

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR ENDÜSTRİ ATIKLARININ ÇİMENTO
ÜRETİMİNDE KATKI MADDESİ OLARAK
DEĞERLENDİRİLMESİ**

104327

T.C. YÜCEYERLER KONTROLÜ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

104327

DOKTORA TEZİ

ARAŞ.GÖR. İBRAHİM KULA

Enstitü Ana bilim Dalı : KİMYA

EKİM 2000

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR ENDÜSTRİ ATIKLARININ ÇİMENTO
ÜRETİMİNDE KATKI MADDESİ OLARAK
DEĞERLENDİRİLMESİ**


DOKTORA TEZİ


ARAŞ.GÖR. İBRAHİM KULA

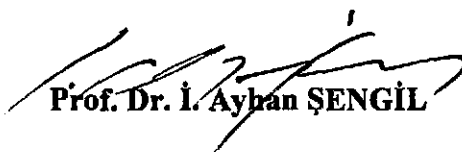
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA


**Bu tez 04/ 10 / 2000 tarihinde aşağıdaki Jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu
ile kabul edilmiştir.**


Prof. Vahdettin SEVİNÇ
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN
Jüri Üyesi


Prof. Dr. Ahmet GÜL
Jüri Üyesi


Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Jüri Üyesi


Prof. Dr. A. Osman AYDIN
Jüri Üyesi

ÖNSÖZ

Ülkemiz ekonomisi açısından faydalı olacağı düşünülen bu çalışmada , Bor endüstri atıklarından kolemanit konsantratör atığı ve tinkal konsantratör atıklarının termik santral atıklarından uçucu kül ve taban külü ile karıştırılarak , çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Tezin her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışmanım sayın Prof. Vahdettin SEVİNÇ'e ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a en derin şükranlarımı sunarım.

Ayrıca nünunelerin temini hususunda yardımlarını esirgemeyen Etibank yetkililerine ve Seyitömer Termik santrali yetkililerine teşekkür ederim. Deneyleerin yapılmasına gerekli imkanı sağlayan Balıkesir Set Çimento Fabrikası Müdürlüğüne, Kalite Kontrol Laboratuvarı Şefi sayın Rıza AKSÖZ'e ve laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
ÖZET.....	XV
SUMMARY.....	XVI
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
BOR VE BOR MİNERALLERİ.....	3
2.1. Bor Elementi.....	3
2.2. Bor Mineralleri.....	4
2.2.1. Kristal suyu içeren boratlar.....	4
2.2.2. Bileşik boratlar.....	6
2.2.3. Borik asit.....	7
2.2.4. Susuz boratlar.....	7
2.2.5. Borofluoritler.....	7
2.2.6. Borosilikat mineralleri.....	7
2.2.7. Ticari önemi olan bor mineralleri.....	7
2.3. Rezervler ve Yataklar.....	8
2.3.1. Türkiye'nin borat yatakları.....	9
2.3.2. Dünyanın diğer borat yatakları.....	11
2.4. Madencilik-Zenginleştirme ve üretim kapasitesi.....	12
2.5. Bor Bileşikleri Üretimi.....	13
2.5.1. Türkiye'de boraks üretimi.....	14

2.5.2. Türkiye’de borik asit üretimi.....	16
2.5.3. Sodyum perborat üretimi.....	18
2.6. Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	18
2.6.1. Cam sanayi.....	19
2.6.2. Seramik sanayi (emaye, frit ve sır).....	21
2.6.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi.....	22
2.6.4. Yanmayı önleyici maddeler.....	22
2.6.5. Tarım.....	23
2.6.6. Metalürji.....	23
2.6.7. Nükleer uygulama.....	24
2.6.8. Diğer kullanım alanları.....	24

BÖLÜM 3.

ÇİMENTO.....	26
3.1. Portland Çimentosunun Dünya ve Türkiye’de Tarihi Gelişimi	26
3.2. Çimento Hammaddeleri.....	28
3.2.1. Kalker.....	28
3.2.2. Kil.....	28
3.2.3. Marn.....	29
3.3. Çimento Hammadde Karışımı.....	29
3.4. Çimentonun Üretimi.....	33
3.5. Klinker Oluşumu ve Çimentonun Elde Edilmesi.....	34
3.6. Portland Çimentosu Ana Bileşenlerinin Çimentoya Kazandırdıkları Özellikler.....	36
3.7. Suyun Çimento Bileşenleri Üzerine Etkisi.....	38
3.8. Başlıca Çimento Çeşitleri.....	40
3.8.1. Portland çimentosu.....	40
3.8.2. İlk dayanımı yüksek portland çimentosu.....	41
3.8.3. Beyaz portland çimentosu.....	41
3.8.4. Yüksek fırın cüruf çimentoları.....	41
3.8.5. Süper sülfat çimentosu	41
3.8.6. Sülfata dayanıklı çimento.....	41
3.8.7. Katkılı çimento.....	42

3.8.8. Tras ve traslı çimentolar.....	42
3.8.9. Uçucu küllü çimento.....	43
3.8.10. Harç çimentosu.....	43

BÖLÜM 4.

TERMİK SANTRAL ATIKLARI VE ÇİMENTO ENDÜSTRİSİNDE

DEĞERLENDİRİLMESİ.....	44
4.1. Uçucu Külleri Tanıtımı ve Sınıflandırılması.....	47
4.1.1. Uçucu küllerin kimyasal ve mineralojik yapıları.....	48
4.2. Uçucu Küllerin Çimento ve Beton Üretiminde Kullanılması.....	50
4.3. Termik Santral Taban Külleri (Cüruf) ve Çimento Katkısı Olarak Kullanılmaları.....	53

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
5.1. Deneyleerde Kullanılan Materyaller.....	55
5.1.1. Portland çimentosu klinkeri.....	55
5.1.2. Alçıtaşı.....	55
5.1.3. Kolemanit konsantratör atığı.....	55
5.1.4. Tinkal konsantratör atığı.....	56
5.1.5. Uçucu kül.....	56
5.1.6. Taban külü (kazan altı külü veya cürufu).....	56
5.1.7. Standart kum.....	57
5.1.8. Su.....	57
5.2. Çimento Karışımlarının Hazırlanması ve Öğütülmesi.....	57
5.3. Çimentoların Kimyasal Kompozisyonu.....	60
5.3.1. XRF metodu.....	60
5.3.2. Volumetrik B ₂ O ₃ tayini.....	61
5.4. Çimento Karışımlarında Yapılan Fiziksel Deneyleer.....	65
5.4.1. Çimento karışımlarının incelik tayini.....	67
5.4.2. Çimento karışımlarının özgül ağırlıklarının tayini.....	67
5.4.3. Çimento karışımlarının özgül yüzey tayini.....	67
5.5. Çimento Hamurunda Yapılan Deneyleer.....	67

5.5.1. Çimento karışımlarının normal kıvam tayini.....	69
5.5.2. Çimento karışımlarının priz başlama ve sona erme sürelerinin tayini.....	69
5.5.3. Çimento karışımlarının hacim genişmesi tayini.....	70
5.6. Çimento Harçlarında Yapılan Deneyler.....	70
5.6.1. Üretilen katkılı çimentolardan harç hazırlanması.....	70
5.6.2. Harcın karıştırılması.....	70
5.6.3. Harçların rutubet dolabında bekletilmesi.....	71
5.6.4. Prizmatik harç nümunelerinin basınç dayanımı tayini.....	71
5.7. Çimentoların SEM ile Mikroyapı İncelemeleri.....	71

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR.....	73
6.1. Klinkerin kimyasal, fiziksel, modüler ve mineralojik analizi.....	73
6.2. Kolemanit konsantratör atık nümunesinin kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları.....	74
6.3. Tinkal konsantratör atık nümunesinin kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları.....	75
6.4. Uçucu külün kimyasal ve fiziksel analizi.....	76
6.5. Taban külünün kimyasal ve fiziksel analizi.....	77
6.6. Alçıtaşının kimyasal analizi.....	78
6.7. Üretilen katkılı çimentoların fiziksel analizi.....	79
6.8. Üretilen katkılı çimentoların normal kıvam suyu, priz süresi ve hacim genişmesi değerleri.....	81
6.9. Katkılı çimentolardan elde edilen harçların basınç dayanımları.....	83
6.10. Üretilen katkılı çimentoların kimyasal analizleri.....	85

BÖLÜM 7.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	108
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	117

SİMGELER VE KISALTMALAR

C₃S	:Triksiyum silikat
C₂S	: Diksiyum silikat
C₃A	: Triksiyum alüminat
C₄AF	: Tetraksiyum alüminoferrit
C	: Kireç, CaO
S	: Silis, SiO ₂
A	:Alümin, Al ₂ O ₃
F	: Demir, Fe ₂ O ₃
S	: Kükürt triksit, SO ₃
M	: Magnezyum oksit, MgO
N+K	: Alkaliler, Na ₂ O+K ₂ O
TS	: Türk Standartları
ACI	: American Concrete Institute
ASTM	:American Society for Testing Materials
CANMET	: Canada Mineral and Energy Technology
SEM	: Scannig Electron Microscope
TÇMB	: Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
N	: Newton
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
g	: Gram
kg	: Kilogram
mg	Miligram
s	: Saat
dk	: Dakika
°C	: Celcius derecesi

H	: Hidratasyon ısısı
Ç	: Çimento
PÇ	: Portland çimentosu
KKAKÇ	: Kolemanit konsantratör atığı katkıli çimento
TKAKÇ	: Tinkal konsantratör atığı katkıli çimento
UKKÇ	: Uçucu kül katkıli çimento
TKKÇ	: Taban külü katkıli çimento
KKAUKKÇ	: Kolemanit konsantratör atığı ve uçucu kül katkıli çimento
KKATKKÇ	: Kolemanit konsantratör atığı ve taban külü katkıli çimento
TKAUKKÇ	: Tinkal konsantratör atığı ve uçucu kül katkıli çimento
TKATKKÇ	: Tinkal konsantratör atığı ve taban külü katkıli çimento



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Klinker Üretiminin Akım Şemasının Blok Diyagramı.....	34
Şekil 4.1. Cembureau 1994 Verilerine göre Avrupa'da uçucu küllü çimento iç satış değerler.....	52
Şekil 5.1. XRF cihazı	61
Şekil 5.2. Priz süresi tayin cihazları ve Le Chatelier halkaları.....	69
Şekil 6.1. Kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento (KKAKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	87
Şekil 6.2. Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento (TKAKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	88
Şekil 6.3. Uçucu kül katkılı çimento (UKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	89
Şekil 6.4. Taban küllü katkılı çimento (TKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	90
Şekil 6.5. Kolemanit konsantratör atığı + Uçucu kül katkılı çimento (KKAUKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	91
Şekil 6.6. Kolemanit konsantratör atığı + Taban küllü katkılı çimento	

(KKATKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	92
Şekil 6.7. Tinkal konsantratör atığı + Uçucu kül katkılı çimento (TKAUKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	93
Şekil 6.8. Tinkal konsantratör atığı + Taban külü katkılı çimento (BTTKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	94
Şekil 6.9. KKAKÇ ve TKAKÇ'larda katkı oranı-öğütme süresi ilişkisi.....	95
Şekil 6.10. UKKÇ ve TKKÇ'larda katkı oranı-öğütme süresi ilişkisi.....	96
Şekil 6.11. KKAUKKÇ, KKATKKÇ, TKAUKKÇ ve TKATKKÇ'larda katkı oranı- öğütme süresi ilişkisi.....	97
Şekil 6.12. PÇ hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	98
Şekil 6.13 PÇ hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	98
Şekil 6.14. UKKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	99
Şekil 6.15. UKKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	99
Şekil 6.16. UKKÇ-25 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	100
Şekil 6.17. UKKÇ-25 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	100

Şekil 6.18. TKKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	101
Şekil 6.19. TKKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	101
Şekil 6.20. KKAKÇ-1 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	102
Şekil 6.21. KKAKÇ-1 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	102
Şekil 6.22. KKAKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	103
Şekil 6.23. KKAKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x2000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	103
Şekil 6.24. KKAKÇ-9 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	104
Şekil 6.25. KKAKÇ-9 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	104
Şekil 6.26. TKAKÇ-1 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	105
Şekil 6.27. TKAKÇ-1 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	105
Şekil 6.28. KKAUKKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü.....	106

Şekil 6.29. KKATKKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü..... 106

Şekil 6.30. TKAUkkÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü..... 107

Şekil 6.31. TKATKKÇ- hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü..... 107



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Ticari önemi olan bor mineralleri.....	8
Tablo 2.3. Dünya bor rezervleri.....	9
Tablo 2.4. 1988 yılı itibariyle Türkiye bor rezervleri dağılımı.....	11
Tablo 2.5. Bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları.....	20
Tablo 3.1. Klinker ana bileşenleri.....	36
Tablo 3.2. Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları.....	36
Tablo 3.3. Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri.....	37
Tablo 4.1. Termik santral atıkları ve atık miktarları.....	45
Tablo 4.2. Termik santral küllerinin kullanım alanları.....	46
Tablo 4.3. Uçucu küllerin tipik kimyasal kompozisyonlarının yüksek fırın cürufu, kil ve çimento ile karşılaştırılması.....	49
Tablo 4.4. Türkiye’de kömüre dayalı bazı termik santraller ve kül üretim miktarları	50

Tablo 5.1. Üretilen katkılı çimentoların cinsleri ve kodları.....	58
Tablo 5.2. Üretilen katkılı çimento karışımlarına giren malzeme miktarları.....	63
Tablo 6.1. Klinkerin kimyasal, fiziksel, modüller ve mineralojik analizi.....	73
Tablo 6.2. Kolemanit konsantratör atık nümunesinin kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları.....	74
Tablo 6.3. Tinkal konsantratör atık nümunesinin kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları.....	75
Tablo 6.4. Uçucu külün kimyasal ve fiziksel analizi.....	76
Tablo 6.5. Taban külünün kimyasal ve fiziksel analizi.....	77
Tablo 6.6. Alçıtaşının kimyasal analizi.....	78
Tablo 6.7. Üretilen katkılı çimentoların fiziksel analizi.....	79
Tablo 6.8. Üretilen katkılı çimentoların normal kıvam suyu, priz süresi ve hacim genişmesi değerleri.....	81
Tablo 6.9. Katkılı çimentolardan elde edilen harçların basınç dayanımları.....	83
Tablo 6.10. Üretilen katkılı çimentoların kimyasal analizleri.....	85

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Kolemanit konsantratör atığı, tinkal konsantratör atığı, uçucu kül, taban külü, öğütme, basınç dayanımı, çimento karışımları, XRF, SEM

Bor endüstri atıkları ülkemiz teknoloji ve ekonomisine yararlı olabilecekleri bilinmesine rağmen yeterince değerlendirilememektedir. Bu çalışmada Kütahya-Emet-Hisarçık yöresindeki kolemanit konsantratör atıkları ve Eskişehir-Kırka yöresindeki tinkal konsantratör atıkların Kütahya Seyitömer Termik Santrali atıkları (uçucu kül ve taban külü) ile birlikte değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada söz konusu atıklar çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Bu sayede çimento üretiminde enerji tasarrufu sağlanması ve atık maddelerin çevreye verebilecekleri zararların da giderilmesi araştırılmıştır.

Kolemanit konsantratör atığı, tinkal konsantratör atığı , uçucu kül ve taban külü önce ayrı ayrı belirli oranlarda çimento klinkerine katılmış, daha sonra değişik oranlarda kolemanit konsantratör atığı-uçucu kül, kolemanit konsantratör atığı-taban külü, tinkal konsantratör atığı-uçucu kül, tinkal konsantratör atığı-taban külü varyasyonları katkı maddesi olarak denenmiştir.

Katkıların, çimentonun priz süresi, hacim genişmesi, basınç dayanımı, öğütme süresi gibi özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Çimento karışımlarına ait fiziksel ve mekanik özellikler TS 24' e göre tayin edilmiştir. Kimyasal analizler ise XRF ve volumetrik metotlara göre yapılmıştır.

Çimento karışımlarının fiziksel , kimyasal ve mekanik özellikleri ilgili Türk Standartlarıyla uyum halindedir. Böylece bu çalışmada kullanılan katkıların çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilceği bulunmuştur.

UTILIZATION OF BORON INDUSTRY WASTES IN CEMENT PRODUCING AS AN ADDITIVE MATERIAL

SUMMARY

Key words: Colemanite concentrator waste, tincal concentrator waste, fly ashes, bottom ashes, compressive strenght, cement mixes, XRF, SEM

Although boron Industry wastes can be benefical in terms of technology and economy for our Country, they do not utilize enough. In this work, colemanite concentrator wastes from Kütahya-Emet-Hisarçık and tincal concentrator wastes from Eskişehir-Kırka with Seyitömer thermal power plant wastes utilize in cement producing as an additive material. Thus energy saving in cement poduction and elimination of enviromental problems caused by these wastes were investigated.

The effects of the additives on setting time, volume expansion, compressive strenght and grinding time of cement were studied.

The physical and mechanical properties of the cement mixes were determined according to TS 24, chemical analysis were performed by XRF and volumetric methods.

The chemical, physical and mechanical properties of cement mixes are suitable in accordance with related Turkish Standarts. It was found that the additives used in this study can be utilized as an additive material in producing cement.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanların besin maddeleri dışında hemen hemen her tüketim alanına girmiş olan bor, çok gelişmiş ekonomilerin önemli bir hammaddesidir. Bor minerallerinin ve bileşiklerinin üretimini büyük ölçüde ABD ve Türkiye gerçekleştirmektedir. Dünya bor mineralleri rezervinin % 65'ine sahip Ülkemizde bor cevherleri ağırlıklı olarak Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek yörelerinden çıkarılmaktadır.

Kütahya-Emet-Hisarçık'ta açık işletme yöntemiyle çıkarılan kolemanit cevheri, kırma, yıkama ve eleme metotları ile konsantratörde zenginleştirilmektedir. Konsantratörde işlenen ham cevherin yaklaşık % 10'luk kısmı atık malzeme olarak kalmaktadır. Eskişehir-Kırka'da çıkarılan tinkal cevheri de aynı işlemlere tabi tutulmaktadır. Bu iki bor işletmesinde milyonlarca ton atık malzeme oluşmuştur (1). Bu atık malzemenin çevreye zararı da söz konusudur. D.S.İ. Genel Müdürlüğü tarafından yapılan bir araştırmada, sulama sularında çevreye zararı olmayan bor konsantrasyonunun maksimum 3.75 ppm olduğu bulunmuştur (2). Kolemanit ve tinkal konsantratör atıklarının kimyasal bileşimindeki sekiz oksit (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O) çimentonun ve çimento üretiminde kullanılan diğer katkı maddelerinin de bileşimini oluşturmaktadır. Katkı maddelerinin kullanılması, çimento üretiminde maliyetlerin düşürülmesi, hammadde kaynaklarından tasarruf sağlanması gibi ekonomik ve ekolojik yararlar sağlamaktadır. Bu nedenle günümüzde çimento üretiminde katkı maddelerinin kullanılması konusuna önem verilmektedir.

Termik santral atıkları (uçucu kül ve taban külü) da, Ülkemiz endüstrisinde değerlendirilebilecek atık maddelerdendir. Bu atıklar da çevre problemlerine neden olmaktadır.

Bu çalışma da, kolemanit konsantratör atıkları (25 mm elek altı atığı), tinkal konsantratör atıkları (25 mm elek altı atığı), uçucu kül ve taban külü ayrı ayrı ve birlikte çeşitli yüzdelerde portland çimentosu klinkeriyle karıştırılarak aşağıdaki katkılı çimentolar elde edilmiştir:

KKAKÇ (Kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento),

TKAKÇ (Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento),

UKKÇ (Uçucu kül katkılı çimento),

TKKÇ (Taban külü katkılı çimento),

KKAUKKÇ (Kolemanit konsantratör atığı ve uçucu kül katkılı çimento),

KKATKKÇ (Kolemanit konsantratör atığı ve taban külü katkılı çimento),

TKAUKKÇ (Tinkal konsantratör atığı ve uçucu kül katkılı çimento),

TKATKKÇ (Tinkal konsantratör atığı ve taban külü katkılı çimento).

Elde edilen katkılı çimentolar üzerine Türk Standartlarında belirtilen deneyler uygulanmıştır.

BÖLÜM 2. BOR ve BOR MİNERALLERİ

2. 1. Bor Elementi

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir. Bor elementi yer kabuğunda % 0,001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunur.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. α - ve β - rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflardır. α - rombohedral yapı 1200°C'nin üzerinde bozulur, ve 1500°C 'de β - rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000°C'nin üzerinde β - rombohedral'e dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde β -rombohedral forma dönüşür. Bor'un fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak, yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (3).

Tablo 2.1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değeri
Atomik ağırlık	10.811± 0.003
Ergime noktası	2190 ± 20 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Yoğunluk	
Sıvı	2.08 g/cm ³
Amorf	2.3 g/cm ³
α-rombohedral	2.46 g/cm ³
α-tetragonal	2.31 g/cm ³
β-rombohedral	2.35 g/cm ³
Elde etme sıcaklığı	
Amorf	800 °C
α-rombohedral	800-1000 °C
α-tetragonal	1100-1300 °C
β-rombohedral	1300 °C

2.2. Bor Mineralleri

Doğada serbest olarak bulunmayan borun çok sayıda minerali bilinmektedir. Bilinen bor mineralleri hakkında aşağıda daha geniş bilgi verilmektedir (4,5).

2.2.1. Kristal suyu içeren boratlar

Kernit (Razorit), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Kristal sistemi monokliniklidir. Sertliği 2.5-3, yoğunluğu 1.908 g/cm³'tür. Çok kırılımandır. Nadiren kristal olarak, genellikle lifli

yapıda , dilinebilen kütleler şeklinde bulunur. Renksiz ve saydamdır; dehidrasyon neticesinde yüzeyi beyaz ve opak tinkalkonit ile kaplanır. Dilinim yüzeylerinde camsı, ipek veya sedef parlaklığı gösterir. Soğuk suda yavaş çözünür.

Tinkalkonit, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:Hekzagonaldır. Sertliği bilinmemektedir; yoğunluğu 1.88 g/cm^3 'dir. Toz halinde bulunur. Beyaz renkte, opak ve mattır. Diğer boratların hidrasyon ve dehidrasyon ürünüdür.

Boraks (Tinkal), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: Monoklinikdir. Sertliği 2-2.5, yoğunluğu 1.715 g/cm^3 'tir. Konkoidal kırılır. Kristalleri kısa, prizmatiktir. Renksiz veya beyazdan grimsi, yeşilimsi, veya mavimsi renge kadar olabilir. Camsı parlaklıktadır.

Üleksit, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:Triklindir. Sertliği 2.5, yoğunluğu 1.955 g/cm^3 'dir. Kırılmandır. Genellikle yumrular halinde bulunur. İpek parlaklığında ve beyaz renktedir. Soğuk suda az, asit içinde ise kolayca çözünür. Üleksitin alterasyonu ile kolemanit ve jips oluşur.

Kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Monoklinikdir. Sertliği 4.5, yoğunluğu 2.42 'dir. Kısa prizmatik kristaller veya masif agregatlar halinde bulunur. Renksiz, beyaz, sarımsı beyaz , grimsi olabilir. Saydamdır. Isıtıldığında çatırdayarak pudra halinde kavrulur. Sıcak klor asidinde tamamen, $20-25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' deki suda ise çok az çözünür. Özellikle cam yünü ve borik asit imalinde kullanılır.

Pandermit, $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Kesin olmamakla birlikte triklindir. Sertliği 3-3.5, yoğunluğu 2.42 g/cm^3 'dir. Yumrular veya yumuşak tebeşirimsi ve sert, kompakt kütleler halinde bulunabilir.

Probertit, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Monoklinikdir. Sertliği 3.5, yoğunluğu 2.141 g/cm^3 'dir. Tek kristalleri nadirdir, genellikle radyal agregatlar olarak bulunur. Renksiz, saydam ve camsıdır. Kolemanit ve üleksit ile birlikte bulunur.

Meyerhofferit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 İnyoit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
 Kurnakovit, $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
 İnderit, $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
 Hidroborasit, $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Veatçit, $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.2.2. Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)

Borasit, $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$: Ortorombiktir. Sertliği 7-7.5, yoğunluğu 2.95 g/cm^3 'dir. Kristalleri kübik, dodekahedral, tetrahedraldır. İnce taneli veya lifli yapıda bulunur. Renksiz, beyaz, gri, soluk yeşil-koyu yeşil arası renklerdedir.

Szaibelyit, MgBO_3H : Ortorombiktir. Sertliği 3-3.5, yoğunluğu 2.6 g/cm^3 'dir. Lifli veya yumrulu yapıda bulunur. Beyaz-saman sarısı arası renklerdedir. İpeksi-mat arası parlaklıktadır.

Teepleit, $\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$
 Bandilit, $\text{Cu B}(\text{OH})_4\text{Cl}$
 Hilgardit, $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}$
 Fluoborit, $\text{Mg}_3\text{F}_3(\text{BO}_3)$
 Hambergit, $\text{Be}_2(\text{OH},\text{F})\text{BO}_3$
 Suseksit, MnBO_3H
 Roveit, $\text{Ca}_2\text{Mn}_2^{2+}(\text{OH})_4 (\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2)$
 Semanit, $\text{Mn}_3^{2+} (\text{OH})_2(\text{B}(\text{OH})_4) (\text{PO}_4)$
 Viserit, $\text{MnB}_2\text{O}_5(\text{OH},\text{Cl})_4$
 Lüneburgit, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Kahnit, $\text{Ca}_2\text{BaSO}_4(\text{OH})$
 Sulfoborit, $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.2.3. Borik asit

Sassolit (Doğal borik asit), $B(OH)_3$: Triklindir. Sertliği 1, yoğunluğu 1.46-1.52 g/cm^3 'dir. Beyaz ve gri renklindedir. Saydamdır ve sedef parlaklığı gösterir.

2.2.4. Susuz boratlar

Jeremejevit, $Al_6B_5O_{15}(OH)_3$

Kotoit, $Mg_3B_2O_6$

Ludvigit, $(Mg, Fe^{2+})_2 Fe^{3+}BO_5$

Hulsit, $(Fe^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{4+})_3 BO_3O_2$

2.2.5. Borofluoritler

Avagadrit, $(K,Cs) BF_4$

Ferruksit, $NaBF_4$

2.2.6. Borosilikat mineralleri

Bakerit, $Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)_3 \cdot H_2O$

Datolit, $CaBSiO_4OH$

Dumortiyerit, $Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$

Grandidiyerit, $(Mg, Fe) Al_3BSiO_9$

Hovlit, $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$

Safirin, $Mg_{3.5} Al_9Si_{1.5}O_{20}$

Searlesit, $NaBSi_2O_6 \cdot H_2O$

2.2.7. Ticari nemi olan bor mineralleri

Doğada varolan bor minerallerinden ticari açıdan en önemlileri boraks (tinkal) ve kolemanittir. Ticari değeri olan ve endüstride kullanılan bor mineralleri Tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2 Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Mineral	Formül	% B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Boraks(tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	Kırka, Emet, Bigadiç, ABD
Kernit (razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	Arjantin, ABD
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Bigadiç, Kırka, Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	Türkiye, ABD
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.0	Emet, Bigadiç, Kestelek, ABD
Pandermit (priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	Sultançayır
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	Almanya
Szalbelyit	MgBO ₂ (OH)	41.4	Rusya

2.3. Rezervler ve Yataklar

Dünyadaki bor mineralleri rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünya rezervinin B₂O₃ bazında 1 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir (6). Bor içeriği olarak dünya rezervi ise yaklaşık 360 milyon tondur.

Bilinen dünya rezervlerinin %90'nuna Türkiye ve ABD sahiptirler. Önem sırasına göre diğer rezervler ise Kazakistan, Çin Halk Cumhuriyeti, Arjantin, Bolivya, Şili ve Peru'da toplanmıştır. Tablo 2.3'de 1985 yılı itibariyle dünya bor rezervleri verilmiştir (7).

Tablo 2.3.- Dünya Bor Rezervleri (B₂O₃ Bazında)

Ülkeler	Rezerv (Ton)	% Payı
Türkiye	803 000 000	63.0
ABD	209 000 000	16.4
B.D.T.	136 000 000	10.7
Şili	41 000 000	3.2
Çin Halk Cumhuriyeti	36 000 000	2.8
Peru	22 000 000	1.7
Bolivya'	19 000 000	1.5
Arjantin	9 000 000	0.7
TOPLAM	1 323 000 000	100.0

2.3.1. Türkiye'nin borat yatakları

Türkiye'deki bilinen başlıca borat yatakları Zonguldak-Mersin hattının batısında kalan bölgelerde yer almaktadır. Bu yatakların karasal ortamda (akarsu ve göl) depolanmış marn ve killerle, bazen kireçtaşları ile ara katlı olarak Miosen ve Pliosen tortul serileri içinde oluşmuştur (8). Türkiye'nin ekonomik değer ifade eden borat yatakları hakkında daha geniş bilgi aşağıda verilmiştir.

a) Kırka Borat Yatakları: Ankara'nın 240 km batısında Eskişehir ili sınırları içindedir. Yataklar Neojen tortulları arasında yer almaktadır. Miosen'de mevcut göl ortamlarına volkanik faaliyetleri neticesinde fay zonlarında gelen hidrotermal çözeltilerin, ortamın fiziko-kimyasal koşulları altında çökelerek boratları oluşturduğu sanılmaktadır. Boratlar kil, tuf ve marn ile arakatlı olup, kireçtaşı borat merceklerinin altında ve üstünde bulunur. Yatağın sondajlarla kesilen kalınlıkları 2-150 m arasında değişmekte olup, aritmetik ortalaması 70 m'dir.

Yataktaki başlıca bor mineralleri boraks, kolemanit ve üleksittir. Bu minerallere ilaveten yatakta tinkalkonit, tunelit (SrB₆10.4H₂O), kurnakovit, inyoit meyerhofferit

ve hidroborsit mineralleri de oluşmuştur. Ana mineral olan mineral boraks konsantrasyonunun en yüksek olduğu yer, yatağın merkezi olan Sarıkaya'dır.

Boraks, 0.1-1.0 cm iriliğinde subhedral ve anhedral kristaller halindedir. Yatağın kenar kesimlerinde ana mineral üleksittir ve genellikle lifli masif yapıdadır.

Kolemanit , yatağın alt ve en üst kısımlarında yumrular ve geod'lar halinde bulunur. Yatakta birbirine tedricen geçiş gösteren ve boraks kristalleri ile killerin yer değiştirmesine göre sınıflandırılan 3 tip cevhere rastlanmaktadır: bantlı cevher, bileşik cevher (yeşilimsi, sarımsı ve kahverenginin değişik tonlarında) ve camsi cevher (saydam, beyaz renkte olup tuz görünümündedir). Kırka boraks yatağı dünyanın en büyük rezervine sahiptir.

b) Emet Borat Yatakları: Kütahya ilinin sınırları içinde, Kırka ve Bigadiç borat bölgeleri arasında yer almaktadırlar. Yatakları, Orta Oligosende playa göllerinin çamurları içinde oluştuğu belirtilmektedir (9). Bor mineralleri marn, volkanik tuf ve killerle arakatlı olarak iki sedimenter havzada oluşmuşlardır. Bölgedeki başlıca borat zonları Hisarcık, Espey, Killik ve Hamamköy yörelerindedir. Yataklarda en çok bulunan bor minerali kolemanit olduğundan , ticari açıdan kolemanit yatakları olarak adlandırılırlar. Kolemanit çoğunlukla yumrular halindedir. Küçük yumrular küresel, iri yumrular ise ovoiddir. Yataklarda yan bor mineralleri olarak meyerhofferit, üleksit, tunelit, terugit, hidroborsit ve veatçit görülür. Emet borat yataklarının özelliklerinden biri de nispeten yüksek arsenik ve stronsiyum içerikleridir.

c) Bigadiç Borat Yatakları: Yataklar, Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusundadır. Bigadiç borat havzası yaşlı neojen tektonik bir gölün kapladığı alandır. Yataklarda, marn, borat, kil ve tuf ardışık dizilmişlerdir. Boratlar 1-3 m kalınlıkta tabakalar halinde killer arasında yer alır (8). Başlıca mineraller kolemanit ve üleksittir. Kolemanit yataklarındaki arsenik oranı çok düşüktür ki bu özellik cevherin önemini arttırmaktadır.

d) Kestelek Borat Yatakları: Bursa ilinin Mustafakemalpaşa ilçesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Yatak, klasik neojen sedimantasyonunda

oluşmuştur. Neojen tortulların kalınlığı yer yer volkanitlerle ve genç altüvyonlarla örtülmüştür. Boratlı katmanlar, kil-marn-tüf serisi içinde oluşmuştur.

Killerle ayrılmış üç boratlı katman vardır. Bu katmanlarda boratlar kolemanit yumruları biçimindedir. Yumruların büyüklükleri birkaç cm'den 80-100 cm'ye kadar değişir. Başlıca bor minerali kolemanit olup, hidroborasit, probertit, meyerhofferit ve üleksit yan mineraller olarak görülür. Yatağın 3.6 milyon ton görünür, 2.1 milyon ton muhtemel ve 2.3 milyon ton mümkün olmak üzere ortalama % 29.4 B₂O₃ tenörlü toplam 8 milyon ton rezervi vardır. Tablo 2.4'te 1988 yılı itibarıyla Türkiye bor rezervleri dağılımı gösterilmiştir (8).

Tablo 2.4. Türkiye Bor Rezervleri Dağılımı

Yeri	Rezervi(ton)	B ₂ O ₃ Bazında Rezerv	Tenör % B ₂ O ₃	Toplam Rezervde % Oranı
Kütahya-Emet	886 743 000	310 360 000	35	38.64
Balıkesir-Bigadiç	1 029 722 000	360 403 000	35	44.6
Bursa-Kestelek	8 142 000	2 850 000	35	0.36
Eskişehir-Kırka	518 535 000	129 634 000	25	16.14
TOPLAM	2 443 142 000	803 247 000	-	100.0

2.3.2. Dünyanın diğer borat yatakları

Türkiye'den sonra dünyanın bilinen en önemli borat yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'nde bulunmaktadır. Bu bölgedeki Kramar yatağı % 75 boraks ve % 25 kernit içerir. % 25 B₂O₃ içeren cevher rezervinin 100 milyon tondan fazla olduğu rapor edilmektedir (3). Yine aynı bölgedeki Searles Gölü sodyum borat rezervlerinin 50 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir fakat ne kadarının

çıkarılabilir olduğu konusunda bilgi yoktur. San Bernardino ilinin (Kaliforniya) batısında düşük tenörlü iki kolemanit yatağı daha bulunmaktadır. Bu iki yatağın % 5-

% 17 arası B_2O_3 içeren 94 milyon ton cevher rezervi olduğu sanılmaktadır. ABD'nin diğer bor yatakları Death Valley bölgesinde Inyo illindeki % 20 B_2O_3 içerikli 20 milyon ton cevher rezervli kalsiyum ve sodyum-kalsiyum borat yatağı ve Nevada, Clark İli'ndeki düşük tenörlü bir kolemanit yatağıdır. Ayrıca, Utah'daki Büyük Tuz Gölü sularında 20-35 ppm bor bulunmaktadır.

B.D.T.'nin magnezyum borat yatakları Hazar Denizi'nin kuzeyinde İnder yöresinde ve Baykal gölü yakınlarında bulunmaktadır.

Çin'deki bor yatakları hakkında geniş bir bilgi yoktur. Önemli yataklardan biri Tsinghai İli'ndeki İksaydam Gölü yöresindedir.

Kuzeybatı Arjantin'deki borat mineralizasyonu küçük ve dağınık yataklar halindedir. En önemli yataklar Salar del Hombre Muerto havzasındaki Tincalayu'dadır. Şili, Antofagasta Eyaletinin Salar de Ascatan yöresinde üleksit yataklarına sahiptir.

2.4. Madencilik-Zenginleştirme ve Üretim Kapasiteleri

Bor mineralleri yatakların derinliğine göre açık işletme veya yer altı madencilik yöntemlerine göre çıkarılır. Tüvenan cevher genellikle kırma-eleme ve yıkama işlemlerine tabi tutularak zenginleştirilir.

Kırka tinkal yatağında tüvenan cevher üretimi açık işletme yöntemi ile yapılmaktadır. Dekapaj işlemi $4.6 m^3$ kepçe kapasiteli ekskavatörlerle yapılmakta olup, patlatma ve kısmen ripirlenerek gevşetilen cevher kamyonlarla konsantratöre yollanmaktadır. Konsantratör tesisleri kırma-eleme ve yıkama birimlerinden oluşmuştur. Cevher 25 mm tane büyüklüğüne kırılarak stoklanmakta, buradan da bant konveyörlerle yıkama birimine geçmektedir. Yıkama biriminde yaş titreşimli elekler,

aşındırmalı skruber selüleri, hidrosiklonlar, spiral klasifikatörler ve santrifüj kurutucular bulunmaktadır. Yıkama biriminde cevher yüzeyindeki kil ve steril maddeler ayrılır. Kurutuculardan % 6 nemle çıkan konsantre silolarda stoklanır.

Emet-Hisarçık'ta cevher üretimi açık ocak yöntemi ile yapılmaktadır. Açık ocakta cevher kalınlığı ortalama 21 m'dir. Espey'de ise üretim kapalı ocaklardan

yapılmaktadır. Madencilik yöntemi kısmen rambleli, kısmen göçertmeli uzun ayaktır. Rample malzemesi olarak üretim artığı kil kullanılmaktadır. Açık ve kapalı ocaklardan elde edilen tüvenan cevher konsantratörde kırma-eleme ve yıkama işlemleri ile kilden arındırılır. Sonuçta % 40-47 B₂O₃ tenörlü, 25-100 mm, 3-25 mm ve 2-3 mm ebatlı konsantre ürünler elde edilmektedir.

2.5. Bor Bileşikleri Üretimi

Borun çok sayıda bileşiği olmakla beraber teknik olarak büyük miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan dört ana bileşiği vardır. Sanayide kullanılmak üzere veya laboratuvar araştırmaları için diğer bor bileşikleri ise genellikle bu 4 ana bileşikten üretilirler.

Bu bileşikler şunlardır:

1. Borik asit (H₃BO₃)
2. Boraks Dekahidrat (Na₂B₄O₇.10 H₂O)
3. Boraks Pentahidrat (Na₂B₄O₇.5 H₂O)
4. Susuz Boraks (Na₂B₄O₇)

Bunlara ek olarak Sodyum Perborat (NaBO₂. H₂O₂.3H₂O) ve susuz borik asitten (B₂O₃) de söz edilebilir. Türkiye'de halen borik asit, boraks dekahidrat, boraks Pentahidrat, sodyum perborat üretilmektedir.

2.5.1. Türkiye’de boraks üretimi

Türkiye’de boraks üretimi 1970 yılına kadar kolemanit’ten soda ve bikarbonat kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntem ekonomik olmadığı için 1970’de terkedilerek tinkalden üretime geçilmiştir (10,11,12). Bandırma Boraks Tesisi 20.000 ton/yıl

kapasite ile 1968’de kurulmuş, sonradan boraks dekahidrat üretim kapasitesi 55.000 ton/yıla çıkarılmıştır.

Kırka Bor Türevleri Tesisi 1984 yılında deneme çalışmalarına başlamıştır. Bu tesis, Kırka Konsantratör Tesisinden temin edilecek yılda 405.000 ton konsantreyi işleyerek 160.000 ton/yıl boraks pentahidrat, 17.000 ton/yıl boraks dekahidrat ve 60.000 ton/yıl susuz boraks eritecek kapasitededir.

a) Bandırma’da Boraks Üretimi

Tinkal konsantresi bir paletli besleyici ve elevatörle reaktöre beslenir. Bu reaktörler buharla ısıtılmakta ve sıcaklıkları 100°C’ye yakın tutulmaktadır. Flokülan ilavesi ile tinkalin içerdiği kil, dolomit gibi safsızlıklar çöktürülür. Çözme tankının temizlik durumuna göre üstteki berrak faz tabandan 30 cm veya 50 cm kalana kadar kristalizöre boşaltılır (toplam reaktör yüksekliği 340 cm). Kil üzerine yeniden bir miktar ana su (50-70 cm kadar) alınıp flokülan ilavesi ile ikinci çöktürme yapılır.

Berrak faz bir sonraki çözme işleminde kullanılmak üzere bir ara tanka alınır. Kil içeren 30-50 cm lik kısmı kanala boşaltılır. Çözme tankının tabanında toplanan çözünmeyenler gerektiğinde tamamen kanala boşaltılır. Kristalizöre alınan çözelti tek kademede 35 °C’de kristallendirilir. Kristalizasyon işlemi 4 saat sürmektedir. Bu sürenin kısaltılması halinde çok küçük kristaller oluşmaktadır. Sıcaklık 33 °C civarında iken çözelti santrifüjlenmekte ve santrifüjlenen süspansiyondan kristaller alınarak bir bantla ara depoya oradan da kurutucuya sevk edilmektedir. Bu kurutucu 55 °C’de çalışmaktadır. Sıcak hava ile çalışan döner tepsili kurutucunun içinde vantilatörler vardır ve bu hava kısmen doymuş vaziyette çalışmaktadır. İçinde çok

fazla hava sirkülasyonu olmadığından ince tozların dışarı kaçma olasılığı az olmaktadır. Kurutulan kristaller ambalajlanarak satılmak üzere stoka gönderilir.

b) Kırka'da Boraks Üretimi

Kırka Bor Türevleri Tesisi, çözme, kristallendirme, kurutma ve ergitme olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır.

I. Çözme Bölümü: Tinkal konsantresi buharla ısıtılan ve içinde karıştırıcı bulunan çözme tankına beslenir. Burada sirküle ettirilen zayıf çözelti ve suyla karıştırılarak çözülür. Çözme tankı sıcaklığı 98 °C'de tutulur.

Tinkal konsantresindeki çözünmeyen safsızlıkların flokülasyonu için, çözme tankı muhtevası ve flokülasyon çözeltisi dairevi tiknere beslenir. Boraks çözeltisi tikner taşkanı olarak alınır, filtre edilir, kristalizöre beslemek üzere depolanır. Tikner alt çıkışı ise, ikinci bir flokülasyona tabi tutulduktan sonra atık göletine gönderilir.

II. Kristallendirme Bölümü: Besleme tankından alınan çözelti 66 °C'de vakumla çalışan penta kristalizatörüne gönderilir ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalleri elde edilir. Kristaller bir tanka alınır, hidrosiklon ve santrifüjde kristaller ve çözelti ayrılır. Çıkan çözelti $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ kristalleri elde etmek için 46 °C'de çalışan deka kristalizatörüne gönderilir. Bu kristalizatörden alınan kristaller de bir tanka alınır. Hidrosiklon ve santrifüjde çözülden ayrılır. Ana çözelti, beslenen tinkal konsantresini çözmek için tekrar çözme tankına gönderilir. Pentahidrat ve dekahidrat kristalleri kurutma ve ergitme bölümüne gönderilir.

III. Kurutma ve Ergitme Bölümü: Boraks Dekahidrat kristallerinden bir kısmı önce döner kurutucuda kurutulur. Kurutulmuş kristallerin bir kısmı bir elekten geçirilerek istenen tane büyüklüğündeki kristaller mamul rafine boraks dekahidrat olarak depolamaya gönderilir. Elek üstü elek altı ve geri kalan ile bir direkt döner kurutucuda kurutulan dekahidrat kristalleri ikinci döner kavurucuda kalsine edilerek 2.5 mol su ihtiva eden boraks elde edilir. Kalsine edilmiş bu boraks ham boraks

pentahidratın elek üstü ve elek altıyla beraber ham susuz boraks elde etmek için suyu uçurulmak üzere ham boraks fırınına gönderilir.

Pentahidrat kristalizatöründe elde edilen boraks pentahidrat kristalleri esas olarak ham boraks pentahidrat üretiminde kullanılır. Bunun için pentahidrat kristalizatöründen alınan boraks pentahidrat döner kurutucuda kurutulur. Kurutulan

kristaller istenen tane büyüklüğüne göre ayrılmak için bir elekten geçirilir. Elek altı ve elek üstü 2.5 mol su ihtiva eden boraksla beraber ham susuz boraks elde etmek

üzere ham boraks fırınına gönderilir. Fırından ergimiş halde çıkan boraks içten soğutmalı merdanelerde soğutularak levha haline getirilir daha sonra levha kırıcı ve çekiçli kırıcıda kırılır. Elekten geçirilerek istenen tane büyüklüğündeki ürün depolamaya gönderilir.

2.5.2. Türkiye’de borik asit üretimi

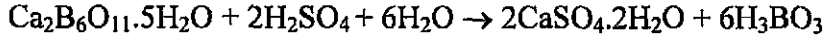
a) Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Borik asit fabrikası Bandırma’da olup 1968 yılında 6.000 ton/yıl kapasite ile faaliyete geçmiş ve halen 25.000 ton/yıl kapasite ile faaliyetini sürdürmektedir.

Borik asit kolemanit cevherinden (% 43 B_2O_3) kesikli yöntemle üretilmektedir. Çeneli kırıcıda 250 mm’den 50 mm’ye kırılan cevher çekiçli değirmende 50 mm’den 10 mm’ye kırıldıktan sonra 600-700 °C’de bir döner fırında kalsine edilmektedir.

Kolemanit kil mineralleri ile beraber olduğundan, süzme işleminde rahatlık sağlaması ve kolemanit kristallerinin patlayarak küçük taneciklere ayrılıp öğütme işlemini azaltması nedeniyle kalsinasyon işlemi yararlı olmaktadır. Alümina silikat bileşimindeki killer ($Al_2O_3.SiO_2.xH_2O$) kalsinasyon sırasında sularını kaybederek plastik özelliklerini yitirirler ve şişmezler, bu şekilde kolloid oluşturmayıp filtreyi

tıkamamaktadır. Böylece hazırlanan kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak ana çözelti H_2SO_4 ile 95-100 °C'de karıştırılmaktadır.

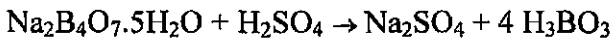


Reaksiyon sonucu oluşan alçıtaşı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) çökelir, borik asit ise çözeltide kalmaktadır. Alçıtaşı (Jips) basınçlı döner filtrelerde ve filtre preslerde süzülür. Süzüntü kristalizörlerde soğutulularak borik asit kristallendirilir ve santrifüjlere verilir.

Santrifüjlerden alınan H_3BO_3 kurutucularda kurutulup 50 kg'lık veya 1 tonluk torbalara konur. santrifüjden çıkan ana çözelti reaktöre yeniden verilir.

b) Tinkal'den borik asit üretimi

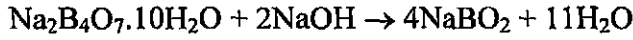
Tinkalden sodyum sülfat yan ürünlü borik asit üretimi üzerine TÜBİTAK, Marmara Araştırma Enstitüsü Kimya Bölümünde bir proses geliştirilmiştir (13). Bu prosesin özelliklerinden biri, reaksiyon sonucu soğutulup 35°C'de kristallendirilen borik asidin yıkanarak tekrar santrifüjlenmesiyle (tekrar kristallendirmeye gerek kalmadan) yüksek saflıkta ürün elde edilmesidir. Ana suyun 10 °C' ye kadar soğutulması ile de, Gemlik Rayon Fabrikasında uygulanan sodyum sülfat üretiminde olduğu gibi önce glauber tuzu kristallendirilmektedir. Prosesin diğer bir özelliği de ana suya NaOH veya Na_2CO_3 eklenerek sodyum sülfatın kristalizasyonu sağlanır. Bu sırada borik asitin çökmemesi için ortamda Na_2O/B_2O_3 mol oranını 0.2 yani sodyum pentaborat kompozisyonunda olmalıdır. Böylece borik asit çözeltide tutulmakta ve sadece sodyum sülfat kristallendirilmektedir. Geliştirilen bu prosesin son derece rahat işlediği bulunmuştur.



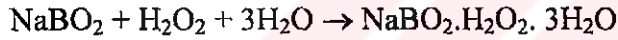
TÜBİTAK, MAE Kimya Bölümünde diğer bir araştırma konusu da tinkalden elektroliz yoluyla borik asit ve sodyum hidroksit üretimidir (14).

2.5.3.Sodyum perborat üretimi

Sanayide sodyum perborat üretimi elektrolitik ve kimyasal olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır. Son yıllara kadar her iki yöntem de kullanılmaktaydı. Bugün verimi daha yüksek ve ekonomik olduğundan kimyasal yöntem tercih edilmektedir. 20 000 ton/yıl kapasiteli sodyum perborat fabrikası 1975 yılında Bandırma'da kurularak faaliyete geçirilmiştir. Boraks dekahidrat % 50'lik sodyum hidroksit çözeltisi ile karıştırılarak metaborat çözeltisi elde edilir:



Ana çözelti içindeki çözünmeyen parçaların ayrılması için metaborat, basınç filtrelerine gönderilir. Süzülen çözelti atmosferik soğutucularda ters akımla hava ile soğutulur. Daha sonra kristalizörde % 50'lik hidrojen peroksit ilavesiyle sodyum perborat kristallendirilir.



Sodyum perborat çözeltisi santrifüjde çözeltisinden ayrılır. Nemli kristaller kurutucuda kurutulduktan sonra elenerek paketlenmek üzere depolanır ve 50 kg'lık neme dayanıklı kağıt torbalarda ambalajlanarak piyasaya arz edilir.

2.6. Bor Mineralleri Ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Boru çağımızın madeni olarak adlandırmak yerinde olacaktır. Zira bugün kullanılmakta olan birçok malzemenin imalinde bor önemli miktarlarda girmekte ve geliştirilmekte olan teknoloji içinde de çok önemli bir yer almaktadır. Dünyanın en büyük bor rezervine sahip olan Türkiye bu bakımdan çok şanslıdır.

Bor mineral ve bileşikleri ticari olarak çok geniş ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Üretilen bor minerallerinin büyük bir kısmı bor bileşikleri elde edilmesinde, çok az bir kısmı da doğrudan mineral olarak kullanılır. İkinci uygulamaya örnek olarak

kolemanitin doğrudan tekstil cam elyafı yapımında, cam ve metalürji endüstrisinde, üleksit ve probertitin ise selülozik ve cam elyaf yalıtım malzemesi yapımında kullanılması verilebilir.

Günlük hayatımızda ve endüstride çok çeşitli amaçlarla kullanılan çeşitli bor mineralleri ve bileşiklerinin kullanım alanları Tablo 2.5.' de verilmiştir.

Dünyada bor minerallerini ve bileşiklerini tüketen sanayi dallarını aşağıdaki gruplara ayırmak mümkündür.

Cam Sanayi

Seramik Sanayi (Emaye, frit ve sır)

Temizleme ve beyazlatma sanayi

Yanmayı önleyici maddeler

Tarım

Metalürji

Nükleer uygulama

Diğer kullanım alanları

2.6.1 Cam sanayi

Normal cam üretiminde 1000 kısım kuma 15 ile 50 kısım arası boraks eklenebilir. Borosilikat veya Pyrex gibi özel camlara borik asit ve borax birlikte katılır. Camların özellikle ısı genişleme katsayısını düşüren bor katkısı, ateşe dayanıklı camlarda % 12-15 B_2O_3 'ü bulur. Bundan başka bor, camın yansıtma özelliğini, çizilmeye dayanıklılığını, rengini, parlaklığını ve asitlere karşı dayanıklılığını artırır, camın erimesine yardımcı olur ve camlaşmanın bozulmasını önler. Boraks camın ergime sıcaklığını düşürdüğünden cam üretiminde enerjiden ekonomi sağlar.

Adi camdan cam elyafı üretiminde yüzey alanı çok büyük bir artış gösterir. Burada genellikle kolemanit eklenerek elyafın dayanıklılığı artırılır. Yalıtım için cam yünü üretimi giderek önem kazanmaktadır ve enerji darlığı devam ettiği sürece bunun

artması beklenmektedir. Yalıtım için kullanılan cam yünü % 5-7 B_2O_3 içerir. Bu amaçla kullanılan hammadde üleksit mineralidir.

Yalıtım cam elyafı için sodyum içeren bor bileşiği kullanılmaktadır. Bu da B.D.H., B.P.H. ve susuz borakstır. 1973'den önce susuz boraks tercih edilmekteydi. Azalan ulaşım ücretleri susuz boraksın avantajlarını ortadan kaldırmıştır. 1970'lerin ortalarında enerji fiyatlarının artması üzerine B.P.H. kullanımını daha cazip hale getirmiştir. Zira ham borakstan susuz boraks üretimi çok pahalıya mal olmaktadır.

Tekstil cam elyafında sodyum istenmediğinden seçim borik asitle kolemanit arasında yapılmaktadır. 1978'den itibaren borik asit fiyatı çok artış gösterdiğinden tekstil cam elyafı yapımcıları kolemaniti tercih etmişlerdir (15,16).

Tablo 2.5. Bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları

Ürün	Kullanım alanı
Amorf Bor ve Kristalin Bor	Nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
Bor Filamentleri	Havacılık için kompozitler
Bor Halidleri	İlaç Sanayi Katalistler Elektronik parçalar Bor filamentleri ve fiber optikler
Fluoborik Asit	Kaplama çözeltileri Fluoborat tuzlar Sodyum bor hidrürler
Trimetil Borat	Kaplama çözeltileri Fluoborat tuzlar Sodyum bor hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil kalite cam elyafı Bor alaşımları Curuf yapıcı

Tablo 2.5. (devam)

Sodyum Bor Cevheri (Uleksit ve Probertit)	Yalıtım cam elyafı Borosilikat cam
Borik asit	Antiseptikler Bor alaşımları Nükleer Yangın geciktirici Naylon Fotoğrafçılık Tekstil Katalizör Cam Cam elyaf Emaye, sır
Susuz Boraks	Gübre Cam Cam elyaf Metalurjik cüruf yapıcı Emaye, sır Yangın geciktirici
Sodyum Perborat	Detarjan ve beyazlatıcı Tekstil
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı Detarjan Zirai ilaçlama Fotoğrafçılık Tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın geciktirici Gübre

2.6.2. Seramik sanayi (emaye, frit ve sır)

Boraks, seramik eşyalarda sır gibi kullanılan bir katkı maddesidir. Zira boraks da silis gibi ergimeden sonra bazlarla camsı bileşikler oluşturmak üzere birleşir. Boraks sırların akışkanlığını ve olgunlaşma ısısını düşürerek parlaklığını artırır, yapışma kolaylığı sağlar ve çömlekçilikteki renklerin tonunu belirler. İstenilen işleme ve kullanma özelliklerini sağlamak için borat miktarları diğer bileşim maddeleri ile

dengeleir. Eğer boraks yerine silis kullanılırsa sır daha sert, daha parlak ve dayanıklı olur. Öte yandan silis oranı azaltılırsa ısı genleşme katsayısı küçülür. Boraks (% 20-40) emayelere katılırsa parlaklığı, kuvveti, sertliği ve dayanıklılığı artar ve koyu parlak bir renk alır.

2.6.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara, mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 B.D.H. ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması, yaygın olarak sıcak ve soğuk kullanılması durumuna bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C 'nin üzerinde aktif hale geçerler. İngiltere, Avrupa ve Japonya'da çamaşır sıcak su ile yıkandığından, perboratlar çamaşır tozlarının % 20-30'unu oluşturmaktadır. Öte yandan A.B.D.'de soğuk su ile yıkama daha uygun bir yöntem olduğundan klorlu deterjan tercih edilmektedir (16).

2.6.4. Yanmayı önleyici maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Alev alma noktasına gelmeden boratlar selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit isteminin artmasına yol açmıştır. Bu selülozik yalıtım maddelerde ufaltılmış gazetelere % 20 oranında borik asit eklenmek suretiyle üretilmektedir. Avustralya ve A.B.D.'de bu daldaki tüketim oldukça hızlı bir artış göstermektedir.

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir (16,17).

2.6.5. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel bir besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzümler, zeytinler, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde, susuz boraks ve B.P.H. içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaborat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtmek suretiyle uygulanmaktadır.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte, cins ayırt etmeden bütün otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda kullanılan maddelerin bir kısmını teşkil etmektedir. Bu maddeler, cins ayırdetmeme özellikleri nedeniyle bütün bitki örtüsünün devamlı olarak yok edilmesinin gerekli olduğu durumlarda, kerestelerin depolandığı alanlarda, petrol rafinelerinde ve demiryolu hatlarında kullanılır (18).

2.6.6. Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıkta düzgün yapışkan koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde, koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı bir madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolitik kaplama sanayiinde, banyo bileşimlerinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metal banyo bileşimlerinde kullanılmaktadır.

Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini arttırıcı olarak kullanılmakta olup, son zamanlarda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik yapımında, çeliğin 50 ppm (%0.005) gibi küçük bir miktarda bör katılması çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir (16,17,19).

2.6.7. Nükleer uygulama

Atom reaktörlerinde bör borlu çelikler, bör karbürler ve titan-bör alaşımları kullanılır. Paslanmaz bör borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık olarak her bir atomu bir nötron absorbe etmektedir.

ODTÜ, Kimya Mühendisliği Bölümünde Gündüz (20) tarafından yapılan bir araştırmada kolemanit ve barit karıştırılıp bör borlu bir frit hazırlanarak ince bir polimer tabakasıyla beton agregasına katılmıştır. Bu şekilde betona katılan bör miktarı eskiden yapılanın 4 misli olmuş ve hızlı nötronların soğurulması 4 katına çıkarılmıştır.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemlerinde ve soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında B10, bör izotopu nötronla reaksiyona girerek nötronu tutar ve lityum ve alfa partikülü meydana getirir (21).

2.6.8. Diğer kullanım alanları

Bör, mantar ve böcekleri zehirlediğinden ahşap malzemenin muhafazasında sodyum oktaborat uygulanmaktadır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisine daldırılmış tahta yavaş yavaş kurutulursa bozulmadan ve küflenmeden uzun süre kullanılmaktadır (21).

Silikon üretiminde bör triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bör triflorür katalizör olarak uygulanmaktadır (10).

Bor karbür ve bor nitrür döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme, püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrazif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek için boraks antifiriz karışımına katkı maddesi olarak eklenmektedir.

Tekstil yıkamalarında, boya ve temizlenmesinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde olarak, boru çekmede, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

Borun ileri yıllarda önemli miktarda kullanılacağı bir üretim dalı da çimento endüstrisidir. Farine bor eklenerek üretilen çimento klinkeri ve çimentonun önemli avantajları vardır. Borlu çimentonun özellikleri arasında klinkerin öğütülme enerjisinde % 50'ye kadar azalma, basınç dayanımının artması ve klinkerin pişme sıcaklığının düşmesi sayılabilir (15). Yapılan bir araştırmada % 1.0 kolemanit katkısı ile klinker sıcaklığının 100 °C düşürülebildiği gözlenmiştir (22).

BÖLÜM 3. ÇİMENTO

3.1. Portland Çimentosunun Dünya ve Türkiye’de Tarihi Gelişimi

Ülkemizin önemli sanayii ürünlerinden biri olan çimento bir hidrolik bağlayıcıdır. Havada veya su altında sertleşen ve suda çözünmeyen bağlayıcı maddeler için “hidrolik bağlayıcı” deyiimi kullanılmaktadır. Üretim teknolojisi oldukça gelişmiş olmasına rağmen, çimento ile ilgili araştırmalar detaylı bir şekilde sürdürülmektedir.

Çimentonun tarihi antik çağlara kadar uzanmaktadır. Bağlayıcı olarak kullanılan en eski maddelerin normal ve hidrolik kireç olduğu tespit edilmiştir. Oldukça saf kireç taşı kalsine edilerek kireç elde edilmiş, sulandırılarak kumla karıştırılmış ve böylece kireç harcı elde edilmiştir. Elde edilen bu kireç harcı havadaki CO₂'i kirecin absorplaması ile sertleşmiş böylece kireç yine kireç taşı haline döndüğünden eski mekanik özelliğini kazanmıştır.

Kireç taşının içinde silisyum, alüminyum ve demir oksitler de bulunduğundan kireç taşının kalsinasyonu sırasında, yeni bileşiklerin oluşumu ile elde edilen hidrolik kireç su ile karıştırıldığında sertleşebilmektedir. Böylece, hidrolik kireç, oluşan yeni bileşiklerle donma ve sertleşme özelliği kazanmaktadır.

Eski çağlarda Mısır’da çimento yerine kalsine edilmiş saf olmayan alçıtaşı kullanılmıştır. Romalılar 2000 yıl kadar önce kireçle "pozzolin" adı verilen ve şimdi puzolan olarak bilinen volkanik külle kireci birlikte öğüterek bağlayıcı madde olarak çimento yerine kullanmışlardır (23,24).

1756 yılında İngiliz mühendisi J .Smeaton belli bir oranda kil içeren yumuşak kireç taşının en iyi çimentoyu oluşturduğunu tespit etmiştir. Bundan 40 yıl kadar sonra J.

Parker, İngiltere'de safsızlık oranı daha fazla olan kireç taşından çimento üretmiştir. Kil ve kireç taşından çimento üretimine 1813 yılında Fransa'da Vicat tarafından,

1822 yılında da İngiltere'de J.Frost tarafından başlanmıştır (23). Çimento türleri arasında en çok kullanılanı, en çok bilineni ve en önemlisi Portland çimentosudur. Çimento imali amacıyla ilk ve orijinal patent İngiltere'de, 1824 yılında Joseph Aspdin tarafından alınmıştır (25). Aspdin killi ve kireç taşlarının kalsinasyonu ile havasız bir yerde ve su altında çözünmeyen bir bağlayıcı bir madde elde edilebildiğini görmüştür. Bu ürüne rengi ve özellikleri itibariyle inşaatlarda kullanılan ve adına "Portland Taşı" denen maddeye benzediğinden Portland çimentosu adını vermiştir.

Portland çimentosunun fabrikada üretilmesi çalışmaları ilk olarak İngiltere'de yapılmış ve Swanscombe'da 1825 yılında J.Frost tarafından gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra Belçika ve Almanya'da 1855 yılında ilk çimento fabrikaları kurulmuştur. Birleşik Amerika'da ise 1865 yılında bu konu üzerinde durulmaya başlanmış ve Portland çimentosu üretimi ilk olarak D .O. Saylor tarafından 1871 yılında gerçekleştirilmiştir. Portland çimentosunun bileşimi ile ilgili sistematik çalışmalar Amerika'da başlamış ve 1906'da termik ve petrolojik metotların uygulanması çimento ile ilgili bilgileri bilimsel temele oturtmuştur .

1926 yılından itibaren de Portland Çimento Birliği'nde Portland çimentosu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunun yanında, bir çok ülkede bu konuda çok sayıda bilimsel çalışma yapılmış ve hidrolik çimentonun gelişimi adım adım sürmüştür.

Ülkemizde ilk çimento fabrikası İstanbul Darıca'da 1911 yılında 20.000 ton/yıl kapasite ile kurulmuştur. Bu fabrika 1923 yılında daha da büyütülerek, Türkiye'nin toplam çimento üretim kapasitesi yılda 40 .000 tona yükselmiştir.

1950'li yıllara kadar Ankara, Zeytinburnu, Kartal ve Sivas'ta dört yeni fabrika kurulmuş ve toplam kapasite 370 bin ton/yıl ulaşmıştır.

1997 yılı itibariyle ülkemizde 11'i yalnız öğütme-paketleme tesisi olmak üzere 51

adet çimento fabrikası vardır. Toplam çimento üretim potansiyeli 35 milyon ton/yıl kapasiteye ulaşmış olup Avrupa'da ikinci, Dünya'da ise sekizinci sırada yer almaktadır.

3.2. Çimento Hammaddeleri

Çimento üretiminde esas olarak kalker, kil veya marn kullanılmaktadır. Bunun yanında hammadde karışımının demir oksit miktarı yetersiz olduğunda, bunu telafi etmek gayesi ile demir cevheri veya pirit külü de hammadde karışımının bir bileşeni olarak kullanılmaktadır. Aynı şekilde, silisyum dioksit miktarı yetersiz kaldığında bunu karşılamak amacı ile yüksek silisli kum hammadde karışımının bir bileşeni olarak kullanılmaktadır .

3.2.1. Kalker

Kalker çimentonun en önemli ve yüzde olarak en yüksek miktarda kullanılan hammaddesidir. Bilindiği gibi çimentoyu oluşturan ana bileşiklerin (klinker minerallerinin) hepsi CaO'li bileşiklerdir . Kalkerler genellikle yüksek miktarda kalsit (CaCO_3) ve çok az miktarda kuvars (SiO_2) minerallerini ihtiva ederler. Kalkerlerin sertliği 1,8-3,0 Mohs sertlik derecesi aralığındadır. Yoğunlukları ise 2,6-2,8 g/cm^3 değerleri arasında değişir (26).

Bazı kalkerler kalsit yerine CaCO_3 'ün değişik kristal yapısındaki şekli olan aragonit mineralini ihtiva eder . Kalsit minerali hekzagonal kristal yapısındadır ve yoğunluğu 2,7 g/cm^3 dür. Aragonit minerali ise rombik kristal yapısındadır ve yoğunluğu 2,95 g/cm^3 dür (26).

3.2.2. Kil

Çimento üretiminde ikinci önemli hammadde kildir. Killeri oluşturan ana bileşen sulu alüminyum silikat bileşikleridir. Killer; kaolin, montmorillonit ve illit gibi kil minerallerinin yanında önemli ölçüde demir oksit, demir sülfür, kum ve kalsit gibi kil dışı mineraller ve az miktarda organik madde içermektedirler. Demir killeri renklendiren esas maddedir. Bunun yanında organik maddeler de killerin

renklenmesine katkıda bulunurlar. Bu şekilde safsızlık içermeyen killerin rengi beyazdır. Killer esas olarak kütlece en çok SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeren maddelerdir. Bunlar az miktarda MgO , CaO , K_2O ve Na_2O içerirler (25). Killerin özellikleri içerdikleri kil minerallerine göre farklılık göstermektedir (24).

Killer genellikle bir veya birkaç kil mineralini birlikte içermektedirler. Kil minerallerinin yanında genellikle feldspat ve kuvars gibi mineraller de bulunmaktadır.

3.2.3 Marn

İçinde değişik oranlarda SiO_2 , kil mineralleri ve demir oksit gibi safsızlıklar bulunan kireç taşına "marn" denir. Hem kalker hem kil bileşenlerini yan yana içermesi nedeniyle marn da çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır .

Jeolojik olarak tortul kayalar grubuna giren marn, kalsiyum karbonat ve klinkerin aynı zamanda sedimantasyonu ile oluşur. Marn kalkere nazaran daha yumuşaktır. Marnlar, kalker ve kil bileşenlerinin her ikisini de homojene olmuş bir şekilde ihtiva ettiğinden çimento için çok elverişli hammaddelerdir. Örneğin, kalkersi marnın kimyasal bileşimi portland çimentosunun hammadde karışımına çok yakındır .

3.3. Çimento Hammadde Karışımı

Fırına verilmek üzere hazırlanmış olan çimento hammadde karışımına "Farin" denilmektedir. Bilindiği gibi çimento yapı oluşturucu ana bileşenler kütle yüzdelerine göre CaO , SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 şeklinde sıralanır. Dolayısıyla, hammadde karışımı hazırlanırken karışımın kütlece bu bileşenleri ihtiva etmesine dikkat etmek gerekmektedir. Bu nedenle, çimento için hammadde hazırlanırken yaklaşık %75 kalker ve %25 kil karıştırılarak Farin oluşturulur. Bu oranlar kullanılacak olan kalker ve kilin kimyasal bileşimine göre değişmektedir. Bu nedenle, çimento üretimine uygun bir hammadde karışımını hazırlamak için, kullanılan kil ve kalkerin karışım oranları bir takım kimyasal modüllere bağlı olarak belirlenmektedir (26,27).

Bunlar, hidrolik modül, silika modülü, alümin modülü, kireç doygunluk faktörü, ve kireç standartıdır. Bu modüller aşağıdaki formüllerle tanımlanır (28).

a. *Hidrolik Modülü (HM) :*

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1.7 - 2.3 \text{ veya kısaca } HM = \frac{C}{S + A + F}$$

Hidrolik Modül (HM) genellikle 1.7 – 2.3 değerleri arasında sınırlandırılmaktadır. Kaliteleri iyi olan çimentolarda çoğunlukla hidrolik modülünün 2 civarında olduğu görülmüştür (29,30). Hidrolik modülü 1.7'den küçük olan çimentoların çoğunlukla dayanım değerlerinin yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Hidrolik modülü 2.4 ve daha yüksek olan çimentoların hacimsel stabilitelerinin (dengelerinin) oldukça kötü olduğu görülmüştür.

HM değeri arttıkça klinkerin pişmesi için gerekli sıcaklık değeri, elde edilen çimentonun erken dayanımı ve hidratasyon ısısı artmakta, kimyasal etkilere karşı direnci azalmaktadır.

b. *Silika Modülü (SM) :*

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1.9 - 3.2 \text{ veya kısaca } SM = \frac{S}{A + F}$$

Genellikle silika modülü 1.9 – 3.2 arasında değişmektedir. Tercih edilen silikat modülü 2.2 – 2.6 arasındaki değerlerdir. Silis modülü, farinin fırın içindeki durumunu ve klinker kalitesini etkilemesi açısından en önemli parametrelerden biridir. SM değerinin yüksek olması, döner fırındaki yanma işlemlerinin yetersiz olmasına, daha fazla yakıt kullanımına, sinterleşmenin güç olmasına, daha yüksek ısılarda pişirme gereğine neden olmakta ve elde edilen çimentonun yavaş priz olmasına ve geç dayanım kazanmasına neden olmaktadır (30,31).

$$c. \quad \text{Alümin Modülü}(A/F) : A/F = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 1.5 - 2.5$$

Alümin modülü 1.5 – 2.5 değerleri arasındadır. Alümin modülünün düşük olması, çimento bileşiklerinin düşük ısılarda oluşumunu sağlamaktadır. Bu modülün yüksek olması halinde pişme güçleşir ve yakıt sarfiyatı fazla olmaktadır. Genellikle demir, çimento bileşiklerinin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Demir oranının yüksek olması sert ve yoğunluğu fazla bir klinker oluşturur ve dolayısıyla öğütmede zorluklara neden olarak üretim maliyetini arttırmaktadır.

Yüksek alüminyum içeren bir farin, çimentonun çabuk priz almasına ve ilk dayanımların yüksek olmasına yol açmaktadır. Al_2O_3 yerine Fe_2O_3 'in ikamesi ile ya da Fe_2O_3 miktarı arttırılmak yoluyla C_3A oranı düşürülür ve C_4AF arttırılır. Düşük C_3A içeren çimentolar deniz suyuna karşı dayanımı yüksek olan çimentolardır. Düşük hidratasyon ısıları nedeniyle deniz suyunun ve benzeri aşındırıcı etki gösteren ortamlara karşı iyi bir dayanım göstermektedir.

Genellikle iyi kalite bir klinker elde etmek ve en ekonomik sinterleşmeyi sağlamak için A/F 'nin 1.3 – 1.6 arasında olması istenmektedir. Yapılan deney ve gözlemler en iyi klinkerleşmenin, en düşük ısıda en çok sıvı faz oluşumunun sağlandığı A/F , 1.38 değerinde meydana geldiğini göstermiştir (31). Alümin modülü, klinkerdeki sıvı fazın kompozisyonunu tayin etmektedir. Alümin modülü 0.627 civarında olduğunda, çimento ana bileşenlerinden olan C_3A oluşmaz, yalnızca C_4AF oluşmaktadır. Bu oran çimentodaki C_3A 'nın C_4AF 'ye oranını tayin etmektedir, bu oran ne kadar yüksekse C_3A 'nın oranı da o kadar yüksek demektir. Dolayısıyla elde edilen çimentonun hidratasyon ısısı düşük ve priz süresi uzun olmaktadır (29, 30).

d. *Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)*:

$$LSF = \frac{CaO - 0.7(SO_3)}{2.8(SiO_2) + 1.2(Al_2O_3) + 0.65(Fe_2O_3)} = 0.66 - 1.20$$

Kireç doymunluk faktörü 0.66 ile 1.20 arasında değişen değerlere sahip olabilir (32). 1.00'in üstündeki LSF çimentoda serbest kireç bulunduğunun göstergesidir. Bu oran alit ve belit oranından etkilenmektedir. Serbest kirecin sabit değerlerine karşılık artan LSF değeri belit aleyhine alit miktarının artmasına neden olmaktadır (29,33).

Bu formülde kireç doymunluk faktörü klinker için değil alçıtışı katılmış çimento içindir. Payda görülen 0.7 SO₃ çimentodaki alçıtışından gelen ve SO₃ ile bağlı olan CaO'ı toplam CaO'dan çıkarmak içindir. Buna bağlı olarak burada toplam SO₃'ün çimentoya ilave edilmiş olan alçıtışından geldiği ve fakat klinkerden gelmediği farz edilmiştir (34).

Klinkerlerde tam bir kireç doymunluğuna erişmek için toplam SiO₂'nin C₃S halinde, bütün Fe₂O₃'in eşdeğer Al₂O₃ ile C₄AF halinde ve geri kalan Al₂O₃'in C₃A halinde bağlanması gerekmektedir.

e. *Kireç Standardı (LS)* :

$$LS = \frac{CaO - 0.7(SO_3) - (\text{Serbest CaO})}{2.8(SiO_2) + 1.2(Al_2O_3) + 0.65(Fe_2O_3)}$$

Kireç standardı (LS) C₃S miktarı için kullanılmaktadır. Çünkü bütün normal çimentolarda bir miktar serbest kireç bulunmaktadır, yani, hiç bir komponente bağlanmamış olan kirecin C₃S üretilmesine hiçbir katkısı yoktur. İşte bu nedenle kireç standardı diye bir faktör kullanılmaktadır. Bu faktör kireç doymunluk faktöründen sadece serbest kireci hesaba katması açısından ayrılmaktadır.

Bu duruma göre $LS= 1.0$ ise, mümkün olabilen en çok miktardaki silis C_3S şeklinde bulunuyor demektir (30).

Hammadde karışımında bulunan diğer bileşenlere göre CaO miktarının çok dikkatle hesaplanması gerekmektedir. Fırına verilen kireç miktarı yüksek olursa çok güç piştiği gibi üretilen çimento da çürük ve kalitesi düşük bir çimento olmakta ve geç priz almakta, daha ilk günlerde yüksek dayanım değerleri vermektedir. Buna karşılık kireç miktarı düşük olursa, C_3S fazının az oluşumu nedeniyle dayanımları daha düşük olur ve eğer karışım daha fazla pişirilmiş ise yavaş, az pişirilmiş ise çabuk priz almaktadır.

Genellikle Portland çimentosu üretiminde iyi kalitede bir klinker elde etmek için kireç standardı $0.92 - 0.96$ değerleri arasında tutmaktadır (31).

3.4. Çimentonun Üretimi

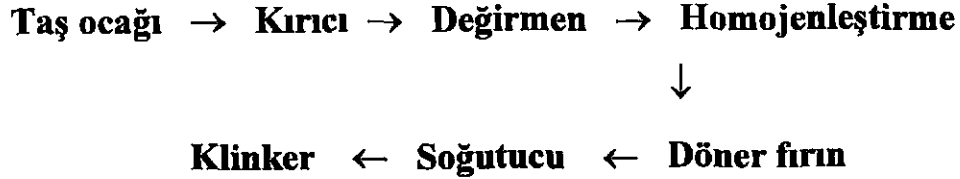
Ülkemizde çimento üretim sistemi genel olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilir (35).

- a) Çimento hammaddesi olan kalker, kil (veya marn) hammadde ocağından alınarak kırıcıya gönderilir .
- b) Kırıcıdan geçen hammadde stoklanır .
- c) Stoktan alınan hammadde değirmene gönderilerek öğütülür .Belli oranlarda kil ve kalker karışımından ibaret öğütülmüş hammadde karışımına Farin adı verilir .
- d) Farin silolarda depolanır .
- e) Sonra ısı değiştiricilerden geçirdir .
- f) Döner fırına verilen Farin $1400^{\circ}C -1450^{\circ}C$ sıcaklıkta pişirilir. Farinin pişmesi sonucunda elde edilen ürüne "klinker" adı verilir .
- g) Fırından çıkan klinker soğutuculardan geçirilir .
- h) Soğutulan klinker depolanır .
- 1) Klinkere alçı taşı eklenerek çimento değirmeninde öğütülür. Öğütülmüş klinker ve alçıtaşı karışımına "Çimento" adı verilir.

j) Çimento pompalanarak silolara doldurulur .

k) Torbalanarak pazarlanır

Çimento fabrikalarında klinker üretimi akım şeması Şekil 3.1.'de verilmiştir (36).

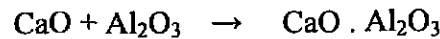


Şekil 3.1. Klinker üretimi akım şemasının blok diyagramı

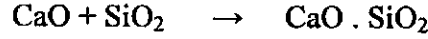
3.5. Klinker Oluşumu ve Çimentonun Elde Edilmesi

Hammadde karışımının fırında pişmesi sırasında, çimentonun %95'ini teşkil eden klinkerin oluşum tepkimeleri ve sıcaklık dereceleri özet olarak aşağıda verilmiştir (24,37).

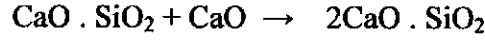
Sıcaklık	Proses	Termik değişim
100°C 'de	Hammaddenin serbest suyunun buharlaşması.	Endotermik
500°C ve üstü	Kil minerallerinin bağlı suyunun buharlaşması.	Endotermik
800° -900°C	Kalsinasyon yani CaCO ₃ 'ün bozunması başlar. CaCO ₃ → CaO + CO ₂	Endotermik
900°C ve üstü	Kil minerallerine ait ürünlerin kristalleşmesi.	Ekzotermik
900° -1200°C	Kalsiyum oksitle alüminasilikatlar arasında oluşan tepkimeler . Alüminyum oksitin hepsi aşağıda görüldüğü gibi CaO ile tepkimeye girerek mono kalsiyum alüminat oluşturur .	



Bu basamakta silisyum dioksit de bir miktar kalsiyum oksitle tepkimeye girerek mono kalsiyum silikat oluşturur .



Oluşan bu mono kalsiyum silikat hemen daha fazla kalsiyum oksitle tepkimeye girerek, aşağıda görüldüğü gibi dikalsiyum silikat oluşturur. Fakat bu basamakta oluşan dikalsiyum silikat'ın derişimi düşüktür .



1185 –1285 °C Trikalsiyum alüminat (3CaO . Al₂O₃)

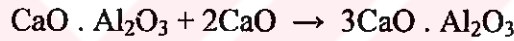
ve tetra kalsiyum alümina ferrit

(4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃) oluşumu.

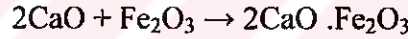
Dikalsiyum silikat oluşumunun

tamamlanması.

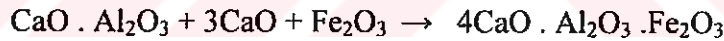
Bu sıcaklık aralığında mono kalsiyum alüminat daha fazla kalsiyum oksitle tepkimeye girerek, trikalsiyum alüminat oluşturur .



Aynı safhada bir miktar kalsiyum oksit, demir oksitle tepkimeye girerek dikalsiyum ferrit oluşturur.



Bunu müteakip daha kompleks bir tepkime ile tetrakalsiyum alümina ferrit oluşur.



1250° -1280°C

Sıvı faz oluşumu başlar

Endotermik

1280°C'nin üstü

Daha fazla sıvı faz oluşur.

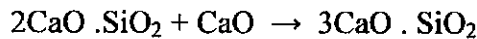
Bunu müteakip trikalsiyum

silikat'ın aşağıda görüldüğü

gibi oluşumu ile klinker veya

çimento bileşiklerinin oluşumu

tamamlanır .



endotermik

Yukarıda belirtilen tepkimeler sonucunda oluşan klinkere yaklaşık % 4-5 oranında alçı taşı katılıp öğütülerek çimento elde edilir. Bu safhada puzolanik maddeler veya cüruf katılarak öğütülürse değişik katkılı çimentolar elde edilir.

Portland çimentosunun ana bileşenleri Tablo 3.1.'de, portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları da Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Klinkerin ana bileşenleri.

Bileşenlerin adı	Kimyasal formülü	Sembolleri
Trikalsiyum silikat	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S – Alit
Dikalsiyum silikat	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S – Belit
Trikalsiyum alüminat	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A – Celit
Tetrakalsiyum alüminoferrit	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF - Felit

Tablo 3.2. Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları

Oksitler	Yaygın adı	Kısaltılışı	Miktarı (% ağırlıkça)
CaO	Kireç	C	60– 67
SiO ₂	Silika	S	17 – 25
Al ₂ O ₃	Alümin	A	3.0 – 8.0
Fe ₂ O ₃	Demir oksit	F	0.5 – 6.0
SO ₃	Kükürt trioksit	S	1.0 – 3.0
MgO	Magnezyum oksit	M	0.1 – 4.0
Na ₂ O-K ₂ O	Alkaliler	N+K	0.3 – 1.3

3.6. Portland Çimentosu Ana Bileşenlerinin Çimentoya Kazandırdıkları Özellikler

Çimento ve suyun birleşmesi sonucunda çimentoda bir dizi çok karmaşık kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Çimentonun su ile reaksiyonunda, ana bileşenlerin kazandırdıkları özellikler Tablo 3.3.'de gösterilmektedir (38). Buradaki değerler ana bileşenler arasındaki karşılaştırmaya göre, relatif olarak verilmiştir.

Tablo 3.3. Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri.

Çimento özellikleri	Bileşenlerin Özellikleri			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Reaksiyon hızı	orta	yavaş	hızlı	orta
Hidratasyon ısısı	orta	az	çok	orta
Bağlayıcılık değeri :				
- ilk zamanlar	yüksek	düşük	düşük	düşük
- sonunda	yüksek	yüksek	düşük	düşük

Portland çimentosu ana bileşenlerinin her birinin çimentoya kazandırdıkları özellikler aşağıdaki gibidir.

a) Trikalsiyum silikat ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C₃S, Alit): Alit klinkerin ana mineralidir (33) ve mukavemet yönünden çok önemlidir. Normal Portland çimentosu klinkerinde C₃S'in % 58-64 arasında olması gerekmektedir. Klinkerde C₃S % 65'den fazla ise pişme zorluğunun yanı sıra çimento dayanımı da düşük olmaktadır. İlk günlerdeki priz ve sertleşme üzerine en aktif etki yapan bir bileşendir. Hidratasyon neticesinde fazlaca Ca(OH)₂ meydana getirmektedir. Çizelge 1.4'de görüleceği gibi çimentoların nihai bağlayıcılık değerini tayin eden bileşenler, C₃S ve C₂S olmak üzere, kalsiyum silikatlı birleşenlerden biridir (39,40). C₃S bileşeni hem ilk zamanlarda hem de uzun vadede çimentonun bağlayıcılık özelliğini arttırmaktadır.

b) Dikalsiyum silikat ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C₂S, Belit) : Portland çimentosu klinkerinde % 25 kadar C₂S bulunur. C₂S (belit), çimentonun geç dayanım kazanmasında etkindir (29,31). Belit, alitten daha yavaş sertleşir ama uzun zaman sonra aynı mukavemete ulaşır. C₂S bileşeninin çimentonun bağlayıcılık özelliğine katkısı ilk günlerde az fakat daha sonraları çok yüksektir. C₂S'nin değişik kristal yapıları bulunup en çok mevcut olan β-C₂S'dir. Bütün çimento tiplerindeki toplam kalsiyum silikatlar miktarının (C₃S + C₂S) yaklaşık olarak % 75 civarında olduğu görülmektedir (40,41).

c) Trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A , Celit): C_3A klinkerin plastisitesini (işlenebilirliğini) sağlamaktadır. Portland çimentosu klinkerinde C_3A 'nın %10 civarında olması istenir ve bu değer üzerinde C_3A 'nın bulunması çimentonun sülfat direncini azaltmaktadır. C_3A ve suyun birleşmesiyle, gerek ilk saatlerde gerekse 28 güne kadar sertleşmede çok hızlı reaksiyon yapmakta ve yüksek miktarda hidrasyon ısı açığa çıkarmaktadır. Ayrıca, bu bileşenin çimento dayanımına olumlu bir katkısı da yoktur. C_3A ile suyun birleşmesi çimentoda ani setleşme yaparak taze betonun kullanımını ve betonun bağlayıcılık kazanabilmesini engeller. Bu durumu önlemek için üretim esnasında çimentoya küçük bir miktar alçı taşı katılmaktadır (40,41).

d) Tetrakalsiyum alüminoferrit ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF , Felit): Çimento klinkeri için önemli bileşenlerden birisi de tetrakalsiyum alüminoferrittir. Çimentonun rengini etkileyen komponenttir; C_4AF 'e kadar fazlaysa çimentonun rengi o kadar koyu olmaktadır (31). Dayanım üzerinde etkisi çoktur, stabiliteyi temin eder. C_4AF olarak ifade edilirse de dikalsiyum ferrit (C_2Fe) ve dikalsiyum alüminat (C_2A) kombinasyonlarıyla ile temsil edilen geniş bir aralığa yayılmış olup C_4AF bu kombinasyon aralığının sadece belli bir bileşimini oluşturmaktadır. C_4AF bileşeni, su ve alçı taşı arasındaki reaksiyonlar, C_3A bileşenindeki kadar şiddetli olmamakla beraber, burada da C_3A bileşeninin hidrasyon ürünlerine benzer sonuçlar ortaya çıkabilmektedir (30,39, 40).

Çimento, genellikle, yaklaşık % 75 silikatlardan, % 5-10 kalsiyum alüminattan, % 5 kalsiyum sülfattan, % 2-4 magnezyum oksit, % 1'den az miktarda sodyum-potasyum oksitler ve % 5-10 kalsiyum-alüminaferrit bileşiklerinden oluşmaktadır.

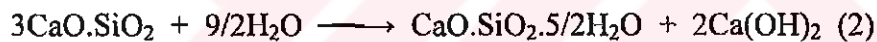
3.7. Suyun Çimento Bileşenleri Üzerine Etkisi

Sönmemiş (susuz) kirece su katıldığında, kireç kabarak sönerken ısı açığa çıktığı çok eskiden beri bilinmektedir. Kirece su katıldıkça hızlı bir sertleşme görülmez, fakat zamanla kendi haline bırakılan sönmüş kireçte veya kumla karıştırılmış kireç harcına karbonatlaşma (CaCO_3 'a dönüşmesi) etkisiyle yavaş seyreden bir sertleşme

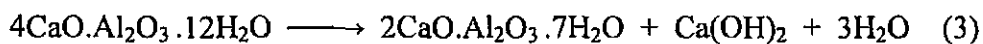
görülmektedir. Su kireçleri, çimentolar ve alçı su altında hızla sertleşmektedir (42).

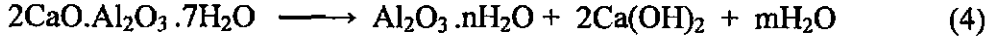
Çimentonun priz ve sertleşmesini açıklamak amacıyla bir çok teoriler ortaya atılmışsa da, sertleşme esnasında hidrasyon ve hidroliz olayları meydana geldiği hemen bütün araştırmacılarca kabul edilmektedir. Çimentonun hidrasyon (su ile birleşmesi) ürünlerinin sudaki çözünürlükleri çok düşük olduğundan su ile temas halinde beton çok uzun sürede dahi çözünmemektedir (41,42).

Hidrolik maddelerin sertleşme olayı Le Chatelier teorisine göre iki aşamada gerçekleşmektedir: (1) Bağlanma, (2) Sertleşmedir (43). Bağlanma, birkaç dakikada meydana gelebilen hidratların belirli bir düzene göre kristallere dönüşmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Sertleşme, amorf hidratların çözünerek tekrar kristallenmesi (küçük kristallerin daha büyük kristallere katılmaları) biçiminde oldukça uzun sürede gerçekleşmektedir. Bağlanma,



hidratlaşma etkileşimleri meydana gelmektedir. Dikalsiyum silikatın bir türü hidrasyona uğramakta diğer türü ise metastabil olarak kalmaktadır (1). Az hidrolik oluşunun sebebi de budur. Trikalsiyum silikatın tamamı, (2) denklemine göre hidrasyona uğramaktadır ve hidrolik derecesi yüksektir. $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, Portland çimentosunun aktif bileşenlerinden biridir. Böylece çimentonun cinsine göre, birkaç saatten birkaç güne kadar değişen bir süre içinde viskozitesi artmakta ve sonunda hamurun kıvamı sabit kalmaktadır. Sertleşme olayında ise çimentonun diğer önemli bir bileşeni olan trikalsiyum alüminat, su ile, $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.12\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.12\text{H}_2\text{O}$ gibi bir çok hidrat vermektedir. Ancak kireç oranı yüksek olan çimento ortamında, $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.12\text{H}_2\text{O}$ oluşmakta ve bu hidrattan da su etkisiyle yavaş-yavaş $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.7\text{H}_2\text{O}$ meydana gelmektedir.





Böylece tetrakalsiyum alüminat ve dikalsiyum alüminat hidratlar hidrolize uğrayarak çimento harcının sertleşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak; bağlanma trikalsiyum silikat, sertlik ise trikalsiyum alüminat yoluyla gerçekleşmektedir. Bu teori, meydana gelmesi gereken monokalsiyum silikat kristallerinin mikroskopla görülememesi dolayısıyla, kesin bir surette doğrulanamamıştır.

Le Chatelier teorisini alçıyla doğrulamak mümkündür. Alçı, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, su ile karıştırılınca, kristalleşen bir dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, meydana gelir oluşan kristallerin birbirine bağlanması, yani kireçlenmesi yüzünden harç sertleşmektedir. Sertleşme hızı, $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_2\text{S}$ sırasına göre verilmektedir. C_3A 'nın neden olduğu ani sertleşmeyi durdurmak için ortamı geciktirici (retarder) olarak alçı taşı (jips) katılmakta, bu da $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ oluşumunu yapmaktadır (42,43,44).

3.8. Başlıca Çimento Çeşitleri

Uygulama alanlarının çeşitliliği nedeniyle birçok çimento türü üretilmiştir. Türkiye'de çimento üretimine dair bazı standartlar; TS 19 Portland Çimentoları, TS 20 Yüksek Fırın Cürüflü Çimentolar, TS 21 Beyaz Portland Çimentosu, TS 22 Harç Çimentosu, TS 26 Traslı Çimento, TS 640 Uçucu Küllü Çimento, TS 809 Süper Sülfat Çimentosu, TS 3646 Erken Dayanımı Yüksek Çimento, TS 10156 Katkılı Çimento, TS 10157 Sülfatlara Dayanıklı Çimento (45-54).

3.8.1. Portland çimentosu

Bu çimentolar katkısız çimentolardır. Hammadde karışımının pişmesi sonucunda elde edilen klinkerin bir miktar alçıtaşı ile birlikte öğütülmesi sonucu elde edilen hidrolik bağlayıcıdır. 28 günlük basınç mukavemetine göre PÇ 32.5, PÇ 42.5 ve PÇ 52.5 isimlerini alır.

3.8.2. İlk dayanımı yüksek portland çimentosu

Bunlar daha kısa sürede yüksek dayanım kazanan, katkısız çimentolardır. C_3S oranı diğer portland çimentolarına nazaran daha yüksektir. Bu sebeple daha hızlı hidrasyon yapmakta, daha çok hidrasyon ısıyı açığa çıkarmaktadır ve ilk günlerde daha yüksek bağlayıcılık göstermektedir.

3.8.3. Beyaz portland çimentosu

Bunlar dekoratif amaçlı katkısız çimentolardır. Dekoratif açıdan önemli olmalarına rağmen dayanım bakımından Portland çimentoları ile eşdeğer olarak üretilmektedirler. Hammaddeleri kimyasal bileşim bakımından özenle seçilir. Beyazlık derecesine göre iki sınıfa ayrılmışlardır .

3.8.4. Yüksek fırın cüruf çimentoları

Klinkere % 20-80 oranında yüksek fırın cürufu ve bir miktar alçı taşının katılarak öğütülmesi sonucunda elde edilir.

3.8.5. Süper sülfat çimentosu

Klinkere en az %65 oranında yüksek fırın cürufu ve diğer çimentolara nazaran daha yüksek oranda alçı taşı katılarak öğütülmesi ile elde edilen çimentolardır.

3.8.6. Sülfata dayanıklı çimento

Bunlar Portland Çimentoları gibi katkısız çimentolardır. Sadece C_3A miktarları en fazla %5'dir. Bu yüzden C_3A miktarı düşük olan klinkerlerden üretilirler. Sülfatlı ortamlara dayanıklı çimentolardır .

3.8.7. Katkılı Çimento

Portland çimentosu klinkerine % 19'a kadar puzolan ve bir miktar alçı taşı katılıp öğütülmesi sonucunda elde edilen çimentolardır. Dayanımları Portland Çimento 32,5 ile aynıdır.

3.8.8. Tras ve traslı çimentolar

Traslar ya da traslı malzemeler, silisli veya silisli-alüminli yapıda olup kendi başına kullanıldığı zaman bağlayıcı özelliği olmayan, ancak çok ince öğütüldüğünde sulu ortamda ve Ca(OH)_2 ile kimyasal reaksiyona girerek hidrolik özellik gösteren, doğal puzolanik malzemelerdir (55-56). Puzolanlar doğal ve yapay olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Volkanik kül ve tuf, tras, killi şist, diatomit toprağı ve ponza taşı doğal, uçucu kül, silis dumanı, pirinç kabuğı külü, yüksek fırın ve termik santral cürüfları yapay puzolanlar arasında sayılabilirler (36, 57, 58).

Klinkere %20-40 oranlarında tras ve az miktarda alçı taşı katılıp öğütülmesi ile elde edilir. Dayanımları Portland Çimento 32,5 ile aynıdır.

Traslı çimento su ile birleştiğinde öncelikle portland çimento klinker bileşenleri kimyasal reaksiyona başlayacaktır ve bağlayıcılık değeri yüksek çimento jelleri (C-S-H) ve Ca(OH)_2 oluşacaktır. Daha sonra çimento ve beton karışımı içerisinde çok ince taneli durumda yer almış olan puzolanlar (tras), çimentonun hidratasyonu ile ortaya çıkan Ca(OH)_2 ile ayrıca kimyasal reaksiyona girerek bağlayıcılık özelliği olan yeni C-S-H jelleri oluşturmaktadırlar (41).

Traslı çimentolar hidratasyon ısını azaltır. Çimento bileşenleri içinde hidratasyon ısı en yüksek olan bileşenler C_3A ve C_3S bileşenleridir. Çimentoya puzolan katıldığında C_3A ve C_3S miktarlarını azaltmaktadır. Böylece hidratasyon ısı düşmektedir (40,59). arttırmaktadırlar. Yani, betonda karbonatlaşma nedeniyle oluşan çatlamaı önlemektedir (59). Çimentoda hidratasyon sırasında açığa çıkan Ca(OH)_2 havadaki CO_2 ile reaksiyona girerek CaCO_3 oluşturmakta ve betonda hacim küçülmeleri nedeni ile çatlamalara neden olmaktadır. Traslı çimento kullanıldığında,

trasta buluna aktif SiO_2 bu Ca(OH)_2 ile birleşmekte ve bunun sonucunda betonun dayanımını artıran yeni C-S-H jelleri oluşturmaktadır. Ayrıca traşlı çimentodan beton hazırlandığında oluşan yeni C-S-H jelleri, porları doldurarak içini bloke etmekte ve betonun su geçirimsizliğini azaltmaktadır (60).

Traşlı çimentolar ayrıca alkali agrega reaksiyonunu önlerler ve sülfatlı sulara karşı daha dayanıklıdır. Betonda klorun oluşturduğu korozyonu önlerler.

Traşlı çimentoların ilk günlerdeki dayanımları portland çimentolarına göre daha azdır. Ancak zamanla basınç dayanımında artma olur ve uzun vadede portland çimentosunun dayanımına erişmekte hatta bazen daha büyük olabilmektedir (59,60).

3.8.9. Uçucu küllü Çimento

Klinkere %10-30 oranında uçucu kül ve bir miktar alçı taşı katılarak öğütülmesi sonucunda elde edilir .

3.8.10. Harç Çimentosu

Bunlar en fazla % 60 oranında puzolanik madde veya cüruf içeren çimentolardır. Dayanımları diğer çimentolara göre daha düşüktür .

BÖLÜM 4. TERMİK SANTRAL ATIKLARI ve ÇİMENTO ENDÜSTRİSİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Gelişmekte olan ülkelerin ekonomik büyümeleri enerji tüketimlerinin artmasına neden olmaktadır. Ülkemizde de nüfus artışı, yaşama standardının yükselmesi, sanayileşme ve kentleşme enerji gereksinimi hızlı bir şekilde artırmıştır. Bu gereksinim karşısında mevcut potansiyeller mümkün olduğu kadar çabuk bir biçimde harekete geçirilmiş ve hidroelektrik ve termik santraller bir çözüm olarak gerçekleşmiştir. Özellikle endüstriyel yakıt olarak kullanılma imkanı olmayan düşük kalorili kömür yatakları yakınına büyük kapasiteli termik santraller kurulması enerji üretimini arttırmak amacıyla yürütülen çalışmalar arasında başta gelenlerden birisidir. Ancak, enerji üretiminin artırılmasında tutarlı bir çözüm olarak gözüken kömüre dayalı termik santrallerin sayısının artması önemli ekolojik, ekonomik ve teknik sorunları da beraberinde getirebilecek olan kül üretiminin de artmasına neden olmaktadır. Bu küllerin santrallerden uzaklaştırılması ve depolanması muhtemel çevre kirliliğinin yanı sıra işletme, enerji üretim kaybı vb. konularda da parasal ve teknik problemler yaratabilmektedir.

Termik santrallerde kullanılan taş kömürlerinin % 10-15'i, linyit kömürlerinin % 20-40'ı küldür. Termik santralin bir 1kWh'lik enerji üretimi yaklaşık 110 g. külün atık madde olarak ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, 1000 MW'lık bir santralden 1 yılda yaklaşık 650.000 ton uçucu kül ve taban külü elde edilmektedir. Bu mertebedeki bir kül üretiminin depolanabilmesi için yılda 6000 m², santralin hizmet süresi olarak kabul edilen 30 yıllık süre içinde ise 180 000 m² civarında bir araziye ihtiyaç doğmaktadır.

Ülkemizde kömüre dayalı termik santrallerin optimum kazan gücünün 150 MW olduğu ve yakılan kömürün % 20 civarında kül bırakan kömür olduğu varsayılırsa ortaya çıkacak sorunun boyutu Tablo 4.1.'deki değerlerden kolayca anlaşılabilir.

Tablo 4.1. Termik santral atıkları ve atık miktarları

Termik santral atıkları	1 kg kömürden elde edilen atık malzeme	150 MW'lık kazandan elde edilen atık malzeme
Taban külü (cüruf)	40 g	9 t/saat
Temizlenmemiş baca gazında kül	-	20 g/m ³
Temizlenmiş baca gazında kül	-	0.4 g/m ³
Uçucu kül	175 g	23.5 t/saat

Türkiye toplam uçucu kül üretimi yaklaşık 13 milyon ton/yıl'dır. Bu ölçüde büyük boyutlara varan uçucu kül üretimi çeşitli kullanım alanlarında değerlendirilerek atık madde niteliğinden kurtarılmadıkça potansiyel bir problem konusu olmaya devam edecektir (61).

Termik santrallerde üretilen küllerin santral dışına, genellikle santralden oldukça uzak bir yere taşınması gerekmektedir. Taşıma sistemlerinde meydana gelen arızalar, elektrik üretiminin durmasına ve dolayısıyla önemli elektrik enerjisi kayıplarına neden olur. Öte yandan, santral dışına taşınarak kül tutma havuzları, barajları gibi yerlerde depolanmaları sırasında uçucu küller yağmur ve rüzgar erozyonu, tozlanma, radyasyon, tarımsal ürünlere zarar, zeminde süzülme halinde toksik madde taşınması gibi çevresel sorunlara neden olabilmektedir. Bu sorunlar çevredeki su ve hava kitlesine, canlıların yaşamında, tarım ürünlerinde, çevresel estetikte ve dolayısıyla içinde bulunduğu bölgenin ekonomik faaliyetlerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır (62,63). Ancak, bazı önlemler alarak bu sorunları bir ölçüde azaltmak mümkün olabilmektedir. Örneğin küllerin nemlendirilerek taşınması, havuzlarda çökeltilmesi, rüzgar erozyonu ve tozlanma problemlerini azaltmaktadır. Ayrıca sulu küllerin kömür alındıktan sonra boşalan ocaklara atılması da çevre sorunlarına bir ölçüde çözüm getirmekte ve aynı zamanda bu tür yerlerin yeşillendirilmesine de olanak sağlamaktadır (64).

Dünyada enerji sorununu büyümesiyle kamuoyunda çevre bilincinin yükselmesi

hemen hemen eş zamanlı olarak 70'li yıllarda ortaya çıkmıştır. Birbiriyle çelişkili görünmekle birlikte, gerçekte birbirlerini tamamlayan bu iki kavram doğrultusunda enerji üretim ve tüketiminde tasarruf ve çevre kirlenmesine neden olan atıkların geri kazanılması konularının önemle ele alınması ve termik santraller özelinde, çevre kirlenmesi ve teknik, ekonomik sorunlar ve bunlara karşılık atıkların çeşitli potansiyel kullanım alanlarının bulunması gibi etkenler nedeniyle termik santrallerde kül üretimi ve bu üretimin değerlendirilmesi konuları önem kazanmıştır.

Enerji ihtiyacındaki artışa paralel olarak üretim miktarı büyük ölçülere ulaşan uçucu küllerin tarımdan kimya endüstrisine, zemin ıslahından çeşitli yapı malzemeleri üretimine kadar çok sayıda potansiyel kullanım alanları mevcuttur. Uçucu küllerin en çok kullanılabilceği alanların başında inşaat sektörü gelmektedir. Bu alanda yapılan çalışmaların çoğunluğu uçucu küllerin çimento, beton, tuğla, hafif agrega üretiminde, zemin stabilizasyonu ve dolgu yapımında kullanılmasına yöneliktir. Uçucu küllerin kullanım olanağı bulunan alanlar Tablo 4.2.'de özetlenmiştir (62).

Tablo 4.2. Termik Santral Küllerinin Kullanım Alanları

Çevre	İnşaat			Tarım	Diğer
	Çimento	Beton	Yapı Malzemesi ve Diğer		
Atık suların arıtılması absorban	Hammadde Klinkere ilave Çimentoya ilave	Normal beton Hafif beton Gaz beton Enjeksiyon betonu	Kil-kül tuğlası Hafif agrega Temel ıslahı Zemin Stabilizasyonu Kireç-kül tuğlası	Toprak ıslahı Yapay gübre üretimi	Döküm ve metal sanayii Seramik sanayii Sondaj işleri Karlanma ve buzlanma önlenmesi

4.1. Uçucu Küllerin Tanıtımı ve Sınıflandırılması

Termik santrallerin en önemli atık malzemesi toz kömürün yanmasıyla meydana gelen baca gazlarıyla sürüklenen çok ince kül parçacıklarıdır. Bunlar elektrostatik yöntemlerle elektrofiltrelerde ve silikonlarda yakalanmakta ve baca gazlarıyla atmosfere çıkışları önlenmektedir Bu şekilde elde edilen küle uçucu kül adı verilir. Uçucu kül tanecikleri çoğunlukla küresel yapıda olup 1-200 μm arasında değişmektedir. Bir uçucu küllün tane boyutları termik santraldeki kül toplama yöntem ve ekipmanlarına bağlıdır. Uçucu küllerin renkleri açık bejden kahverengine, griden siyaha kadar değişik tonlarda olabilir. İçindeki yanmamış karbon miktarı arttıkça uçucu küllerin renkleri koyulaşır.

Uçucu küllerin kimyasal kompozisyonları santralde kullanılan kömürün içerdiği mineral safsızlıklarının tipi ve miktarına bağlıdır. Genellikle uçucu küllerin % 85'ini SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO ve MgO oluşturur.

Uçucu küllerin kimyasal kompozisyonlarına göre değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır:

a) Kireç ve SO_3 miktarına göre sınıflandırılması: Bu sınıflandırmaya göre, (a) esas yapısı silikoalüminatlardan meydana gelen ve genellikle taş kömüründen elde edilen uçucu küllere silikoalüminöz uçucu küller, (b) genellikle linyit kömüründen elde edilen ve diğerine oranla yüksek miktarda SO_3 ve CaO içeren küllere sülfokalsik uçucu küller ve (c) yine genellikle linyit kömürlerinden elde edilen kireç ve silika miktarı yüksek uçucu küllere ise silikokalsik uçucu küller adı verilir.

b) CaO miktarına göre sınıflandırma: Son yıllarda oldukça geniş kabul gören bir başka sınıflandırma ise uçucu küllün içerdiği analitik CaO miktarına dayanmaktadır. Buna göre CaO miktarı % 10'nun altında olan uçucu küller düşük kireçli veya düşük kalsiyumlu, % 10'nun üstünde olanlar ise yüksek kireçli veya yüksek kalsiyumlu uçucu küller olarak adlandırılırlar.

c) ASTM C 618 sınıflandırılması: ASTM C 618 (Standart Specification of Fly Ash and Raw or Calcined Pozzolan For Use As a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete)'e göre uçucu küller iki kategoriye ayrılmaktadır. (a) F sınıfı uçucu küller bitümlü kömürlerden elde edilip $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > \%70$ şartını sağlayan uçucu küllerdir; (b) C sınıfı uçucu küller ise genelde linyitler veya yarı bitümlü kömürlerden elde edilip $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > \%50$ şartını sağlayan uçucu küllerdir. Yukarıda sözü edilen silikoalüminöz küller F sınıfına dahildirler.

d) ENV 197-1 Sınıflandırılması: Avrupa Çimento Standardı ENV 197-1'e göre uçucu küllü çimentolarda kullanılacak uçucu küller (a) silis uçucu küller (V) ve (b) kalkerli uçucu küller (W) olarak iki gruba ayrılmaktadır. V sınıfı küller esas itibariyle reaktif silika ve alüminadan meydana gelmiş olan, reaktif CaO miktarı % 5'in altında, reaktif SiO_2 miktarı ise % 25'in üstünde olan uçucu küllerdir. W sınıfı uçucu küller ise esas itibariyle reaktif CaO, reaktif SiO_2 ve alüminadan oluşan, reaktif CaO miktarı % 5'in üstünde olan uçucu küllerdir.

Uçucu küllerin kimyasal kompozisyonlarını elde edildikleri kömürün jeolojik geçmişiyle, termik santraldeki yanma sıcaklığıyla, üretilen enerji miktarıyla, kül toplama sisteminin özellikleriyle ve doğrudan ilişkili olması her türlü sınıflandırma çabasını yetersiz kılmaktadır. Yukarıda da görüldüğü gibi, geniş sınıflandırmalar yapmak mümkündür ancak, bazı uçucu küller birden fazla sınıfın özelliklerini taşıırken bazıları da neredeyse kendileri bir sınıf yaratacak kadar özel niteliklere sahip olabilirler.

4.1.1. Uçucu küllerin kimyasal ve mineralojik yapıları

Uçucu küller senosfer (içi boşluklu) ve plerosfer (iç içe geçmiş) olarak adlandırılan camsı kürecikler, süngerimsi yapıda yanma sonucu dekompoze olmuş, kil safsızlıkları, hermatit ve manyetit kürecikleri, bir kristal üzerinde oluşan daha kaba kürecikler (dermosfer), diğer mineral parçacıkları ve yanmamış kömür taneciklerinden oluşur. Kimyasal yapılarında ana elementler olarak Si, Al, Ca, Fe ve S bulunur. Bu elementler yanma biçimine bağlı olarak SiO_2 , Al_2O_3 , demir oksitler (Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4), kireç (CaO) ve SO_3 oluştururlar. Bunların dışında, daha az

miktarlarda MgO, alkali oksitler (Na_2O , K_2O), TiO_2 vb. uçucu küller içinde bulunabilir.

Uçucu küllerin karbon içeriği, termik santralin verimine bağlıdır. Genel olarak modern termik santrallerde bu miktar % 3'ün altındadır. Uçucu küllerin kimyasal kompozisyonlarının yüksek fırın cürufu, kil ve çimentolarla karşılaştırılması Tablo 4.3.' de verilmiştir.

Tablo 4.3. Uçucu küllerin tipik kimyasal kompozisyonlarının yüksek fırın cürufu, kil ve çimento ile karşılaştırılması.

Oksit	Silikoalüminöz Uçucu kül	Sülfokalsik Uçucu kül	Silikokalsik Uçucu kül	Yüksek fırın cürufu	Kil	Portland Çimentosu
SiO_2	50.0	18.0	38.0	30.0	50.0	22.0
Al_2O_3	30.0	12.0	22.0	11.0	17.0	6.0
Fe_2O_3	7.0	7.0	4.0	1.0	8.0	3.0
CaO	2.6	67.0	24.0	40.0	5.0	65.0
MgO	1.8	1.8	5.0	-	-	
SO_3	0.5	6.0	1.0	-	7.0	
K_2O	5.0	6.0	2.0	-	0.4	
Na_2O	0.8	8.2	1.0	-	0.4	
Diğer	3.0	1.2	3.0	-	12.4	

Uçucu küllerin çimento ve beton endüstrisinde kullanılma nedenleri içinde en önemlilerinden birisi olan puzolanik özellikleri kimyasal kompozisyonlarından ziyade mineralojik yapılarına bağlıdır. Düşük kireçli uçucu küllerdeki ana aktif bileşen silika ve alüminadan oluşan amorf veya camsı fazdır. Bu tür uçucu küller rutubetli ortamda kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerek bağlayıcı özelliklere sahip bileşenler meydana getirirler. Diğer bir deyişle, düşük kireçli uçucu küller puzolanik özelliğe sahiptirler. Yüksek kireçli küller ise bir yandan puzolanik gösterirken, içerdikleri serbest kireç, anhidrit, trikalsiyum alüminat, amorf silika ve amorf alümina vb. nedenlerle de kendi başlarına bir miktar bağlayıcı özelliğe sahip olabilirler.

4.2. Uçucu Küllerin Çimento ve Beton Üretiminde Kullanılması

Günümüzde inşaat sanayiinde artan çimento ihtiyacını karşılamak için katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu katkılar tras gibi doğal veya cüruf ve uçucu kül şeklinde atık olarak bilinen yapay puzolanlar olabilir (65,66). Puzolanik bir malzeme olan uçucu kül, bir katkı maddesi olarak bazı çimento, harç ve beton özelliklerini olumlu olarak etkilemekte ve değerlendirilmesi halinde, çimento üretiminde maliyetlerin düşürülmesi, hammadde kaynaklarından tasarruf sağlanması gibi ekonomik ve ekolojik yararlar sağlamaktadır (67-69). Halen Türkiye’de kömüre dayalı santrallerin bazı özellikleri ve kül üretim miktarları Tablo 4.4’de verilmiştir (29).

Tablo 4.4. Türkiye’de kömüre dayalı bazı termik santraller ve kül üretim miktarları

Santral	Yeri	Toplam güç, MW	Yakıt iht. (ton/yıl)	Kül oranı (%)	Uçucu kül-taban külü miktarı (ton/yıl)	
Çatalağzı(A)	Zonguldak	128	650 000	25	130 000	32 500
Seyitömer	Kütahya	450	3 500 000	35	980 000	245 000
Tunçbilek	Kütahya	429	2 300 000	35	607 200	151 800
Yatağan	Muğla	630	4 200 000	32	1 075 200	268 800
Afşin-Elbistan	K.Maraş	1360	17 000 000	18	2 434 400	680 600
Yeniköy	Muğla	420	3 300 000	43	1 135 200	283 800
Çayırhan	Ankara	300	1 750 000	30	420 000	105 000
Soma (A)	Manisa	44	300 000	35	84 000	21 000
Soma (B)	Manisa	660	4 000 000	41	1 312 000	328 000
Çatalağzı(B)*	Zonguldak	300	1 600 000	55	704 000	176 000
Seyitömer*	Kütahya	150	1 375 000	40	440 000	110 000
Orhaneli*	Bursa	210	1 539 000	35	430 920	107 700
Kangal*	Sivas	300	3 600 000	20	576 000	144 000
Soma B*	Manisa	330	3 000 000	52	1 248 000	312 000
Kemerköy*	Muğla	630	5 700 000	40	1 824 000	456 000
TOPLAM					13 400 920	3350 200

- * Kurulma aşamasında olan santraller, MW= 10⁶ W

Uçucu küller kendi başlarında kullanıldıklarında bağlayıcılık değerleri yok denecek

kadar azdır. Ancak, alüminli ve silisli olan bu malzemeler kireçle birleştiği zaman bağlayıcı özellik gösteren yapılar oluştururlar. Puzolanik bir malzeme olan uçucu küllerin bağlayıcılık özellik kazanabilmesi için gerekli olan Ca(OH)_2 'i portland çimentosunun hidrasyonu sonucu açığa çıkan üründen bulabilmekte ve yeni kalsiyum-silikat-hidrat (C-S-H) jellerini oluşmasına neden olmaktadır (70).

Uçucu küllerin değerlendirilmesi ve inşaat sektöründe kullanılması amacı ile başta ABD olmak üzere çeşitli ülkelerde ve Türkiye'de çok sayıda çalışmalar yapılmıştır (71,72).

Uçucu küllü çimento üretimiyle sağlanacak yararlar üreticinin yararları, kullanıcının yararları ve çevresel yararlar olarak üç ana kategoride toplanır.

Çimento sektöründeki teknolojik gelişmelerin hemen hemen tamamı enerjinin etkin kullanımına yönelik olmuştur. Ön ısıtıcı, ön kalsinasyonlu sistemlerin geliştirilmesinin yanı sıra, en önemli gelişmeler öğütme sistemlerinde olmuştur. Bilindiği gibi, çimento üretiminde kullanılan toplam elektrik enerjisinin %40'ından fazlası öğütme işlemlerinde harcanmaktadır. Bu nedenle, yeni öğütücüler, separatörler, değirmenler tasarlanmış ve kullanılmaya başlanmıştır. Öte yandan, tüm dünyada çimentoda daha fazla mineral katkı kullanılması yönünde artan bir eğilim bulunmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, uçucu küllerin çimentoda kullanılması üreticiler açısından;

- klinkerizasyon enerjisinde tasarruf,
- öğütme enerjisinde tasarruf,
- kurutma enerjisinde tasarruf,
- çevre dostu çabaların ve faaliyetlerin bir diğer göstergesi olması,
- ürün çeşitliliği sağlanması,
- elde edilecek çimentonun olası üstün özelliklere sahip olması gibi nedenler açısından yararlı olacaktır.

Maliyet açısından bakıldığında, kullanılacak olan uçucu kül miktarı ve tipine göre değişecek olmakla birlikte,

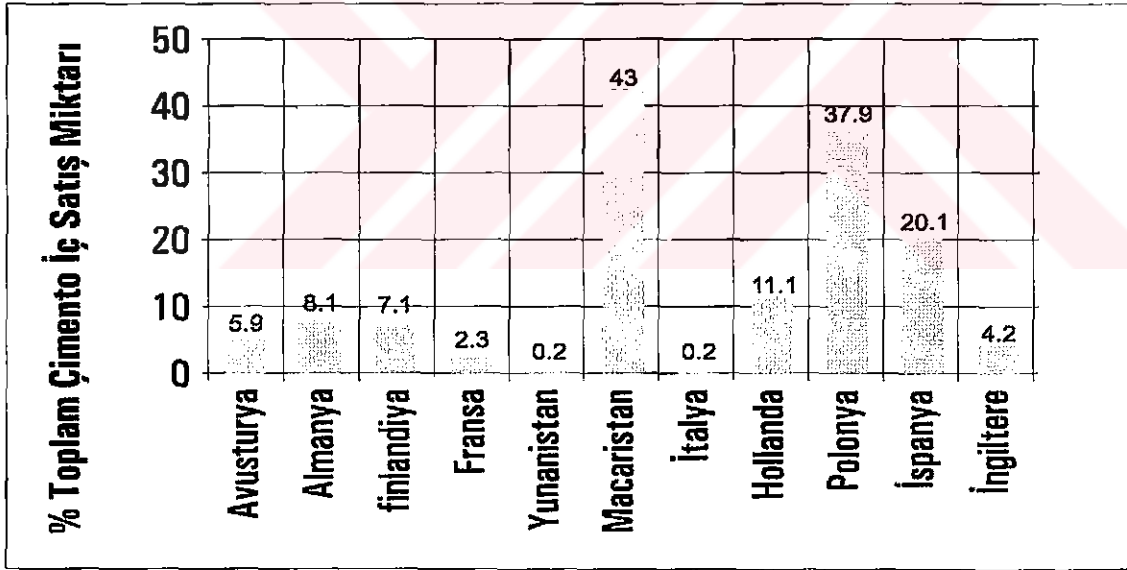
- sabit bir mamul madde (çimento) miktarı için daha az klinker üretimi
- tras ve cüruf gibi mineral katkılara kıyasla, zaten ince olan tane boyutları

nedeniyle, daha az öğütme enerjisi gereksinmesi

- yine tras ve cüruf gibi katkılarda gerekebilecek ön kurutmaya ihtiyaç göstermemesi gibi sonuçlar uçucu küllü çimento üretimiyle sağlanacak olan olası tasarrufların gerekçeleridir.

Ancak, uçucu küllerin taşıma mesafeleri bakımından da ele alınması gerektiği unutulmamalıdır. Bu açıdan bakıldığında, uygun termik santrallerin yakınına öğütme-paketleme tesisi kurulması olasılığı da ekonomik yararları bakımından değerlendirilebilecek bir husustur.

Şekil 4.1'de verilen grafikte, Avrupa Çimento Üreticileri Birliği (Cembureau) tarafından hazırlanan, 1994 verilerine göre Avrupa ülkelerinde uçucu küllü çimento satışlarıyla ilgili bilgiler sunulmaktadır. Bilindiği gibi, ülkemizde Uçucu Küllü Çimento Standardı (TS 640) bulunmakla birlikte bu çimentonun üretimi yoktur.



Şekil 4.1. Cembureau 1994 verilerine göre Avrupa'da Uçucu Küllü Çimento iç satış değerleri.

4.3 Termik Santral Taban Külleri (Cüruf) ve imento Katkısı Olarak Kullanılmaları

Ülkemizde elektrik enerjisi aıĝının kapatılmasında, mevcut su kuvveti potansiyelini deĝerlendiren hidroelektrik santraller ve düşük kaliteli linyit kömürü yakan termik santraller kurulması en tutarlı c z m olarak görülmektedir.

Bu tür termik santrallerde, enerji üretimi sırasında büyük miktarlarda uçucu kül ve taban külü oluşmakta ve enerji ihtiyacı artışına paralel olarak c z lmesi zorunlu teknik, ekonomik ve çevresel sorunlar da giderek artmaktadır.

Bu önemli uzaklaştırma, depolama ve evre kirlenmesi gibi sorunları doĝuran termik santralı taban külünün imento üretiminde teknik yönden kullanılabilirliĝi konusuna c z m getirmek amacıyla, klinkere katılarak veya çimentoya katılarak deĝiřik şekillerde deĝerlendirilebilirler.

Kazan altından ıslatılarak alındıĝında nemli olan bu malzemenin, kullanım anındaki su muhtevasının ölçülmesi ve buna baĝlı olarak, karışımda kullanılacak su miktarının düzeltilmesi gerekmektedir. Termik santralde oluşan atık malzemenin %15'ini taban külleri oluşurmaktadır (73).

Taban küllerinin imento üretiminde kullanılması  ĝ tme veriminde artış ve imento maliyetinde azalma saĝlaması bakımından yararlar saĝlamaktadır (74). Ayrıca bu tür çimentolarla üretilen betonların hidrasyon ısısını azaltma, işlenebilirlik ve dayanıklılıkta artış saĝlamaktadır.

Termik santralı taban küllerinin klinkere katılarak birlikte  ĝ t lmesi halinde cüruf lu imento elde edilir. Taban küllerinin beton üzerinde iyileştirici olan etkileri, bu tür çimentolar vasıtasıyla da elde edilebilir.

Bu tür çimentoları üretiminde termik santralı taban külleri, uçucu kül ve yüksek fırın

cürufu gibi klinkerin öğütülmesini kolaylaştırarak, fabrikanın üretim kapasitesini artırır. Ancak taban küllerinde yanmamış pulverize kömür olabileceğinden çimento hammaddesi olarak kullanılması ekonomi ve dayanıklılık açısından daha uygun olacaktır. Çünkü yanmamış kömür metallerin aşınmasına ve paslanmasına sebep olacağından, metal yapıların yanında kullanılmamalıdır (75).

Termik santral taban küllerinin çimento üretiminde kullanılması hususundaki çalışmalar uçucu kül ve yüksek fırın cürufuna göre çok azdır.

Seyitömer Termik santrali taban külü üzerinde TS'larına uygun fiziksel deneyler yapılmıştır.



BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneylede Kullanılan Materyaller

Çimento karışımlarının hazırlanmasında portland çimentosu klinkeri, alçıtaşı, kolemanit , tinkal, uçucu kül, taban külü (cüruf), standart kum ve su kullanılmıştır.

5.1.1. Portland çimentosu klinkeri

Çalışmalarda kullanılan portland çimentosu klinkeri, Balıkesir Set Çimento Sanayi T.A.Ş.'den sağlanmış olup; kimyasal, fiziksel ve mineralojik analizi yapılmıştır (Tablo 6.2).

5.1.2. Alçıtaşı

Deneylede Balıkesir Set Çimento Sanayi T.A.Ş.'ne Ankara Bala'dan getirilen alçıtaşı kullanılmıştır. Alçıtaşının kimyasal analizi XRF cihazı ile, kristal suyu tayini TS 5267'ye göre yapılmıştır (Tablo 6.5.).

5.1.3. Kolemanit konsantratör atığı

Kolemanit konsantratör atığı Kütahya'nın Emet ilçesindeki Etibank Bor İşletmesinden alınmıştır. Katkılı çimentoların üretilmesinde kullanılan bu atıklar <25 mm konsantratör atıkları olup kimyasal analizleri XRF metodu ile yapılmıştır (Tablo 6.3.). Kolemanit konsantratör atığı klinkere % 1,3,5,7,9 oranlarında katılmıştır.

5.1.4. Tinkal konsantratör atığı

Katkılı çimentoların üretilmesinde kullanılan Tinkal konsantratör atığı Eskişehir'in Kırka ilçesindeki Etibank Bor İşletmesinden alınmıştır. Bu atıklar

<25 mm konsantratör atıkları olup kimyasal analizleri XRF metodu ile yapılmıştır (Tablo 6.4). Tinkal konsantratör atığı klinkere % 1,3,5,7,9 oranlarında katılmıştır.

5.1.5. Uçucu kül

Çalışmalarda kullanılan uçucu kül Kütahya Seyitömer Termik Santrali'nden alınmıştır. Uçucu küllerde incelik, özgül ağırlık, ve puzolanik aktivite deneyleri TS 19, TS 24 ve TS 639'a göre kimyasal analizleride XRF metoduyla yapılmıştır (45,76,77). Sonuçlar Tablo 6.5.'de verilmiştir. Uçucu küller klinkere UKKÇ'lar için ağırlıkça % 5,10,15,20,25 oranında katılmıştır.

5.1.6. Taban külü (kazan altı külü veya cürufu)

Bu araştırmada çimento katkı maddesi olarak kullanılan taban külü Kütahya Seyitömer Termik Santrali'nden temin edilmiştir. Kazan altından ıslatılarak alındığından nemli olan taban külü çalışmalara başlamadan önce 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. Taban külü klinkere TKKÇ'lar için ağırlıkça % 5,10,15,20,25 oranında katılmıştır.

Taban külüne ait özellikler TS 19, TS 639 ve TS 3787 standartlarından yararlanılarak yapılmıştır. Kimyasal bileşimi XRF metoduyla belirlenip bulunan sonuçlar Tablo 6.6.'da gösterilmiştir.

5.1.7. Standart Kum

Harç üretiminde kullanılan kuma standart kum denir. Kumun granülometresi ve diğer özellikleri TS 819'da verilmiştir (78). Bütün harç karışımlarında Balıkesir Set Çimento Fabrikasından temin edilen standart kum kullanılmıştır.

5.1.8. Su

Çimentolarda kullanılan su, Balıkesir Set Çimento A.Ş.'nde kullanılan, içilebilen Balıkesir şehir suyudur.

5.2. Çimento karışımlarının hazırlanması ve öğütülmesi

Kolemanit konsantratör atığı, tinkal konsantratör atığı, uçucu kül ve taban külünden ve bunların birbirleriyle karıştırılmasından yararlanılarak katkı çimentolar elde edilmiştir. Atıklar değişik yüzdelerde portland çimentosu klinkerine katılarak, % 2.7 alçıtaşı ile birlikte bilyalı bir değirmende öğütülmüştür. Deneyleerde kullandığımız klinker için alçıtaşı optimizasyonu yapılmış ve en uygun alçıtaşı oranının % 2.7 olduğu bulunmuştur. Üretilen çimentolar 2.000 kg'dır. Öğütme işlemi, Çitosan firmasının imal ettiği Edler Shon marka bilyalı değirmende fizik laboratuvarında yapılmıştır. Öğütme esnasında belirli zaman aralıklarında bilyalı değirmen durdurularak elek analizi yapılmış, sonuçta çimentoların inceliği 40 µm'lik elek bakiyesi %25.0 olacak şekilde ayarlanmıştır. Elek analizi sonuçlarına göre öğütme süreleri tespit edilmiştir. Üretilen çimentoların öğütme süreleri değişmiştir. Üretilen çimentoların cinsleri ve kodları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Üretilen katkılı çimentolar ve kodları

Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
Portland çimentosu (katkısız çimento)	PÇ
% 1 Kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento	KKAKÇ-1
% 3 Kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento	KKAKÇ-3
% 5 Kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento	KKAKÇ-5
% 7 Kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento	KKAKÇ-7
% 9 Kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento	KKAKÇ-9
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
% 1 Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento	TKAKÇ-1
% 3 Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento	TKAKÇ -3
% 5 Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento	TKAKÇ -5
% 7 Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento	TKAKÇ -7
% 9 Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento	TKAKÇ -9
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
% 5 Uçucu kül katkılı çimento	UKKÇ-5
% 10 Uçucu kül katkılı çimento	UKKÇ-10
% 15 Uçucu kül katkılı çimento	UKKÇ-15
% 20 Uçucu kül katkılı çimento	UKKÇ-20
% 25 Uçucu kül katkılı çimento	UKKÇ-25
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
% 5 Taban külü katkılı çimento	TKKÇ-5
% 10 Taban külü katkılı çimento	TKKÇ-10
% 15 Taban külü katkılı çimento	TKKÇ-15
% 20 Taban külü katkılı çimento	TKKÇ-20
% 25 Taban külü katkılı çimento	TKKÇ-25

Tablo 5.1. (devam)

Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
% 1 Kolemanit konsantratör atığı + % 4 Uçucu kül katkıli çimento	KKAUKKÇ-5
% 3 Kolemanit konsantratör atığı + % 7 Uçucu kül katkıli çimento	KKAUKKÇ-10
% 5 Kolemanit konsantratör atığı + % 10 Uçucu kül katkıli çimento	KKAUKKÇ-15
% 7 Kolemanit konsantratör atığı + % 13 Uçucu kül katkıli çimento	KKAUKKÇ-20
% 9 Kolemanit konsantratör atığı + % 16 Uçucu kül katkıli çimento	KKAUKKÇ-25
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
% 1 Kolemanit konsantratör atığı + % 4 Taban külü katkıli çimento	KKATKKÇ-5
% 3 Kolemanit konsantratör atığı + % 7 Taban külü katkıli çimento	KKATKKÇ-10
% 5 Kolemanit konsantratör atığı + % 10 Taban külü katkıli çimento	KKATKKÇ-15
%7 Kolemanit konsantratör atığı + % 13 Taban külü katkıli çimento	KKATKKÇ-20
% 9 Kolemanit konsantratör atığı + % 16 Taban külü katkıli çimento	KKATKKÇ-25
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
% 1 Tinkal konsantratör atığı + % 4 Uçucu kül katkıli çimento	TKAUKKÇ-5
% 3 Tinkal konsantratör atığı + % 7 Uçucu kül katkıli çimento	TKAUKKÇ-10
% 5 Tinkal konsantratör atığı + % 10 Uçucu kül katkıli çimento	TKAUKKÇ-15
% 7 Tinkal konsantratör atığı + % 13 Uçucu kül katkıli çimento	TKAUKKÇ-20
% 9 Tinkal konsantratör atığı + % 16 Uçucu kül katkıli çimento	TKAUKKÇ-25
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
% 1 Tinkal konsantratör atığı + % 4 Taban külü katkıli çimento	TKATKKÇ-5
% 3 Tinkal konsantratör atığı + % 7 Taban külü katkıli çimento	TKATKKÇ-10
% 5 Tinkal konsantratör atığı + % 10 Taban külü katkıli çimento	TKATKKÇ-15
% 7 Tinkal konsantratör atığı + % 13 Taban külü katkıli çimento	TKATKKÇ-20
% 9 Tinkal konsantratör atığı + % 16 Taban külü katkıli çimento	TKATKKÇ-25

5.3. Çimentoların Kimyasal Kompozisyonu

Elde edilen çimentolarda (a) SiO_2 , (b) Al_2O_3 , (c) Fe_2O_3 , (d) CaO , (e) MgO , (f) SO_3 , (g) Na_2O , (h) K_2O XRF metoduyla, (j) Kızdırma kaybı analizleri TS 24, (k) B_2O_3 analizleri volumetrik metotla yapılmıştır. Çimentoların kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.11’de verilmiştir.

5.3.1. XRF metodu

Analizi yapılan nümunedeki iç kabuk boşluğunun X-ışınları kullanılarak oluşturulması ve bu boşluğun dış kabuk elektronları tarafından doldurulması sırasında yayılan X-ışınlarının ölçülmesi ilkesine dayanan yöntem X-ışınları floresans spektroskopisi adı verilmektedir. Örneğe gönderilen X-ışınları, nümunedeki yayılan X-ışınlarından daha büyük enerjiye sahiptir, yani floresans ışımalarının dalga boyu örneğe gönderilen ışımaların dalga boyundan daha büyüktür. X-ışınları kaynağı olarak X-ışını tüpü kullanıldığında, hızlandırma gerilimi, analiz elementinin absorpsiyon kenarından daha küçük bir kısa dalga boyu sınırı oluşturacak şekilde seçilmelidir. Ultraviyole ve görünür bölgede olduğu gibi, floresans ışımalarının şiddeti, nümune tarafından absorplanan ışımaların fonksiyonudur ve örneğin derişimi ile doğru orantılıdır.

X-ışınları floresansının kaydedilmesi ve ölçülmesi için kullanılan alet, X-ışınları absorpsiyonu için kullanılanlarla aynıdır. X-ışınları floresans spektroskopisi metodu ile sıvı ve gaz halindeki nünuneler incelenebilir. Katı nünuneler toz haline getirildikten sonra bir bağlayıcı madde ile yüksek basınç altında preslenerek tablet haline getirilir. Çözeltiler ise plastik veya hafif elementlerden yapılmış metalik hücreler içinde nümune bölmesine yerleştirilirler. Gaz halindeki nünunelerin analizi için yüksek basınca dayanıklı kaplar kullanılır.

X-ışınları floresans spektroskopisi yöntemi ile nitel analizde, floresans şiddeti veya şiddetin logaritmasına karşı dalga boyu, enerji veya kanal sayısının kaydedildiği spektrumlar, bilenen spektrumlarla karşılaştırılır (79).



Şekil 5.1 XRF cihazı

5.3.2. Volumetrik B_2O_3 tayini

Volumetrik metotla B_2O_3 yayını aşağıdaki şekilde yapılmaktadır:

Analitik terazi ile nümuneden 400ml.'lik behere 1.000 g tartım alınır.

50 ml kaynamış saf su ve 5 ml. Derişik HCl ilave edilir. Beherin üstü saat camı kapatılarak hotplate üzerinde 2-3 dk. kaynatılır.

Sıcak çözeltiye 3-4 damla metil kırmızısı damlatılarak 6 N NaOH çözeltisi ile nötrleştirilir. Çöktürme tam olduğunda çökelek hafifçe kırmızı ve çözelti sarıdır.

Beher ve muhteviyatı tekrar ısıtıcı tablaya alınarak kaynatılır. Saat camı beherin üzerinden yıkanarak alınır. Çözelti siyah bant (veya 41 numaralı Whatman) süzgeç kağıdından 500 ml.'lik erlene süzülür.

Süzgeç kağıdı üzerindeki çökelek sıcak saf su ile 6-7 kez yıkanır. Çökelek atılır, huni erlenin üzerine yıkanır. Süzüntü 200-250 ml kadar olmalıdır.

Çözelti birkaç damla 0.5 M HCl ile asidik yapılır. Kendi halinde soğumaya bırakılır.

Soğutulduktan sonra 1 damla 0.5 M NaOH ile renk dönümü sağlanarak dönüm noktası temin edilir.

Bu sırada 8-10 damla fenolftalein ve 15 g mannitol ilave edilerek 0.5 M NaOH çözeltisi ile açık pembe renk görünene kadar titre edilir.

5 g daha mannitol ilave edilir. Renk değişmiyorsa titrasyon bitmiştir. Renk değişiyorsa titrasyona açık pembe renk sabit kalana dek devam edilir. Sarfiyat kaydedilir.

Hesaplama :

$$\% \text{B}_2\text{O}_3 = \frac{F \times (S - S_0) \times 0.017405 \times 100}{T}$$

F : 0.5 M NaOH faktörü

S : 0.5 M NaOH sarfiyatı (ml)

S₀ : Numune hariç aynı reaktifler kullanılarak yapılan kör denemenin sarfiyatı(ml)

T : Numune tartımı (g) (80).

Tablo 5.2. Üretilen katkılı çimento karışımlarına giren malzeme miktarları

Çimentonun kodu	Klinker (g)	Alçıtaşı		Kolemanit konsantratör atığı	
		(%)	(g)	(%)	(g)
PÇ	1946	2.70	54	-	-
KKAKÇ-1	1926	2.70	54	1	20
KKAKÇ-3	1886	2.70	54	3	60
KKAKÇ-5	1846	2.70	54	5	100
KKAKÇ-7	1806	2.70	54	7	140
KKAKÇ-9	1766	2.70	54	9	180
Çimentonun kodu	Klinker (g)	Alçıtaşı		Tinkal konsantratör atığı	
		(%)	(g)	(%)	(g)
TKAKÇ-1	1926	2.70	54	1	20
TKAKÇ-3	1886	2.70	54	3	60
TKAKÇ-5	1846	2.70	54	5	100
TKAKÇ-7	1806	2.70	54	7	140
TKAKÇ-9	1766	2.70	54	9	180
Çimentonun kodu	Klinker (g)	Alçıtaşı		Uçucu kül	
		(%)	(g)	(%)	(g)
UKKÇ-5	1846	2.70	54	5	100
UKKÇ-10	1746	2.70	54	10	200
UKKÇ-15	1646	2.70	54	15	300
UKKÇ-20	1546	2.70	54	20	400
UKKÇ-25	1446	2.70	54	25	500
Çimentonun kodu	Klinker (g)	Alçıtaşı		Taban külü	
		(%)	(g)	(%)	(g)
TKKÇ-5	1846	2.70	54	5	100
TKKÇ-10	1746	2.70	54	10	200
TKKÇ-15	1646	2.70	54	15	300
TKKÇ-20	1546	2.70	54	20	400
TKKÇ-25	1446	2.70	54	25	500

Tablo 5.2. (devam)

Çimentonun kodu	Klinker (g)	Alçıtaşı		Kolemanit konsantratör atığı		Uçucu kül		Toplam katkı	
		(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
KKAUKKÇ-5	1846	2.70	54	1	20	4	80	5	100
KKAUKKÇ-10	1746	2.70	54	3	60	7	140	10	200
KKAUKKÇ-15	1646	2.70	54	5	100	10	200	15	300
KKAUKKÇ-20	1546	2.70	54	7	140	13	260	20	400
KKAUKKÇ-25	1446	2.70	54	9	180	16	320	25	500
Çimentonun kodu	Klinker (g)	Alçıtaşı (%)	Alçıtaşı (g)	Kolemanit konsantratör atığı (%)	Kolemanit konsantratör atığı (g)	Uçucu kül (%)	Uçucu kül (g)	Toplam katkı (%)	Toplam katkı (g)
KKATKKÇ-5	1846	2.70	54	1	20	4	80	5	100
KKATKKÇ-10	1746	2.70	54	3	60	7	140	10	200
KKATKKÇ-15	1646	2.70	54	5	100	10	200	15	300
KKATKKÇ-20	1546	2.70	54	7	140	13	260	20	400
KKATKKÇ-25	1446	2.70	54	9	180	16	320	25	500
Çimentonun kodu	Klinker (g)	Alçıtaşı (%)	Alçıtaşı (g)	Tinkal kons. atığı (%)	Tinkal kons. atığı (g)	Uçucu kül (%)	Uçucu kül (g)	Toplam katkı (%)	Toplam katkı (g)
TKAUKKÇ-5	1846	2.70	54	1	20	4	80	5	100
TKAUKKÇ-10	1746	2.70	54	3	60	7	140	10	200
TKAUKKÇ-15	1646	2.70	54	5	100	10	200	15	300
TKAUKKÇ-20	1546	2.70	54	7	140	13	260	20	400
TKAUKKÇ-25	1446	2.70	54	9	180	16	320	25	500

Tablo 5.2. (devam)

Çimentonun kodu	Klinker (g)	Alçıtaşı (%) (g)		Tinkal kons. atığı (%) (g)		Taban külü (%) (g)		Toplam katkı (%) (g)	
TKATKKÇ-5	1846	2.70	54	1	20	4	80	5	100
TKATKKÇ-10	1746	2.70	54	3	60	7	140	10	200
TKATKKÇ-15	1646	2.70	54	5	100	10	200	15	300
TKATKKÇ-20	1546	2.70	54	7	140	13	260	20	400
TKATKKÇ-25	1446	2.70	54	9	180	16	320	25	500

5.4. Çimento Karışımlarında Yapılan Fiziksel Deneyler

Bilyalı değirmende öğütülerek elde edilen çimentolarda incelik, özgül yüzey ve özgül ağırlık fiziksel deneyleri TS 24 standardına göre Balıkesir Set Çimento A.Ş.'nde yapılmıştır (76). Sonuçlar Tablo 6.8'de verilmiştir.

Çimento inceliği ya da çimentonun öğütüldüğü incelik, toz çimento tanelerinin ortalama boyutunu ifade etmektedir. Toz çimento tanelerinin çapı 1-200 µm arasında değişiklik gösterir. Büyük çoğunluk 20-30 µm arasındadır (81,82). Çimento inceliği başlıca iki şekilde ifade edilmektedir:

- Elek üzerinde kalan miktar, % olarak çimento standartlarında belirtilen büyüklükteki göz açıklığındaki eleklerden elendikten sonra, bu elekler üzerinde kalan miktar, % ağırlık olarak bulunur.
- Özgül yüzey, cm^2/g olarak, Blain aleti kullanılarak ve hava geçirgenliği prensibine uyularak 1g çimento numunesindeki tanelerin toplam yüzeyinin cm^2 'si cinsinden belirlenir. Blain metodu, tane büyüklüğü dağılımının ölçülmesi için bir metot değildir. Yalnızca geometrik yüzey alanının tam değerini veren bir metottur. Blain aleti ile özgül yüzey tayini diğer yöntemlere göre daha güvenilir sonuçlar verdiği için incelik tayininde en çok kullanılan yöntemdir (81,82).

Çimentolarda aranan en düşük incelik çimentoların tipine göre değişiklik göstermektedir. Türkiye’de üretilen değişik tip çimentolarda aranan en düşük incelik $2800-4000 \text{ cm}^2 / \text{g}'$ dir (41).

Klinkerin öğütülmüş olduğu incelik, başta çimentonun priz süreleri, hidrasyon ısı ve dayanımı olmak üzere çimento özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Çimentonun inceliği arttıkça tane sayısında artma olmakta ve bu nedenle, su ile temas edebilecek yüzey fazlaşmaktadır. O bakımdan, ince olarak öğütülmüş çimentolarda kimyasal reaksiyonlar daha hızlı yer alarak sertleşme olayı daha hızlı ve daha iyi gelişmektedir. Bunun yanında, incelik artması ile çimentoda açığa çıkan ısı hızında da artma görülmektedir (41,81,82).

Çimento taneleri aşırı derecede ince ise, taneler öğütme değirmeninde iken veya depolama esnasında, çimento çevreden bir miktar nem alarak hidrasyon başlayabilir ve bu vakitsiz hidrasyon nedeniyle bağlayıcılık değerinde kayıp olur. Çimento taneleri gereğinden iri ise, hidrasyon hiçbir zaman mükemmel olamaz ve kimyasal olaylar tam gelişemez. Bu durum çimentonun bağlayıcılık değerini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca, priz süreleri, hidrasyon ısı ve diğer çimento özellikleri etkilenir.

Özgül ağırlık değeri, çimentonun bazı dolgu maddeleri ile karıştırılıp karıştırılmadığını ve kuru bir yerde muhafaza edilmediği zaman yer alabilecek hidrasyonun başlayıp başlamadığı hakkında fikir verebilmektedir. Çimentonun özgül ağırlığı çimento kalitesini doğrudan göstermemekle birlikte beton karışımında malzeme oranlarının hesaplanmasında kullanılması yönünden oldukça önemlidir (41).

Portland çimentolarının özgül ağırlığı genellikle $3.10-3.16 \text{ g/cm}^3$ seviyesindedir. Doğal puzolanların, uçucu külün ve granüle YFC’nun özgül ağırlıkları portland çimentosununkinden daha küçüktür (yaklaşık $2.2-2.7 \text{ g/cm}^3$). Bu bakımdan bu tür malzemelerle yapılan çimentoların özgül ağırlıkları standart portland çimentolarına göre daha azdır.

5.4.1. Çimento karışımlarının incelik tayini

Laboratuvarda üretilen çimentolarda tane büyüklüğü, Alpine Air jet Sieves A 200 LS marka cihazla TS 1227'ye uygun 40, 90 ve 200 µm'lik elekler kullanılarak TS 24 standardına göre yapılmıştır (76,83).

5.4.2. Çimento karışımlarının özgül ağırlıklarının tayini

Çimento karışımlarının özgül ağırlıkları TS 24 standardına göre Le Chatelier balonu kullanılarak tayin edilmiştir.

5.4.3. Çimento karışımlarının özgül yüzey tayini

Çimento karışımlarının özgül yüzeylerinin tayini TS 24 standardına göre Çitosan firmasının imal ettiği 7207 model Buehl-Faubel marka otomatik Blaine aleti ile yapılmıştır.

5.5. Çimento Hamurunda Yapılan Deneyler

Laboratuvarda üretilen çimentolarda TS 24'e göre normal kıvam, priz süresi ve hacim genişmesi deneyleri Balıkesir Set Çimento A.Ş.'nde Beton Laboratuvarında yapılmıştır (76). Sonuçlar Tablo 6.9'da verilmiştir.

Çimento ve suyun oluşturdukları karışıma çimento hamuru denilmektedir. Çimentonun priz süreleri ve dayanıklılık özelliklerinin tayininde çimento hamurunun içerisindeki su miktarı elde edilecek sonuçları önemli ölçüde etkiler. Bu özelliklerin tayininde deneylerin standart şartlarda yapılabilmesi amacıyla normal kıvam adı verilen çimento hamuru hazırlanmaktadır (41). Çimentoya % 24-33 arasında su katılarak ele edilen hamurun normal kıvamda olup olmadığı Vicat aleti yardımıyla ve çimento standartlarında açıklanan yöntemle tespit edilir (41,84, 85).

Priz süresinin tayini ve dayanıklılık deneylerinde kullanılacak çimento hamurunun normal kıvamda olması standartlar tarafından zorunlu kılınmıştır. Diğer deneyler için normal kıvam durumu zorunlu görülmemiştir.

Normal kıvam, Vicat aletinin sondasının serbest bırakıldığı andan itibaren 30 saniye içinde çimento hamuru içine, cam levhaya 5-7 mm uzaklık kalıncaya kadar batabilmesini sağlayan kıvamdır (76).

Çimentonun su ile birleştiği zaman ile, çimento hamurunun katılarak plastik özelliğini kaybettiği zaman arasındaki süre priz süresi olarak tanımlanmaktadır. Vicat aleti kullanılarak takip edilen priz süresini bulma yöntemi bütün ülkelerde geçerlidir. Priz sürelerini bu yöntemle göre tarif edebilmek mümkün olmaktadır (86).

Priz başlama süresi, çimento ile suyun karıştırıldığı andan itibaren, çimento hamurunun fiziksel değişiklik göstererek, Vicat iğnesinin cam levhaya 3 mm-5mm uzaklık kalıncaya kadar inmesine neden olan kıvama ulaşması için geçen zamandır. Genellikle priz başlama süresi 2-4 saat arasındadır.

Priz sona erme süresi, çimento ile suyun karıştırıldığı andan itibaren Vicat iğnesinin hamura 1 mm'den fazla giremeyeceği kıvama ulaştığı ana kadar geçen zamandır. Genellikle priz sona erme süresi 5-8 saat arasındadır (76).

Priz süresi çimento hamurunun sertleşmesinden önceki katılma süresini belirttiği için çimentonun kullanımı bakımından değerli bilgiler vermektedir. Çimento, su ve agregalarla beton karışımının hazırlanmasından sonra taze betonun taşınabilmesi, kalıba yerleştirilebilmesi ve sıkıştırılabilmesi hususları beton yapılar için çok önemli olmaktadır. Eğer bu işlemler kolay ve başarılı bir şekilde yerine getirilmeden önce çimento priz yapma süresini tamamlıyor ise, betonun yerleştirilmesi ve sıkıştırılması iyi bir şekilde yapılamayacak, yapıda istenilen beton kalitesi elde edilemeyecektir. Diğer taraftan, betonun priz süresi gereğinden uzun ise, o takdirde betonda sertleşme geç başlayacak ve böylece betonun bağlayıcılık değeri ile kalıpların sökülebilmeye zamanı etkilenecektir (41).

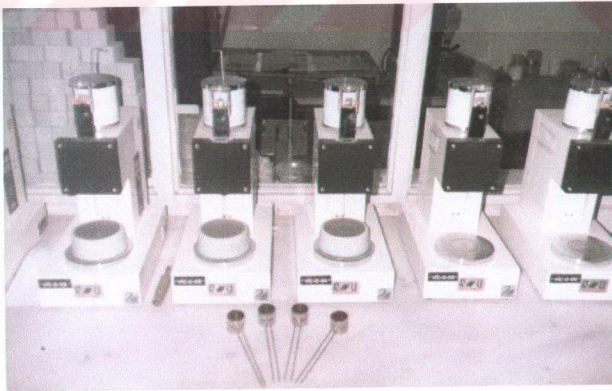
Çimento bileşiminde fazla miktarda serbest CaO veya serbest MgO bulunması hacim değişikliğine (genleşmeye) yol açar. Çimento içerisindeki serbest CaO veya serbest MgO'nun reaksiyonları çimento hamuru veya beton normal olarak sertleştikten sonrada devam ederler. Bu oksitlerin hidrasyonu sonunda bir genleşme olduğundan, beton yapılarda iç gerilmeler ve çatlamlar oluşabilir. Serbest CaO'in neden olduğu genleşmenin oluşması bazen aylar alır. Serbest MgO için hidrasyon süresi bazen birkaç yıl sürebilir.

5.5.1. Çimento karışımlarının normal kıvam tayini

Normal kıvamın tayini, TS 24 standardına göre Çitosan imal ettiği Tonindustrie Seger marka Vicat aleti, silindirik şeklindeki sonda ve Vicat halkası kullanılarak 20°C sıcaklıkta ve bağıl nemi % 50-60 olan beton laboratuvarlarında yapılmıştır.

5.5.2. Çimento karışımlarının priz başlama ve sona erme sürelerinin tayini

Laboratuvarda üretilen çimentolarda priz süresi deneyi, 20°C sıcaklıkta ve bağıl nemi % 50-60 olan beton laboratuvarlarında, otomatik priz süresi tayin cihazları ile TS 24 ve TS 3452 metotlarına göre (76, 86) yapılmıştır.



Şekil 5.2. Priz süresi tayin cihazları ve Le Chatelier halkaları

5.5.1. Çimento karışımlarının hacim genleşme tayini

Çimento karışımlarının hacim değişimi, prinçten yapılmış Atom Teknik marka Le Chatelier halkası ile tayin edilmiştir.

5.6. Çimento harçlarında yapılan deneyler

Çimento, su ve kumun oluşturdukları karışıma çimento harcı denilmektedir (41). Harçta kullanılan kum, TS 819 Rilem-Cembureau standart kumu özel bir kumdur (78). Çimentonun basınç dayanımlarının bulunmasında çimento harcından yapılan deney nünuneleri kullanılmaktadır.

5.6.1. Üretilen Katkılı Çimentolardan Harç Hazırlanması

Harç, ağırlıkça 1 kısım bağlayıcı malzeme (çimento), 3 kısım standart kum ve 1/2 kısım suyun karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Su olarak içilebilen musluk suyu kullanılır (76). Laboratuvarda üretilen çimentoların harçlarının elde edilmesi TS 24 metoduna uygun olarak bağıl nemi %50-60 arasında olan beton laboratuvarında yapılmıştır (76). Her bir harç için 450 g çimento, 225 g su ve 1350 g kum kullanılmıştır.

5.6.2. Harcın karıştırılması

Karıştırma kabına 225 g su konuldu. Üzerine 450 g çimento ilave edildi . Karıştırıcı düşük hızda 30 saniye çalıştırıldı. 30 saniye sonunda 1350 g kum, karıştırma devam ederken yavaş yavaş katıldı. Kumun katılması 1dakika sonunda bitmiş olmalıdır. 1 dakika sonunda karıştırıcı yüksek hıza ayar edilerek 30 saniye daha karıştırıldı. Bu 90 saniyelik karıştırmadan sonra karıştırıcı durduruldu. Karıştırıcı durduktan sonra 15 saniye içinde, karıştırma kabının cidarlarına ve karıştırıcıya bulaşmış olan kabin içine kazınır. 75 saniye kadar beklendi. Bu süre sonunda karıştırıcı yüksek hızda yeniden 1 dakika daha karıştırıldı. Böylece harç kalıplara konulmak üzere hazır hale getirildi.

Karıştırma işlemi bitince elde edilen harç kalıplara alındı. Her bir kalıp üç bölmelidir. Kalıp bölmelerinden her biri içine yaklaşık olarak 320 g harç (kalıp hacimlerinin yarısı) dolduruldu. Kalıplar sarsma aletine yerleştirildi. Sarsma aleti çalıştırıldı ve 60 saniye içinde 60 sarsma yapıldı. Alet durduktan sonra harcın ikinci tabakası da aynı şekilde yerleştirilerek yeniden 60 sarsma yapıldı.

Kalıp sarsma tablasından alındıktan sonra üzerindeki kalıp başlığı çıkarıldı. Harcın fazlası metal bir master ile sıyrıldı. Kalıp üst yüzü aynı master ile düzlendi.

5.6.3. Harçların rutubet dolabında bekletilmesi

Harç kalıpları 20°C sıcaklık ve % 95 nispi nemli rutubet dolabına alındı. 24 saat sonra kalıplar söküldü ve kalıptan çıkan her 40x40x160 mm ebadındaki harç prizmasının alt yüzleri numaralandı. Daha sonra harç prizmaları dolabın içerisindeki su bölmelerine konularak basınç dayanımı testlerinin yapılacağı güne kadar (2,7,28 ve 90 gün) bekletildi.

5.6.4. Prizmatik harç numunelerinin basınç dayanımı tayini

Prizmatik harç numuneleri basınç dayanımı deneyinden 15 dakika kadar önce rutubet dolabı içerisindeki su bölmelerinden alınıp bir bezle kurulandı. Daha sonra, prizmatik harç numuneleri kırma aletinde ikiye bölündü ve her yarım prizmanın basınç dayanımı ölçülerek ortalaması alındı. Basınç dayanımı deneyleri TS 24 standardına göre imal edilmiş Atom Teknik marka alet ile yapıldı. Kırma başlığı yardımıyla harç prizmasına saniyede 1-2 N/mm² artacak şekilde basınç uygulandı. Kırılma gerçekleştiğinde basınç aletten direkt olarak okundu. Basınç dayanımı değerleri Tablo 6.10'da verilmiştir.

5.7. Çimentoların Mikroyapı İncelemeleri

Elde edilen katkılı çimentolardan bazılarının üzerinde tarayıcı elektron mikroskobu (scanning electron microscope, SEM) analizi yapılmıştır. Bu çimentolar, su ile karıştırılıp çimento hamuru haline getirildi ve 28 gün bekletildi.

Elektron mikroskoplarının çözme güçleri, odaklama derinlikleri, büyütme oranları optik mikroskoplara göre daha fazladır. Bu araştırmada Jeol marka JSM-5200 model tarayıcı elektron mikroskobu kullanıldı. Nümunelerin SEM mikrografları çekilmeden önce, yüzeyleri argon atmosferinde , 0.2 mm Hg vakumda yaklaşık 200 °A kalınlığında altın film ile kaplandı. Çalışmalar Ege Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesinde yapılmıştır. Elde edilen mikroyapılar Bölüm 6'da gösterilmiştir.



BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Tablo 6. 1. Klinkerin kimyasal, fiziksel, modüler ve mineralojik analizi

Kimyasal analiz (Bileşenler)	(% ağırlıkça)	TS 3441(1)	
SiO ₂	21.47	-	
Al ₂ O ₃	6.04	-	
Fe ₂ O ₃	3.78	-	
CaO	65.49	-	
MgO	1.44	<5.00	
SO ₃	1.12	<3.5	
K.K.	0.20	<3.0	
Na ₂ O	-	-	
K ₂ O	0.93	-	
Serbest CaO	0.85	-	
Fiziksel Özellikler	% ağırlıkça		
40µ elekte kalan	25.8	-	
90µ elekte kalan	2.3	<14.0	
200µ elekte kalan	0.30	<1.0	
Özgül ağırlık (g/cm ³)	3.20	-	
İncelik (Blain, cm ² /g)	2400	-	
Mineralojik Bileşimler		Modüller	
C ₃ S	54.0	S/M	2.19
C ₂ S	20.9	A/F	1.60
C ₃ A	9.6		
C ₄ AF	11.5		
Sıvı faz	28.9		

1: TS 3441'de maksimum değer

Tablo 6..2. Kolemanit konsantratör atık numunesinin kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları

Kimyasal analiz (Bileşenler)	Atık numunesinin adı
	Kolemanit konsantratör atığı (% Ağırlıkça)
SiO ₂	18.02
Al ₂ O ₃	3.73
Fe ₂ O ₃	0.98
CaO	22.83
MgO	6.99
SO ₃	0.54
B ₂ O ₃	17.65
K.K.	22.75
Na ₂ O	2.02
K ₂ O	1.41
Fiziksel Özellikler	
40 µ elekte kalan	26.5
90 µ elekte kalan	13.4
200 µ elekte kalan	0.4
Özgül ağırlık (g / cm ³)	2.13
İncelik (Blain, cm ² /g)	3602

Tablo 6..3. Tinkal konsantratör atık numunesinin kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları

Kimyasal analiz (Bileşenler)	Atık numunesinin adı
	Tinkal konsantratör atığı (% Ağırlıkça)
SiO ₂	17.11
Al ₂ O ₃	2.61
Fe ₂ O ₃	0.41
CaO	16.94
MgO	15.40
SO ₃	0.25
B ₂ O ₃	15.20
K.K.	28.90
Na ₂ O	0.21
K ₂ O	1.05
Fiziksel Özellikler	
40µ elekte kalan	24.8
90µ elekte kalan	10.2
200µ elekte kalan	0.1
Özgül ağırlık (g/cm ³)	2.41
İncelik (Blain, cm ² /g)	3487

Tablo 6.4. Uçuşu külün kimyasal ve fiziksel analizi

Kimyasal analiz (Bileşenler)	Uçucu kül (% ağırlıkça)	TS 639 (1)	ASTM C 618 (2)	
			F-sınıfı	C-sınıfı
SiO ₂	56.13	-	-	-
Al ₂ O ₃	18.49	-	-	-
Fe ₂ O ₃	11.38	-	-	-
S+A+F	86.00	>70.00	>70.00	>70.00
CaO	2.52	-	-	-
MgO	3.79	<5.00	<5.00	<5.00
SO ₃	0.05	<5.00	<5.00	<5.00
K.K.	4.20	<10.00	<12.00	<6.00
Na ₂ O	0.71	-	-	-
K ₂ O	2.17	-	-	-
Fiziksel Özellikler				
40µ elekte kalan	25.7	-	-	-
90µ elekte kalan	5.9	<8.00	-	-
200µ elekte kalan	0.5	<0.60	-	-
Özgül ağırlık (g/cm ³)	1.81	-	-	-
Puzolanik aktivite(N/mm ²)	7.5	-	≥5.5	≥5.5
İncelik (Blain, cm ² /g)	6418	3418	-	-

1: TS 639 (Uçucu kül standardı)'da maksimum ve minimum değerler

2: ASTM C 618'de maksimum ve minimum değerler

Tablo 6. 5. Taban küllünün kimyasal ve fiziksel analizi

Kimyasal analiz (Bileşenler)	Taban küllü (% Ağırlıkça)	Fiziksel Özellikler	
SiO ₂	50.98	40µ elekte kalan	24.2
Al ₂ O ₃	14.96	90µ elekte kalan	5.6
Fe ₂ O ₃	9.63	200µ elekte kalan	0.3
S+A+F	75.39	Özgül ağırlık	1.98
CaO	2.63	(g/cm ³)	
MgO	4.01	İncelik (Blain,	7200
SO ₃	0.16	cm ² /g)	
K.K.	15.70		
Na ₂ O	0.47		
K ₂ O	1.30		

Tablo 6.6. Alçıtaşının kimyasal analizi

Kimyasal analiz (Bileşenler, % ağırlıkça)	
SiO ₂	-
Al ₂ O ₃	0.05
Fe ₂ O ₃	-
CaO	32.93
MgO	0.04
SO ₃	45.95
K.K.	21.13
Na ₂ O	-
K ₂ O	0.01
Kristal suyu	19.35

Tablo 6. 7. Üretilen katkılı çimentoların fiziksel analizi

Çimento	İncelik (% elek bakiyesi)			Öğütme (1) süresi (dakika)	Özgül yüzey (cm ² /g)	Özgül ağırlık (g/cm ³)
	40 µ elek üstü	90 µ elek üstü	200 µ elek üstü			
KKAKÇ-1	25.0	1.0	-	58	3139	3.14
KKAKÇ-3	25.1	1.1	-	56	3183	3.11
KKAKÇ-5	24.9	0.8	-	52	3223	3.06
KKAKÇ-7	24.8	0.8	-	48	3228	3.02
KKAKÇ-9	25.1	1.0	-	43	3445	2.96
TKAKÇ-1	25.1	1.0	-	57	3120	3.16
TKAKÇ-3	25.0	1.1	-	54	3188	3.12
TKAKÇ-5	25.2	1.1	-	50	3210	3.08
TKAKÇ-7	24.9	0.8	-	46	3230	3.02
TKAKÇ-9	25.0	1.0	-	42	3555	2.94
UKKÇ-5	24.9	0.9	-	55	3068	3.19
UKKÇ-10	25.2	1.0	-	52	3225	3.05
UKKÇ-15	25.0	0.8	-	48	3563	2.98
UKKÇ-20	24.9	0.9	-	43	3842	2.95
UKKÇ-25	25.1	0.8	-	38	4363	2.86
TKKÇ-5	24.8	0.8	-	56	3439	3.16
TKÇK-10	24.9	1.0	-	53	3837	3.06
TKKÇ-15	25.1	1.1	-	49	3956	2.98
TKKÇ-20	24.9	0.9	-	45	4368	2.89
TKKÇ-25	25.2	1.1	-	40	4656	2.75
PÇ	25.0	1.1	-	59	2965	3.23
TS 10156(2)	-	<14.0	<1.0	-	>2800	-
TS 26	-	<14.0	<1.0	-	>2800	-

1: 2000 g nünunenin bilyalı değirmende öğütülmesiyle belirtilen incelik değerine ulaşması için geçen süre

2: Katkılı çimento standardı

Tablo 6. 7. (devam)

Çimento	İncelik (% elek bakiyesi)			Öğütme süresi (dakika)	Özgül yüzey (cm ² /g)	Özgül ağırlık (g/cm ³)
	40 µ elek üstü	90 µ elek üstü	200 µ elek üstü			
KKAUKKÇ-5	24.9	0.9	-	56	3326	3.12
KKAUKKÇ -10	25.1	1.0	-	52	3402	3.05
KKAUKKÇ -15	25.0	1.0	-	47	3588	3.00
KKAUKKÇ -20	25.0	1.0	-	43	3882	2.94
KKAUKKÇ -25	24.8	0.8	-	38	4099	2.88
KKATKKÇ-5	25.1	0.9	-	57	2891	2.98
KKATKKÇ -10	25.0	1.1	-	54	2928	2.95
KKATKKÇ -15	24.8	0.9	-	51	3052	2.93
KKATKKÇ -20	24.9	0.8	-	47	3192	2.80
KKATKKÇ -25	25.2	1.0	-	43	4257	2.87
TKAUKKÇ-5	24.9	1.0	-	56	3142	3.21
TKAUKKÇ -10	25.2	0.8	-	52	3348	3.11
TKAUKKÇ -15	25.0	0.9	-	48	3856	3.05
TKAUKKÇ -20	24.9	1.1	-	43	3851	2.99
TKAUKKÇ -25	25.1	0.8	-	38	4098	2.85
TKATKKÇ -5	24.8	1.0	-	51	3079	3.11
TKAUKKÇ -10	24.9	0.9	-	48	3221	3.03
TKAUKKÇ -15	25.1	0.9	-	44	3498	2.98
TKAUKKÇ -20	24.9	0.8	-	41	3679	2.91
TKAUKKÇ -25	25.2	1.1	-	37	4204	2.89
TS 10156	-	<14.0	<1.0	-	>2800	-
TS 26	-	<14.0	<1.0	-	>2800	-

Tablo 6. 8. Üretilen katkılı çimentoların normal kıvam suyu, priz süresi ve hacim genişmesi değerleri

Çimento	Normal kıvam suyu (%)	Priz süresi (saat:dakika)		Hacim genişmesi (mm)		
		Priz başlangıcı	Priz sonu	Soğukta	Sıcakta	Toplam
KKAKÇ-1	26.7	2:30	3:10	1	1	2
KKAKÇ-3	27.2	2:36	3:25	1	1	2
KKAKÇ-5	28.5	2:40	3:40	1	0	1
KKAKÇ-7	30.1	2:45	3:55	1	1	2
KKAKÇ-9	30.4	2:55	4:15	1	0	1
TKAKÇ-1	23.1	2:40	3:35	1	1	2
TKAKÇ-3	24.8	2:55	4:10	1	0	1
TKAKÇ-5	25.6	3:30	5:50	1	1	2
TKAKÇ-7	27.2	4:25	12:15	1	0	1
TKAKÇ-9	27.6	6:45	23:30	2	1	3
UKKÇ-5	28.0	2:45	3:35	1	1	2
UKKÇ-10	29.7	2:55	3:45	1	1	2
UKKÇ-15	31.3	3:05	3:55	1	0	1
UKKÇ-20	34.7	3:30	4:10	1	0	1
UKKÇ-25	35.1	3:50	4:25	0	0	0
TKKÇ-5	29.1	2:20	3:10	1	0	1
TKKÇ-10	30.8	2:25	3:10	1	0	1
TKKÇ-15	31.4	2:35	3:30	1	1	2
TKKÇ-20	34.2	2:40	3:40	1	1	2
TKKÇ-25	35.6	2:50	3:50	1	0	1
PÇ	27.6	2:40	3:30	1	1	2
TS 10156	-	en az 1:00	en geç 10:0	-	-	en çok 10:00
TS 26	-	en az 1:00	en geç 10:0	-	-	en çok 10:00

Tablo 6. 8. (devam)

Çimento	Normal kıvam suyu (%)	Priz süresi (saat:dakika)		Hacim genişmesi (mm)		
		Priz başlangıcı	Priz sonu	Soğukta	Sıcakta	Toplam
KKAUKKÇ-5	27.3	2:30	3:05	0	1	1
KKAUKKÇ -10	28.5	3:10	4:50	1	1	2
KKAUKKÇ -15	29.2	3:50	5:40	1	1	2
KKAUKKÇ -20	31.7	4:20	6:25	1	0	1
KKAUKKÇ -25	32.0	5:00	7:40	1	1	2
KKATKKÇ-5	27.6	3:00	3:55	1	0	1
KKATKKÇ -10	28.4	3:50	4:30	1	0	1
KKATKKÇ -15	29.8	4:35	5:35	1	1	2
KKATKKÇ -20	33.1	5:20	6:55	2	1	3
KKATKKÇ -25	34.2	6:05	7:55	2	1	3
TKAUKKÇ-5	25.4	3:35	4:45	1	0	1
TKAUKKÇ -10	27.1	4:25	5:40	1	0	1
TKAUKKÇ -15	27.3	5:30	6:25	1	1	2
TKAUKKÇ -20	29.6	7:05	14:10	1	0	1
TKAUKKÇ -25	35.8	8:20	24:40	1	1	2
TKATKKÇ -5	27.3	3:05	3:50	1	0	1
TKAUKKÇ -10	27.8	3:45	4:55	1	1	2
TKAUKKÇ -15	28.6	4:30	6:05	1	1	2
TKAUKKÇ -20	30.2	6:10	13:15	1	0	1
TKAUKKÇ -25	33.5	7:40	24:20	1	0	1
TS 10156	-	en az 1:00	en geç 10:0	-	-	en çok 10:00
TS 26	-	en az 1:00	en geç 10:0	-	-	en çok 10:00

Tablo 6.9. Katkılı çimentolardan elde edilen harçların basınç dayanımları

Çimento	Basınç dayanımı (N/mm ²)			
	2 gün	7 gün	28 gün	90 gün
KKAKÇ-1	17.2	32.0	45.5	52.4
KKAKÇ- 3	17.0	30.5	43.1	50.6
KKAKÇ -5	16.8	27.6	41.5	49.4
KKAKÇ -7	15.0	26.8	37.3	47.4
KKAKÇ-9	13.8	24.5	34.5	46.3
TKAKÇ-1	17.2	29.7	42.4	51.3
TKAKÇ -3	14.2	26.5	39.1	49.7
TKAKÇ -5	10.0	24.3	36.7	44.4
TKAKÇ -7	6.8	18.3	30.2	41.4
TKAKÇ-9	-	-	-	-
UKKÇ-5	21.0	33.5	47.4	59.0
UKKÇ-10	17.6	30.0	45.2	58.1
UKKÇ-15	16.6	27.6	45.1	56.6
UKKÇ-20	14.7	26.0	43.1	54.0
UKKÇ-25	13.4	23.8	40.6	52.3
TKKÇ-5	18.2	30.6	48.5	56.8
TKKÇ-10	17.8	30.3	47.8	56.0
TKKÇ-15	15.8	29.0	46.0	55.1
TKKÇ-20	15.8	27.8	44.7	54.8
TKKÇ-25	13.0	24.1	44.1	54.0
PÇ	21.5	33.6	41.8	54.4
TS 10156	>10.0	>21.0	>32.5	-
TS 26	>10.0	>21.0	>32.5	-

Tablo 6. 9. (devam)

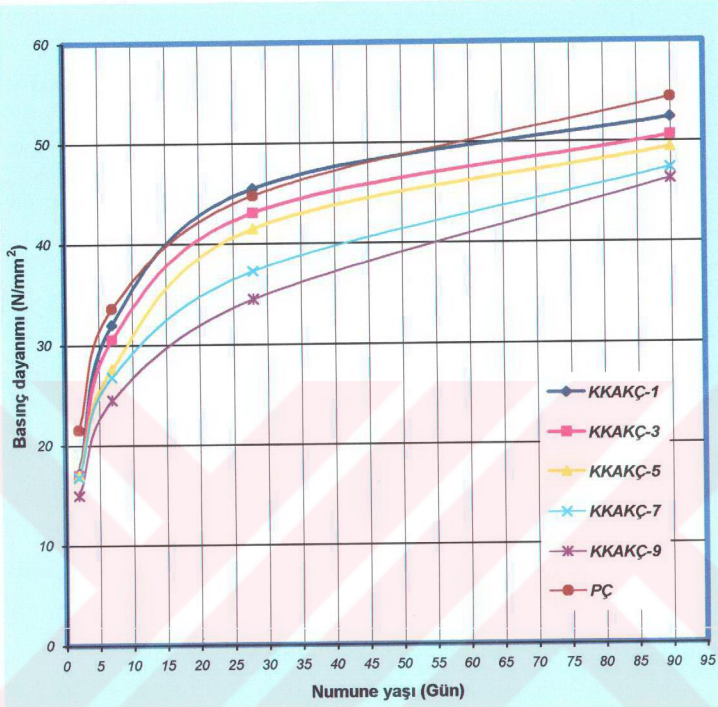
Çimento	Basınç dayanımı (N/mm ²)			
	2 gün	7 gün	28 gün	90 gün
KKAUKKÇ-5	20.0	32.9	46.5	53.5
KKAUKKÇ -10	19.2	31.0	45.4	52.5
KKAUKKÇ -15	18.5	28.6	44.6	51.6
KKAUKKÇ -20	16.5	27.2	42.6	49.7
KKAUKKÇ -25	14.4	25.0	41.8	48.4
KKATKKÇ-5	18.4	30.9	44.5	55.0
KKATKKÇ -10	17.5	29.2	43.6	53.2
KKATKKÇ -15	16.5	27.4	42.5	51.3
KKATKKÇ -20	15.2	25.6	40.4	48.9
KKATKKÇ -25	14.0	24.3	39.0	47.0
TKAUKKÇ-5	16.1	29.3	42.2	49.5
TKAUKKÇ -10	14.2	26.2	38.1	48.6
TKAUKKÇ -15	12.0	23.0	36.8	47.6
TKAUKKÇ -20	8.1	18.0	30.4	45.0
TKAUKKÇ -25	-	-	-	-
TKATKKÇ -5	17.1	30.1	43.9	53.0
TKAUKKÇ -10	15.0	26.8	40.5	51.4
TKAUKKÇ -15	13.2	22.6	36.8	48.7
TKAUKKÇ -20	8.0	17.4	28.2	46.9
TKAUKKÇ -25	-	-	-	-
TS 10156	>10.0	>21.0	>32.5	-
TS 26	>10.0	>21.0	>32.5	-

Tablo 6. 10. Üretilen katkılı çimentoların kimyasal analizi

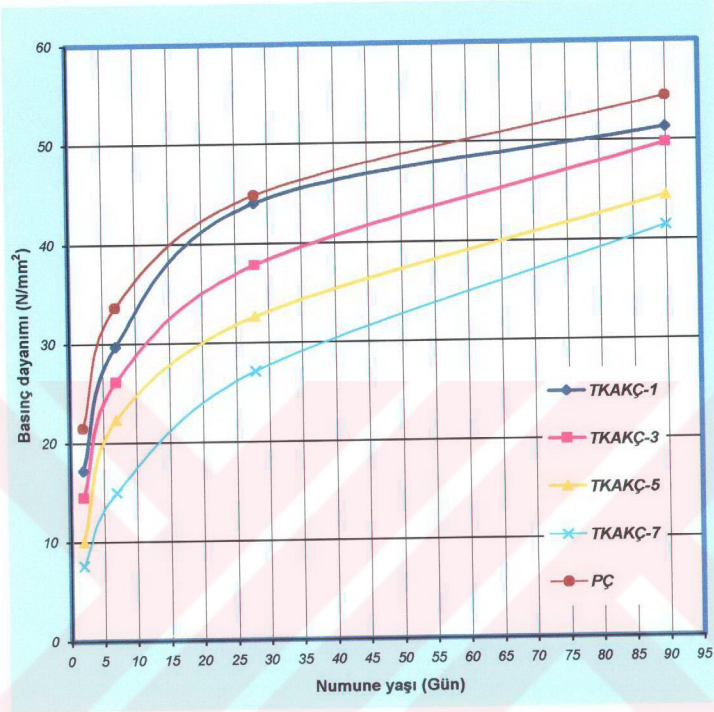
Çimento	Kimyasal analiz (Bileşenler, % ağırlıkça)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	K.K.
KKAKÇ-1	20.85	5.85	3.65	64.18	0.348	2.39	0.17	0.020	0.10	0.82
KKAKÇ-3	20.78	5.81	3.59	63.32	0.346	2.37	0.52	0.060	0.13	1.27
KKAKÇ -5	20.72	5.88	3.53	62.48	0.480	2.36	0.88	0.100	0.15	1.72
KKAKÇ -7	20.64	5.71	3.48	61.62	0.62	2.32	1.23	0.130	0.18	2.18
KKAKÇ -9	20.57	5.66	3.40	60.77	0.75	3.06	1.58	0.180	0.20	2.63
TKAKÇ-1	21.02	5.84	3.64	64.12	0.29	2.33	0.15	0.002	0.10	0.87
TKAKÇ -3	20.76	5.77	3.57	63.14	0.59	2.37	0.45	0.006	0.11	1.42
TKAKÇ -5	20.67	5.82	3.50	62.18	0.90	2.36	0.76	0.010	0.14	2.02
TKAKÇ -7	20.54	5.93	3.42	61.17	1.20	2.34	1.06	0.013	0.15	2.61
TKAKÇ -9	20.49	5.86	3.37	60.24	1.51	2.32	1.36	0.018	0.17	3.18
UKKÇ-5	23.60	6.50	4.05	61.46	0.32	2.35	0	0.03	0.18	0.79
UKKÇ-10	25.39	7.12	4.43	55.81	0.50	2.29	0	0.07	0.29	1.00
UKKÇ-15	26.03	7.74	4.81	55.13	0.68	2.23	0	0.10	0.40	1.21
UKKÇ-20	28.86	8.36	5.19	52.46	0.86	2.17	0	0.14	0.50	1.42
UKKÇ-25	30.59	8.98	5.57	48.86	1.05	2.12	0	0.17	0.61	1.62
TKKÇ-5	23.40	6.32	3.97	61.46	0.33	2.35	0	0.023	0.15	1.37
TKKÇ-10	24.89	6.79	4.26	58.33	0.52	2.30	0	0.047	0.21	2.15
TKKÇ-15	20.35	7.21	4.55	55.15	0.71	2.52	0	0.070	0.27	2.94
TKKÇ-20	27.80	7.66	4.84	52.03	0.91	2.20	0	0.094	0.33	3.72
TKKÇ-25	29.31	8.10	5.14	48.89	1.10	2.14	0	0.120	0.38	4.50
PÇ	21.45	6.03	3.74	65.56	1.42	1.15	0	0	0,09 3	0,21
TS 10156	-	-	-	-	<5.0	<3.5	-	-	-	<4.0
TS 26					<5.0	<3.3				<5.0

Tablo 6. 10. (devam)

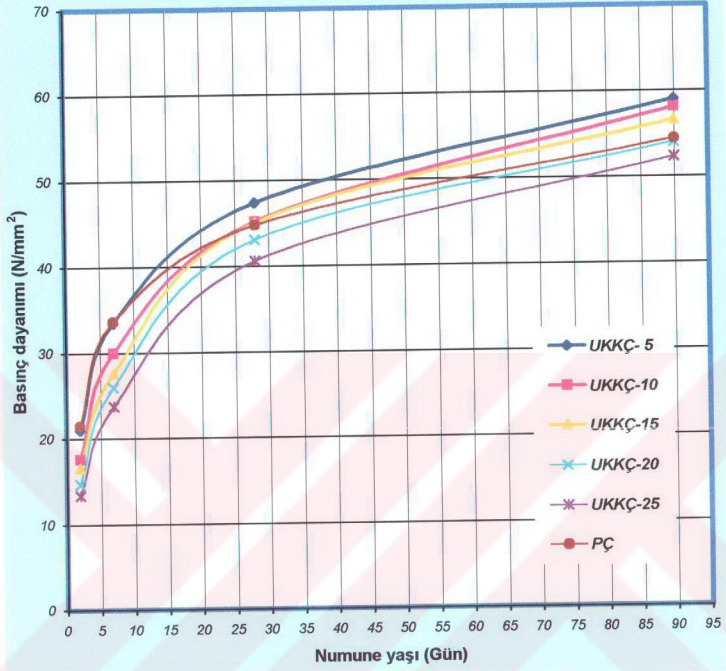
Çimento	Kimyasal analiz (Bileşenler, % ağırlıkça)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	K.K.
KKAUKKÇ-5	22.24	6.21	3.95	60.77	0.35	1.11	0.16	0.04	0.10	0.41
KKAUKKÇ-10	23.21	6.67	4.12	58.03	0.60	1.05	0.53	0.11	0.27	0.99
KKAUKKÇ-15	24.18	7.00	4.29	55.26	0.84	1.02	0.88	0.17	0.36	1.55
KKAUKKÇ-20	25.12	7.33	4.46	52.54	1.09	0.93	1.22	0.23	0.45	2.15
KKAUKKÇ-25	26.12	7.66	4.64	49.81	1.33	0.88	1.58	0.29	0.54	2.63
KKATKKÇ-5	22.00	6.21	3.88	61.66	0.36	2.35	0.17	0.038	0.15	1.42
KKATKKÇ-10	23.21	6.43	4.00	58.92	0.61	2.30	0.52	0.093	0.25	2.36
KKATKKÇ-15	24.18	6.65	4.12	56.16	0.86	2.26	0.88	0.140	0.29	3.29
KKATKKÇ-20	25.15	6.87	4.24	53.44	1.12	2.19	1.23	0.200	0.33	3.65
KKATKKÇ-25	26.12	7.09	4.36	50.71	1.37	2.13	1.58	0.250	0.40	5.14
TKAUKKÇ-5	22.23	6.20	3.94	61.60	0.43	2.35	0.150	0.030	0.104	0.88
TKAUKKÇ-10	23.18	6.60	4.10	58.74	0.85	2.29	0.456	0.055	0.260	1.74
TKAUKKÇ-15	24.13	6.95	4.26	55.85	1.26	2.25	0.760	0.080	0.340	1.87
TKAUKKÇ-20	25.09	7.25	4.42	53.02	1.68	2.19	1.064	0.106	0.420	2.58
TKAUKKÇ-25	26.04	7.56	4.58	50.16	2.09	2.13	1.360	0.132	0.500	3.85
TKATKKÇ-5	22.02	6.19	3.87	61.60	0.44	2.35	0.15	0.020	0.148	1.50
TKAUKKÇ-10	22.82	6.39	3.98	58.75	0.86	2.30	0.45	0.038	0.203	2.55
TKAUKKÇ-15	23.62	6.58	4.09	55.86	1.28	2.25	0.76	0.057	0.259	3.03
TKAUKKÇ-20	24.42	6.80	4.87	53.03	1.71	2.21	1.06	0.075	0.314	4.65
TKAUKKÇ-25	25.21	6.99	5.17	50.17	2.13	2.13	1.36	0.093	0.369	5.69
TS 10156	-	-	-	-	<5.0	<3.5	-	-	-	<4.0
TS 26					<5.0	<3.3				<5.0



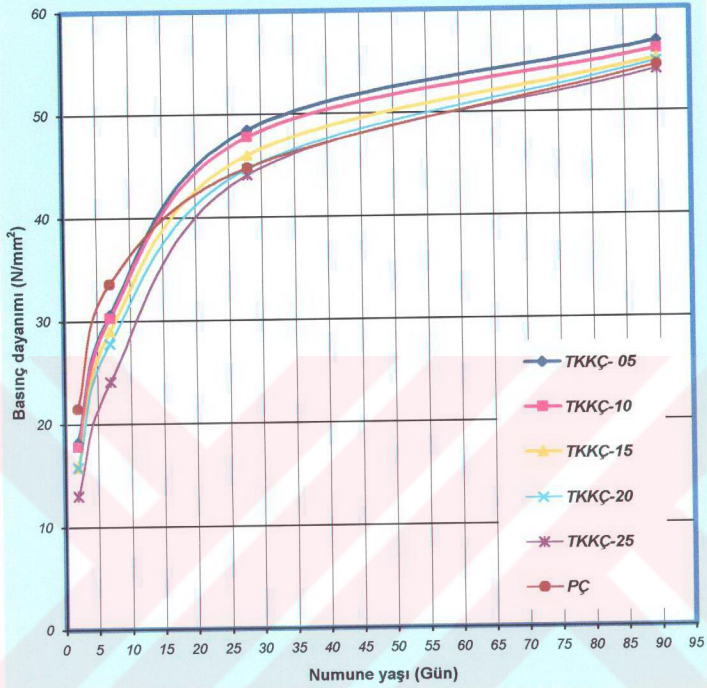
Şekil 6.1. Kolemanit konsantrör atığı katkı çimento (KKAKÇ)'lu harçlarda basmaç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



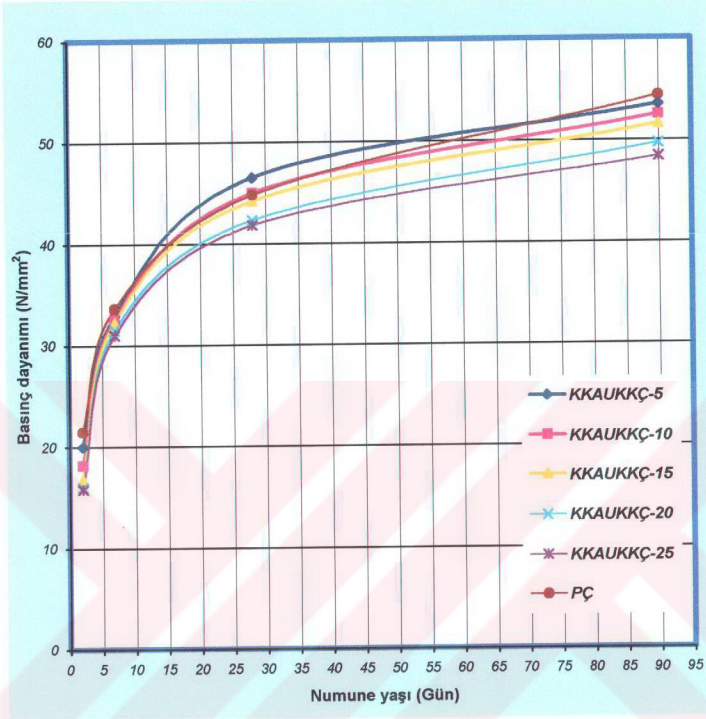
Şekil 6.2. Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento (TKAKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



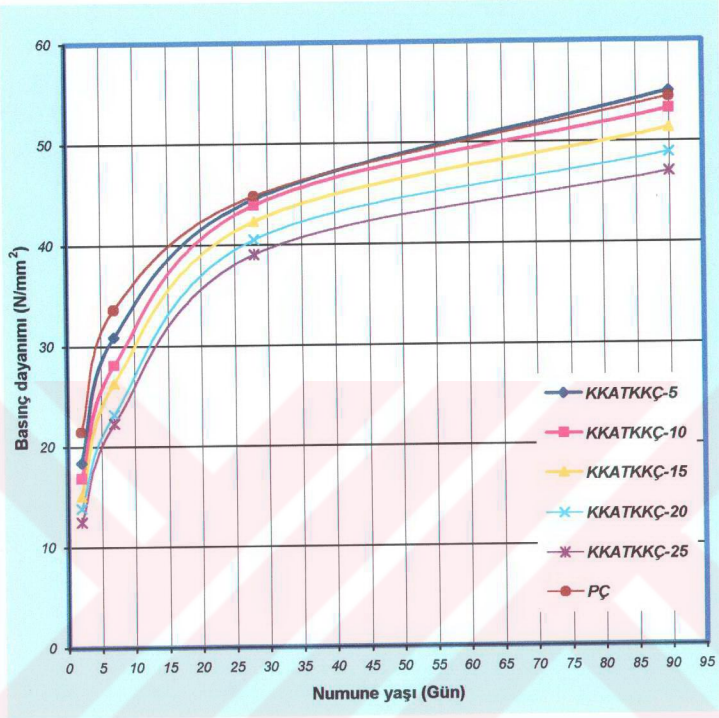
Şekil 6.3. Uçucu kül katkılı çimento (UKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



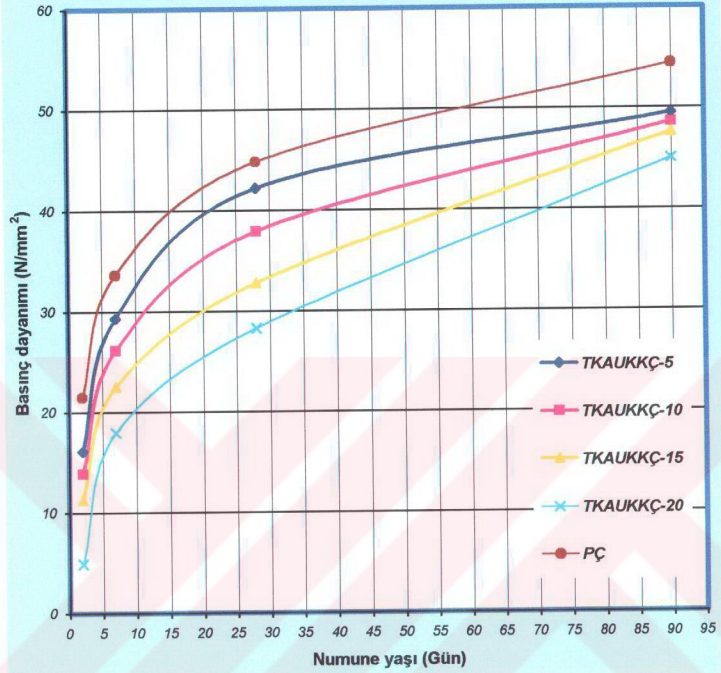
Şekil 6.4. Taban külü katkılı çimento (TKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



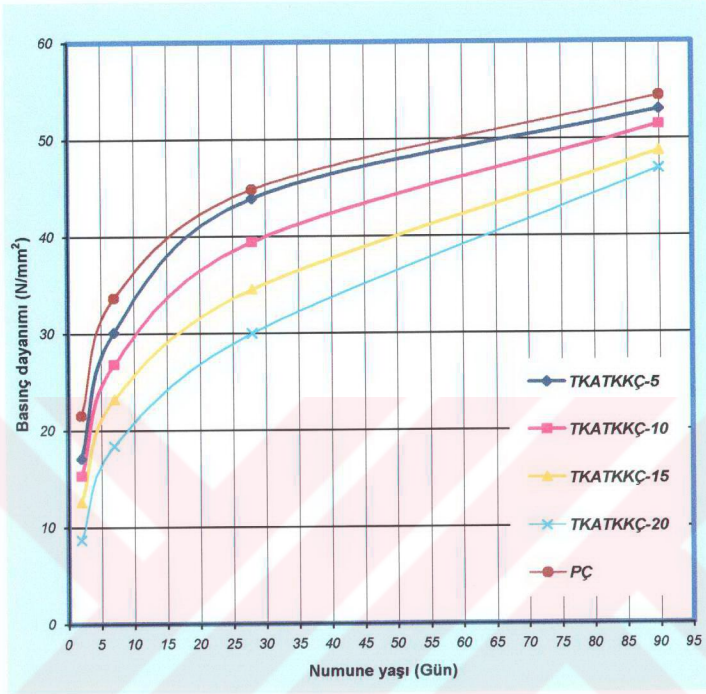
Şekil 6.5. Kolemanit konsantratör atığı + Uçucu kül katkılı çimento (KKAUKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



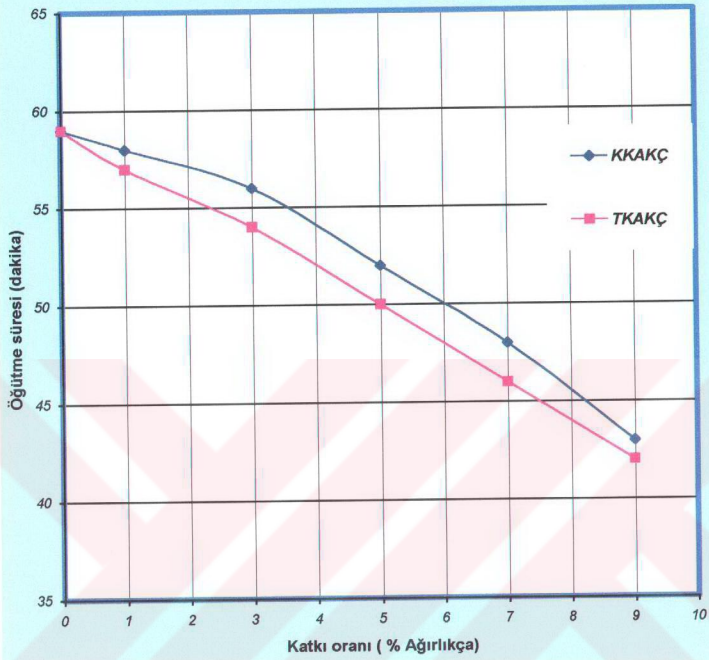
Şekil 6.6. Kolemanit konsantratör atığı + Taban külü katkılı çimento (KKATKKÇ)'lu harçlarda basmaç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



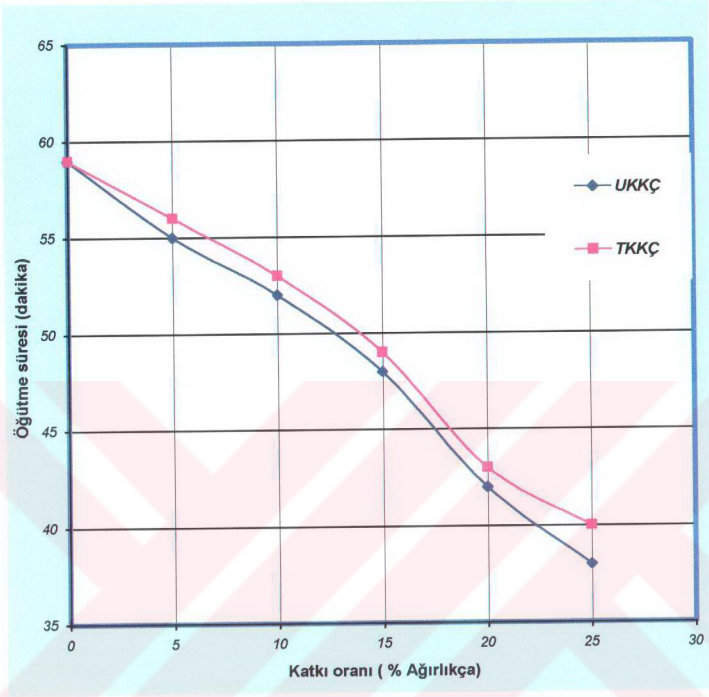
Şekil 6.7. Tinkal konsantratör atığı + Uçucu kül katkılı çimento (TKAUKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



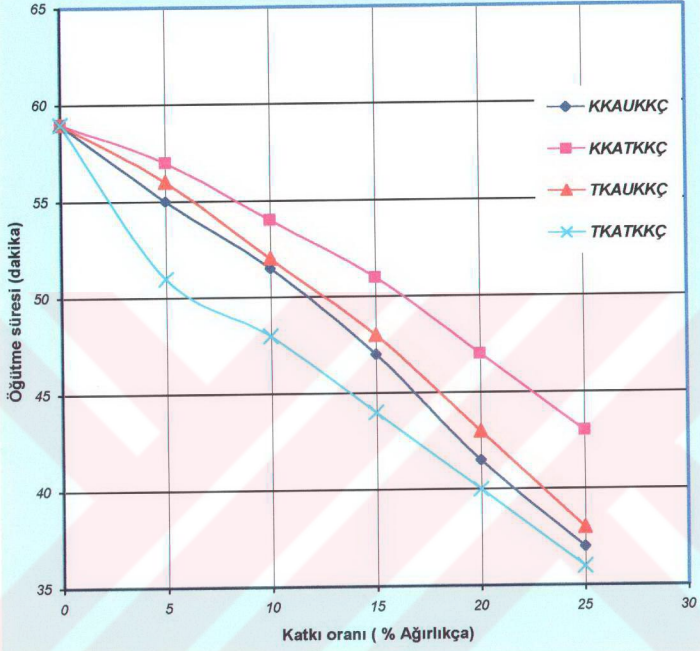
Şekil 6.8. Tinkal konsantratör atığı + Taban külü katkılı çimento (TKATKKÇ)'lu harçlarda basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



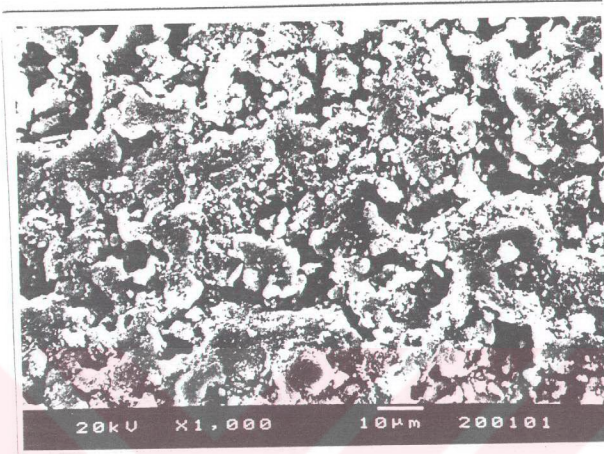
Şekil 6.9. KKAKÇ ve TKAKÇ'larda katkı oranı-öğütme süresi ilişkisi.



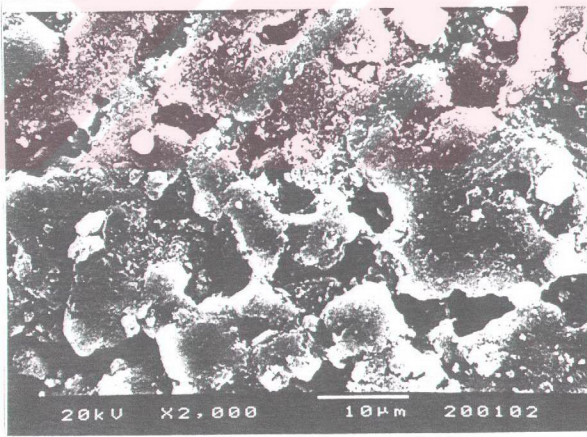
Şekil 6.10. UKKÇ ve TKKÇ’larda katkı oranı-öğütme süresi ilişkisi.



Şekil 6. 11. KKAUKKÇ, KKATKKÇ, TKAUKKÇ ve TKATKKÇ'larda katkı oranı-öğütme süresi ilişkisi.



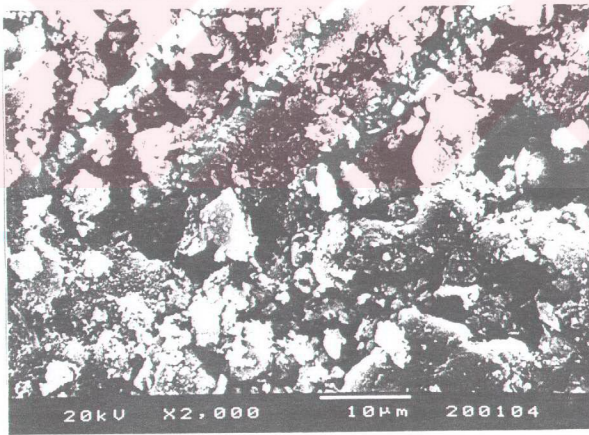
Şekil 6.12 PÇ hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görüntüsü



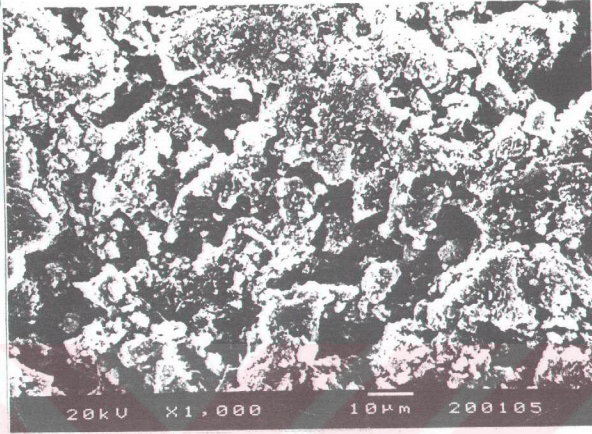
Şekil 6.13 PÇ hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görüntüsü



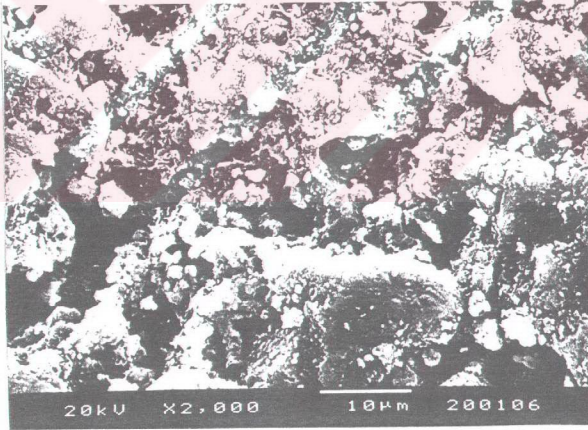
Şekil 6.14 UKKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü



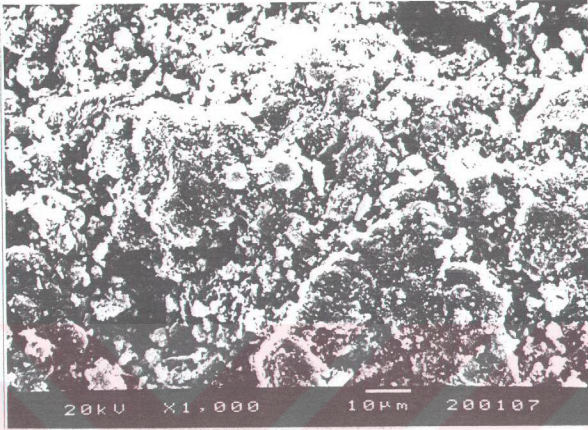
Şekil 6.15 UKKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü



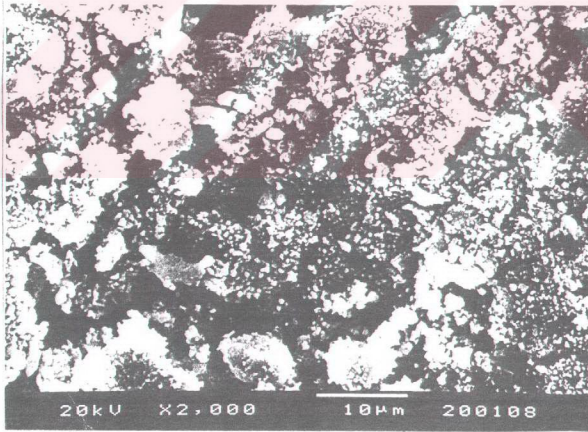
Şekil 6.16 UKKÇ-25 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görüntüsü



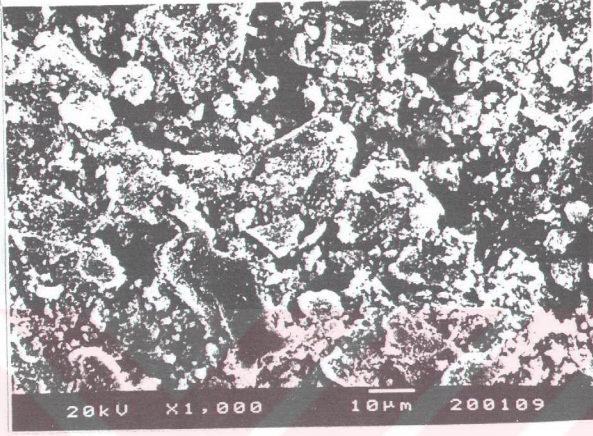
Şekil 6.17 UKKÇ-25 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görüntüsü



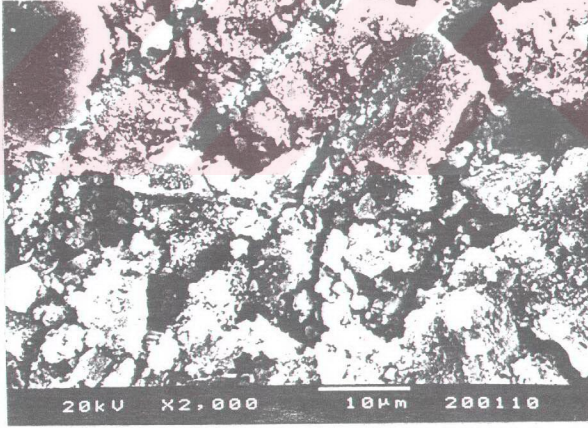
Şekil 6.18 TTKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü



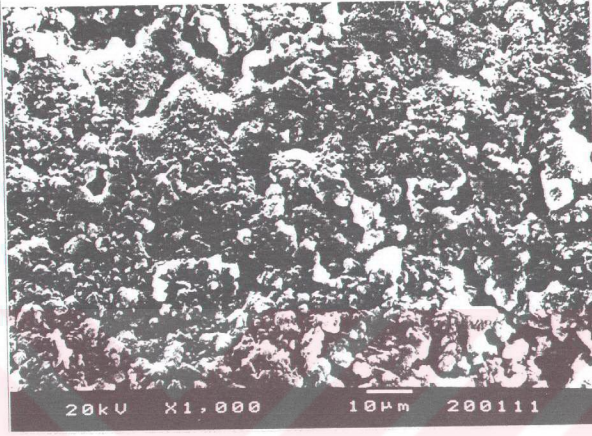
Şekil 6.19 TTKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü



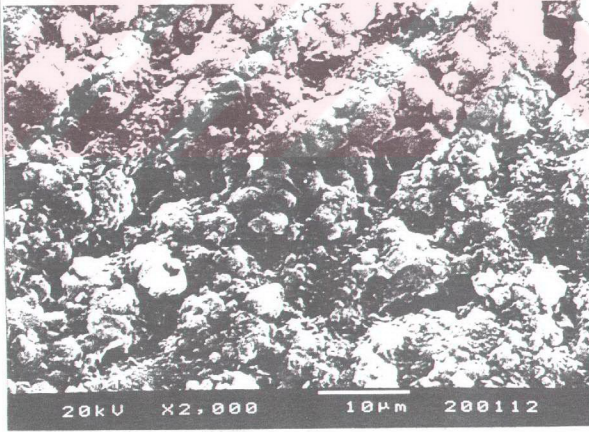
Şekil 6.20 KKAQÇ-1 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü



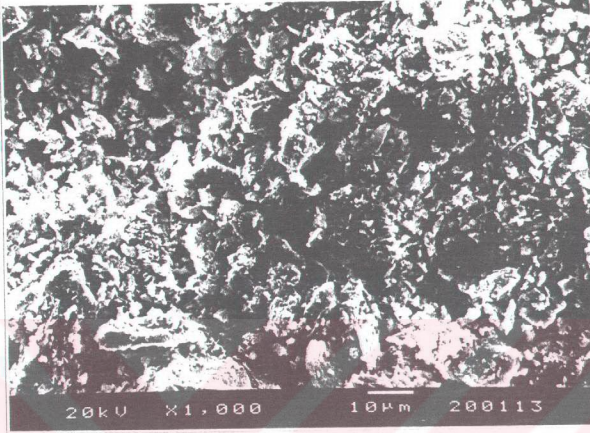
Şekil 6.21 KKAQÇ-1 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü



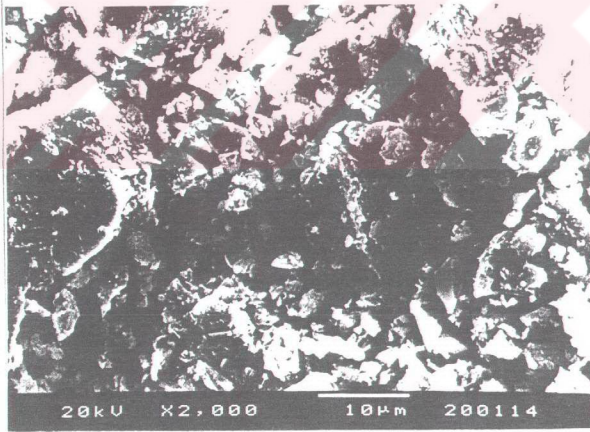
Şekil 6.22 KAKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü



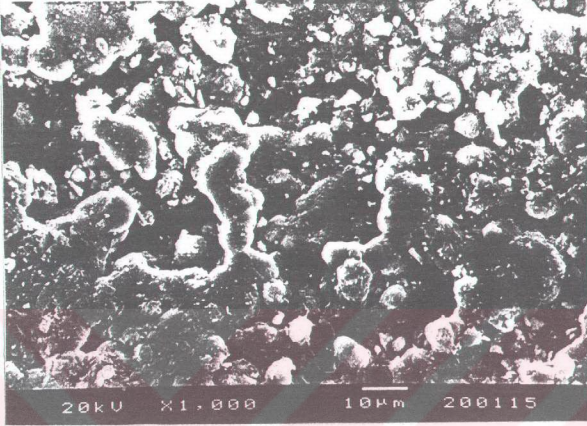
Şekil 6.23 KAKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x2000 büyütmede mikroyapı görünümü



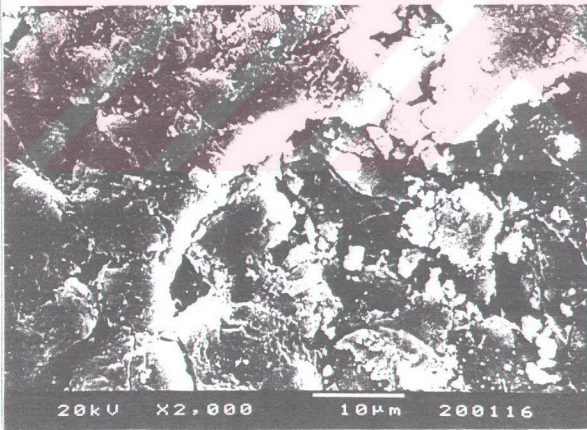
Şekil 6.24 KKAQÇ-9 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü



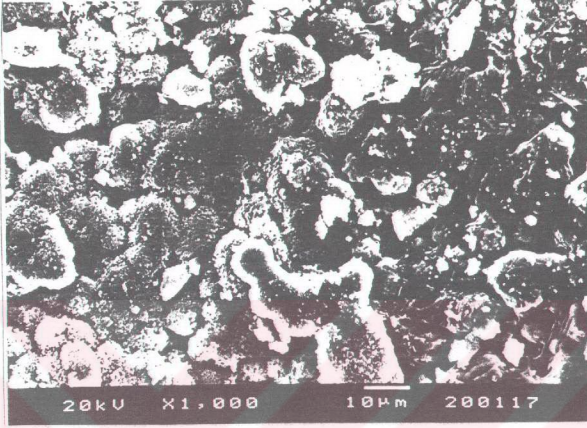
Şekil 6.25 KKAQÇ-9 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü



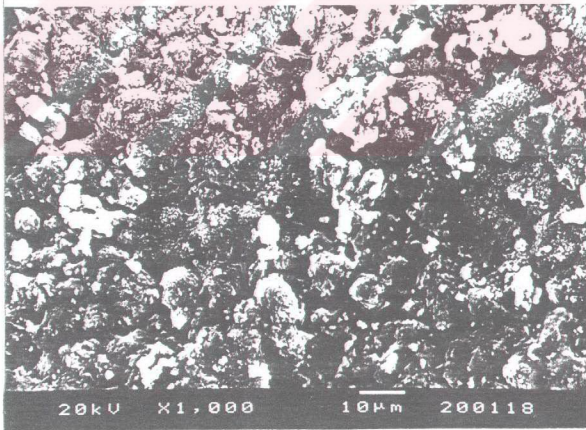
Şekil 6.26 TKAKÇ-1 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmeye mikroyapı görünümü



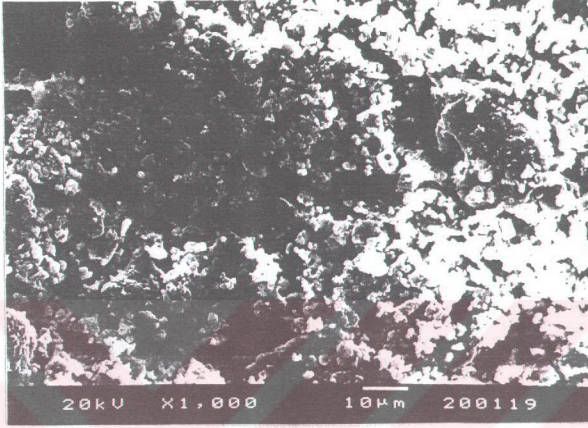
Şekil 6.27 TKAKÇ-1 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmeye mikroyapı görünümü



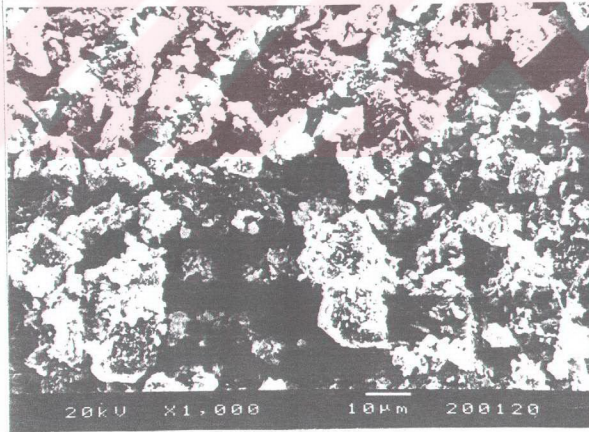
Şekil 6.28 KKAUKKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü



Şekil 6.29 KKATKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x 2000 büyütmede mikroyapı görünümü



Şekil 6.30 TKAUKKÇ-15 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü



Şekil 6.31 TKATKKÇ-5 hamur nümunesinin (28 günlük) x 1000 büyütmede mikroyapı görünümü

BÖLÜM 7. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Deneylerde kullanılan klinkerin özellikleri incelendiğinde, klinkerin kimyasal bileşiminin fiziksel özelliklerin standartlarda belirtilen sınırlar içinde olduğu görülmektedir (Tablo 6.1.). Serbest kireç miktarının düşük olması klinkerler için istenen bir özelliktir. C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , sıvı faz ve modül değerleri de literatürde öngörülen değerlere uygundur. Bu sonuçlar, deneylerde kullanılan klinkerin üretiminde hammaddelerin uygun bir şekilde karıştırıldığını, öğütüldüğünü ve karışımın iyi bir şekilde pişirildiğini göstermektedir.

Üretilen katkıli çimentoların kimyasal analizleri incelendiğinde, çimentoların kimyasal bileşimlerinin Türk Standartlarında verilen sınır değerlerine uygunluk gösterdiği görülmektedir.

Araştırmada, çimento karışımlarının inceliği $40 \mu m$ 'lik elek bakiyesi ağırlıkça % 25.0 olacak şekilde sabit tutulmuştur . Bu değer elde edilinceye kadar, çimentoların öğütülmeleri esnasında elek analizleri yapılmış ve 40 farklı tip çimentonun öğütme süreleri tespit edilmiştir. Çimentoların elek analizi sonuçları Türk Standartlarındaki sınır değerlerine uygundur. Öğütme süreleri incelendiğinde, katkı miktarlarının artırılmasıyla öğütme sürelerinin kısaldığı görülmektedir (Tablo 6.8, Şekil 6.9, 6.10, 6.11). Bu da kolemanit konsantratör atığı, tinkal konsantratör atığı, uçucu kül ve taban külünün, klinkere göre daha kolay öğütüldüğünü göstermektedir. Çimento üretiminde öğütme işlemi için büyük miktarda enerji sarf edilmektedir. Katkıların kullanılmasıyla enerji tasarrufu sağlanacağı bulunmuştur.

Elde edilen çimentoların fiziksel analiz tablosu incelendiğinde, katkıli çimentoların özgül ağırlıkları katkısız portland çimentosunun özgül ağırlığından daha düşük olduğu anlaşılabacaktır (Tablo 6.7). Katkı miktarının artmasıyla da çimentoların özgül

ağırlıkları azalmaktadır. Bu sonuç da katkı maddelerinin özgül ağırlıklarının klinkerin özgül ağırlığına göre düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Özgül yüzey değerleri de katkı miktarının artmasıyla artmaktadır.

Kolemanit konsantratör atığı, uçucu kül ve taban külü katkılı çimentoların priz süreleri kullanılan bütün oranlarda Türk Standartlarında verilen sınır değerlerine uygunluk göstermektedir (Tablo 6.8). Tinkal konsantratör atığının klinkere ağırlıkça %7 ve %9 oranında katıldığı çimentolarda priz sonu değerleri gecikmiştir. Bütün çimento karışımlarında katkı miktarı arttıkça priz süreleri uzamış ve normal kıvam suyu ihtiyacı arttırmıştır.

Hacim genleşmeleri bakımından tüm çimento tiplerinde TS değerlerine uygun sonuçlar bulunmuştur (Tablo 6.8). Çimentolarda hacim genleşmesi yapılarındaki serbest kireçten kaynaklanmaktadır. Deneylerde kullanılan klinkerdeki serbest kireç miktarının az olması, hacim genleşmesi sonuçlarını olumlu yönde etkilemiştir.

Basınç dayanımı deneylerinde çimento karışımlarından elde edilen harçların 2, 7, 28 ve 90 günlük dayanımlarına bakılmıştır. Kolemanit konsantratör atığının ağırlıkça % 1, 3, 5, 7, 9 oranlarında klinkere katılmasıyla elde edilen KKAKÇ'ların basınç dayanımları, TS değerlerine uygun bulunmuştur (Tablo 6.9, Şekil 6.1-6.8). Dayanımlar PÇ'ye göre düşüktür. Ayrıca, katkı yüzdesi arttıkça dayanımlar düşmüştür.

Tinkal konsantratör atığının klinkere katılmasıyla elde edilen TKAKÇ'ların dayanımları incelendiğinde, deney sonuçları bu atıkların çimentoda % 1,3 ve 5'e kadar kullanılabileceğini göstermiştir.

Uçucu kül ve taban külü katkılı çimentoların (UKKÇ, TKKÇ) basınç dayanımları TS değerlerinin üzerindedir. Bu çimentoların 28 ve 90 günlük basınç dayanımları katkısız PÇ'nun dayanımlarının üzerinde bulunmuştur. Çimentoların hidrasyonu ile açığa çıkan serbest kireç uçucu kül ve taban külündeki aktif silis ve alüminle birleşerek çözünmeyen dayanıklı sert çimento bileşiklerini meydana getirirler. Bu

yüzden ileri yaşlarda uçucu kül ve taban külü katkılı çimentoların dayanımları portland çimentosuna göre biraz daha yüksek bulunmuştur.

Kolemanit konsantratör atığı ve uçucu kül katkılarının birlikte kullanılmasıyla elde edilen KKAUKKÇ'lu harçların basınç dayanımları bütün oranlarda TS değerlerinin üzerindedir. Kolemanit konsantratör atığı ile taban külünün birlikte kullanılmasıyla elde edilen KKATKKÇ harçlarının basınç dayanımları da TS değerlerinin üzerindedir.

Ayrıca kolemanit konsantratör atığının uçucu kül ve taban külü ile birlikte kullanılmasıyla elde edilen dayanımlar, yalnızca kolemanit konsantratör atığı katkılı çimentoların dayanımlarından daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tinkal konsantratör atığının, uçucu kül ve taban külü ile birlikte kullanılmasıyla elde edilen TKAUKKÇ ve TKATKKÇ harçlarının dayanımları % 15'e kadar TS'na uygundur.

Üretilen katkılı çimentoların kimyasal analizleri incelendiğinde, çimentoların kimyasal bileşimlerinin Türk Standartlarında verilen sınır değerleri içerisinde (Tablo 6.10).

Tarayıcı elektron mikroskopunda incelenen mikroyapılarda, çoğunluğu C-S-H jellerinden oluşan hidrasyon ürünleri görülmektedir.

Kütahya-Emet yöresine kurulacak bir çimento fabrikası sayesinde kolemanit konsantratör atıkları değerlendirilebilir ve klinker üretiminde harcanan enerjiden % 10'a varan oranlarda tasarruf sağlanabilir. Bu fabrikada ayrıca, Seyitömer Termik Santralinin uçucu külü ve taban külü katkı maddesi olarak kolemanit konsantratör atığı ile birlikte kullanılabilir. Tinkal konsantratör atığı da çimento üretiminde katkı maddesi olarak % 5 oranında Eskişehir'deki çimento fabrikasında değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] SAVAŞ, M., "Etibank Emet Kolemanit İşletmesi Gölet Atıklarının Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması", Osman Gazi Üniversitesi, 1994.
- [2] D.S.İ., "Kırka Yöresi Bor Kirliliği Araştırması, Ankara , 1983.
- [3] DOONAN, D. J., LOWER , L.D.,: " Boron Compounds" , Kirk and Othmer, Enc. Chem. Eng. , 3rd Ed. , 80-92 , John Wiley and Sons, New York, 1978.
- [4] ADAMS , R.M. , BORON., : " Metallo-Boron Compounds and Borones, 98-109 , Interscience Publishers , New York , 1964.
- [5] ROBERTS , W. L. , G. R. Rapp , Jr ., J. Weber ," Encyclopedia of Minerals" , Van Nostrand Reinhold Co . , 1974 .
- [6] ABSALAM , S .T. , " Mineral Facts and Problems " , 105-119 U .S. Bureau of Mines , DEPT. of the Interior , Bulletin 671 , 1980 Ed.
- [7] BİXLER , G. H. , SAWYER , D. L. " Baron Chemicals from Searles Lake Brines " , Modern Chemical Processes , 5 , 92-101 , Reinhold Corp . Chapman Hall Ltd ., London .
- [8] İZDAR, K.E., U. KÖKTÜRK., " Türkiye Borat yataklarının Jeolojisi ve Yeni Saha Potansiyelleri İlgili Bazı Görüşler", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 4. Kongresi , Ankara, 1975.
- [9] HELVACI C. and R.J.Firman, "Geological Setting and Mineralogy of Emet Borate Deposits", Turkey , IMM Trans, B142, 1976.
- [10] Bor bileşikleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, III. Beş Yıllık Kalkınma Planı Çalışmaları, D.P.T. 1971.
- [11] Stanford Research Institute, Boron Minerals and Chemicals in Chemical Economics Handbook, 94025, California, 1977.
- [12] TOLUN R., " Bor-Boraks", 50. Yıl Sanayi Kongresi Kimya Mühendisleri Odası , 417, Eylül, 1973.

[13] EMİR B., TOLUN R., “ Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi” , TÜBİTAK, MAE, Kimya Bölümü Yayını, Mart, 1979.

[14] YALAZ N., KOCAKUŞAK S., EMİR B. ve TOLUN R., “ Tinkal'den Elektroliz Yöntemi İle Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Eldesi” , Ön Rapor, TÜBİTAK-MAE, Kimya Bölümü Yayını, Ocak, 1981.

[15] HARBEN P.W., DİCKSON E.M., “ An Overview of the Economics and Market Outlook for Borates” , Industrial Minerals, 19-25, Oct., 1984.

[16] TOLUN, R., “Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi” , TÜBİTAK-MAE, Kimya Bölümü Yayını, 34-48, Temmuz, 1981.

[17] KARAYAZICI, F., NAL N., “Bor ve Bor Bileşikleri” , Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., Kimya Sektör Araştırması, 1980.

[18] Metal Dışı Madenler Özel İhtisas Komisyonu Raporu, IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı Çalışmaları, D.P.T., 1977.

[19] Endüstriyel Hammaddeler Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Bor Tuzları, V. Beş Yıllık Kalkınma Raporu, D.P.T., 1982.

[20] GÜNDÜZ, G., “Colemanite-Barite Frit and Polymer Impregnated Concrete as Shielding Materials” , Nuclear Engineering and Design, North-Holland Publishing Co , 72, 439-447, 1982.

[21] ROSENFELDER, W.J., “The Industrial Uses of Boron Chemicals” , Chemistry and Industry, 413-416, 17 June, 1978.

[22] KAYI, F., “Bor Bileşikleri Kullanarak Klinker Oluşumu Sıcaklığının Düşürülmesi” , ODTÜ, MSc., Mayıs 1977.

[23] BLANKS, R. and KENNEDY, H., “The Technology of Cement and Concrete” , John Wiley and Sons., I, New York, U.S.A., 1955.

[24] TAYLOR, H.F., “Chemistry of Cement and Concrete” , Imperial Universty of London , Second Addition, U.K., 1992.

[25] ASPDİN, J., “An Improvement in the Modes of Producing and Artificial Stone, British Patent 5022, 1824.

[26] DUDA, H.W., “Cement Data Book”, Bauverlag Gmbh., Berlin, Germany, 1976.

[27] FUNDAL, E., “Burnability of Cement Raw Mixes”, World Cement Technology, 1-6, U.K., 1979.

- [28] CHRISTENSEN, N.H., "Modelling the Clinker Reaction", World Cement Technology, 12, 5, 238-247, U.K., 1981.
- [29] ODTÜ., Termik Santral Küllerinin Çimento ve Beton Katkı Maddesi Olarak Kullanılma İmkanlarının Etüd ve Envanteri Prosesi Sonuç Raporu, ODTÜ Mühendislik Fakültesi, İnşaat Müh. Bölümü, Ankara, 1990.
- [30] BROWN, A. W., "Çimento teknolojisi", Çimhol A.Ş. Yayınları No:2, Volume1, Ankara, Temmuz, 1989.
- [31] GOUDE, G.R., "Başarılı ve Karlı Bir Çimento Fabrikasının Altın Anahtarı: Hammadde Karışımı", TÇMB Çimento Bülteni, 19 (178), 1983.
- [32] DUDA, W.H., "Cement Data Book", International Proces Engineering In the Cement Industry, Mcdonald and Evans, London, 1976.
- [33] ÖZDEN, N., (Çev. Tokyay, M. ve Atalay, C.), "Cement Technology", Ankara, 1980.
- [34] VURALI, S., "Çimento Kimyası Eğitim Ders Notları", Trabzon Çimento Sanayi T.A.Ş., Trabzon, 1990.
- [35] Türkiye Çimento Sanayi T.A.Ş. yayını 1973, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı yayını, 1973.
- [36] NEVILLE, A.M., "Properties of Concerete", Third Edition, Wiley and Sons, New York, USA, 1990.
- [37] LEA, F.M., "The Chemistry of Cement and Concrete", Edward Arnold Ltd., U.K., 1970.
- [38] TROXELL, G.E., DAVIS, H.E., KELLY, J.W., "Composition and Properties of Concerete", McGraw-Hill Company, New York, 1968.
- [39] ERDOĞAN, T.Y., "Türkiye'de Üretilen Çimentolar, Özellikleri ve Kullanımları", Çimento Sempozyumu, TMMOB İnşaat ve Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, Kasım, 1995.
- [40] ÖZDEMİR, B., "Çimento Teknolojisi", Türkiye Çimento Sanayi T.A.Ş., Yayın No: 47, Ankara, 1978.
- [41] ERDOĞAN, T.Y., "Betonu Oluşturan Malzemeler-Çimentolar", Türkiye Hazır Beton Birliği, İstanbul, 1995.
- [42] OLCAY, A., "Anorganik Kimya Teknolojisi Ders Notları", A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, 1970.

- [43] KOCAÇITAK, S., "Çimento ve Deneyleri", DSİ Yayın No:882, Ankara, 1978.
- [44] SANIGÖK, Ü., "Anorganik Endüstriyel Kimya", İ.Ü. Yayın No:3451, İstanbul, 1987.
- [45] TS 19, Portland Çimentoları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1995.
- [46] TS 20, Yüksek Fırın Cürüflü Çimentolar, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Aralık, 1994.
- [47] TS 21, Çimento-Beyaz Portland, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Aralık, 1994.
- [48] TS 22, Harç Çimentosu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Ocak, 1993.
- [49] TS 26, Traslı Çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1995.
- [50] TS 640, Uçucu Küllü Çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1994.
- [51] TS 809, Süper Sülfat Çimentosu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1995.
- [52] TS 3646, Erken Dayanımı Yüksek Çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Şubat, 1995.
- [53] TS 10156, Katkılı Çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1995.
- [54] TS 10157, Sülfatlara Dayanıklı Çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1995.
- [55] ASTM C 618-96, "Standart Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Naturel Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in concrete", Annual Book of ASTM Standarts, V.04.02, 1996.
- [56] KANDEMİR, N., "Pozzolanik Cement", Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1993.
- [57] Lea, F.M., "The Chemistry of Cement and Concrete", Reprinted, Edward Arnold Ltd., U.K., 1976.
- [58] MEHTA, P.C., "Concrete:Structure, Properties and Materials", Prentice-Hall, NewJersey, 1986.
- [59] KAPLAN, H. ve BİNİCİ, H., "Pozzalan and Cements with Pozzalan", Çimento ve Beton Dünyası, TÇMB, 1(1), Ankara, 1996.

[60] TMMOB, "Traslı Çimento Nedir? Ne Değildir?", Panel Bildiriler Kitabı, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, Ankara, Aralık, 1994.

[61] TOKYAY, M., ERDOĞDU, K., "Uçucu Küllerin Karakterizasyonu", TÇMB Yayınları, Ağustos, 1998.

[62] GRAY, D., "Handling, Placement and Storage of Ash to Maximize Utility and Minimize Environmental Impact", A Short Course on Technology and Utilization of Power Plant Ash, 1977.

[63] EİE, "Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanım Olanakları", Elektrik İşleri Etüd İdaresi Genel Direktörlüğü, Yayın No: 82-19, 1979.

[64] BALTACI, F., "İnşaatlarda Traslı Çimentonun Kullanılabilirliği, DSİ, Ankara, 1989.

[65] POSTACIOĞLU, B., "Beton: Bağlayıcı Maddeler", Cilt 1, Teknik Kitaplar Yayınevi, İstanbul, 1986.

[66] DHEİR, R.K., Munday, J.L., Ong, L.T., "Investigation of the Engineering Properties OPC/Pulverised- Fuel Ash Concerete: Strenght Development and Maturity, Proceedings International Engineers, 77 Part 2 , 239-254, June, 1984

[67] YEĞİNOBALI, A., "Uçucu kül, Tras ve Yüksek Fırın Cürufunun Betonda Katkı Maddesi Olarak Kullanılması ve Optimum Uçucu Kül Karışım Oranlarının Tayini , Araştırma Raporu, Proje No: MAG-157/A, TÜBİTAK, Ankara, 1971.

[68] TEMİZ, H. ve YEĞİNOBALI, A., "Uçucu Kül ve Silis Dumanı Katkılı Çimento Hamur ve Harçlarının Bazı Özellikleri", Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu Bildiriler Kitabı, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, 213-225, Ankara, Kasım, 1995.

[69] ERDOĞAN, Y.T. "Strength Properties of Low-Lime and High-Lime Fly Ash Concretes, Proceedings of the Nineth International Ash Use Symposium", Volume 1 , Concerete and Related Products, American Coal Ash Association , Washington D.C., January, 1991.

[70] TOKYAY, M., "Betonda Uçucu Kül Kullanımı (Türkiye Deneyimi)", Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu Bildiriler Kitabı, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, 135-150, Ankara, Kasım, 1993.

[71] RAMYAR, K., "Uçucu Küllü Çimento Harcının Büzülmesi ve Betonun Karbonatlaşmasına Olan Etkileri", 1-8, Ankara, Kasım, 1993.

[72] DEÜ, "Uçucu Küllü Yapı Blok Elemanı Üretimi Ön Çalışmaları ve Fizibilite Etüdü Nihai Raporu, Dokuz Eylül Üniversitesi Müh.-Mim. Fakültesi, İnş. Müh. Böl., 1985.

- [73] WEI, L., NAIK. T.R., GOLDEN D.M., "Construction Materials Made with Coal Combustion By-Products", Cement, Concrete and Aggregates, CCAGDD, 16 (1), 36-42, 1994.
- [74] ÇOKÇA, E., "Atık Maddeler ve Yan Ürünlerinin Yol dolgularında Kullanımı", 105-116, Kasım, 1995.
- [75] HUANG, W. and LOWELL, W., "Bottom Ash as Embankment Material, Geotechnics of Waste Fills, Theory and Practice, ASTM STP 1070, 71-85, 1990.
- [76] TS 24 , Çimentoların Fiziki ve Mekanik Deney Metotları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1994.
- [77] TS 639 , Uçucu Küller, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1975.
- [78] TS 819, Rilem-Cembureau Standart Kumu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1988.
- [79] YILDIZ. A., GENÇ. Ö., "Enstrümental Analiz", Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 1993.
- [80] GENÇ, H., Borik Asit Fabrika Atıklarının Değerlendirilmesi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Çalışması, Trabzon,1991.
- [81] MİNDESS, S. And YOUNG, J.F., Concrete, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1981.
- [82] NEVILLE, A.M. and BROOKS, J.J., "Concrete Technology", Revised Print, Wiley and Sons, New York, USA, 1993.
- [83] TS 1227, Deney Elekleri- Tel Kafesli Kare Göz Açıklıklı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1994.
- [84] ASTM C 187-86, Standart Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement , Annual Book of ASTM Standarts, V.04.01, 1996.
- [85] ASTM C 191-92, Standart Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement , Annual Book of ASTM Standarts, V.04.01, 1996.
- [86] TS 3452, Beton Kimyasal Katkı Maddeleri (Priz Süresini Ayarlayan ve Karışım Suyunu Azaltan), Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Nisan, 1984.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim KULA, 1971 yılında Ankara'da doğdu. İlk , orta ve lise tahsilini Ankara'da, pekiyi derecelerle tamamladı. 1988-1989 öğretim yılında Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 1993 yılında bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1994 yılı Şubat ayında Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Bilim dalında Yüksek Lisansa başladı. 1996 yılı Temmuz ayında Yüksek Lisansı tamamladı. 1996 yılı Eylül ayında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora öğretimine başladı. Evlidir ve İngilizce bilmektedir.