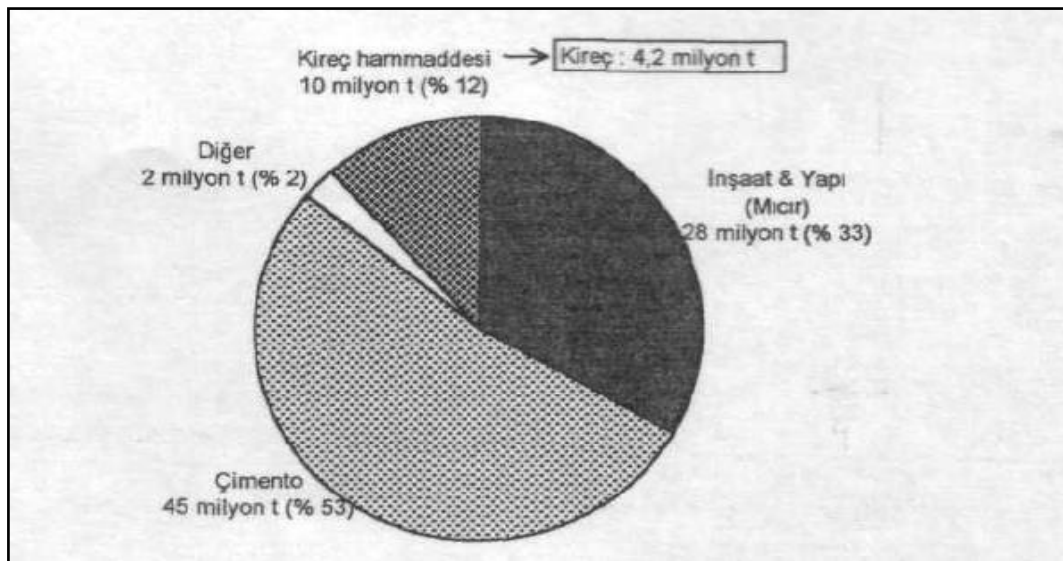
Şekil 2.19 Sönmemiş kireç içinde hidratasyon hızı ile su oranının değişimi (Tüylüce 2010).

2.4.2 Kireç Kullanım Alanları

- Malzemenin bağlayıcılığında ve dayanıklılığında,
- Gaz beton ve tuğla üretiminde,
- Yolların zemin iyileştirmelerinde
- Zeminin mühendislik özelliklerini değiştirmede,
- Tarıma elverişli zeminlerin kazanımında
- Su ortamlarının ve çeşitli kimyasal içeren yerlerin geri kazanımında
- Demir, çelik, alüminyum ve kromun üretiminde,
- Çöplük, bataklık ve göllerin temizlenmesinde,
- Nikel ve bakırın safsızlaştırılmasında,
- Kağıt ve cam endüstrisinde,
- Atık suların arıtılması ve çevredeki zehirli gazların filtrelenmesinde,
- Toprakların pH dengelemesinde ve benzeri pek çok sahada kullanım olanağı vardır (Ayan 2021).

Kireç kullanımı hem dünyada hem de Türkiye’de özellikle inşaat sektöründe yaygın olarak görülmektedir. Kirecin inşaat sektöründeki kullanımı dünyada %30-40 civarındayken ülkemizde bu oran %60’ı bulmaktadır. Kireç taşı sektörde agrega veya dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Karayollarında veya üst yapılarda zeminlerin stabilize edilmesi, yolların güvenliği ve yapım teknikleri kadar önemlidir. Ulaşım yapılarının zeminlerini iklim ve çevre gibi faktörler etkilememelidir. Ayrıca zeminin emniyetinden üst düzeyde faydalanmak isteniyorsa ilave gerilmelere ve zeminin mühendislik özelliklerini değiştirecek zararlı faktörlere engel olmak gerekir. Ulaşım yapılarının zeminlerinden, ancak bu şekilde ekonomik verim sağlanabilir. Ulaşım ve diğer inşaat yapılarında elverişli olmayan zeminler için bilimsel çözümler üretilmeli ve hayata geçirilmelidir (Tüylüce 2010).

Bu önerilerden birincisi mühendislik özellikleri elverişsiz zemini kaldırıp yerine yeni zemin doldurmaktır. Bu yöntem yeni bir malzeme kaynağı bulmak probleminden dolayı hem ekonomik açıdan hem de uygulanabilirlik açısından uygun değildir. İkinci öneri ise zemini olumsuz yönüne rağmen kullanmaktır. Bu yöntem uzun vadede onarım ve bakım gerektirmesi açısından ekonomik olmamaktadır. Üçüncü ve son olarak da zemin stabilizasyon yöntemi ile iyileştirmektir. Zemin iyileştirme yönteminin en uygun çözüm olduğu belirtilebilir. Katkı malzemeleri içinde en yaygın kullanılanı malzeme kireçtir. Şekil 2.20’de Türkiye’de kireç taşı tüketimi gösterilmektedir (Tüylüce 2010).



Şekil 2.20 Türkiye’de kireçtaşının tüketimi (Ayan 2021).

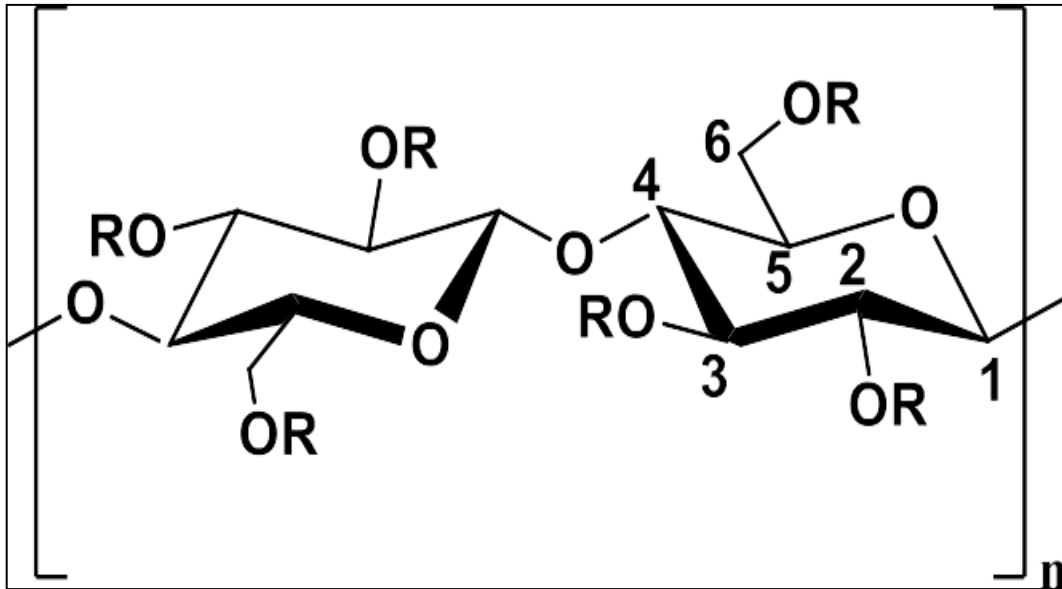
2.4.3 Kirecin Kullanım Avantajları

Kirecin kullanımı çeşitli sahalarda avantajlar sağlamaktadır (Tüylüce 2010):

- Çoğu kimyasal sürecin (kostikleştirme, nötralizasyon, absorpsiyon vb.) ana girdisi olması,
- Pahalı kimyasalların geri kazanımında oynadığı rol,
- Kimyasallarla hızlıca reaksiyona girerek istenmeyen maddeleri bünyede barındırmaması,
- Ucuz olması ve kolay bulunması,
- Organik canlılar için besin niteliğinde olması gibi sebepler bu malzemenin sıklıkla olarak tercih edilmesinde belirleyici olmuştur.

2.5 Metil Selüloz

Metil selülozun sentezini ilk defa Suida yapmıştır (Şekil 2.21). Metil selülozun sentezlenmesinde dimetil sülfat, klorometan ile iyodometan kullanılır ve Williamson eterfikasyonu ile gerçekleştirilir (Nikitin 1966, Brandt 1986, Greminger 1979, Donges 1990, Hon ve Shiraishi 1991, Just ve Majewicz 1985, Coffey ve Bell 1995, Krässig 1993).



Şekil 2.21 Kimyasal yapı itibarıyla metil selüloz (R= CH₃ veya H) (Koç 2015).

2.5.1 İkame Derecesi (DS)

Bağlanması arzu edilen ikame grupla tepkimeye giren anhidroglüköz birimi üstündeki hidroksil grupların vasati sayısına ikame derecesi denir. Selüloz molekülündeki herhangi bir anhidroglüköz ünitesinin 3 hidroksil grubu bulunduğundan ikame derecesinin azami olarak alabileceği değer 3'tür (DS=3). İki tür metil selüloz sentezlenir (Koç 2015):

- a. Su içinde çözünen metil selülozun substitüsyon derecesi (DS) 1.3-2.0 aralığında değişkendir,
- b. Alkali ortam içinde çözünen metil selülozun 0.25-1.0 aralığında değişkenlik gösteren, diğerinden düşük substitüsyon derecesi vardır ve % 2-8 sulu NaOH çözeltisinde çözünebilmektedir (Koç 2015).

Değişik viskozitedeki ve değişik ikame derecesine sahip metil selüloz ürünlerinin çeşitlilik arz eden kullanımları vardır. Konsantre NaOH çözeltisiyle meriserizasyonu neticesinde selülozun yapısındaki kristalizasyon azalma yönünde eğilim göstererek metil halojenürle tepkimeye girer. Alkali selüloz ile metil halojenürün tepkimesi, her bir susuz glikoz ünitesi birimindeki üç adet hidroksil grubu üzerinden oksonyum sodyum hidroksit kompleksleriyle etkileşerek nükleofilik bir substitüsyon ile gerçekleşmektedir (Krässig 1993).

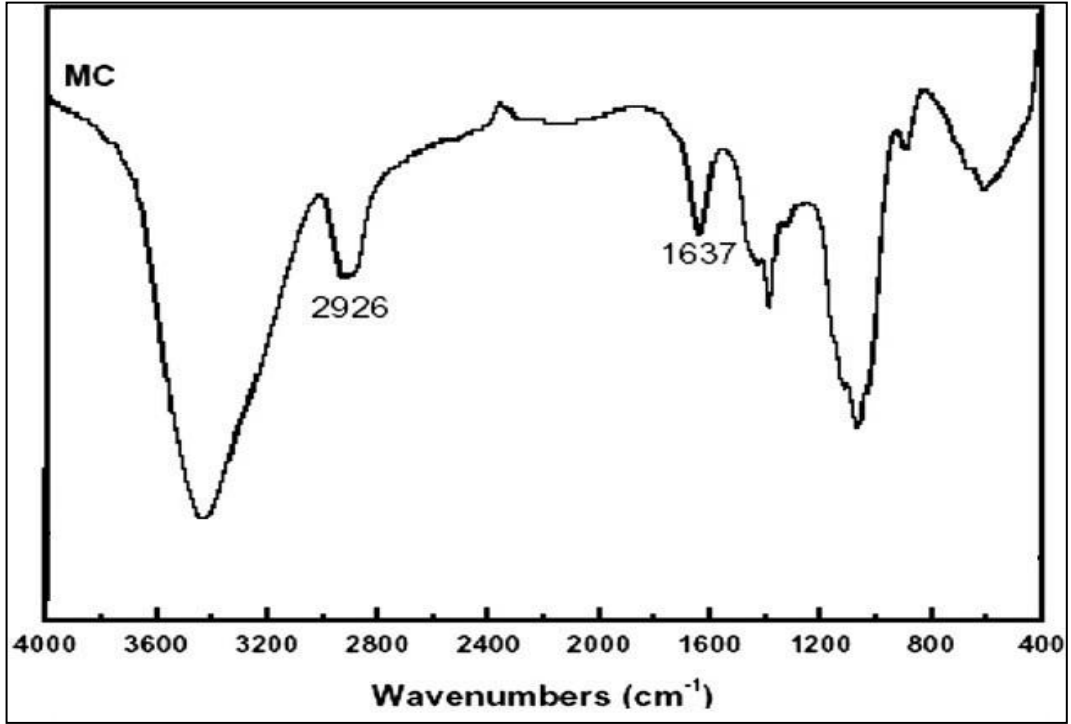
Metil selüloz ve tuzları, sentezlenen metil selülozda sıklıkla homojen olmayan bir dağılım sergileyen metoksi grubunun varlığı nedeniyle oluşmaktadır. Metil selülozdaki polimerizasyon derecesi ve ikame derecesi, susuz glikoz ünitesi biriminde mevcut metoksi grubunun molekül zinciri üzerindeki dağılımına bağlı olarak değişkenlik gösterir. İkame derecesi 1.3 ve 2.0 aralığında olan metil selüloz çeşitleri soğuk suyun içerisinde çözünebilmektedir (Croon ve Manley 1963). Metil selüloz bahsinde moleküler ağırlık, substitüsyon derecesi ve çözünürlük faktörleri uygulama için önemlidir (Timell ve Purves 1951).

Yüksek viskoziteli metil selüloz, pamuk linterleri aracılığıyla, %2 sulu çözelti içinde, oda sıcaklığında, 10.000 ila 50.000 mPa.s aralığındaki yüksek polimerleşme seviyesine

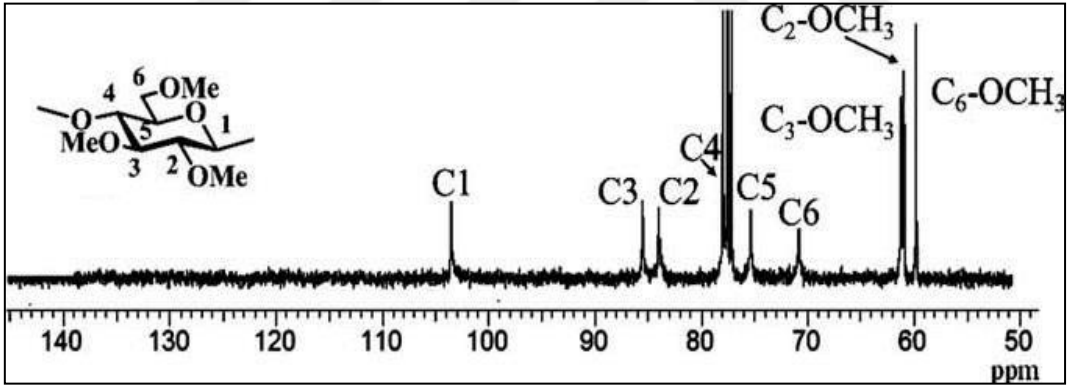
ulaşılarak retilenmektedir. Düşük viskozitedeki metil selüloz, genel olarak slfitle işlenen odun hamurlarından elde edilmektedir. Metil selülozun imalinde ligninin son derecede saf vaziyette bulunması ve %86'dan yüksek bir oranda selüloz içeriği barındırması gerekir. Sülfat ile işlenen odun hamurları yaygın olarak kullanılmaz (Brandt 1986). Metil selülozun üretiminde senelik bitki hamurları da kullanılabilir (Ye ve Farriol 2003).

Moleküler ağırlığı hammadde parametreleri belirlenerek ve son derece dikkat isteyen bir proses ile belli aralıkta tutulması gereken metil selüloz, halihazırdaki araştırmalarda, ağartılmış hamur ve bitki saplarından elde edilmiştir. Deney işlemleri, merserizasyon, metilasyon ve hamur ağartılması şeklindeyir. Değişik bitkiler değişik kimyasal bileşimlere ve morfolojik özelliklere sahip selüloz hamuru barındırır (Han ve Rowell 1996). Bundan dolayı değişik bitkilerden elde edilen metil selülozun aynı metilasyon koşullarında bile olsa farklı niteliklerde ürün vermesi beklenir. Metil selüloz üretiminde en ehemmiyetli faktör hamurun cinsidir. Hamurlaştırma işlemi esnasında hamur özelliklerinin (polimerizasyon derecesi, lignin içeriği, kristalinite derecesi ve erişilebilirlik) hassasiyetle tespit edilmesi son derecede önem teşkil eden bir konudur. Heterojen ortamda gerçekleşen metilasyon esnasında, metilasyon ve parlatma koşulları da sentezlenmekte olan metil selülozun moleküler ağırlığına yüksek oranda tesir eder (Krssig 1993, Ye ve Farriol 2005, Brandt 1986).

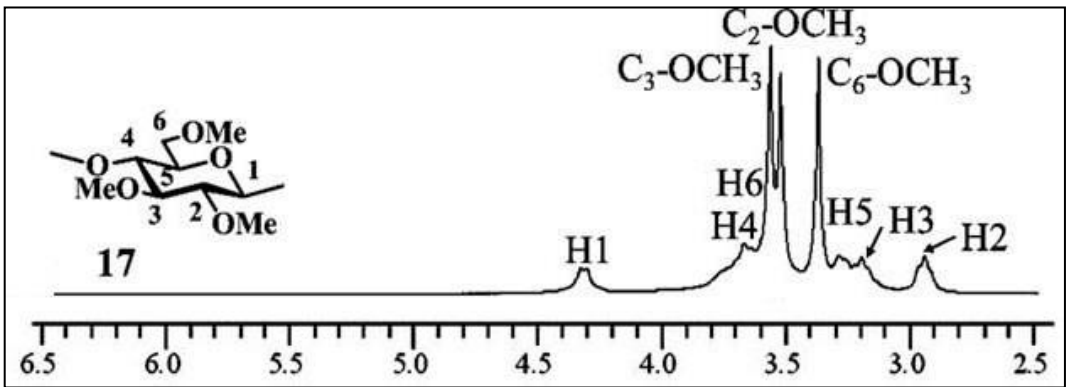
Kirli beyaz ya da beyaz renkte olan metil selüloz görünüm itibarıyla granüler veya lifli toz biçimindedir. Metil selülozun özellikleri, ikame derecelerine, başka bir şekilde ifade edilecek olursa kendi moleküler özelliklerine göre moleküler ağırlık dağılımının, molekül ağırlıklarının, polimerizasyon (DP) ve glikoz ünitesinin, polimer zinciri boyunca metoksi gruplarının dağılımıyla alakalıdır. Metillenme şartları büyük oranda selülozun davranış ve özelliklerine bağlı kalmak durumundadır. Selülozun zellikleri bitkinin türü, kağıt hamurunun ağartma koşulları dahası bitkinin hasat şekli gibi çok çeşitli etkenlerin biraraya gelmesiyle oluşur. şekil 2.22'de metil selülozun FT-IR spektrumu yer almaktadır. ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektrumlarıysa şekil 2. 23 ile 2.24'te görülebilmektedir (Koç 2015).



Şekil 2.22 Metil selülozun FT-IR spektrumu (Zhou vd. 2008).



Şekil 2.23 Metil selülozun ^{13}C -NMR spektrumu (Koç 2015).



Şekil 2.24 Metil selülozun ^1H -NMR spektrumu (Koç 2015).

2.6 Dispersiyon Tozları

Suya dayanıklı maddeler şeklinde bilinen polimer ve polimer temelli malzemeler deri, pamuk, kauçuk, ipek, ve selüloz vb. doğal kaynağa sahip olabildiği gibi, fiber, plastik, tekstil, elastoner vb. maddeler gibi sentetik şekilde de amaçlanan kullanıma göre günlük hayat içinde yer edinmektedir (Çelikkan 2003).

Böyle olmakla birlikte nispeten küçük fakat gözardı edilemeyecek bir grup polimer daha vardır. Suda çözünebilir ve orijinine bakılarak sınıflandırılan bu gruptaki polimerler suda çözünen reçineler şeklinde de isimlendirilir. Sentetik, modifiye (yarı sentetik) ve doğal polimerler olarak üçe ayrılırlar. Doğal olanlarına biyopolimerler de denilir ve bu polimer grubu, biyolojik sistem içinde bir ya da daha fazla fonksiyona sahip olabilirler (Çelikkan 2003).

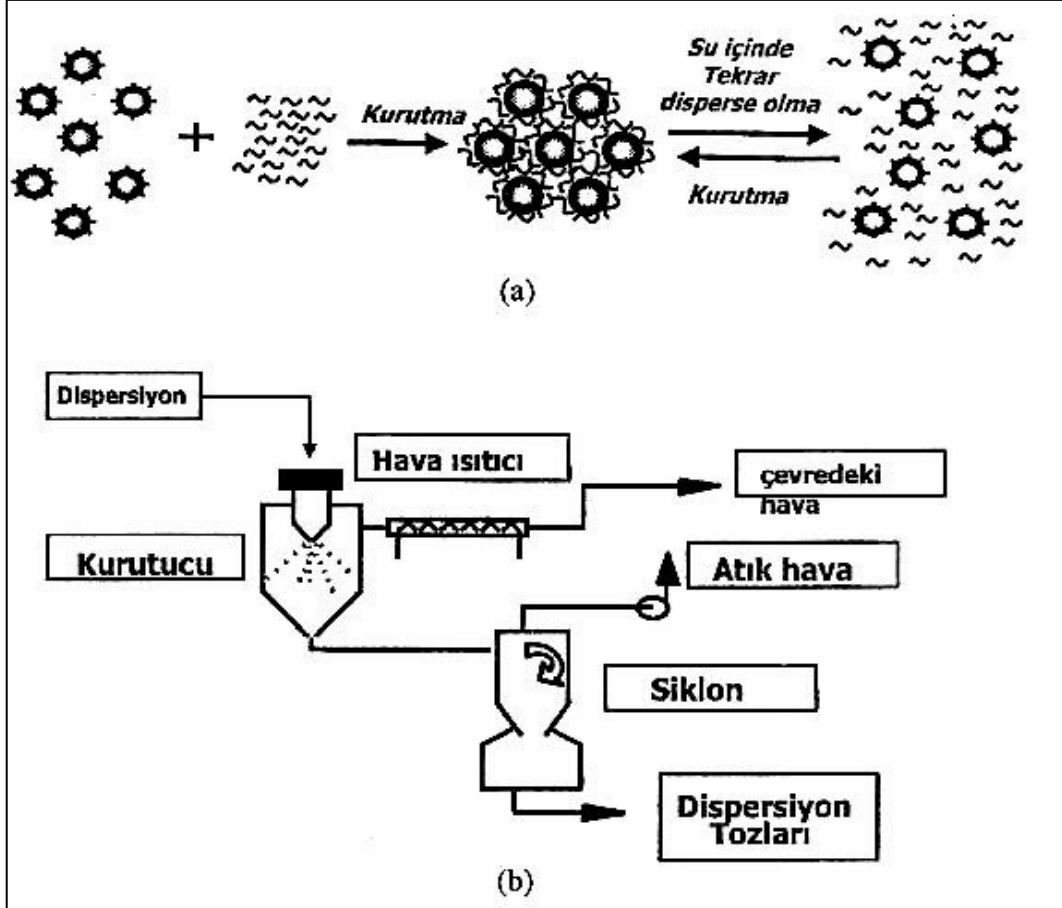
Suda çözünen polimerleri diğer bir sınıflandırma biçimiye iyonik yapıda olup olmamalarıyla alakalıdır. Buna göre; iyonik (anyonik ve katyonik) olan ve iyonik olmayan şeklinde iki sınıfta değerlendirilebilirler (Çelikkan 2003).

1950'lerden sonra ayrı bir bilimsel dal olarak incelenmeye başlayan suda çözünen polimerler üzerine 1962 yılında Sittig ve Davidson derleme bir eser vücuda getirmişlerdir (Çelikkan 2003).

Kuru karışım harç teknolojisiyle birlikte uygulanan polimerler;

- Vinil asetat/versatik asit esteri (VZC/VeoVa),
- Vinilasetat etilen (VAE),
- Saf akrilik ester (A),
- Vinil asetat homopolimer (VAC) (yalnızca duvar kağıdı yapıştırıcıları ve alçı uygulamaları),
- Stiren akrilik ko-polimeri (SA) biçimindedir (Özışık 2001).

Bir dispersiyon çeşidi olan Vinilasetat etilen (VAE), seramik yapıştırma harçlarında kullanılır. Şekil 2.25 (a)'da görüleceği şekilde dispersiyon tozları suda yeniden dispers olmaktadır. Buna redisperse denilmektedir (Işık 2004).



Şekil 2.25 Reaksiyon durumundaki redisperse polimerler (a) ve üretim süreci (b) (Özışık 2001).

Dispersiyon tozlarıyla modifiyeli yapı mamüllerinin hususiyetleri (Özışık 2001).

A. Islak harçta görülen gelişmeler;

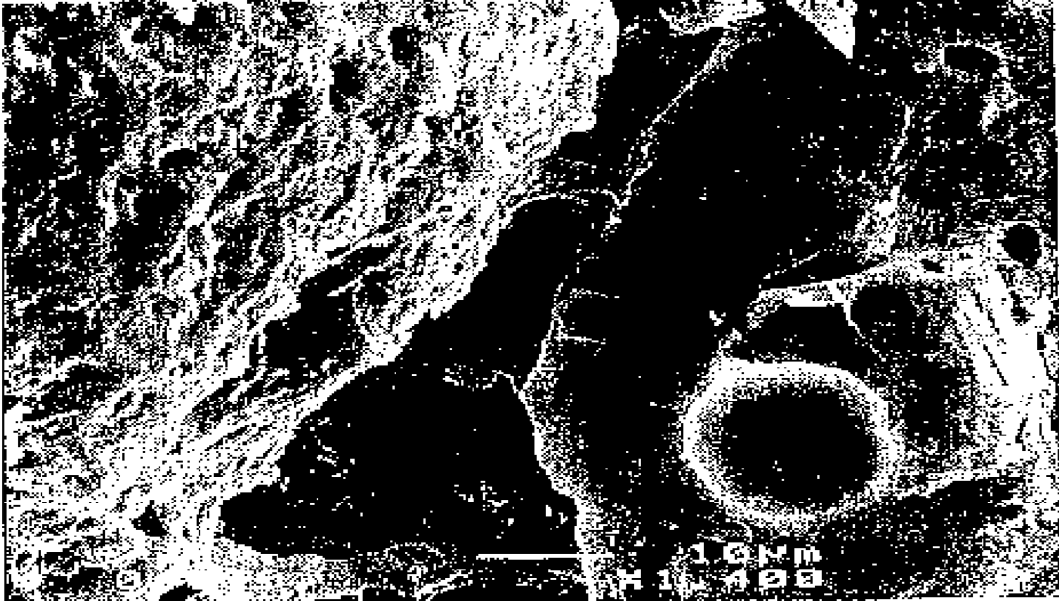
- İşlenebilirlik,
- Islak kohezyon,
- Plastik özellik,
- Viskozite,
- Su tutuşu gibi konularda daha iyi performans gösterir.

B. Sertleşmiş harçta görülen gelişmeler;

- Düşük elastisite modülü
- Daha iyi aşınma mukavemeti
- Daha iyi yapışma
- Yüksek geçirgen özellikli harç.
- Azaltılmış su emme (Hidrofobik dispersiyon tozları ile)
- Yüksek kohezyon ve sertlik.
- Yüksek esneklik (deformasyon kabiliyeti).
- Daha iyi esneklik kuvveti

Dispersiyon tozları seramik yapıştırma harçlarında kullanıldığında;

- Film oluşturlar ve bağlayıcı davranış sergilerler.
- Koruyucu kolloid harç sistemine absorbe edilerek suda çözünmez hale gelirler
- Harç / zemin ve harç / polimer film fayans bileşim ara yüzeylerinde harç içi kohezyonu ve yapışmayı artırır (Işık 2004).



Şekil 2.26 Polimer modifiye seramik yapıştırıcı (sol tarafta) ile porselen fayans arasındaki birleşim noktası; porselen fayans ile harç arasındaki polimer film açıkça gözlenmektedir (Özışık 2001).

Selüloz eterler ile dispersiyon tozları seramik yapıştırma harçlarında farklı özellikleri geliştirir (Işık 2004).

Çizelge 2.10 Dispersiyon tozları ve selüloz eterin çimento bazlı harçta tesiri (Özışık 2001).

Özellikler ve Gelişmeler (+ = Gelişme, - = Etki Yok)	Katkılar Selüloz Eterler	Organik Polimer Bağlayıcılar
İşlenebilirlik	+++	+
Su tutuculuk	+++	+
Aşınma Mukavemeti	-	+++
Esneklik / Deformabilite	-	+++
Yapışma / Kohezyon	-	+++
Esneklik kuvveti	-	+++
Hidrofobik tesirler, kendiliğinden yayılma ve plastifiyan benzeri çok özel haller	-	+++

Dispersiyon tozları, yukarıda sayılanların haricinde, çimento temelli harçların donma/çözülme mukavemetini de yükseltmektedir (Işık 2004).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Çimento

Bu çalışmada Afyon Çimento Fabrikasında (ÇİMSA), TS EN 197-1 standartları çerçevesinde üretilen CEM I 42.5 R Portland Çimentosu kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Çimentonun kimyasal analizi.

Bileşen (%)	Çimento
SiO ₂	18,93
Al ₂ O ₃	4,89
CaO	63,55
Fe ₂ O ₃	3,37
MgO	1,13
K ₂ O	0,7
Na ₂ O	0,26
SO ₃	2,92
Cl-	0,0594
Serbest CaO	1,18
Kızdırma kaybı	3,49
Çözünmeyen kalıntı	0,36

3.1.2 Mermer Tozu

Bu çalışmada, Afyonkarahisar sanayi bölgesinden havuz çökeltisi yoluyla temin edilen mermer atıkları kullanılmıştır. Mermer atıkları, laboratuvar ortamında etüvde kurutulmuş ve sonrasında istenen incelik sağlanıncaya dek laboratuvar tipi bilyeli öğütme değirmeniyle öğütülmüş, son olarak öğütülmüş olan mermer tozları 200 µm elekten elenip kullanıma hazır hale gelmiştir.

3.1.3 Kalker

Kalker maddesi Afyonkarahisar'ın Işıklar bölgesindeki taş ocağından sağlanmış ve 3 milimetrelilik elekten geçirilmiştir. Yapıştırma harcının üretimi için yararlanılan kalkerin özgül ağırlık değeri 2.861, su emiciliği %2.83, incelik modülü 2.97 şeklindedir.

3.1.4 Tuğla Taban Külü

Tuğla tozu durumuna getirilmiş biçimde yararlanılacak kırık tuğlalar, Afyonkarahisar'da üretim yapan UYSALLAR TOPRAK SANAYİ ve TİCARET A.Ş. fabrikasındaki stoklama sahasında mevcut atıklardan temin edilmiştir. Bu atıklar Afyon Kocatepe Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümündeki laboratuvarında değirmenler vasıtasıyla öğütülmüş ve istenen boyutlara gelmesi sağlanmıştır. Çizelge 3.2 ile 3.3'te tuğla tozlarının kimyasal ve fiziksel özellikleri görülebilmektedir.

Çizelge 3.2 Tuğla tozlarına ait fiziki özellikler

Fiziki Özellikler	Değeri
Özgül yüzey (cm ² /gr)	6450
Yoğunluk (gr/cm ³)	2.99
Su emme oranı (%)	50.2

Çizelge 3.3 Tuğla tozlarına ait kimyasal kompozisyon

Kimyasal Özellikler	Tuğla Tozu (%)
SiO ₂	59.32
Al ₂ O ₃	15.75
Fe ₂ O ₃	8.05
CaO	3.2
MgO	0.25
SO ₃	0
Na ₂ O	1.03
K ₂ O	3.12
B ₂ O ₃	0.02

Çizelge 3.3 (Devam) Tuğla tozlarına ait kimyasal kompozisyonu.

Kimyasal Özellikler	Tuğla Tozu (%)
LOI (Kızdırma kaybı) (%)	11.89
Cl-	0.001
TiO ₂ (%)	0.68
pH	11.65

3.1.5 Selüloz Eter

Bu çalışma kapsamında, metil selüloz eterden yararlanılmıştır.

3.1.6 Dispersiyon Tozu (Polimer)

Bu çalışmada, Ponivinil asetat dispersiyon tozu (polimer) kullanılmıştır.

3.1.7 Kalsiyum Formiyat

Bu çalışmada, kullanılan Afyon Tekno Yapı Kimyasalları A.Ş.'de üretilen kalsiyum formiyat kullanılmıştır.

3.2 Metot

Bu bölümde, çimentolu yapıştırıcılardaki işlenebilirlik, kayma, kabuklaşma, düzeltilebilirlik, çekme mukavemeti (kuru) açık zaman tayini çekme mukavemeti ve su tutma kapasitesi hakkında bilgi verilmiştir. Deney numuneleri hazırlanırken faydalanılacak cihazlar minimum 24 saat sürede standardize edilmiş (sıcaklık 23 ± 2 °C, nem % 50 ± 5 ve azami 0,2 m/s hava akımı) ortama terk edilir. Numune hazırlama aşamasında katkı miktarı değiştirilerek 4 farklı reçete hazırlanacaktır. Örnek karışımların hazırlanmasında aşağıda verilen yöntem izlenecektir.

3.2.1 Kabuklaşma, Kayma, Düzeltilebilirlik, Çekme Mukavemeti (Kuru) ve Açık Zaman Tayini Çekme Mukavemeti Testleri İçin Numune Hazırlanması

Yapıştırıcı harcın hazırlanma şekli aşağıda sıralandığı gibidir:

- Evvela kap içersine kafi miktarda su konur.
- Minimum 2 kg. olacak şekilde kuru harç reçetesi üzerine ilave edilir
- EN 196-1 standardınca tayin edilen dairesel olarak 140 ± 5 devir/dakika yörüngesel olarak 62 ± 5 devir/dakika dönme özelliğine sahip mikserle 30 saniye karıştırılır.
- Mikserin durdurulmasından sonra harç kabının çevresi spatül veya benzer bir alet marifetiyle sıyırılır.
- Yeniden mikserle yerleştirilen kap standart devirde 1 dakika daha karıştırılır.
- Harç olgunlaşması maksadıyla ~ 10 dk beklemeye alınır.
- Sonrasında 15 saniye daha karıştırılır.

3.3 İşlenebilirlik Testi

4 ayrı reçete numunesi için hazırlanan harç ve test edilmek için alınan numuneye belirlenen bir oranda su koyulup, spatula ile karıştırıldıktan sonra kıvam verilmiştir. Sonrasında kontrol edilmiştir. Seramik yapıştırma harcında istenen kıvamın sağlanması için harcın spatuladan kolay akması gerekir. Harcın kıvamı istenen şekildeyse karışım betopan plaka üstüne yayılarak devamında seramik yapıştırıcı tırağı vasıtasıyla taraklanıp taraklanmadığının kontrolü sağlanır. Harç taraklanabiliyor ise işlenmeye uygun, taraklanamıyor ise işlenmeye uygun değil olarak kaydedilir.

3.4 Kayma Testinin Uygulanışı

Düşey pozisyonda kaldırılan çelik düz cetvel plaka, beton plakanın üzerine alt kenara yatay olacak biçimde kısaç yardımı ile sıkıca tutturulur. 25 milimetre genişliği olan kaplama bandının, çelik düz cetvel altına yerleştirilmesinden sonra yapıştırıcı düz kenarlı bir malayla ince bir tabaka şeklinde beton plakaya uygulanır. Ardından kaplama bandı alt kenarıyla bütünüyle örtülecek biçimde daha ince olan yapıştırıcı tabakası beton plakanın

üstüne uygulanır. 6 mm x 6 mm çentikleri olan 12 mm merkezli mala ile 60°C'lik açı sağlanarak taraklanır. Kaplama bandı kaldırılır ve 25 mm genişliğindeki aralama çubuğu düz cetvelin karşısına konur. 2 dakika geçtikten sonra kütleli su absorpsiyonu %0,1 olan ve (100 mm x 100 mm) $\pm 0,1$ mm boyutlarındaki karoya (karo; 200 gr ± 10 gr'luk) 30 sn ± 5 sn süreyle 50N $\pm 0,1$ N'luk bir kütle yüklenir. Düşey konumda dikkatlice kaldırılan beton plaka 20 ± 2 dakika bekletilir ve kumpasla kayma miktarı kontrol edilir. C1TE markalı ürünlerde kayma miktarının, TSE standardı TS EN 12004'e göre, 0,50 mm'den az olması gerekir.



Resim 3.1 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki işlenebilirlik.



Resim 3.2 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki kayma miktarı.

3.5 Kabuklaşma Süresi Testinin Uygulanışı

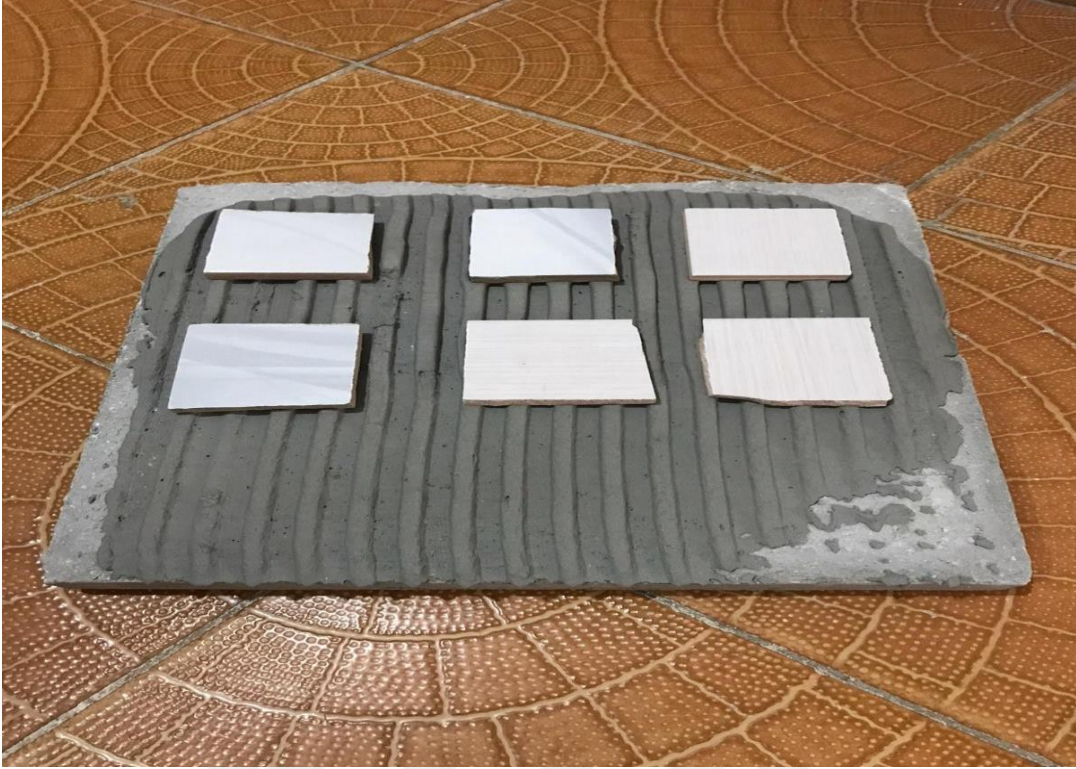
Hazırlanmış olan malzemenün betopan plaka yüzeyine malayla uygulanmasının ardından 6 mm x 6 mm boyutlarındaki dişli tarakla yüzeye 60°C'lik açıyla taraklanır. Bu işlemin akabinde 50x50x6 mm ebadındaki seramikler 30 dakika süren bir devrede, iki seramik arasında 5 dakika zaman geçecek şekilde ve 30 saniye müddetle 20 N (2kg) kuvvette tesir bırakacak bir ağırlıkla yüklenir. Seramiklerin her biri 15 dakika sonunda kaldırılır. Harçla kaplı olup olmadıklarının kontrolünü yapmak maksadıyla kaldırılan seramiklerin arka yüzlerine bakılır. Seramiğin arka yüzündeki harç miktarının %40 altında çıktığı süre kabuklaşma süresidir. Kabuklaşmanın herhangi bir standardı yoktur. Bu test fikir edinmek maksadıyla yapılır.



Resim 3.3 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki kabuklaşma süresi.

3.6 Düzeltilebilirlik Testinin Uygulanışı

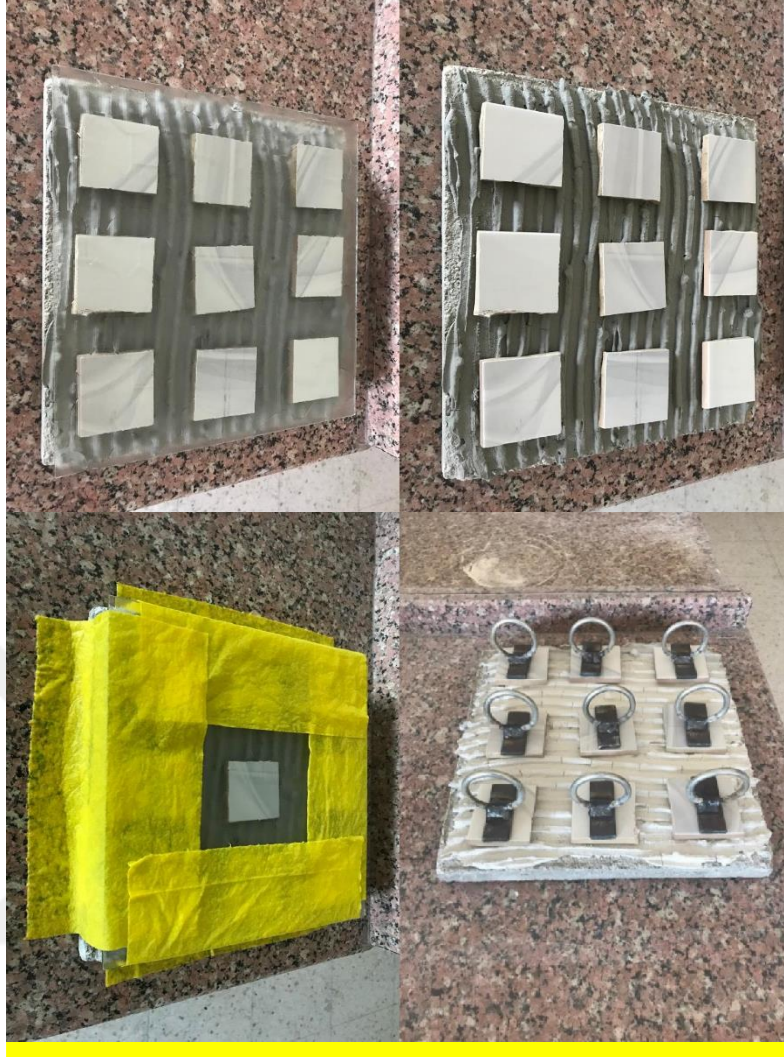
Hazırlanmış olan malzemenün betopan plaka yüzeyine malayla uygulanmasının ardından 6 mm x 6 mm boyutlarındaki dişli tarakla yüzeye 60°C'lik açıyla taraklanır 50x50x6 mm ebadlarındaki 6 adet seramik, taraklama işlemi üzerinden 5 dakika geçince 5 saniye müddetle 20 N (2kg) kuvvette tesir bırakacak ağırlıkla yüklenir. Seramiklerin her biri 5 dakikada bir düzeltilebilip düzeltilemediği yönünden kontrol edilir. Düzeltilebilirliğin herhangi bir standardı yoktur. Bu test fikir edinmek maksadıyla yapılır.



Resim 3.4 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki düzeltilebilirlik.

3.7 Açık Zaman Tayini Çekme Mukavemeti Testinin Uygulanışı

Hazırlanmış olan malzemenün beton plaka yüzeyine malayla uygulanmasının ardından çimento bazlı yapıştırıcılar için imal edilmiş 6 mm x 6 mm çentikli ve 12 mm merkezli mala ile 60 °C'lik açı sağlanarak taraklanır. Taraklama işleminden sonra 20. ve 30. dakikalarda 50 mm'lik aralıklarla, düz yapışma yüzeyli, su absorpsiyonu kütlece $\%15 \pm 3$ olan (50 ± 1) mm x (50 ± 1) mm ebadında 10'ar adet karo üzerine $20 \text{ N} \pm 0,1 \text{ N}$ 'luk bir kuvveti 30 sn süre ile uygulanır. Standart şartlar altında (23 ± 2 °C Sıcaklık ve $\% 50 \pm 5$ nemli) 27 gün depolama sonrası çekme başlıklı metal plakalar uygun güçlü bir yapıştırıcı ile (epoksi yapıştırıcı) karolara yapıştırılır. Standart şartlar altında 24 saat daha ilave depolama sonrası $250 \pm 50 \text{ N/sn}$ 'lik sabit bir hızla, bir kuvvet artırımı uygulamasıyla yapıştırıcının çekme yapışma mukavemetini tayin edilir. Bu işlem her bir zaman aralığı için uygulanır.



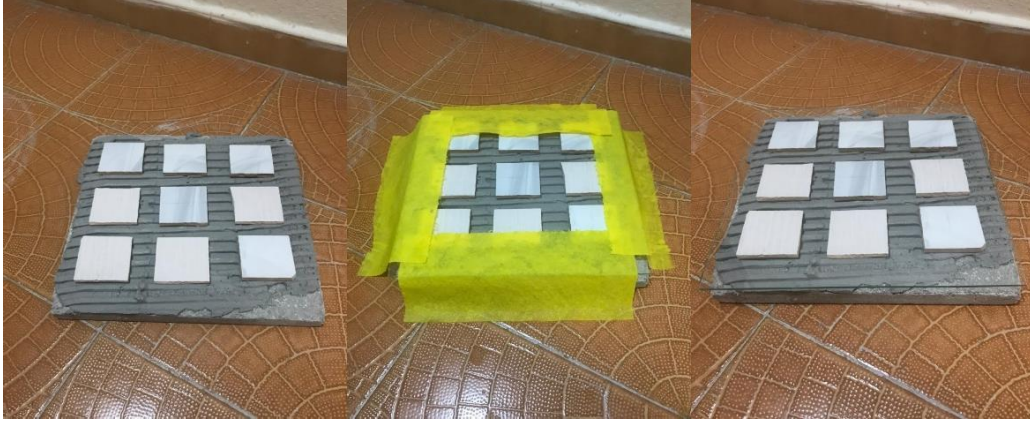
Resim 3.5 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki 7 günlük açık zaman tayini çekme mukavemeti.



Resim 3.6 Açık zaman tayini çekme mukavemeti ölçüm cihazı.

3.8 Kuru Yapışma Mukavemeti

Hazırlanan malzeme beton döşeme plağının yüzeyine mala ile uygulanır. Sonra 12 mm merkezli 6mm x 6mm çentiklere sahip dişli mala ile yüzeye 60°C' lik açı yapacak şekilde taraklanır. 5 dakika sonra (50 ± 1) mm x (50 ± 1) mm yüzey ebadında sırsız ve düz bir yapışma yüzeyli, su emmesi kütlege $< \%0,2$ olan 10 adet karo yapıştırıcı 13 üzerine 50 mm ara ile yerleştirilir. Her bir karoya 30 sn süre ile $20 \text{ N} \pm 0,5 \text{ N}$ 'luk yük yüklenir. 27 gün standart ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $\% 50 \pm 5$ nemli) ortamda bekletilir. 27 gün sonunda çekme başlık plakaları yüksek mukavemetli bir yapıştırıcı ile (epoksi yapıştırıcı) karolara yapıştırılır. 24 saat ilave standart şartlar altında muhafazadan sonra sabit hızla $250 \pm 50 \text{ N/sn}$ lik bir kuvvet uygulanarak yapıştırıcının çekme yapışma mukavemeti belirlenir.



Resim 3.7 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki kuru yapışma mukavemeti.

3.9 Su Tutma Kapasitesi

4 ayrı numune için belirlenen ölçülerde hazırlanan test için yöntem aşağıda belirtilmiştir:

- Karışım hazırlanarak ASTM C 1437'ye uygun yayılımı tespit edilir (B).
- Islak filtre kâğıdı delikli huni içine yerleştirilir.
- Karışım filtre kâğıdının üstüne alınır.
- 1 dakika süreyle 0.076 bar vakum uygulanır.
- Vakum sonrasında yayılma değeri tekrar bulunur (A).

Su tutma değeri:

$$Su\ tutma\ \% = (A/B)*100 \quad (3.1)$$



Resim 3.8 Bileşen 1 için hazırlanan numunedeki su tutma kapasitesi.

4. BULGULAR

4.1 Numunelerin Kayma, İşlenebilirlik, Düzeltilebilirlik, Kabuklaşma ve Mukavemet Sonuçları

Hazırlanan reçetelere işlenebilirlik, kayma, kabuklaşma, düzeltilebilirlik ve çekme mukavemetleri testleri uygulanmıştır (Çizelge 4.1).

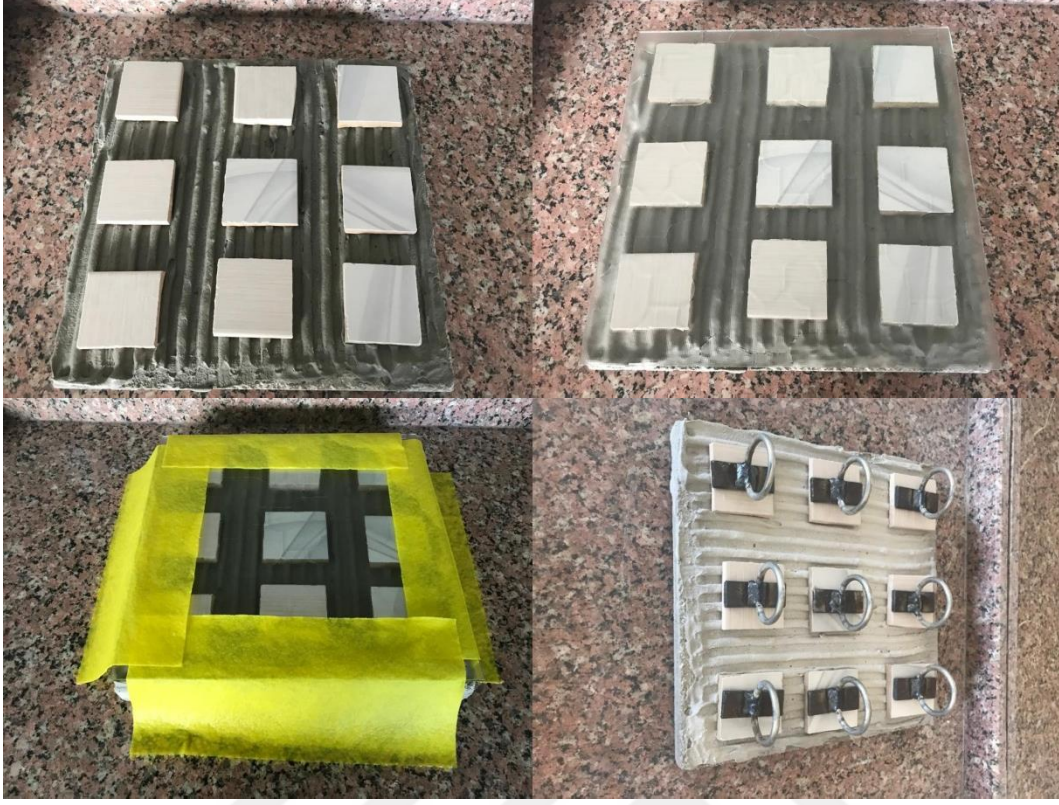
Çizelge 4.1 Dört farklı şekilde hazırlanan numunelerin işlenebilirlik, kayma, kabuklaşma, düzeltilebilirlik ve mukavemet testleri sonuçları.

Seramik Yapıştırma Harcı Alternatif Hammadde Çalışması					
		B1	B2	B3	B4
ÜRÜN BİLEŞENLERİ	ÇİMENTO	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R
	DOLGU	ÖĞÜTÜLMÜŞ KALKER	ÖĞÜTÜLMÜŞ KALKER	ÖĞÜTÜLMÜŞ KALKER	ÖĞÜTÜLMÜŞ KALKER
	SELÜLOZ ETER	TYLOSE MHEC	TYLOSE MHEC	TYLOSE MHEC	TYLOSE MHEC
	TUĞLA TABAN KÜLÜ	-	-	ÖĞÜTÜLMÜŞ TUĞLA TOZU	ÖĞÜTÜLMÜŞ TUĞLA TOZU
	MERMER ATIĞI	-	ÖĞÜTÜLMÜŞ MERMER TOZU	-	ÖĞÜTÜLMÜŞ MERMER TOZU
	DİRPERSİYON	CAS 9003-20-7	CAS 9003-20-7	CAS 9003-20-7	CAS 9003-20-7
	KALSİYUM FORMİYAT	[CAS] 544-17-2	[CAS] 544-17-2	[CAS] 544-17-2	[CAS] 544-17-2
	SU MİKTARI (%)	31	31	31	31
ÖN TESTLER	İŞLENEBİLİRLİK	İYİ	İYİ	İYİ	İYİ

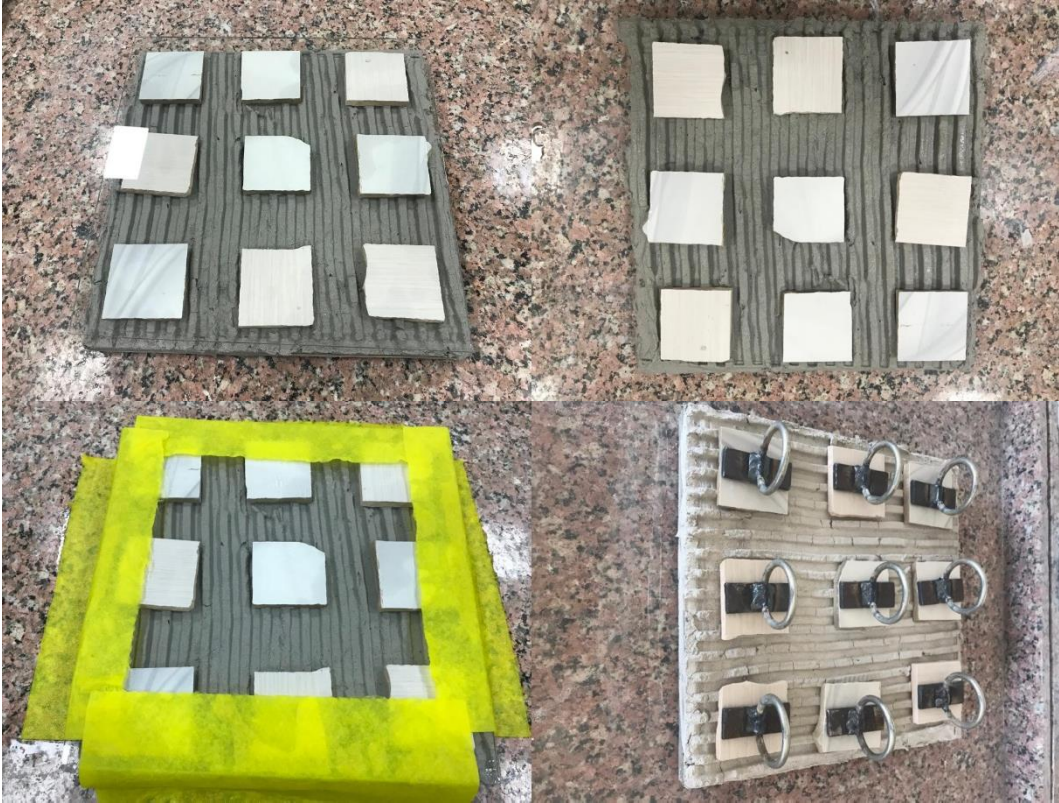
Çizelge 4.1 (Devam) Dört farklı şekilde hazırlanan numunelerin işlenebilirlik, kayma, kabuklaşma, düzeltilebilirlik ve mukavemet testleri sonuçları.

Seramik Yapıştırma Harcı Alternatif Hammadde Çalışması					
		B1	B2	B3	B4
	KAYMA (EN 1308'E GÖRE)	0,02	0,12	0,48	0,32
ÖN TESTLER	KABUKLAŞMA (DK.)	30	30	30	30
	DÜZELTİLEBİLİRLİK	30	20	20	30
ÇEKME MUKAVEMETİ	KURU (7 GÜNLÜK)	1,27	1,2	1,08	1,39
AÇIK ZAMAN TAYİNİ ÇEKME MUKAVEMETİ	20. DK. (7 GÜNLÜK)	0,67	0,5	0,42	0,51

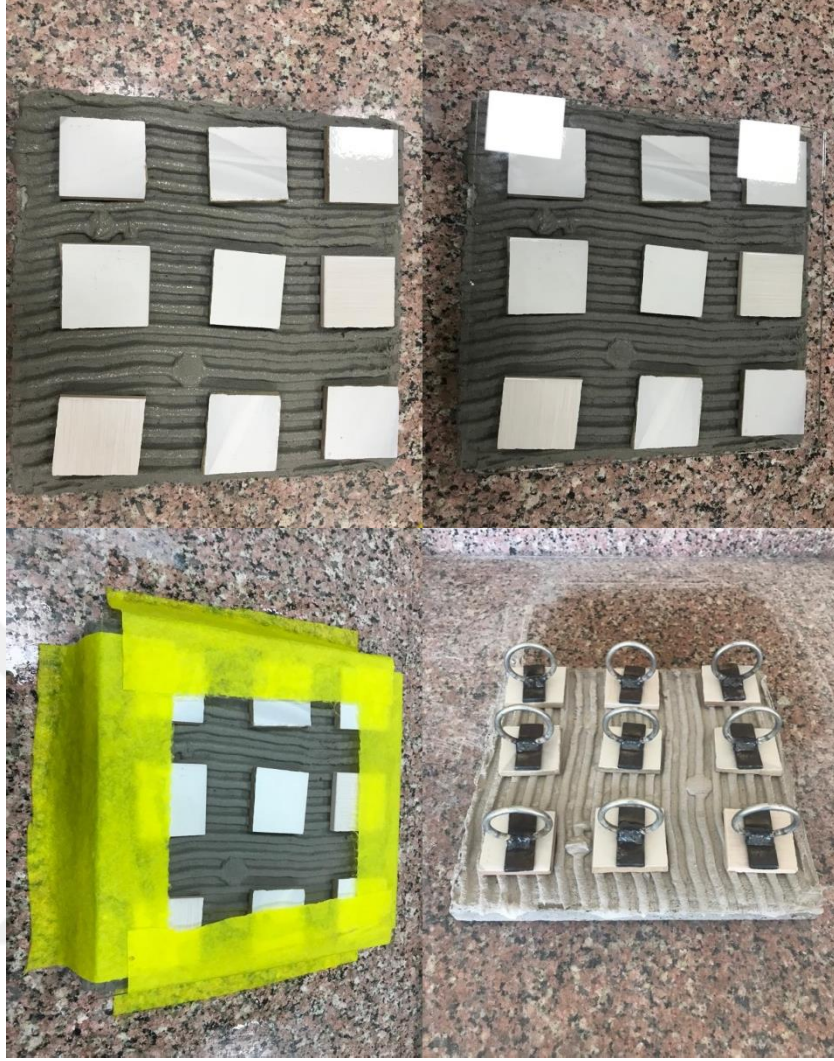
Elde edilen verilerde standart olarak belirtilen (EN1346 'ya göre min. 0,50 N/mm²) açık zaman tayini çekme mukavemeti sadece B3'te istenilen değerin altında bulunmuştur. Ayrıca bileşenlerdeki kayma değerleri (EN1308 'e göre maksimum 0,50 mm) tuğla taban külü ilavesiyle artışı gözlemlenmiş ve yapışkanlığın azaldığı belirlenmiştir.



Resim 4.1 Bileşen 2 için hazırlanan numunedeki 7 günlük açık zaman tayini çekme mukavemeti.



Resim 4.2 Bileşen 3 için hazırlanan numunedeki 7 günlük açık zaman tayini çekme mukavemeti.



Resim 4.3 Bileşen 4 için hazırlanan numunedeki 7 günlük açık zaman tayini çekme mukavemeti.



Resim 4.4 Bileşen 2 için hazırlanan numunedeki kayma miktarı.



Resim 4.5 Bileşen 3 için hazırlanan numunedeki kayma miktarı.



Resim 4.6 Bileşen 4 için hazırlanan numunedeki kayma miktarı.



Resim 4.7 Bileşen 2, 3 ve 4 için hazırlanan numunelerdeki kabuklaşma süreleri.

Materyal yöntemde belirtilen şekilde hazırlanan deneyde, kaldırılan seramiklerin arka yüzlerinin harçla kaplı olup olmadıkları kontrol edildi. Seramiğin arka yüzünde kalan harcın miktarlarına bakıldı. %40'ın altına düştüğü süre kabuklaşma süresi olarak

kaydedildi. Resim 4.7’de görüldüğü üzere reçete numunelerine göre yapılan deneyler sonucunda tüm kabuklaşma sonuçları 30 dakika olarak belirlendi.



Resim 4.8 Bileşen 1 için su tutma kapasitesi.



Resim 4.9 Bileşen 2 için su tutma kapasitesi.



Resim 4.10 Bileşen 3 için su tutma kapasitesi.



Resim 4.11 Bileşen 4 için su tutma kapasitesi.

Elde edilen verilere göre harcın su tutma kapasitesi teste uygulanan numunelere göre Bileşen 2’de su tutma oranı diğer bileşenlere göre daha az görülmektedir. Bileşen 2’deki reçete de belirlenen mermer tozunun harcın su tutma kapasitesinde azaltma görülmesine neden olduğu belirlenmiştir. Bileşen 1’deki referans reçete dışında su tutma oranında değiştirilen oranlar kapsamında harcın kapasitesinde azalma görülmekte ayrıca molekül ağırlığı veya viskozitesi arttıkça harcın su tutması artar denilmektedir.

Çizelge 4.2 Dört farklı şekilde hazırlanan harç numunelerinin testleri sonuçları.

C1TE Sınıfı Seramik Yapıştırıcı %			BİLEŞEN 1	BİLEŞEN 2	BİLEŞEN 3	BİLEŞEN 4
CEM I 42,5 R Gri Çimento Tuğla						
Taban Küllü						
Referans Dolgu (Kalker / Kalsit)						
Mermer Atığı						
Kimyasal Katkıları						
	Limit					
Su Oranı %	-	30	30,25	31,25	31,5	
Viskozite, 10 ³ , cPs	-	231	242	248	233	
Başlangıç yapışma mukavemeti, Mpa		1,01	0,86	1,1	0,99	
Suya daldırıldıktan sonra yapışma mukavemeti, Mpa		1,08	0,91	0,73	0,58	
Isıyla yaşlandırıldıktan sonra yapışma mukavemeti, Mpa	≥ 0,5	0,66	0,42	0,58	0,43	
Donma çözünme çevriminden sonra yapışma mukavemeti, Mpa		1,8	1,67	1,36	0,93	
30. dk. açık bekletme süresi sonrası yapışma mukavemeti, Mpa		0,5	0,12	0,28	0,38	



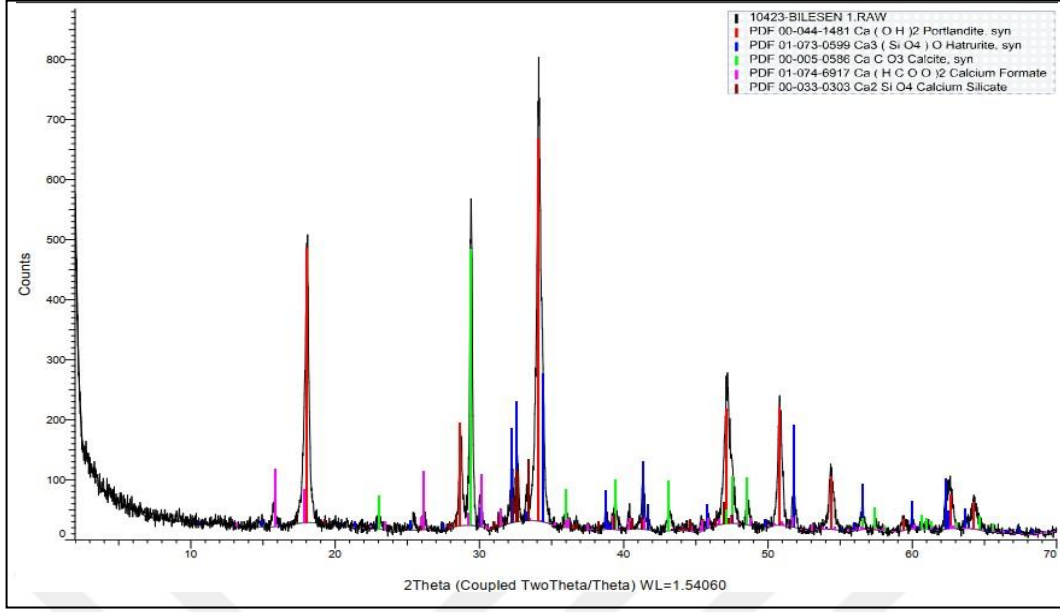
Resim 4.12 K rleme boyunca başlangıç yapışma mukavemeti, 30.dk açık bekletme süresi sonrası yapışma mukavemeti.

Elde edilen verilere göre bileşenlerin su oranları değiştirilip tekrar testlere tabii tutulduğunda başlangıç yapışma mukavemeti, suya daldırdıktan sonra yapışma mukavemeti ve donma  z nme çevriminden sonraki yapışma mukavemetlerinde 4 bileşen içinde limit değerin üstünde bir değer gözlemlenmektedir.

Isıyla yaşlandırıldıktan sonraki yapışma mukavemetinde bileşen 2 ve 4' n limit değerin altında belirlendiği bu nedenle harcın numunesinde belirlenen mermer atığının test için uygun olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca 30 dakika açık bekleme sonrası yapışma mukavemeti Bileşen 1 dışındaki numunelerde limit değerin altında bir değer belirlendiği bu sebeple referans ürün olan Bileşen 1'deki harç karışımı en uygun mukavemet gösterdiği gözlemlenmiştir.

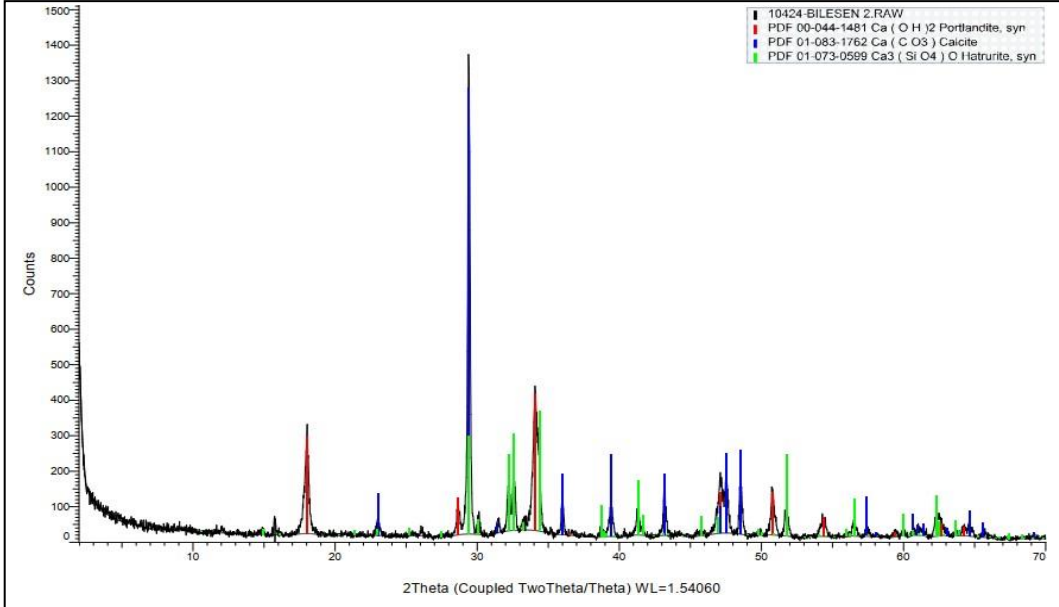
4.2 XRD Analiz Sonuçları

Yapılan  alışmalar sırasında farklı bileşenler hazırlanmış ve bu bileşenlerin mineral faz analizleri çekilmiştir. Bileşen 1 için elde edilen pik desenleri aşağıdaki şekil 4.1'de verilmiştir.



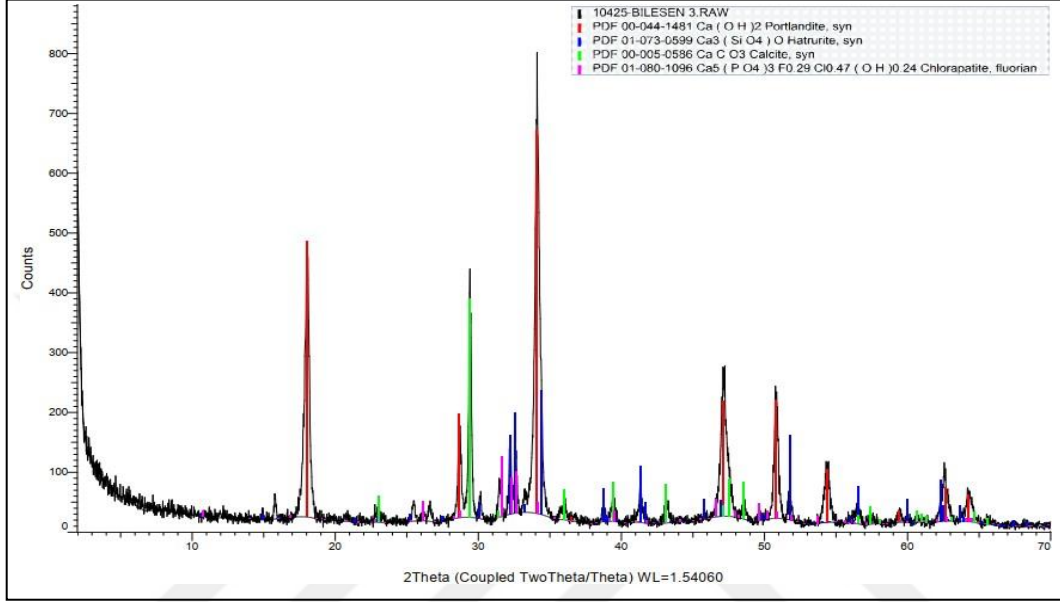
Şekil 4.1 Bileşen 1 için XRD deseni.

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere yapıştırma harcında; kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalsiyum oksit silikat ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$), kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum formiyat ($\text{Ca}(\text{HCOO})_2$), kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4) varlığı tespit edilmiştir. En yüksek pik değeri $2\theta\ 34^\circ$ ’da belirlenmiştir. Bu pikin kalsiyum hidroksit kristaline ait olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2 Bileşen 2 için XRD deseni.

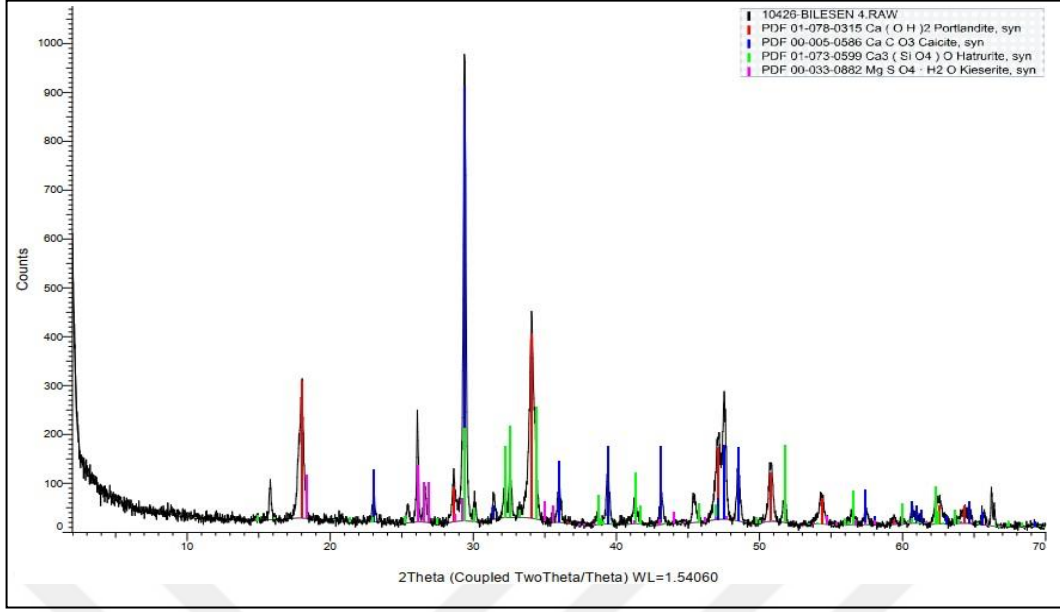
Şekil 4.2’de görüldüğü üzere yapıştırma harcında; kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalsiyum oksit silikat ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$), kalsiyum karbonat (CaCO_3) varlığı tespit edilmiştir. En yüksek pik değeri 2θ $29,5^\circ$ ‘da belirlenmiştir. Bu pikin kalsiyum karbonat kristaline ait olduğu görülmüştür.



Şekil 4.3 Bileşen 3 için XRD deseni.

Şekil 4.3’te görüldüğü üzere yapıştırma harcında; kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalsiyum oksit silikat ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$), kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum fosfat florür klorür hidroksit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_0.29\text{Cl}_0.47(\text{OH})_0.24$) varlığı tespit edilmiştir. En yüksek pik değeri 2θ 34° ‘da belirlenmiştir. Bu pikin kalsiyum hidroksit kristaline ait olduğu görülmüştür.

Şekil 4.4’te görüldüğü üzere yapıştırma harcında; kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalsiyum oksit silikat ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$), kalsiyum karbonat (CaCO_3), magnezyum sülfat hidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) varlığı tespit edilmiştir. En yüksek pik değeri 2θ $29,5^\circ$ ‘da belirlenmiştir. Bu pikin kalsiyum karbonat kristaline ait olduğu görülmüştür.



Şekil 4.4 Bileşen 4 için XRD deseni.

Bugüne kadar yapılan incelemeler sonucu, üç düzlem uzaklığı da aynı olan iki kristal gözlenmemiştir (Dikici 1993, Cullity 1966).

Bunu dikkate alan Hanawalt d düzlemler arası uzaklık değerlerini ve bu d değerlerine karşı gelen yansıma şiddetlerini tespit ederek maddeyi karakterize etti. En kuvvetli, ikinci derecede kuvvetli ve üçüncü derecede kuvvetli piklerin sırasıyla d1, d2, d3 değerleri ve bağlı şiddetleri, bilinmeyen maddenin difraksiyon deseninin hangi maddeye ait olduğunu bulmak için ilk adımdır.

Bu amaç için kısa adı ASTM olan kartlar d1 mesafesine gruplara ayrılmıştır. Bu gruplar, d mesafesinin azalan değerlerine göre sıralanmıştır..

ASTM kartlarından maddenin tayin edilmesi zaman alıcı olduğundan fihrist kitapları kullanılır. Günümüzde ise bilgisayar ortamında JCPDS data dosyaları kullanılmaktadır. Hanawalt metoduna göre bileşik analizi, aşağıda verilen yol takip edilerek yapılır;

- En şiddetli üç yansıma karşılık gelen düzlemler arası uzaklık değerleri, sırası ile d1, d2, d3 olarak alınır.
- Sayısal (nümerik) indekse bakılarak d1 değerinin içinde bulunduğu grup

belirlenir. Grup içinde hesaplanan d1 için yakın d1 değerleri seçilir.

- Belirlenen gruptan d2 değerine en yakın değer ikinci sütundan seçilir.
- Belirlenen gruptan d3 değerine en yakın değer ise üçüncü sütundan seçilir.
- d1, d2, d3 değerlerine en yakın değerler indekste bulunduktan sonra, bu d'lere ait bağlı şiddetlerin indestekiler ile uygunluğu araştırılır.
- En şiddetli üç yansıma için en yakın d1, d2, d3 değerleri indekste bulunduktan sonra, ASTM kart numarasına bakılarak, karttaki tüm değerler ile spektrumdan hesaplanan tüm değerler karşılaştırılır.
- En iyi uygunluk sağlandığında, o kart numarasına sahip maddenin numunede mevcut olduğuna karar verilir ve inceleme sonuçlanır.

Eğer örnek bu çalışmada olduğu gibi birden çok fazın karışımından oluşmuş ise, işlem daha uzun ve uğraştırıcıdır. Bu durumda da yine tek fazlı numune incelemesinde olduğu gibi, en şiddetli üç yansıma karşılık gelen d1, d2, d3 değerleri alınıp, Hanawalt indeksine gidilir. Ancak bu kez d değerlerinin üçüne birden sahip bir madde bulunmayabilir.

Bu durumda d1, d2'nin aynı fazda d3'ün ise başka bir faza ait olduğu düşünülür. d3'den sonraki ilk en şiddetli yansımanın d değeri d3 olarak kabul edilir. Uygunluk sağlanıncaya kadar, değiştirme işlemi (d1, d3'ün aynı fazda d2'nin başka bir faza ait olduğu veya d2 ve d3'ün aynı fazda d1'in başka faza ait olduğu düşünülür) yapılır. Uygunluk sağlandığında, yani ilk faza ait üç en şiddetli yansıma karşılık gelen d1, d2, d3 değerleri alınıp, nümerik indekste bulunduğu yine bu faza ait ASTM kartına gidilir. Karttaki veriler tüm d değerleri ile karşılaştırılır, uyum sağlanması halinde, desenden bu maddeye ait pikler ayklanır. Açıkta kalan pikler, tekrar kendi aralarında sıralanarak en şiddetli ilk üç yansımanın d1, d2, d3 değerleri ikinci faza ait düşünülür. Aynı işlemler yapılarak ikinci faza ait tüm d değerleri de ayklanır. Gözlenen desende yine bazı yansımalar açıkta kalmış ise, aynı işlemler bütün yansımaların ait olduğu maddeler bulununcaya kadar devam ettirilir. Böylece incelenen örnekteki bütün fazlar saptanmış olur (Yıldırım ve Bulmuş 2009).

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan bu çalışma ile seramik yapıştırma harcı üretiminde mermer tozlarının ve tuğla taban külünün kalker ve çimento ile ikame edilebilirliği ele alınmıştır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, çimentoya göre daha düşük yoğunluğa sahip olan mermer tozunun ikame oranlarının artırılması ile birlikte su tutma kapasitesinde azalma gözlenmekte ve malzemenin iyi bir su tutuculuk özelliğinin olmadığı görülmektedir. Bu bağlamda ısıyla yaşlandırıldıktan sonraki yapışma mukavemetinde gözlemlenen buharlaşan su, harcın büzülerek çatlamasına neden olmaktadır. Harcın yapısında oluşan çatlaklar ve boşluklar da porozite değerini arttırmakta mukavemeti düşürmektedir.

Harçların başlangıç yapışma mukavemetlerini incelendiğinde referans ürüne yani Bileşen 1'e eklenen mermer tozu ikamesinin başlangıç mukavemetini düşürdüğü, tuğla taban külü ilavesinin ise başlangıç mukavemetini yükselttiği görülmektedir.

Donma çözünme çevriminden sonraki yapışma mukavemeti değerleri incelendiğinde CaO bileşenli mermer tozu ilavesiyle oluşan bileşen diğer bileşenlere oranla (referans bileşen hariç) yüksek çıkması soğuk iklimlerde duvar elemanları ile kısa sürede yapışıp sertleşmesi nedeniyle yağmur ve karbonatlanmadan etkilenmeyeceği düşünülebilir.

Suya daldırdıktan sonraki yapışma mukavemetinde bariz bir azalma görülmekte bileşenler suya daldırılıp çıkarıldıklarında permabilite artmasıyla mukavemette düşüş gözlenmiştir. Pozolanik özelliği olan malzemeler zamanla etkisini gösterdiği bilinmekte tuğla taban külü ilavesi içeren bileşenler zamanla permabilite azalmasıyla mukavemetlerinde artış görülecektir.

Bileşenlerde 30 dakika açık bekleme süresi sonrası yapışma mukavemeti incelendiğinde 30 dakika için Bileşen 1 yani referans ürün hariç bütün bileşenlerde istenilen değerin altında bir durum gözlenir. Buradan harcı uygun sıcaklık ve nem sağlanmadan bekletmenin içerisinde hangi malzeme olursa olsun mukavemeti düşürdüğü sonucunu çıkarırız.

Elde edilen veriler sonucunda bileşenlerle yapılan deneylerde su miktarı, işlenilebilirlik, kayma, kabuklaşma, düzeltilebilirlik değerleri bu deneyler için uygun değerde olsa da, elde edilen viskozite değerleri referans değerine benzer çıkmıştır.

Elde edilen veriler sonucunda bileşenlerle yapılan deneylerde kimyasal analiz verileriyle mukavemet sonuçları arasındaki ilişkiyi değerlendirsek yüksek SiO₂ oranıyla birlikte CaO varlığı mukavemet sonuçlarını olumlu etkilemiştir.

Bileşenlere uygulanan kayma testi sonucunda referans ürüne ilave edilen tuğla taban külünün bariz bir şekilde kayma miktarını artırdığı ve sınır değere yaklaştığı gözlemlenmekte bunun sonucu olarak Bileşen 3'e % 8'lik bir ilave miktarının artması kayma miktarına olumsuz etki sağlayacağı durumu ortaya çıkar. Gerçek sonuçlar elde edilmesi için puzolanik malzeme olan tuğla taban külünün daha fazla bekletilmesi gerekir.

6. KAYNAKLAR

- Akgün Y, 2019, Alternatif Puzolan Kalsine Marn İçeren Sürdürülebilir Katkılı Çimentolar, Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi, 10, 779-789.
- Akman M S, 1990, Yapı Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası, 2. Baskı, 162s, İstanbul.
- Aksin E, 2007. Endüstriyel Atıklarının Tuğla ve Kiremit Üretiminde Değerlendirilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s, İzmir.
- Ali M B, Saidur R, Hossain M S, 2011, A Review on Emission Analysis in Cement Industries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 2252-2261.
- Altinkaynak M, 2013, Çimento Fabrikalarında Kullanılan Döner Fırının Termodinamik Analizi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, Isparta.
- Altundoğan H S, 1998, Boksit Kullanılarak Sulardan Fosfat Giderilmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 302s, Elazığ.
- Alyamaç K E, İnce R, 2007, Atık Mermer Çamurunun Kendiliğinden Yerleşen Betonda Toz Madde Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, TÇMB 3rd International Symposium on Sustainability in Cement and Concrete, May 21-23, İstanbul, 821-832.
- Alyamaç K E, Çetişli F, 2010, Atık Mermer Tozunun Beton İçerisinde Kum ile Yer Değiştirilerek Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, 18-20 Ekim, Mersin, 488-496.
- Angur G E, 2016, Çimento Esaslı Yapıştırıcı Harçlarda Sepiyolit Katkılı Malzeme Geliştirilmesi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 210s, Kütahya.

- Anonim, 1993, Altıncı Beş Yıllık Kalkınma Planı, Sanayi ve Çevre Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT, 46s, Ankara.
- Anonim, 2005, TS EN 197-1/A1; Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, 7s, Ankara.
- Anonim, 2006, Çimento Fabrikalarında İş Sağlığı ve Güvenliği Denetim Projesi Genel Değerlendirme Raporu, T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Teftiş Kurulu Başkanlığı, 86s, Ankara.
- Anonim, 2012, TS EN 197-1; Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, 29s, Ankara.
- Anonim, 2014, TS EN 197-2; Çimento-Bölüm 2: Uygunluk Değerlendirmesi, Türk Standartları Enstitüsü, 27s, Ankara.
- Anonim, 2018, Çimento Sektörü Raporu (2018), T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi ve Verimlilik Genel Müdürlüğü, 19s, Ankara.
- Anonim, 2019, Çimento Sektörü Raporu (2019), T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi ve Verimlilik Genel Müdürlüğü, 20s, Ankara.
- Arslan M, Kırgız M, 2004, Mermer ve Tuğla Fabrikaları Atıklarının Mineralojik Katkı Olarak Kullanımının Araştırılması, Beton Özelliklerine Etkilerinin Belirlenmesi, TÜBİTAK, 103s, Ankara.
- Aruntaş H Y, 1996, Diatomitlerin Çimentolu Sistemlerde Puzolanik Malzeme Olarak Kullanılabilirliği, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 104s, Ankara.
- Atar N, 2006, Suda Çözünen Polimerlerin Çimento ve Beton Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, Kütahya.

- Atmaca A, Kanoğlu M, 2012, Reducing Energy Consumption of a Raw Mill in Cement Industry, Energy, 42, 261-269.
- Ayan E, 2021, Kilin Kireç ve Çimento ile Stabilizasyon Karşılaştırmaları, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 111s, Kocaeli.
- Balcı S, 2016, Çimento Üretiminde Toz ve Gürültü Maruziyetinin Değerlendirilmesi, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü, Uzmanlık Tezi, 69s, Ankara.
- Baradan B, 1996, Pişmiş Toprak Sanayi Atıklarının Değerlendirilmesi, Tuğla ve Kiremit Endüstrisi Dergisi, 1, 8-9.
- Beycioğlu A, Başyigit C, Subaşı S, 2008, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı ile Geri Kazanılması ve Çevresel Etkilerinin Azaltılması, Çevre Sorunları Sempozyumu, 14-17 Mayıs, Kocaeli, 1386-1394.
- Bıyık M, 2007, BaCO₃ ve SrCO₃ Katkısıyla Tuğla Üretiminde Çiçeklenmenin Giderilmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 155s, Afyonkarahisar.
- Boesch M E, Koehler A, Hellweg S, 2009, Model for Cradle-to-Gate Life Cycle Assessment of Clinker Production, Environmental Science & Technology, 43, 7578-7583.
- Bozkurt E, 2020, Arazide Yüksek Su Muhtevası İçeren Bir Kilin Kireç İle Stabilizasyonu, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 135s, Kocaeli.
- Brandt L, 1986, Cellulose Ethers, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (461-488), Vol. A5, 5th ed., VCH, 570p, Weinheim.
- Caruso H G, 2006, Reduction of CO₂ Emissions from Cement Plants, University of Waterloo, Chemical Engineering Department, M.Sc Thesis, 61p, Waterloo.

- Chatterjee A K, 2011, Chemistry and Engineering of the Clinkerization Process – Incremental Advances and Lack Breakthroughs, Cement and Concrete Research, 41, 624-641.
- Coffey D G, Bell D A, 1995, Cellulose and Cellulose Derivatives, Stephen A M (Ed.), Food Polysaccharides and Their Applications (123-153), Marcel Dekker, 672p, New York.
- Croon I, Manley R St J, 1963, O-Methylcellulose, Whistler R L (Ed.), Methods in Carbohydrate Chemistry (271-288), Vol. 3, Academic Press, 407p, New York and London.
- CSI, 2014, Guidelines for Co-Processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing, WBCSD, 32p, Geneva.
- Cullity B D, 1966, X-Işınlarnın Difraksiyonu, Çev: Sümer A, İTÜ Matbaası, 546s, İstanbul.
- Çakar B, 2009, Esnek Üst Yapılarda Tuğla Kırığı Atıkları Kullanımının Deneyisel Olarak İrdelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 112s, Eskişehir.
- Çankaya S, 2018, Çimento Üretiminde Çevresel Sürdürülebilirlik İçin Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 137s, Kocaeli.
- Çelik M Y, Tur Ş, 2009, Afyonkarahisar Organize Sanayi Bölgesi Mermer Atıkları Depolama Sahasının Özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9, 41-49.
- Çelikkan H, 2003, Suda Çözünen Polimerler. Polimer Teknolojisi Yüksek Lisans Dersi Ödevi, 17s, Ankara.

- Çiftçi M M, 2004, Samsun-Kavak Tuğla Ununun Çimento Harcında Puzolanik Katkı Maddesi Olarak Kullanılabilirliği, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Ankara.
- Çimento Hammaddeleri Çalışma Grubu, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Toprak Sanayii Hammaddeleri, Cilt 4: Çimento Hammaddeleri, DPT, 54s, Ankara.
- Dalkılıç S, 2014, Tuğla Tozu Katkılı Harçlarda Donatı Korozyonunun Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 145s, Isparta.
- Dayı M, 2006, Doğal ve Yapay Puzolanların Kompoze Çimento Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 78s, Ankara.
- Dikici M, 1993, Katıhal Fizikine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 276s Samsun.
- Donges R, 1990, Non-Ionic Cellulose Ethers, British Polymer Journal, 23, 315-326.
- Duda W H, 1983, Cement-Data-Book, Vol. 1, 2nd ed., Bauverlag GmbH, 539p, Weisbaden and Berlin.
- Emrulloğlu C B, Karademir H, Emrulloğlu Ö F, 2004, Tuğla Kırıklarının Tuğla Üretiminde Kullanımı, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs, İzmir, 199-203.
- Erdoğan T Y, 1995, Türkiye’de Üretilen Çimentolar, Özellikleri ve Kullanımı, Çimento Sempozyumu, 16-17 Kasım, Ankara, 67-80.
- Erdoğan T Y, 2010, Beton, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Geliştirme Vakfı Yayınları, 3. baskı, 757s, Ankara.

- Ergüçlü M E, 2016, Alternatif Yakıt Kullanılarak Üretilen Çimentodan Mamul Betonarme Su Yapılarında Eser Element Özütleme Karakteristiklerinin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, Eskişehir.
- Fidan B, 2011, A Comparative Analysis of the Recent Cement Grinding Systems with Particle-Based Influences on Cement Properties, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95s, Ankara.
- Görçüz G, 2000, Ülkemizde Tuğla ve Kiremit Endüstrisi, Tuğla ve Kiremit Endüstrisi, 9, 26-32.
- Greminger G K, 1979, Cellulose Derivatives Ethers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (143-161), Vol. 5, 3rd ed., John Wiley & Sons, 880p, New York.
- Han J S, Rowell J S, 1996, Chemical Composition of Agro-Based Fibers, Rowell R M, Young R A, Rowell J K (Ed.), Paper and Composites from Agro-Based Resources (83-134), CRC Press, 464p, Boca Raton.
- Hatipoğlu M, Kırkoğlu M S, Buzlu H B, Kibici Y, Helvacı C, 2011, Türkiye'deki Süstaşlarının Endüstriyel Hammaddeler İçerisindeki Önemi, 64. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 25-29 Nisan, Ankara, 203-204.
- Hon D N-S, Shiraishi N (Ed.), 1991, Wood and Cellulose Chemistry. Marcel Dekker, 1020p, New York.
- Işık E C, 2004, Seramik Yapıştırma Harcında Kullanılan Agregaların, Kimyasal ve Mineralojik Bileşiminin Yapışma Mukavemetine Etkisi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 90s, Isparta.
- Just E K, Majewicz T G, 1985, Cellulose Ethers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (226-269), Vol. 3, 2nd ed., John Wiley & Sons, 848p, New York.

- Kamal N A, 2012, Kireç ve Uçucu Kül İle Stabilize Edilmiş Killerin Yol Üstyapı Malzemesi Olarak Kullanılması, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 188s, İstanbul.
- Kaplan G, 2018, Çimento Teknolojisinde Sürfaktanların Kullanımı ile Sürdürülebilir Çimento Üretimi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 316s, Manisa.
- Karakaş F, 2006, Çimento Hammaddelerinin Öğütülmesinde Enerji Optimizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97s, İstanbul.
- Karaman S, 2006, Yapı Tuğlalarında Renk Oluşumu, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 9, 125-129.
- Karamarkovic V, Marasevic M, Karamarkovic R, Karamarkovic M, 2013, Recuperator for Waste Heat Recovery from Rotary Kilns, Applied Thermal Engineering, 54, 470-480.
- Kırgız M S, 2007, Mermer ve Tuğla Endüstrisi Atıklarının Çimento Üretiminde Mineralojik Katkı Olarak Kullanılması, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 228s, Ankara.
- Kızılcılık M M, 2010, Yüksek Plastisiteli Bir Kilin Kireç İle Stabilizasyonu, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 118s, Kocaeli.
- Koç A, 2015, Pamuklu Tekstil Atıklarından Selüloz Eldesi, Metil Selüloz Sentezi, Karakterizasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 63s, Kahramanmaraş.
- Koçak Y, 2008, Çimento-Puzolan Etkileşiminde Moleküler ve Elektrokinetik Davranışların Araştırılması, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 143s, Ankara.

- Korkmaz A V, 2019, Çimento Üretiminde Kil Ham Maddesine Alternatif Olarak Çamurtaşının Kullanılabilirliği, Bilimsel Madencilik Dergisi, 58, 7-15.
- Koyuncu İ, İmer D Y, Şengür R, Güçlü S, Ulutaş F, Ercan Ö, Rende K, Aydemir G Ç, 2015, İklim Değişikliği ve Çimento Sektörü, T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 195s, Ankara.
- Kök S, 2021, Yüksek Sıcaklığa Maruz Kalan Barit Agregalı Çimento ve Alkali Aktive Harçların Gama Işını Soğurma Özelliklerine Kolemanitin Etkisi, Bayburt Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 69s, Bayburt.
- Kökipek B, 2010, Suni Alçının Çimento Üretiminde Kullanılabilirliği, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 132s, Adana.
- Krässig H A (Ed.), 1993, Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity, Gordon and Breach Science Publishers, 376p, Pennsylvania.
- Lappa Ş, Yıldız A, Demirbilek Ö, 1997, Mermercilikte Atık Sorunu, Atıkların Değerlendirilmesi ve Çevre İlişkileri, Mermercilik Semineri Raporu, Afyonkarahisar.
- Madlool N A, Saidur R, Hossain M S, Rahim N A, 2011, A Critical Review on Energy Use and Savings in the Cement Industries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 2042-2060.
- Madlool N A, Saidur R, Rahim N A, Kamalisarvestani M, 2013, An Overview of Energy Savings Measures for Cement Industries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 19, 18-29.
- Mikulcic H, Klemes J J, Vujanovic M, Urbaniec K, 2016, Reducing Greenhouse Gases Emissions by Fostering the Deployment of Alternative Raw Materials and Energy Sources in the Cleaner Cement Manufacturing Process, Journal of Cleaner Production, 136, 119-132.

- Mokhtar A, Nasooti M, 2020, A Decision Support Tool for Cement Industry to Select Energy Efficiency Measures, Energy Strategy Reviews, 28, 1-14.
- Mumcu U, 2005, Çimento Üretimindeki İstikrarlı Hammadde Bileşiminin Sağlanması, Kalite ve Verimliliğin Artırılması, Çimento ve Beton Dünyası, 55, 45-49.
- Murray H H, 2007, Applied Clay Mineralogy, Occurrences, Processing And Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite and Common Clays, Elsevier Science, 180p, Amsterdam.
- Nielsen A R, 2012, Combustion of Large Solid Fuels in Cement Rotary Kilns, Technical University of Denmark, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Ph.D. Thesis, 224p, Kongens Lyngby.
- Nikitin N I, 1966, The Chemistry of Cellulose and Wood, Schmorak J (Tr.), Israel Program For Scientific Translations, 691p, Jerusalem.
- Okubay M, 2016, Bitümlü Sıcak Karışımlarda Agrega Olarak Mermer Atığı Kullanımının Araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 178s, İstanbul.
- Orhan A E, 2018, Çimento Üretiminden Kaynaklanan Sera Gazı Emisyonlarının Hesaplanması, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 137s, Ankara.
- Ort N, 2011, Attepe Demir Cevherinin Akışkan Yatakta Direkt İndirgenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 151s, Erzurum.
- Özdamar Z, Yavuz B, 2005, Türk Yapı Sektörü Raporu, Yapı Endüstri Merkezi, 180s, İstanbul.
- Özdemir İ, 2020, Pirinç Kabuğu Külü İkameli Çimento Harçlarının Hidratasyon Gelişiminin Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s, Düzce.

- Özdöl G, 2004, Çimentonun Fiziksel Özelliklerinin Üretilen Standart Harcın Mukavemetine Etkilerinin Araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, İstanbul.
- Özel A, 2011, Çimento Üretiminde ATY Kullanımı ve Çevresel Etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 131s, İstanbul.
- Özışık İ, 2001, Wacker Polymer Systems (WPS) Vinnapas Dispersiyon Tozları ve Kuru Karışım Harç Teknolojisi, Seminer Notları, 80s, İstanbul.
- Öztürk E, 2016, Çimento Sektöründe Alternatif Hammadde ve Alternatif Yakıt Kullanımının Çevresel Yararlarının Değerlendirilmesi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 74s, Tekirdağ.
- Plou J, Martinez I, Grasa G, Murillo R, 2019, Reactivity of Calcined Cement Raw Meals for Carbonation, Powder Technology, 354, 338-347.
- Rahman A, Rasul M G, Khan M M K, Sharma S, 2013, Impact of Alternative Fuels on the Cement Manufacturing Plant Performance: An Overview, Procedia Engineering, 56, 393-400.
- Salehian S, 2020, Simulation of Solar Thermal Application in a Cement Plant, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 158s, Ankara.
- Savaş A F, 2004, Paralel Akışlı Önkalsinasyonlu Çimento Fabrikasında Enerji ve Ekserji Analizi Modellemesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 206s, Sakarya.
- Schall A, 2016, Homogenization and Preblending of the Raw Materials, Process Operator Training Course, Lafarge.
- Schorcht F, Kourti I, Scalet B M, Roudier S, Sancho L D, 2013, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide, Joint Research Centre, 475s, Seville.

- Sey Y, 2003, Türkiye Çimento Tarihi, Türkiye Ekonomik ve Toplumsal Tarih Vakfı Yayınları, 271s, İstanbul.
- Sezer G İ, 2007, Kalker ve Klinker Özelliklerinin Kalkerli Çimento Özelliklerine Etkisi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, İzmir.
- Singh G V P B, Subramaniam K V L, 2019, Production and Characterization of Low Energy Portland Composite Cement from Post-Industrial Waste, Journal of Cleaner Production, 239, 1-12.
- Söğüt M Z, 2009, Çimento Sektöründe Döner Fırın Prosesinin Eksergoekonomik Optimizasyonu, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 221s, Balıkesir.
- Şahin F, 2009, Çimento Hammadde ve Üretim Sürecinde Esnek Hesaplama Yöntemlerinin Kullanımı, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 52s, Adana.
- Şahin Ş E, 2008, Ham ve Kalsine Kolemanit Atıklarının Tuğla Yapımında Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, Kütahya.
- Targan Ş, Erdoğan Y, Olgun A, Zeybek B, Sevinç V, 2002, Kula Cürufu, Bentonit ve Kolemanit Atıklarının Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, Kütahya, 259-266.
- TÇMB Enerji Komitesi, 2020, Türkiye Çimento Sektörü Entegre Çimento Tesisleri Kıyaslama Çalışması Sonuçları, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara.
- Telschow S, 2012, Clinker Burning Kinetics and Mechanism, Technical University of Denmark, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Ph.D. Thesis, 169p, Kongens Lyngby.
- Timell T E, Purves C B, 1951, A Study of the Initial Stages of the Methylation of Cellulose, Svensk Papperstidning. årg., 54, 303-332.

- Topçu A D, 2016, Çimeto Üretim Süreçlerindeki İş Sağlığı ve Güvenliği Risklerinin Tespiti ve Çözüm Önerileri, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü, Uzmanlık Tezi, 107s, Ankara.
- Tüylüce F, 2010, Deniz Killerinin Kireç Stabilizasyonu ile İyileştirilmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 117s, Kocaeli.
- Uğur O, 2018, Ön Isıtıcı ve Kalsinatörlü Çimento Fabrikasına Ait Döner Fırın Prosesi Üzerinde Enerji ve Ekserji Analizlerinin Uygulanması, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 74s, Bilecik.
- Ulusoy A, 2008, Uçucu Kül-Tekstil Fabrikası Atık Külü ve Bazaltik Pomzanın Tuğla Üretiminde Katkı Olarak Kullanılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 149s, Kahramanmaraş.
- Wang C, 2017, Utilization of Refuse Derived Fuel in Cement Industry - A Case Study in China, Lappeenranta University of Technology, School of Energy Systems, M.Sc Thesis, 56p, Lappeenranta.
- Wu W N, Liu X Y, Hu Z, Zhang R, Lu X Y, 2019, Improving the Sustainability of Cement Clinker Calcination Process by Assessing the Heat Lost Through Kiln Shell and Its Influencing Factors: A Case Study in China, Journal of Cleaner Production, 224, 132-141.
- Yang Z, Xiao H, Zhang L, Feng D, Zhang F, Jiang M, Sui Q, Jia L, 2019, Fast Determination of Oxides Content in Cement Raw Meal Using NIR-Spectroscopy and Backward Interval PLS with Genetic Algorithm, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 223, 1-6.
- Ye D, Farriol X, 2003, Preparation of Methylcellulose from Miscanthus, Cardoon and Eucalyptus, The First Workshop on Regenerated Cellulose and Cellulose Derivatives, November, Karlstad.
- Ye D, Farriol X, 2005, Improving Accessibility and Reactivity of Celluloses of Annual Plants for the Synthesis of Methylcellulose, Cellulose, 12, 507-515.

- Yeğınobalı A, 1999, Portland Çimentoosu, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğı-Çimento ve Beton Araştırma-Geliştirme Enstitüsü Seminer Notları, Ankara, 18-28.
- Yeğınobalı A, 2003, Çimento: Yeni Bir Çağın Malzemesi, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğı, 2. baskı, 52s, Ankara.
- Yeğınobalı A, 2009, Silis Dumanı ve Çimento ile Betonda Kullanımı, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğı, 6. baskı, 62s, Ankara.
- Yıldırım S Ö, Bulmuş T, 2009, X-Işını Toz Kırınım Yöntemi ile Bir Seri Çimento Örneğinin Nitel Analizi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 25, 183-196.
- Yıldız K, 2008, Farklı Tuğla Fabrikası Atıklarının Tuğla Üretiminde Kullanılabilirliğı, Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, 4, 31-41.
- Yüksel A N, Şişman C B, 2003, Tarımsal İnşaat, Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi, 115s, Tekirdağ.
- Zhang J, 2013, Energy, Environmental and Greenhouse Gas Effects of Using Alternative Fuel in Cement Production, Columbia University, Department of Earth and Environmental Engineering, M.Sc Thesis, 43p, New York.
- Zhou J, Xu Y, Wang X, Qin Y, Zhang L, 2008, Microstructure and Aggregation Behavior of Methylcelluloses Prepared in NaOH/urea Aqueous Solutions, Carbohydrate Polymers, 74, 901-906.

İnternet Kaynakları

- 1 - http://www.akcansa.com.tr/docs/20120216160047_teknik-notlar-3.pdf
- 2 - https://web.itu.edu.tr/~yavuz/odev/Ornek_Odev_Cimento_Hammaddeleri.pdf

