



AN INVESTIGATION INTO THE USE OF CLAY BEARING DIATOMITES OF KUTAHYA ALAYUNT REGION IN CEMENT PRODUCTION

Bülent YILMAZ* & Nezahat EDİZ** & İsmail BENTLİ***

* byilmaz@dumlupinar.edu.tr

**Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü
Kütahya/Türkiye

***Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü
Kütahya/Türkiye

ABSTRACT

In this research, the use of clay bearing diatomites from Kütahya-Alayunt region in cement production as pozzolanic materials was investigated. Cements were produced by adding clay bearing diatomites to the cement body by 5%, 10%, and 20% and grinding them together with clinker materials. After the tests, it was found that 10% and 20% clayed diatomite addition could be used in 42.5- class cement production. If the strength of portland cement clinker was about 50 N/mm². By utilizing this material, less clinker produced at 1450 °C will be needed which means lower emission rates causing environmental pollutions and a special type of cement can be obtained by using diatomite for lower specific gravity, heat and noise insulation

Keywords: *Cement, Clinker, Diatomite, Pozzolans*

KÜTAHYA-ALAYUNT BÖLGESİ KİLLİ DİYATOMİTLERİN ÇİMENTO ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, Kütahya–Alayunt bölgesi killi diyatomitlerinin katkılı çimento üretiminde pozzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çimento bileşimine % 5, %10 ve %20 oranlarında katılan killi diyatomit, klinker ile birlikte öğütülerek çimentolar elde edilmiştir. Deneyler sonucunda % 10 ve % 20 killi diyatomit katkısının portland çimentosu klinkerinin dayanım değerlerinin 50 N/mm² civarında olduğu taktirde 42,5 sınıfı çimento üretiminde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Bu malzemenin kullanımı ile hem 1450 °C’de üretilen klinker kullanımı azaltılarak çevreye daha az emisyon verilecek hemde diyatomitin düşük özgül ağırlığı ile ısı ve ses izolasyonu yapabilmesi nedeni ile özel bir çimento tipi oluşturabilecektir.

Anahtar Kelimeler: *Diyatomit, Pozolan, Klinker, Çimento*

Not: Bu çalışma Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerini Destekleme Başkanlığı tarafından desteklenen 2004-5 nolu proje olarak gerçekleştirilmiştir

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Diyatomitler su canlıları olan diatomelerin silisli kabuklarının birikimiyle oluşmuş fosil karakterli kayalardır ve amorf silis ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) yapısındadırlar [1]. Rezervler, oluşma ortamının yapısı ve şartlarına bağlı olarak, genellikle kil, volkanik kül, kum ve organik kalıntılar ihtiva ederler. Diyatomitlerin çimento endüstrisi açısından en önemli özellikleri % 85-90'luk bir porozite sağlayan yüksek gözeneklilikleri ile 100-300°C arasında 0.44W/m.K ısı iletkenlikleridir ve birçok kimyasal maddeye karşı inert olarak davranırlardır.

Diyatomit birçok alanda kullanılmasına rağmen başlıca filtrasyon işlemlerinde, dolgu malzemesi olarak ve ısı yalıtımı alanında tüketilmektedir. Günümüzde yapı malzemelerinde dayanıklılığın yanında hafiflik ve ısı özellikler önemli unsurlar olmaya başlamıştır. Bu amaçla araştırmacılar bu özellikleri bünyesinde taşıyan diyatomitler için çeşitli kullanım alanlarını araştırmaktadırlar. Yüksek kaliteli diyatomitler filtrasyon amaçlı olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak SiO_2 oranı düşük ve safsızlık olarak kil bileşenleri içeren diyatomitlerin yapı malzemeleri endüstrisinde kullanımının araştırılması oldukça yenidir. Stamatakis vd. [2] tarafından yapılan bir çalışmada çimento katkısı olarak değerlendirilmeye çalışılmıştır. Fragulis [3] ise Yunan diyatomitlerini hafif agrega olarak kullanılması konusunda çalışmıştır. Yine Fragulis [4] tarafından yapılan başka çalışmada kalkerli ve kil bileşenleri içeren diyatomitlerin çimento katkısı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bütün bu çalışmalardan olumlu sonuçlar alınmıştır. Ülkemizde ise Aruntaş vd [5] tarafından Çankırı ve Ankara diyatomitlerinin özelliklerini ve çimentoda katkı malzemesi olarak kullanımlarını araştırmışlardır. Kütahya Alayunt bölgesi killi diyatomitlerinin çimentoda katkı malzemesi olarak kullanımı konusunda literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Kütahya-Alayunt diyatomitleri muhtemel 15 milyon ton rezervlidir ve %92 SiO_2 , %75 SiO_2 , %55 SiO_2 tenörlü olmak üzere 3 farklı kalitede damar şeklindedir Bu diyatomitler için şimdiye kadar farklı araştırmacılar tarafından çeşitli özellikleri araştırılmıştır [6-8]

Uygun puzolanın uygun miktarlarda kullanılması çimento ve beton endüstrisine ekonomik, teknik ve çevresel yararlar sağlamaktadır. Bu çalışmada diğer diyatomit kullanan endüstriler tarafından kullanılması yakın zamanda mümkün olmayan ancak kimyasal yapısı itibarı ile hem puzolan olarak değerlendirilebilecek hem de fiziksel özellikleri nedeniyle özel yapı malzemeleri üretiminde kullanılabileceği düşünülen Kütahya-Alayunt bölgesi killi diyatomitlerinin çimento üretiminde katkı hammaddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan diyatomit bölgenin en düşük kaliteli (SiO_2 miktarına göre) damarı olan %50-60 tenörlü damarından temin edilmiştir. Portland çimentosu klinkeri Eskişehir Çimento Fabrikasından temin edilmiştir. Standart kum Rilem Cembureau Pınarhisar standart kumudur. Alçı taşı ise bir seramik fabrikasından kullanılıp atılan kalıp alçısıdır. Çimento karışımlarının hazırlanmasında Eskişehir şebeke suyu kullanılmıştır.

Deney numuneleri TS EN 196-2 göre düzenlenmiştir. Deney için hazırlanan numunelerden klinker, alçı taşı ve diyatomit 12 g tartılmış daha sonra bir preste 40 mm çapında, 40 ton presleme basıncında 1 dakika süre ile preslenmiştir. Numunelerin ARL marka 8680⁺ model X ışınları spektrofotometresinde kimyasal analizi yapılmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan örneklerin kimyasal analizi sonuçları

% Bileşen	Klinker	Diyatomit	Alçı taşı
SiO ₂	16.40	54.65	0.37
Al ₂ O ₃	4.50	12.1	0.15
Fe ₂ O ₃	4.07	3.5	0.09
CaO	72.56	1.15	32.13
MgO	1.21	3.8	0.23
K ₂ O	0.49	1.7	0.01
Na ₂ O	0.02	0.65	0.09
SO ₃	0.35	0.03	46.17
Kızdırma Kaybı	0.4	22.42	20.76

Diyatomitlerin ve çimentoların fiziksel özelliklerinin tayini TS EN 196-6'ya göre yapılmıştır. Özgül ağırlık Air Comparasion Picnometer Beckman 930 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Özgül yüzey değerleri Tonindustrie Seger marka blaine cihazı kullanılarak elde edilmiştir. İncelik tayinleri ise Alpine Air Jet Sieves A 200 LS marka cihazla 45 ve 90 mm elekler kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Deneylerde kullanılan diyatomit örneğinin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri	Diyatomit
Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	2.54
Özgül Yüzey (cm ² /gr)	5430
45 µm elek üstü %	46.7
90 µm elek üstü %	26.8
200 µm elek üstü %	8.0

2.2. Yöntem

2.2.1. Diyatomit katkılı çimentoların hazırlanması

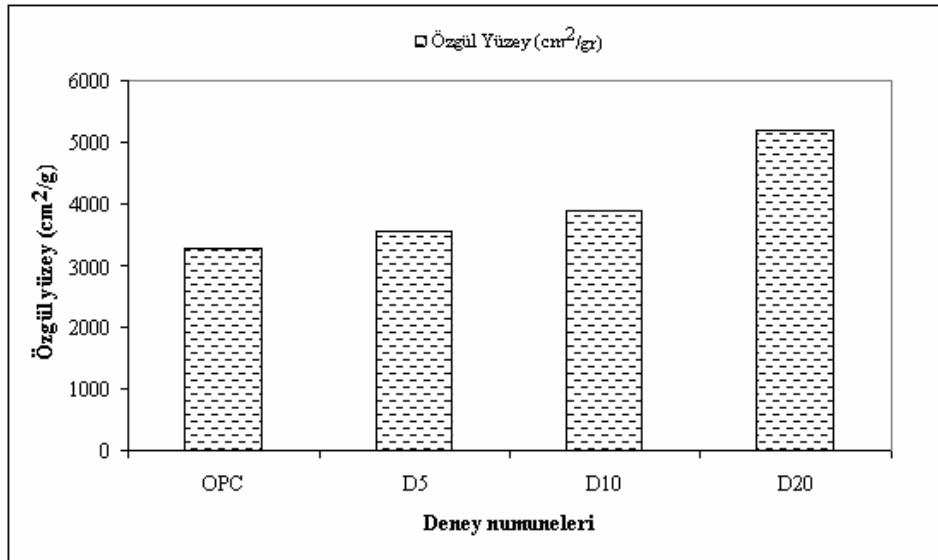
Eskişehir Çimento Fabrikasından temin edilen Portland çimentosu klinkerine ağırlıkça %5 alçı taşı ilave edilerek referans çimentosu elde edilmiştir. Bu çimento OPC olarak adlandırılmıştır. Katkılı çimentolar, klinker miktarı %5, %10, %20 azaltılarak aynı miktarda diyatomit ilave edilerek hazırlanmıştır. Diyatomit katkılı çimentolara yine ağırlıkça % 5 oranında alçı taşı ilave edilmiştir. Tüm çimentolar kare prizma tipi laboratuar

değirmende 60 dakika süre ile öğütülerek hazırlanmıştır. Bu şekilde biri referans olmak üzere 4 farklı çimento reçetesi TS EN 196 -7 ye göre hazırlanmıştır. Reçeteler sırasıyla % 5, %10, %20 ilaveli diyatomit için D5, D10, D20 olarak kodlandırılmıştır. Üretilen çimento harçlarının kimyasal özellikleri Çizelge 3’de verilmiştir.

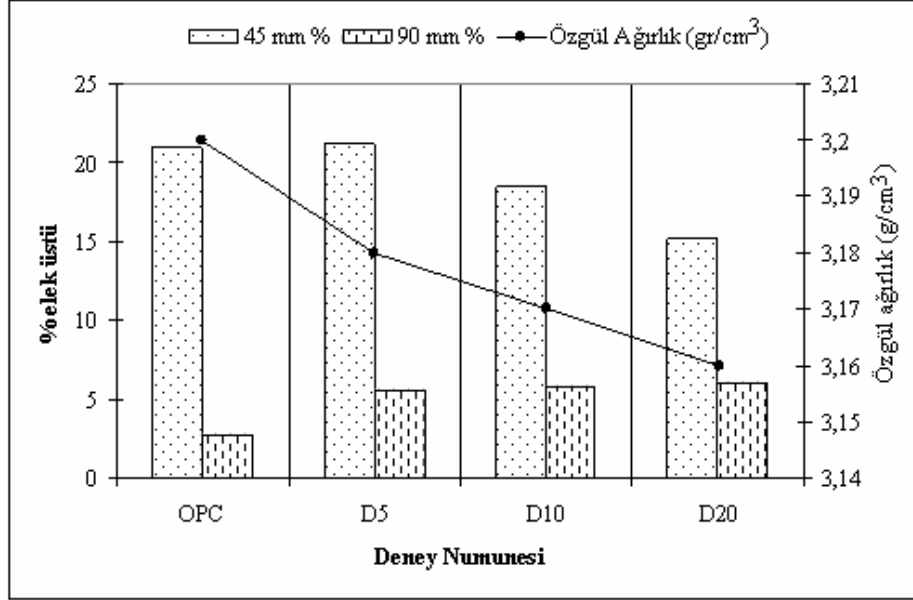
Çizelge 3. Çimento harç bileşenlerinin kimyasal özellikleri

% Bileşen	OPC	D5	D10	D20
SiO ₂	15.60	17.51	19.42	23.25
Al ₂ O ₃	4.28	4.66	5.04	5.80
Fe ₂ O ₃	3.87	3.84	3.81	3.76
CaO	70.54	66.97	63.40	56.26
MgO	1.16	1.29	1.42	1.68
K ₂ O	0.47	0.53	0.59	0.71
Na ₂ O	0.02	0.06	0.09	0.15
SO ₃	2.64	2.63	2.61	2.58
Kızdırma Kaybı	1.42	2.52	3.62	5.82

Hazırlanan çimento numunelerine TS EN 196-6 göre özgül yüzey analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 1’de verilmiştir. Aynı numunelere % elek üstü ve özgül ağırlık tayini yapılmış ve bu deneylerin sonuçları Şekil 2’de gösterilmiştir.



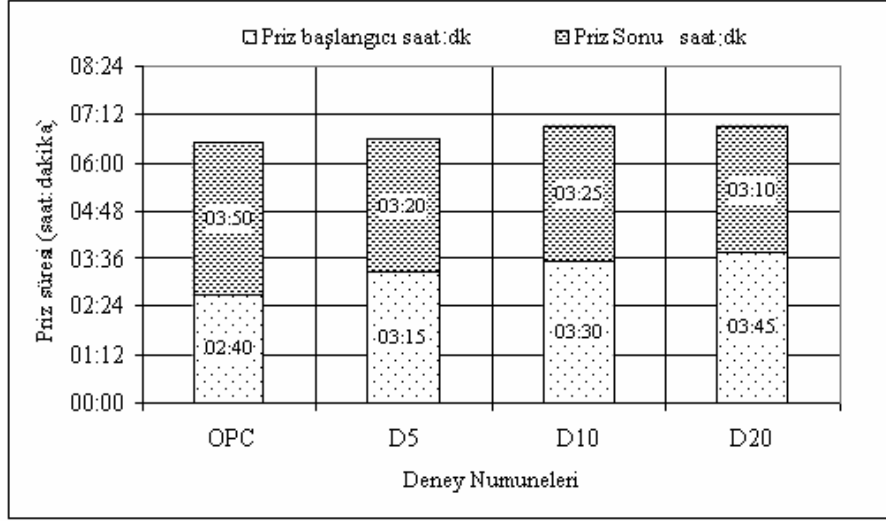
Şekil 1. Çimento numunelerinin özgül yüzey değerleri



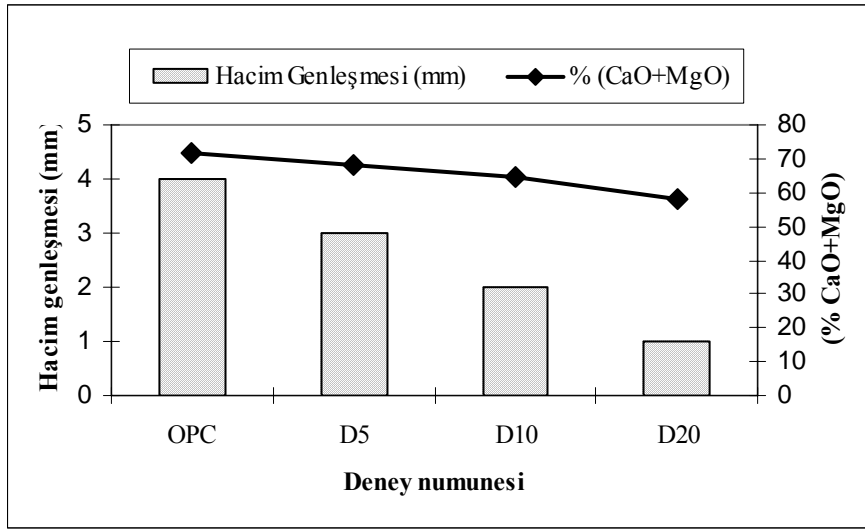
Şekil 2. Çimento numunelerinin özgül ağırlık ve % elek üstü değeri

3. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

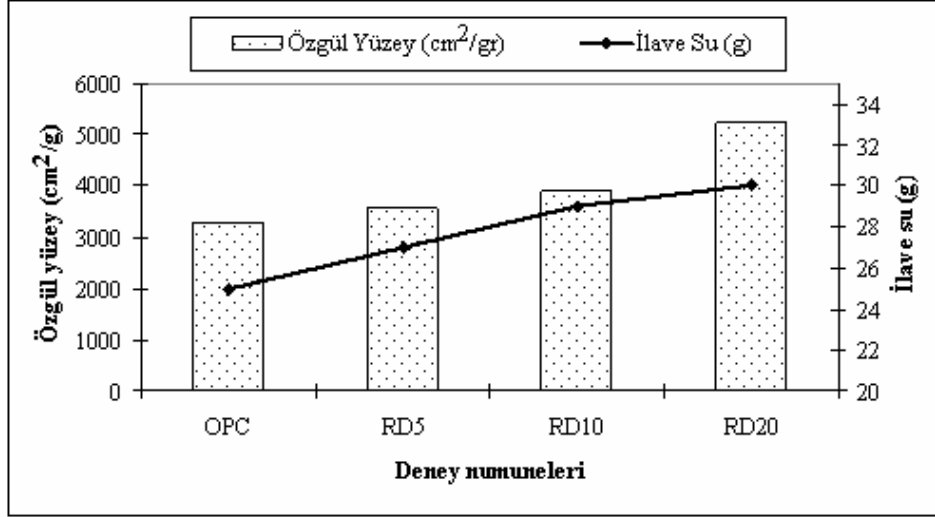
Biri referans değeri katkı olarak üretilen çimentolardan oluşan harç karışımları hazırlanırken; 450 g çimento, 1350 g standart harç kumu ve 225 mL su kullanılmış ve bu karışım harç karıştırma makinesinde karıştırılmıştır. Bu aşamada TS EN 196-1'e göre taze harç numunelerine RMU 24100 Bergamo Viç Gremello 57 marka Vicat aleti ile priz süresi tayini yapılmıştır. Deneş sonuçları Şekil 3 de gösterilmiştir. Çimento karışımlarının hacim genleşme miktarları pirinçten yapılmış Atom teknik marka Le Chatelier halkası ile belirlenmiştir (Şekil 4). Standart kıvam suyu testleri TS EN 196-3'e göre, silindir şeklinde sonda vfe vicat iğnesi kullanılarak yapılmıştır. (Şekil 5) Tüm bu işlemler 20 °C sıcaklık ve bağıl nemin % 50-60 olduğu ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Çimento numunelerine uygulanan priz süresi deneyi sonuçları

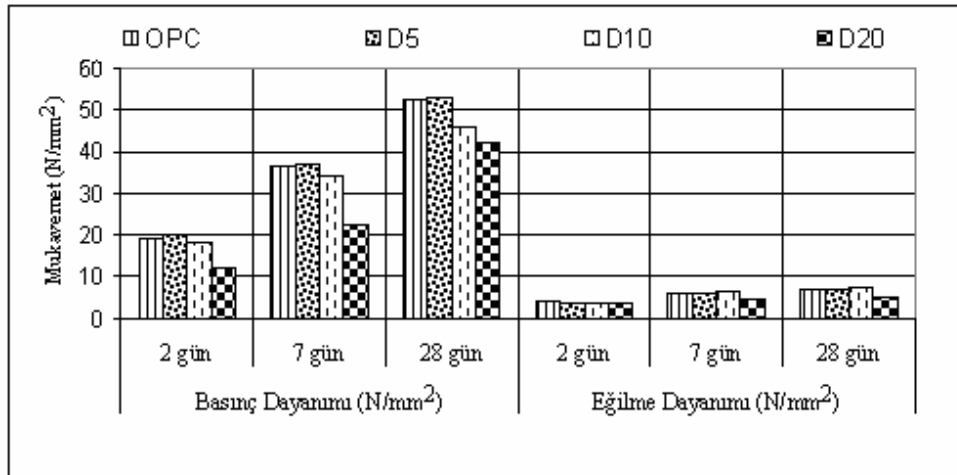


Şekil 4. Çimento numunelerinin hacim genişmesi deneyi sonuçları



Şekil 5. Çimento numunelerinin hacim genişleme ve kıvam suyu test sonuçları

Çimento harçları TS EN 196-1'e göre dayanım testleri için 40x40x160 mm boyutlarında dikdörtgen prizması şeklinde kalıplara dökülmüş ve laboratuvar ortamında 24 saat tutularak kalıplardan çıkarılmış ve test yapıncaya kadar 20 °C'da tutulan bir odada su havuzlarında bekletilmişlerdir. İlgili dayanım test gününde bu havuzlardan alınan numuneler basınç ve eğilme dayanımı testlerine tabi tutulmuştur. Dayanım testleri Toni Teknik marka deney cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her deney için 3 adet numune hazırlanmıştır. Testlerin yapıldığı laboratuvarın bağıl nem içeriği % 50-60 ve sıcaklığı ise 22 °C civarındadır. Dayanım test sonuçları Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Çimento numunelerinin dayanım test sonuçları

4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Özgül ağırlık

Diyatomit katkılı çimentoların özgül ağırlık değerlerinin, OPC ye (katkısız) göre daha düşük olduğu ve katkı miktarı arttıkça bu değerlerin daha da düştüğü Şekil 2’de görülmektedir. Bu sonuçlar Çizelge 2 deki değerlerle uyumludur.

4.2. Özgül yüzey

Diyatomitin özelliklerinden biride çok ince boyutlu olmasıdır. Dolayısıyla çimento bileşiminin özgül yüzey alanını artırması doğaldır. Şekil 1 incelendiğinde katkılı çimentoların özgül yüzey değerlerinin OPC ye göre % 80 oranında arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar çimento örneklerinin Şekil 2’de görülen elek üstü değerleri ile de uyumludur.

4.3 Hacim genleşmesi

Diyatomit katkılı çimento örnekleri ile hazırlanan harçların hacim genleşme değerleri; göz önüne alındığında, OPC ye göre diyatomit katkılı numunelerde % 75 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Bunun temel nedeni kimyasal bileşimindeki CaO ve MgO miktarının katkı miktarı arttıkça düşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum Şekil 4 ve Çizelge 3’de açık bir şekilde görülmektedir.

4.4 Kıvam suyu

Çimentoların özgül yüzeyleri ile harçların kıvam suyu ihtiyaçları arasındaki ilişki Şekil 4’de verilmiştir. Buna göre katkılı çimentolarla yapılan harçlarda su ihtiyacı, katkı oranı arttıkça artmıştır. Bunun temel nedeni, Diyatomitin poröz yapısıdır. Bu nedenle kütle içinde daha fazla yüzey sebebiyle reaksiyona giren çimento oranının artmasına ve bu nedenle de daha fazla su ihtiyacına sebep olmaktadır [9].

4.5. Priz süresi

Priz sürelerine etki eden en önemli etkenler, çimentodaki CaO içeriği ve inceliklidir. Şekil 3 incelendiğinde OPC ile hazırlanan harca göre diyatomit katkılı çimento harçlarında priz sürelerinin arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar, çimentoların CaO ve SiO₂ değerleri göz önüne alındığında literatürle uyumludur. Yani OPC’ye göre diyatomit katkılı çimentoların CaO oranları azalmış, SiO₂ oranları ise artmıştır. (Çizelge 3). Tane inceliği göz önüne alındığında ise her iki katkılı çimentonun da özgül yüzey değerlerinin OPC ye göre daha yüksek olmasına karşın, CaO miktarlarının düşük, SiO₂ oranlarının yüksek olmasının priz sürelerinin belirlenmesinde daha etkin olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yüzey alanı arttıkça priz sürelerinin kısaldığı görülmüştür.

4.6 Dayanımlar

Çimentonun dayanımı, hidrate olan miktarının bir fonksiyonudur ve bu özellik özgül yüzey ile ilgilidir. Özgül yüzey alanının artması tanelerin tutunma kuvvetlerini arttıracığından,

harcın dayanımını arttıracaktır. Literatüre göre çimento ne kadar ince taneli olursa dayanım de o kadar yüksek olur. Çünkü ince çimento daha iri olana göre agrega yüzeyini daha iyi kaplar ve çimento hamuru bileşenlerinin birbiri ile temasının daha iyi olmasını sağlar. Böylece daha kompakt ve boşluksuz bir yapı oluşturur. [9]. Şekil 6 incelendiğinde; %10 ve % 20 diyatomit katkılı çimentolarla hazırlanmış harçların tüm katkı oranlarında 2,7 ve 28 günlük dayanımlar azalmıştır. Puzolanların tersine, diyatomitlerde yüzey alanının artmasının dayanımlar üzerine etkisi olmadığı görülmüştür.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kütahya Alayunt bölgesi killi diyatomitlerinin çimento üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Diyatomit katkılı çimentoların tüm katkı oranlarında özgül ağırlıkları, OPC ye göre düşmüştür. Bu sonuç diyatomitlerin hafif yapı malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.
- OPC ye göre diyatomit katkılı çimentoların tüm katkı oranlarında özgül yüzeyleri artmıştır. Fakat buna paralel olarak dayanımlarda artış söz konusu değildir. Bu sonucun Diyatomitin fiziksel yapısından kaynaklandığı saptanmıştır.
- Tüm katkılı çimentolarla hazırlanmış harçlarda kıvam suyu miktarlarında artış olmuştur. Bunun temel nedeni diyatomitin fiziksel yapısı ve özgül yüzey değerlerinin neden olduğu tahmin edilmektedir.
- OPC ye göre, diyatomit katkılı harçların priz başlangıcında artış, priz sonunda ise azalma saptanmıştır.
- OPC li harçlarla karşılaştırıldığında, % 10 ve % 20 katkı oranlarında 2, 7 ve 28 günlük dayanımlar azalmıştır. Bu sonuçlara göre killi diyatomitlerin çimentoda optimum olarak % 5 oranında dayanımlar açısından klinkeri ikame edebileceği saptanmıştır. Bu sonuç literatürdeki diğer diyatomit çalışmaları ile uyum içindedir.

Deneyler sonucunda % 10 ve % 20 killi diyatomit katkısının portland çimentosu klinkerinin dayanım değerlerinin 50 N/mm² civarında olduğu taktirde 42,5 sınıfı çimento üretiminde kullanılabilmesi tespit edilmiştir. Bu malzemenin kullanımı ile hem 1450 °C’de üretilen klinker kullanımı azaltılarak çevreye daha az emisyon verilecek hemde diyatomitin düşük özgül ağırlığı ile ısı ve ses izolasyonu yapabilmesi nedeni ile özel bir çimento tipi oluşturabilecektir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmanın gerçekleşmesine yaptığı katkılardan dolayı Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna, Standart Çimento Sanayi A.Ş. Genel Müdürü Kimya Mühendisi Haydar KUL, Laboratuar Şefi Nilgün DİNÇBAŞ’a ve diğer kalite kontrol personeline teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR

- [1] Köktürk, U. 1997. "Endüstriyel Hammaddeler" Dokuz Eylül Üniversitesi Müh-Mim. Fak. Yayın No:205, İzmir, 64-68.
- [2] M. G. Stamatakis, D. Fragoulis, G. Csirik, I. Bedelea and S. Pedersen. 2003 "The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements" Cement and Concrete Composites, Volume 25, Issue 2, Pages 177-184
- [3] D. Fragoulis, M. G. Stamatakis, D. Papageorgiou and E. Chaniotakis. 2005 "The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures" Cement and Concrete Composites, Volume 27, Issue 2, Pages 205-209
- [4] D. Fragoulis, M. G. Stamatakis, E. Chaniotakis and G. Columbus. 2004 "Characterization of lightweight aggregates produced with clayey diatomite rocks originating from Greece" Materials Characterization, Volume 53, Issues 2-4, Pages 307-316
- [5] Aruntaş, H.Y., Albayrak, M., Saka, H.A., Tokyay, M., 1998 "Ankara-Kızılcahamam ve Çankırı-Çerkeş yöresi diatomitlerinin özelliklerinin belirlenmesi" Turkey Journal of Engineering and Environmental Science, 22, TÜBİTAK, 337-343.
- [6] Bentli, İ., 2002 "Kütahya-Alayunt diatomit cevherinin zenginleştirilmesi araştırılması". 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds: Köse, İzmir, 121-126,
- [7] Bentli, İ., Ediz, N., Tatar, İ., 2004. "Beneficiation of Kutahya-Alayunt diatomite by calcination" 10th International Mineral Processing Symposium, Ed: İpekoğlu, İzmir, 183-189.
- [8] Ediz, N., Tatar, İ., Bentli, İ., 2005. The use of raw and calcined diatomite in art-tile bodies. Turkey 19th International Mining Congress, Eds: Onur&Tanrıverdi, IMCET2005, 259-262.
- [9] F.M. Lea, 1976 "The Chemistry of Cement and Concrete", 3rd ed., Edward Arnold, Ltd. London, Reprinted in, p. 727.

TS EN 196-1 Çimento Deney Metotları- Bölüm 1: Dayanım

TS EN 196-2 Çimento Deney Metotları- Bölüm 2: Çimentonun Kimyasal Analizi

TS EN 196-3 Çimento Deney Metotları- Bölüm 3: Priz Süresi ve Hacim Genleşme Tayini

TS EN 196-6 Çimento Deney Metotları-Bölüm 6 :İncelik Tayini

TS EN 196-7 Çimento Deney Metotları- Çimentodan Numune Alma ve Hazırlama Metotları