

**BOR ENDÜSTRİ ATIKLARI, UÇUCU KÜL, TABAN KÜLÜ ve ALÜNİT
MİNERALİNİN ÇİMENTO ÜRETİMİNDE KATKI MADDESİ OLARAK
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ferda ÖZMAL

**Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.**

Danışman : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

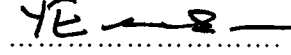
Nisan – 2005

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ferda ÖZMAL'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “**Bor Endüstri Atıkları, Uçucu Kül, Taban Külü Ve Alünit Mineralinin Çimento Üretiminde Katkı Maddesi Olarak Değerlendirilmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir

..01../04/2005

Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN



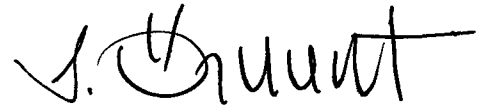
Üye : Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY



Üye : Yard. Doç. Dr. Asım OLGUN



Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun 15/04/05 gün ve ...07... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**BOR ENDÜSTRİ ATIKLARI, UÇUCU KÜL, TABAN KÜLÜ ve ALÜNİT
MİNERALİNİN ÇİMENTO ÜRETİMİNDE KATKI MADDESİ OLARAK
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ferda ÖZMAL

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2005

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

ÖZET

Bu çalışmada Kütahya-Emet-Hisarcık yöresindeki kolemanit konsantratör atığı(KKA), Eskişehir Kırka yöresindeki tinkal konsantratör atığı(TKA), Kütahya Seyitömer Termik Santrali uçucu külü(UK) ve taban külü(TK), Kütahya Şaphane yöresinden çıkarılan alünit(A) ile birlikte çimento üretiminde katkı maddesi olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır. Bu sayede çimento üretiminde enerji tasarrufu sağlanması ve atık maddelerin çevreye verebilecekleri zararların giderilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada belli orandaki alünit mineraline değişik oranlarda kolemanit konsantratör atığı-taban külü, kolemanit konsantratör atığı-uçucu kül, tinkal konsantratör atığı-taban külü, tinkal konsantratör atığı-uçucu kül varyasyonları katılarak katkı maddesi olarak denenmiştir. Bu katkıların çimentonun priz süresi, hacim genişmesi, basınç dayanımı gibi fiziksel ve mekaniksel özelliklerine etkileri incelenmiş, kimyasal analizleri X-RF metoduyla yapılmıştır. Elde edilen sonuçların Türk Standartları ile uyum halinde olup olmadığı ve bu katkı maddelerinin kullanılabilirliği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Alünit, Basınç Dayanımı, Kolemanit Konsantratör Atığı, Priz Süresi, Taban Külü, Tinkal Konsantratör Atığı, Uçucu Kül, XRD, XRF.

UTILIZATION OF BORON INDUSTRY WASTES, FLY ASH, BOTTOM ASH AND ALUNITE MINERAL IN CEMENT PRODUCTION AS AN ADDITIVE MATERIAL

Ferda ÖZMAL

Chemistry Department, M.S. Thesis, 2005

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

SUMMARY

In this work, colemanite concentrator wastes from Kütahya-Emet-Hisarcık, tincal concentrator wastes from Eskişehir-Kırka and Seyitömer thermal power plant wastes were investigated together with alunite for utilizing as an additive material in the cement production. The aim of this investigation was an energy saving in the cement production and minimization of the environmental problems caused by these wastes. In this study, different ratios of colemanite concentrator waste-bottom ash, colemanite concentrator waste-fly ash, tincal concentrator waste- bottom ash, tincal concentrator waste- fly ash variations were added to alunite mineral at a constant ratio and they were used as a cement additive material. The effects of the additives on setting time, volume expansion, compressive strength of cement were studied and their chemical analysis were performed by XRF method. The obtained results were examined whether they are suitable in accordance with the related Turkish standards or not and the possibility of using these materials in cement production as an additive material was also investigated.

Key Words : Alunite, Compressive Strength, Colemanit Concentrator Waste, Setting Time, Coal Bottom Ash, Tincal Concentrator Waste, Fly Ash, XRD, XRF.

TEŐEKKÜR

Bu çalışmada ve akademik çalışmalarımda bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a , bۆlümümüz ۆđretim tıyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Asım OLGUN'a ve hiçbir zaman yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Sayın Arş. Gۆr. Bۆlent ZEYBEK'e, Sayın Arş. Gۆr. Necip ATAR'a ve mesai arkadaşlarıma teőekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yardımcı olan Standart imento Sanayii A.Ő. Genel Mۆdۆrlüđü'ne teőekkürü bir borç bilirim.

Yaşamım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme ve beni her zaman destekleyen eşime sevgi ve saygılarımı sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ÇİMENTO.....	3
2.1. Portland Çimentosunun Dünya Ve Türkiye’de Tarihi Gelişimi.....	3
2.2. Çimento Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	4
2.2.1. Kalker	5
2.2.2. Kil.....	5
2.2.3. Marn	5
2.3. Çimento Hammadde Karışımı.....	6
2.3.1. Hidrolik modülü (HM)	6
2.3.2. Silis modülü (SM)	6
2.3.3. Alümin modülü (AM).....	7
2.3.4. Kireç doygunluk faktörü (KDF).....	7
2.3.5. Kireç standardı (KS).....	8
2.4. Çimentonun Üretimi.....	8
2.5. Klinker Oluşumu ve Çimentonun Elde Edilmesi	9
2.6. Portland Çimentosu Ana Bileşenlerinin Çimentoya Etkisi	11
2.7. Çimento Özellikleri	13
2.7.1. Çimento hidratasyonu.....	13
2.7.2. Çimento prizi.....	14
2.7.3. Çimento inceliği	15
2.7.4. Hidrate çimentonun özellikleri	15
2.7.5. Kapiler boşluklar ve jel boşlukları	16
2.7.6. Hidratasyon ısısı	17
2.8. Çimento Çeşitleri	18
2.8.1. Portland çimentosu	18
2.8.2. Erken dayanımı yüksek çimento.....	18
2.8.3. Katkılı çimento	19
2.8.4. Harç çimentosu	19
2.8.5. Beyaz portland çimentosu	19

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
2.8.6. Yüksek fırın çimentosu.....	19
2.8.7. Süper sülfat çimentosu	19
2.8.8. Sülfata dayanıklı çimento.....	19
2.8.9. Traslı çimento.....	20
2.8.10. Uçucu küllü çimento.....	20
3. BOR MİNERALLERİ.....	21
3.1. Bor Elementi	21
3.2. Bor Mineralleri.....	22
3.2.1. Kristal suyu içeren boratlar,.....	22
3.2.2. Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile).....	23
3.2.3. Borik asit	23
3.2.4. Susuz boratlar	23
3.2.5. Borofluoritler.....	24
3.2.6. Borosilikat mineralleri.....	24
3.2.7. Ticari bor mineralleri.....	25
3.3. Dünyada ve Türkiye’de Rezervler ve Yataklar.....	26
3.3.1. Dünya bor yatakları	27
3.3.2. Türkiye bor yatakları	27
3.4. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları	29
3.4.1. Cam sanayi	30
3.4.2. Cam elyafı	31
3.4.3. Optik cam elyafı	31
3.4.4. Borosilikat camlar	31
3.4.5. Seramik sanayii	32
3.4.6. Temizleme ve beyazlatma sanayii	32
3.4.7. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler	32
3.4.8. Tarım	33
3.4.9. Metalurji	33
3.4.10. Nükleer uygulamalar	34
3.4.11. Enerji depolama.....	34
3.4.12. Otomobil havayastıkları, antifiriz.....	34
3.4.13. Atık temizleme	34
3.4.14. Yakıt	34
3.4.15. Sağlık.....	35
3.4.16. Diğer kullanım alanları.....	36
4. TERMİK SANTRAL ATIKLARI ve ÇİMENTO ENDÜSTRİSİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	37
4.1. Uçucu Küllerin Tanıtımı ve Sınıflandırılması.....	40
4.2. Uçucu Küllerin Kimyasal ve Mineralojik Yapıları	42

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.3.Uçucu Küllerin Çimento ve Beton Üretiminde Kullanılması	43
4.4. Termik Santral Taban Külleri (Cüruf) ve Çimento Katkısı olarak Kullanılmaları ...	46
5. ALÜNİT	47
5.1. Alünitin Genel Özellikleri	47
5.1.1. Alünitin fiziksel ve kimyasal özellikleri	48
5.1.2. Alünit mineralinin çözünürlüğü	48
5.1.3. Alünitin termal bozunması	49
5.2. Dünyadaki Alünit Rezervleri, Üretim Yöntemi ve Teknolojisi	50
5.2.1. Dünyadaki alünit rezervleri	50
5.2.2. Üretim yöntemi ve teknolojisi	50
5.3. Türkiye’de Alünit Mineralinin Durumu	50
5.3.1. Alünit mineralinin Türkiye’de bulunuş şekilleri	50
5.3.2. Türkiye’deki alünit rezervleri	51
5.3.2.1. Giresun-Şebinkarahisar bölgesi alünitleri	51
5.3.2.2. Kütahya-Şaphane bölgesi alünitleri	52
5.3.2.3. İzmir-Foça bölgesi alünitleri	52
5.3.3. Alünitte $Al_2(SO_4)_3$ ve $K_2(SO_4)$ üretim yöntemi	52
5.3.4. Tüketim Alanları	54
5.3.5. Alünitin çimento üretiminde kullanılması	55
5.3.5.1. Alünit-kireçtaşı çimentoları	56
5.3.5.2. Alünit-dolomit çimentoları	56
5.3.5.3. Alünit-jips çimentoları	57
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
6.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller	58
6.1.1. Portland çimentosu klinkeri	58
6.1.2. Alçıtaşı	58
6.1.3. Kolemanit konsantratör atığı	58
6.1.4. Tinkal konsantratör atığı	58
6.1.5. Alünit	58
6.1.6. Uçucu kül	59
6.1.7. Taban külü (kazan altı külü veya cürufu)	59
6.1.8. Standart kum	59
6.1.9. Su	59
6.2. Çimento Karışımının Hazırlanması	59
6.3.Çimento Katkı Maddelerinin Analizi	62
6.3.1. XRF metodu	62
6.3.2. Volumetrik B_2O_3 tayini	63

İÇİNDEKİLER (devamı)

	Sayfa
6.4. Çimento Karışımlarında Yapılan Fiziksel Deneyler	64
6.4.1. Çimento karışımlarının incelik tayini	65
6.4.2. Çimento karışımlarının özgül ağırlıklarının tayini	65
6.4.3. Çimento karışımlarının özgül yüzey tayini	65
6.5. Çimento Hamurunda Yapılan Deneyler	66
6.5.1. Çimento karışımlarının priz başlama ve sona erme sürelerinin tayini	67
6.5.2. Çimento karışımlarının hacim genleşme tayini	68
6.6. Çimento Harçlarında Yapılan Deneyler	68
6.6.1. Üretilen katkıli çimentolardan harç hazırlanması	68
6.6.2. Harcın karıştırılması	68
6.6.3. Harçların rutubet odasında bekletilmesi	69
6.6.4. Prizmatik harç numunelerinin basınç dayanımı tayini	69
6.7. Alüminin XRD Analizi	70
7. SONUÇLAR	71
7.1. Klinkerin Kimyasal, Fiziksel, Modüler ve Mineralojik Analiz Sonuçları	71
7.2. Kolemanit Konsantratör Atık Numunesinin Kimyasal Analiz Sonuçları	72
7.3. Tinkal Konsantratör Atık Numunesinin Kimyasal Analiz Sonuçları	72
7.4. Alüminin Kimyasal Analiz Sonuçları	73
7.5. Uçucu Külün Kimyasal Analiz Sonuçları	73
7.6. Taban Külünün Kimyasal Analiz Sonuçları	74
7.7. Alçıtaşının Kimyasal Analiz Sonuçları	74
7.8. Üretilen Katkıli Çimentoların Fiziksel Analizi	75
7.9. Üretilen Katkıli Çimentoların Priz Süresi ve Hacim Genleşmesi Değerleri	76
7.10. Katkıli Çimentolardan Elde Edilen Harçların Basınç Dayanımı Sonuçları	77
7.11. Üretilen Katkıli Çimentoların Kimyasal Analiz Sonuçları	78
8. TARTIŞMA ve ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR DİZİNİ	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Klinker üretimi akım şemasının blok diyagramı.....	9
6.1. 8400/60 ARL FISON marka XRF spektrometresi.....	62
6.2. Toni Teknik marka otomatik Blaine aleti.....	66
6.3. Atom Teknik marka Vicat aleti.....	67
6.4. Toni Comb III marka Basınç Dayanımı cihazı.....	69
7.1. Kolemanit konsantratör atığı, uçucu kül ve alünit katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	79
7.2. Kolemanit konsantratör atığı, taban külü ve alünit katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	80
7.3. Tinkal konsantratör atığı, uçucu kül ve alünit katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.....	81
7.4. Tinkal konsantratör atığı, taban külü ve alünit katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı- numune yaşı ilişkisi.....	82
7.5. Alünitin XRD örneği.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Klinker oluşumunda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar	10
2.2. Portland çimentosu ana bileşenleri	11
2.3. Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları	11
2.4. Portland çimentosu ana bileşenlerinin özellikleri.	12
3.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri	22
3.2. Ticari önemi olan bor mineralleri.....	25
3.3. B ₂ O ₃ olarak dünya bor rezervleri.....	27
3.4. Türkiye bor rezervleri dağılımı.	28
3.5. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları	29
4.1. Termik Santral Küllerinin Kullanım Alanları	39
4.2. Türkiye’de kömüre dayalı bazı termik santraller ve kül üretim miktarları	44
5.1. Türkiye’nin bilinen alünit yatakları.....	51
5.2. Dostel A.Ş. Yıllık Üretim Kapasiteleri.....	53
6.1. Üretilen katkıli çimentoların cinsleri ve kodu.	60
6.2. Üretilen katkıli çimento karışımlarına giren malzeme miktarları.....	61
7.1. Klinkerin kimyasal, fiziksel modüler ve mineralojik analizi	71
7.2. Kolemanit konsantratör atığının kimyasal analizi	72
7.3. Tinkal konsantratör atığının kimyasal analizi.	72
7.4. Alünitin kimyasal analizi	73
7.5. Uçucu külün kimyasal analizi	73
7.6. Taban külünün kimyasal analizi.....	74
7.7. Alçıtaşının kimyasal analizi	74
7.8. Üretilen katkıli çimentoların fiziksel analizi	75
7.9. Üretilen Katkılı Çimentoların Priz Süresi ve Hacim Genleşmesi Değerleri	76
7.10. Üretilen katkıli çimentolardan elde edilen harçların basınç dayanımları	77
7.11. Üretilen katkıli çimentoların kimyasal analizi	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Derece Santigrat
cm ²	Santimetre Kare
cm ³	Santimetre Küp
G	Gram
Km	Kilometre
kWh	Kilowat saat
M	Molar
M	Metre
mL	Mililitre
mm ²	Milimetre Kare
µm	Mikrometre
N	Newton
Ppm	Milyonda Kısım
S	Saniye
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A	Alümin, Al ₂ O ₃
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ACI	American Concrete Institute
AM	Alümin Modülü
ASTM	American Society for Testing Materials
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy
C	Kireç, CaO
C ₂ S	Dikalsiyum Silikat
C ₃ A	Trikalsiyum Alüminat
C ₃ S	Trikalsiyum Silikat
C ₄ AF	Tetrakalsiyum Alüminoferrit
CANMET	Canada Mineral and Energy Technology
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devamı)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
F	Demir Oksit, Fe_2O_3
HM	Hidrolik Modülü
ICP	İndüktif Coupled Plasma
KDF	Kireç Doygunluk Faktörü
KK	Kızdırma Kaybı
KKAUKAKÇ	Kolemanit Konsantratör Atığı, Uçucu Kül, Alünit Katkılı Çimento
KKATKAKÇ	Kolemanit Konsantratör Atığı, Taban Külü, Alünit Katkılı Çimento
KS	Kireç Standardı
M	Magnezyum Oksit, MgO
MÖ	Milattan Önce
N+K	Alkaliler, Na_2O , K_2O
PÇ	Portland Çimentosu
S	Silis, SiO_2
S'	Kükürt Trioksit, SO_3
SM	Silis Modülü
TÇMB	Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği
TKAUKAKÇ	Tinkal Konsantratör Atığı Uçucu Kül, Alünit Katkılı Çimento
TKATKAKÇ	Tinkal Konsantratör Atığı Taban Külü, Alünit Katkılı Çimento
TS	Türk Standartları
XRD	X Ray Diffraction
XRF	X Ray Fluorescence

1.GİRİŞ

Türkiye dünya toplam bor rezervinin %64'lük kısmına sahiptir ve birinci sırada bulunmaktadır [1]. Ancak, 1,72 milyon ton bor minerali ve bileşiği üretimi ile Amerika Birleşik Devletlerinden sonra ikinci üretici olarak bilinmektedir [2]. Türkiye'deki en önemli bor mineralleri kolemanit, üleksit ve tinkaldir.

Ülkemizde ham cevheri konsantratörlerde zenginleştirebileceğimiz 4 bor işletmesi bulunmaktadır. Bu işletmelerde, üretim sırasında milyonlarca ton atık malzeme oluşmaktadır. Bu atıklar büyük bir ekonomik kayıp olduğu kadar, çevre kirliliğine de sebep olan önemli miktarda bor içermektedir. Kolemanit ve tinkal konsantratör atıklarının kimyasal bileşiminde bulunan 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 [3]. Katkı maddelerinin kullanılması, çimento üretiminde maliyetlerin düşürülmesi, hammadde kaynaklarından tasarruf sağlanması ve çevre kirliliğinin azaltılması gibi ekonomik ve ekolojik yararlar sağlamaktadır. Bu sebeple, bu atıkların çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılması, son yıllarda pek çok araştırmanın konusu olmuştur [4, 5, 6, 7, 8, 9].

Ayrıca, uçucu kül (UK) ve taban külü (TK) gibi termik santral atıkları da çimento endüstrisinde değerlendirilebilecek atıklardır [3]. Uçucu külün betonda uygun oranda kullanıldığında, alkali-silika reaksiyonlarından kaynaklanan hacim genişlemesini önleyebildiği, kimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısıyı azaltabildiği ve daha iyi dayanım özellikleri verdiği genel olarak kabul görmüştür [10]. Beton yapımında daha pahalı bir malzeme olan kum yerine daha düşük fiyatlı taban külü kullanılabilir [11]. Aynı zamanda taban külü yapı ve taban dolgu malzemesi olarak da kullanılır [12]. Cheriaf ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma, taban külünün puzolanik aktivitesinin yeterli bir öğütme ile artırılacağı ve böylece Portland çimentosunda (PC) ve betonda kullanılacağına ortaya koymuştur.

Alünit minerali bağlayıcı özelliğinin olması, özel çimento ürünlerinde hammadde olarak kullanılması ve hatta üretilmiş çimentoya katılabilmesinden dolayı çimento endüstrisinde kullanım alanı bulmuştur [13]. Alünit katkılı çimentolar, hızlı sertleşen ve yüksek dayanım özelliklerine sahip çimentolar olarak bilinmektedir [14].

Bu çalışmada çok önemli bir çevre sorunu oluşturan bor endüstri atıkları ve termik santral atıkları sabit orandaki ham alünit minerali ile birlikte çimento üretiminde denenmiştir. Çalışma bu üç temel katkının birden çimento araştırmalarında birlikte kullanıldığı herhangi bir

başka araştırma bulunmaması yönünden özgünlüğü ile önem taşımaktadır. Elde edilen katkılı çimentolar üzerine Türk Standartlarında belirtilen deneyler uygulanmıştır.



2. ÇİMENTO

2.1. Portland Çimentosunun Dünya ve Türkiye’de Tarihi Gelişimi

Su ile tepkimesinde havada veya su altında sertleşerek etrafındaki maddeleri birbirine yapıştırma özelliğine sahip malzemelere “Hidrolik Bağlayıcı” adı verilmektedir.

Çimento başlıca silisyum, kalsiyum, alüminyum ve demir oksitlerini ihtiva eden hammaddelerin karıştırılarak sinterleşme sıcaklığın kadar pişirilmesi ile elde edilen klinkerin bir veya daha fazla cins katkı maddesi ile öğütülmesi suretiyle elde edilen hidrolik bağlayıcıları tarif etmektedir. 1 ton klinker üretmek için uygun kompozisyonda üretilmiş 1,65 ton hammaddeye ihtiyaç duyulmaktadır. Çimento üretiminde kullanılan hammadde oranı, değişik tip çimento üretimi için kullanılan katkı maddeleri de ilave edildiğinde daha da artmaktadır [15].

Çimentonun tarihi antik çağlara kadar uzanmaktadır. Bağlayıcı olarak kullanılan en eski maddelerin normal ve hidrolik kireç olduğu tespit edilmiştir. Oldukça saf kireçtaşı 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 kireçtaşı haline döndüğünden eski mekanik özelliğini kazanmıştır.

Kireçtaşının içinde silisyum, alüminyum ve demir oksitler de bulunduğundan kireçtaşının 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 “puzzolin” adı verilen ve şimdi puzolan olarak bilinen volkanik kütle kireci birlikte öğütürerek bağlayıcı madde olarak çimento yerine kullanmışlardır [3].

1756 yılında İngiliz mühendisi J. Smeaton belli bir oranda kil içeren yumuşak kireçtaşının en iyi çimentoyu oluşturduğunu tespit etmiştir. Bundan 40 yıl sonra J. Parker, İngiltere’de safsızlık oranı daha fazla olan kireçtaşından çimento üretmiştir. Kil ve kireç taşından çimento üretimine 1813 yılında Fransa’da Vicat tarafından, 1822 yılında da İngiltere’de Y.Frost tarafından başlanmıştır [3]. 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 Aspidin tarafından alınmıştır [3]. Aspidin killi ve kireç taşlarının kalsinasyonu ile havasız bir yerde ve su altında çözünmeyen bir bağlayıcı madde elde edilebildiğini görmüştür. Bu ürüne rengi ve özellikleri itibariyle inşaatlarda kullanılan ve adına “Portland Taşı” denen maddeye benzediğinden Portland çimentosu adını vermiştir [16].

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. 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 metodların uygulanması çimento ile ilgili bilgileri bilimsel temele oturtmuştur [3].

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 [3].

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 [17].

2000 yılı itibariyle ülkemizde 16’sı yalnız öğütme-paketleme tesisi olmak üzere 55 adet çimento fabrikası vardır. Toplam çimento üretim potansiyeli 38,2 milyon ton/yıl kapasiteye ulaşmış olup Avrupa’da birinci, Dünya’da ise yedinci sırada yer almaktadır [15].

2.2. Çimento Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Çimento üretiminde kullanılan ana hammaddeler jeolojide sedimenter kayalar olarak bilinen kireçtaşı, kil ve marndır [15]. Bunun yanında hammadde karışımının demir oksit miktarı yetersiz olduğunda, bunu telafi etmek gayesi ile de 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].

2.2.1. Kalker

Kimyasal bileşiminde en az %90 CaCO_3 (kalsiyum karbonat) bulunan kayalara kalker yada kireç taşı adı verilmektedir [15]. Kalker çimentonun en önemli ve yüzde olarak en yüksek miktarda kullanılan hammaddesidir. Çimentoyu oluşturan ana bileşenlerin (klinker minerallerinin) hepsi CaO 'li bileşiklerdir. Kalkerler genellikle yüksek miktarda kalsit (CaCO_3) ve en çok 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 [18].

Bazı kalkerler kalsit yerine CaCO_3 'ün değişik kristal yapısındaki şekli olan aragonit mineralini ihtiva eder. Kalsit minerali hekzagonal kristal yapısındadır ve yoğunluğu 2,95 g/cm^3 dir [18].

2.2.2. 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. Killerin özellikleri içerdikleri kil minerallerine göre farklılık göstermektedir [3].

2.2.3. Marn

Kalker ve kilin doğada, %50-70 oranlarında kalker ve %30-50 oranında kil karışımından oluşmuş kayaca marn denilmektedir [15]. 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 [3].

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].

2.3. Çimento Hammadde Karışımı

Fırına verilmek üzere hazırlanmış olan çimento hammadde karışımına “farin” denilmektedir. Çimentoyu oluşturan ana bileşenler kütle yüzdelere göre CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ şeklinde sıralanır. 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 karışımı hazırlamak için, kullanılan kil ve kalkerin karışım oranları bir takım kimyasal modüllere bağlı olarak belirlenmektedir [18]. Bunlar, hidrolik modülü, silis modülü, alümin modülü, kireç doygunluk faktörü ve kireç standardıdır [19].

2.3.1. Hidrolik modülü (HM)

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

Hidrolik modülü (HM) genellikle 1.7 - 2.3 değerleri arasında sınırlandırılmaktadır. Kaliteleri iyi olan çimentolarda hidrolik modülü çoğunlukla 2 civarındadır. 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 stabiliteilerinin oldukça kötü olduğu görülmüştür [20, 21].

HM değeri arttıkça klinkerin pişmesi için gerekli sıcaklık değeri, elde edilen çimentonun erken dayanımı ve hidrasyon ısı artmakta, kimyasal etkilere karşı direnci azalmaktadır [3].

2.3.2. Silis modülü (SM)

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

Silis modülü (SM) genellikle 1.9 – 3.2 arasında değişmektedir. Tercih edilen silis 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 [20, 22].

2.3.3. Alümin modülü (AM)

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 1.5 - 2.5 \text{ veya } AM = \frac{A}{F}$$

Alümin modülü (AM) 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 [22].

Yüksek alüminyum içeren bir farin, çimentonun çabuk priz almasına ve ilk dayanımların yüksek olmasına sebep olmaktadır. Al_2O_3 yerine Fe_2O_3 'in ikamesi ile yada Fe_2O_3 miktarı artırılarak celit (C_3A) oranı düşürülür ve felit (C_4AF) oranı artırılır. 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 [22].

Genellikle iyi kalitede klinker elde etmek ve en ekonomik sinterleşmeyi sağlamak için AM'nin 1.3 ile 1.6 arasında olması istenmektedir. Yapılan deney ve gözlemler en iyi klinkerleşmenin, en düşük ısıda sağlandığını ve AM değerinin 1.38 olduğunu göstermiştir [22]. 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 [3, 20, 21].

2.3.4. Kireç doygunluk faktörü (KDF)

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

Kireç doygunluk faktörü (KDF) 0.66 ile 1.20 arasında değişen değerlere sahip olabilir [22]. 1.00'ın üstündeki KDF çimentoda serbest kireç bulunduğunun göstergesidir. Bu oran alit (C_2S) ve belit (C_3S) oranından etkilenmektedir. Serbest kirecin sabit değerlerine karşılık artan KDF değeri belit aleyhine alit miktarının artmasına neden olmaktadır [20, 21, 23].

Bu formülde kireç doygunluk faktörü klinker için değil alçıtaşı katılmış çimento içindir. Payda görülen 0.7 SO₃ çimentodaki alçıtaşından gelen ve SO₃ ile bağlı olan CaO'ı toplam CaO'dan çıkarmak içindir. Buna bağlı olarak burada toplam SO₃'ün çimentoya ilave edilmiş olan alçıtaşından geldiği ve klinkerden gelmediği farz edilmiştir [3].

Klinkerde tam bir kireç doygunluğuna erişmek için toplam SiO₂'nin C₃S halinde, bütün Fe₂O₃'in eşdeğer Al₂O₃ ile C₄AF halinde ve geri kalan Al₂O₃'in C₃A halinde bağlanması gerekmektedir [3].

2.3.5. Kireç standardı (KS)

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

Kireç standardı (KS) C₃S miktarı için kullanılmaktadır. Çünkü bütün normal çimentolarda bir miktar serbest kireç bulunmaktadır; yani hiçbir bileşene bağlanmamış olan kirecin C₃S üretilmesine hiçbir katkısı yoktur. İşte bu nedenle kireç standardı diye bir faktör kullanılmaktadır. Bu faktör kireç doygunluk faktöründen sadece serbest kireci hesaba katması açısından ayrılmaktadır. Bu duruma göre, KS= 1.0 ise, mümkün olabilen en çok miktardaki silis C₃S şeklinde bulunuyor demektir [20].

Hammadde karışımında bulunan diğer bileşenlere göre CaO miktarının çok dikkatle hesaplanması gerekmektedir. Fırına verilen kireç miktarı yüksek olursa çok güç piştiği gibi üretilen çimentoda çürük ve kalitesi düşük bir çimento olmakta ve geç priz olmakta, daha ilk günlerde yüksek dayanım değerleri vermektedir. Buna karşılık kireç miktarı düşük olursa, C₃S fazının az oluşumu nedeniyle dayanımları daha düşük olur ve eğer karışım daha fazla pişirilmiş ise yavaş, az pişirilmiş ise çabuk priz olmaktadır. Genellikle portland çimentosu üretiminde iyi kalitede bir klinker elde etmek için kireç standardı 0.92 ile 0.96 değerleri arasında olmalıdır [22].

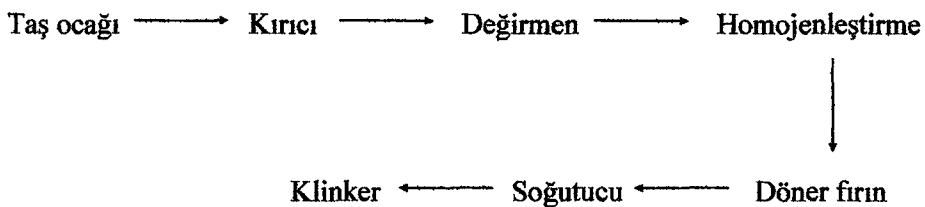
2.4. Çimentonun Üretimi

Ülkemizde çimento üretim sistemi genel olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilir [3].

- a) Çimento hammadresi 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 değiştiricilerinden geçirilir.
- f) Döner fırına verilen farin 1400- 1450 °C sıcaklıkta pişirilir. Farinin pişmesi sonucunda elde edilen ürüne “klinker” adı verilir.
- g) Fırından çıkan klinker soğutuculardan geçirilir.
- h) Soğutulan klinker depolanır.
- i) Klinkere alçı taşı eklenerek çimento değirmeninde öğütülür. Öğütülmüş klinker ve alçı taşı karışımına “çimento” adı verilir.
- j) Çimento pompalanarak silolara doldurulur.
- k) Torbalanarak pazarlanır.

Çimento fabrikalarında klinker üretimi akım şeması Şekil 2.1’de verilmiştir [3].



Şekil 2.1. Klinker üretimi akım şemasının blok diyagramı.

2.5. Klinker Oluşumu ve Çimentonun Elde Edilmesi

Fırında pişirilen hammaddeler uygulanan sıcaklığın etkisiyle, kimyasal reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyonlar çizelge 2.1’de verilmiştir [24].

Çizelge 2.1. Klinker oluşumunda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar [18].

Sıcaklık	Proses	Termal Değişim
1. 100 °C	Hammaddenin serbest suyunun buharlaşması	Endotermik
2. 500 °C ve üzeri	Kil minerallerinin bağlı suyunun buharlaşması	Endotermik
3. 800 – 900 °C	Kalsinasyon yani CaCO ₃ 'ün bozunması başlar CaCO ₃ → CaO + CO ₂	Endotermik
4. 900 °C ve üzeri	Kil minerallerine ait ürünlerin kristalleşmesi	Ekzotermik
5. 900 - 1200 °C	Kalsiyum oksit ve alüminasilikatlar arasındaki tepkimeler CaO + Al ₂ O ₃ → CaO.Al ₂ O ₃ monokalsiyum alüminat CaO + SiO ₂ → CaO.SiO ₂ monokalsiyum silikat CaO.SiO ₂ + CaO → 2CaO.SiO ₂ dikalsiyum silikat (az miktarda)	Ekzotermik
6. 1185 – 1285 °C	Trikalsiyum alüminat, tetrakalsiyum alüminoferrit oluşumu ve dikalsiyum silikat oluşumunun tamamlanması CaO.Al ₂ O ₃ + 2CaO → 3CaO.Al ₂ O ₃ trikalsiyum alüminat 2CaO + Fe ₂ O ₃ → 2CaO.Fe ₂ O ₃ dikalsiyum ferrit CaO.Al ₂ O ₃ + 3CaO + Fe ₂ O ₃ → 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ tetrakalsiyum alüminoferrit	Endotermik
7. 1250 – 1280 °C	Sıvı fazın başlaması	Endotermik
8. 1280 °C ve üzeri	Ergimenin devam etmesi ve çimento bileşiklerinin oluşumunun tamamlanması 2CaO.SiO ₂ + CaO → 3CaO.SiO ₂ trikalsiyum silikat	Endotermik

Çizelge 2.1.'de belirtilen tepkimeler sonucunda oluşan klinkere yaklaşık % 4-5 oranında alçıtaşı katılıp öğütülerek çimento elde edilir. Bu safhada puzolonik maddeler veya cüruf katılarak öğütülürse değişik katkı çimentolar elde edilir [3].

Portland çimentosu ana bileşenleri çizelge 2.2’de, portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları da çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Portland çimentosu ana bileşenleri [18]

Mineral fazları	Kimyasal formülü	Sembolleri
Trikalsiyum silikat (alit)	$3CaO.SiO_2$	C_3S
Dikalsiyum silikat (belit)	$2CaO.SiO_2$	C_2S
Trikalsiyum alüminat (celit)	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A
Tetrakalsiyum alüminoferrit (felit)	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF

Çizelge 2.3. Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları [24]

Oksitler	Yaygın adı	Kısaltılışı	Miktarı (% ağırlıkça)
CaO	Kireç	C	60 – 67
SiO ₂	Silis	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	0,2 – 1,3

2.6. Portland Çimentosu Ana Bileşenlerinin Çimentoya Etkisi

Portland çimentosu gerçek bileşenleri, alit (C_3S) ve belit (C_2S) ve çeşitli alüminat formları çimento kimyasalları olarak belirtilen amorf yapılar ve kimyasal kristal komplekslerdir. Çimentonun her bir tipinin davranışı, bu bileşenlerin içeriğine de bağlıdır [25]. Bu bileşenler su ile reaksiyona girerek çözünürler ve daha sonra hidroliz reaksiyonlarını meydana getirirler. Çimento ve su arasında gerçekleşen bu reaksiyonlara “hidratasyon reaksiyonları” denilmektedir [26]. Portland çimentosu ana bileşenlerinin özellikleri çizelge 2.4’de verilmektedir [24].

Çizelge 2.4. Portland çimentosu 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 olan etkileri aşağıda verilmiştir.

1. Trikalsiyum silikat ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C₃S): Alit klinkerin ana mineralidir ve mukavemet yönünden çok önemlidir. Portland çimentosu 32,5 klinkerinde C₃S'in % 58-64 arasında olması gerekmektedir. Klinkerde C₃S, %65'den fazla ise pişme zorluğunun yanı sıra çimento dayanımı da düşük olmaktadır [22]. İlk günlerdeki priz ve sertleşme üzerine en aktif etki yapan bir bileşendir. Hidratasyon neticesinde fazlaca Ca(OH)₂ meydana getirmektedir. Çizelge 2.4'de görüleceği gibi çimentoların esas bağlayıcılık değerini tayin eden bileşenler, C₃S ve C₂S olmak üzere, kalsiyum silikatlı bileşenlerden biridir [24]. C₃S içeriği yüksek çimentolar (özellikle ince taneli olanlar) daha hızlı hidratlaşacak ve daha erken dayanıma yol açacaktır. Ancak, oluşan hidratasyon ürünleri, sonraki günlerde hidratasyon işlemi daha güç olacak, bazı durumlarda istenenden daha düşük son dayanıma yol açacak etkidedir [25].

2. Dikalsiyum silikat ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C₂S): Portland çimentosu klinkerinde %25 kadar C₂S bulunur. C₂S, çimentonun son dayanımını kazanmasında etkindir [22]. C₂S içeriği yüksek çimentolar daha yavaş hidratlaşacak, uzun dönemde daha yüksek dayanıma sebep olacak ve daha sağlam yapılar meydana getirecektir [25]. C₂S'nin değişik kristal yapıları bulunup en çok mevcut olan β -C₂S'dir. Bütün çimento tiplerindeki toplam kalsiyum silikat miktarını (C₃S + C₂S) yaklaşık olarak %75 civarında olduğu görülmektedir [3].

3. Trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C₃A): C₃A klinkerin plastisitesini (işlenebilirliğini) sağlamaktadır. Portland çimentosu klinkerinde C₃A'nın %10 civarında olması istenir ve bu

değerin üzerinde C_3A 'nın bulunması çimentonun sülfat direncini azaltmaktadır [22]. C_3A bileşeni, su ile birleştiğinde çok hızlı ve şiddetli reaksiyon göstererek ani katılaşmaya neden olmaktadır. Bu bileşenin reaksiyon hızını yavaşlatarak ani katılaşmayı önlemek amacıyla, öğütülme esnasında, portland çimentosu klinkerine az miktarda alçıtaşı katılmaktadır. Ancak, C_3A , su ve alçıtaşı arasındaki reaksiyonlar, C_3A 'nın reaksiyonunu yavaşlatarak ani sertleşmeyi önlemekle birlikte $C_6AS_3H_{32}$ (etrenjit) ve C_4ASH_{12} gibi genleşme yaratabilecek kalsiyum-sülfo-alüminohidrat ürünlerinin oluşmasına yol açmaktadır. O bakımdan çimentoda yer alan C_3A miktarının çok fazla olmaması gerekmektedir [24]. Ayrıca, bu bileşenin çimento dayanımına olumlu bir katkısı da yoktur [3].

4. Tetrakalsiyum alüminoferrit ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot C_4AF$): Çimento klinkeri için önemli bileşenlerden birisi de tetrakalsiyum alüminoferrittir. Çimentonun rengini etkileyen bileşendir; C_4AF 'e ne kadar fazlaysa çimentonun rengi de o kadar koyu olmaktadır [22]. Dayanım üzerine katkısı yoktur, stabiliteyi temin eder. C_4AF olarak ifade edilirse de dikalsiyum ferrit (C_2F) ve dikalsiyum alüminat (C_2A) kombinasyonlarıyla temsil edilen geniş bir aralığa yayılmış olup C_4AF bu kombinasyon aralığının sadece belli bir bileşimini oluşturmaktadır [3]. C_4AF bileşeni, su ve alçıtaşı arasındaki reaksiyonlar, C_3A bileşenindeki kadar şiddetli olmamakla beraber C_3A bileşeninin hidrasyon ürünlerine benzer sonuçlar ortaya çıkabilmektedir [24].

2.7. Çimento Özellikleri

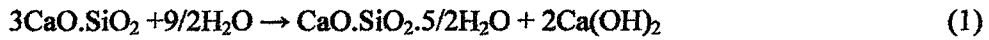
2.7.1. Çimento hidrasyonu

Çimento içinde bulunan klinker bileşikleri kimyasal potansiyel olarak aktif durumdadır. Bunlar su ile reaksiyona girerek çözünebilir. Daha sonra hidroliz reaksiyonları meydana gelir. Çimento ve su arasında gerçekleşen bu reaksiyonlara "hidrasyon reaksiyonları" denir. Oldukça iri taneciklerden oluşan çimento su içinde yavaş olarak çözünür. Çözünme katı partikül yüzeylerinde olur. Çözünen bileşikler hemen hidrate hale gelerek partikül yüzeyini jel halinde kaplar. Böylece henüz reaksiyona girmemiş olan klinker bileşiklerinin su ile teması önlenmiş olur. Diğer taraftan çözeltiye geçmiş olan klinker bileşikleri de çözelti içinde doygun hale gelerek çözünme hızının yavaşlamasına yol açar. Bu etkiler hidrasyon hızının zamanla azalmasına neden olur. Çimento bileşenlerinin tam olarak hidrate olması için uzun sürenin geçmesi gerekir. Örneğin hidrasyonun 28 inci gününde, tanecik yüzeylerinde hidrasyon penetrasyonu derinliği ancak $4\mu m$ kadardır. Bu derinlik bir yıl sonunda $8\mu m$ ye ulaşır. $50\mu m$ çapında bir klinker partikülünün tam olarak hidrate olması için yaklaşık olarak 5 yılın geçmesi gerekir [26].

2.7.2. Çimento prizi

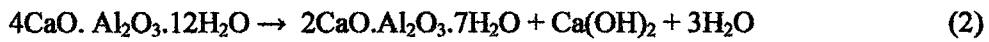
Hidratasyon olayının gelişerek belirli bir dereceye ulaşması sonunda çimento plastiklik özelliğinde önemli bir azalma ve viskozitesinde belirli bir artış görülür. Bu olay prizın başlaması olarak adlandırılır [27]. Hamurun plastikliğini tamamen kaybetmesi ile katılaşmanın başlamış olduğu an da prizın bitişi olarak tanımlanır. Çimento priz başlama ve bitiş süreleri Vicat aleti ile deneysel olarak tayin edilebilir [26].

Priz olayının fizikokimyasal mekanizması şöyle açıklanabilir. Priz olayı çimentoyu oluşturan klinker bileşiklerinin, özellikle C_3S 'in çözünmesiyle başlar.



Çözünme bir süre devam edince doygun bir çözelti meydana gelir. Bu doygun çözelti içinde klinker bileşikleri su ile reaksiyona girerek hidroliz olur. Böylece oluşan hidratlaşmış bileşikler katı tanecikler üzerinde çökler. Bu çökme ile çimento partikülleri yüzeyinde ince bir tabaka oluşur. Çökme sonucu çözeltinin doygunluğu kaybolur ve yeni bir çökme olayının başlaması gerekir. Çözeltinin tekrar doygun hal almasıyla yeni bir çökme olayı daha gerçekleşir. Böylece devam eden çözünme ve çökme olaylarının birbirini izlemesi sonunda oluşan hidrate elemanlar, katı taneleri köprü şeklinde birbirine bağlayarak hamurun plastiklik özelliğinde bir azalma meydana getirir ve bu şekilde priz başlamış olur. Çözünme ve çökme olaylarının viskoz ortamda devam etmesi sonunda da katılaşma gerçekleşir [26].

Katılaşma olayında çimentonu diğer önemli bir bileşeni olan trikalsiyum alüminat, su ile, $2CaO.Al_2O_3.7H_2O$, $CaO.Al_2O_3.6H_2O$, $3CaO. Al_2O_3.12H_2O$, $4CaO. Al_2O_3.12H_2O$ gibi bir çok hidrat vermektedir. Ancak Kireç oranı yüksek olan çimento ortamında, $4CaO. Al_2O_3.12H_2O$ oluşmakta ve bu hidrattan da su etkisiyle yavaş-yavaş $2CaO.Al_2O_3.7H_2O$ meydana gelmektedir [3].



Böylece tetrakalsiyum alüminat ve dikalsiyum alüminat hidratlar hidrolize uğrayarak çimento harcının sertleşmesine neden olmaktadır [3].

Sertleşme hızı, $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ sırasına göre verilmektedir [28, 29]. C_3A nın neden olduğu ani sertleşmeyi, durdurmak için ortama geciktirici olarak alçıtaşı(jips) katılmakta, bu da $C_3A.3CaSO_4.31H_2O$ oluşturmaktadır [26, 27].

Çimento ile suyun karıştırılmasından sonra birkaç dakika içinde ortaya çıkan sertleşme olayı 'yalancı priz' olarak adlandırılır. Yalancı priz sırasında ısı çıkışı olmaz. Yalancı prizden sonra, çimento hamuruna hiç su katılmadan harç katılırsa, karışımın tekrar plastik hale geldiği görülür. Yalancı prizin oluşum nedeni şöyle açıklanmaktadır. Alçıtaşı klinker ile birlikte öğütülürken oluşan yüksek sıcaklıkta su kaybederek $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ haline gelir. Böylece su ile karşılaştığında aynen yapı alçısı gibi donma özelliği gösterir. Ancak bu sertleşme olayı sürekli olmayıp karıştırma ile son bulur. Yalancı prizin diğer bir nedeni de çimento içinde bulunan alkali metal oksitlerdir. Bu oksitler çimentonun depolanması sırasında havadan karbondioksit alarak karbonat haline dönüşür. Çimento su ile temas edince açığa çıkan kalsiyum hidroksit bu alkali karbonatlar ile birleşerek CaCO_3 haline dönüşür. Bu ise çimento hamurunun katılaşmasına neden olur. Eğer çimento kullanılmadan önce uzun süreli rutubetli ortamlarda bırakılmış ise, havadan rutubet çekerek çimento tanecikleri üzerinde adsorbe eder. Böylece C_3S aktif hale gelir ve su ile karşılaştınca çok hızlı bir çözünme görülür. Bu olay da erken prize neden olabilir [26].

2.7.3. Çimento inceliği

Çimento + su reaksiyonu katı partiküllerin yüzeylerinde yürüdüğüne göre, çimento inceliğinin artması priz ve sertleşme olayını hızlandırır. İnceliğin mukavemet üzerine etkisi ilk 28 gün içerisinde daha belirgindir. 90 günden sonra inceliğin mukavemet üzerindeki etkisi önemsiz derecede kalır.

Çimento inceliğinin gereğinden fazla olması yüksek maliyet yanında bazı teknik sakıncalar da doğurabilir. İnce öğütülmüş çimentolar hava rutubetine karşı daha dayanıksızdır. Diğer taraftan inceliği yüksek olan çimentolar alkali agrega reaksiyonuna daha duyarlıdır. Normal kıvamı sağlayabilmek için daha fazla su kullanılması gerekir. Çimento standartlarında incelik için sadece alt sınır konulmuştur. Normal portland çimentolarında incelik sınırı $2800 \text{ cm}^2/\text{g}$ dir. Özgül yüzey olarak verilen çimento inceliği belirli kalınlıktaki bir çimento tabakası içinden hava geçiş hızının ölçümüne dayanan blaine aleti ile tayin edilmektedir [26].

2.7.4. Hidrate çimentonun özellikleri

Çimento + su karışımından oluşan çimento hamuru başlangıçta plastik bir özellik gösterir. Ancak bir süre sonra sertleşerek mukavemet kazanır. Sertleşme sırasında çimento hamurunun kaplamış olduğu görünür hacim sabit kalır. Çimento hamurunun katılaşması birbirini izleyen çözünme, jel oluşturma ve sertleşme olayları ile meydana gelir. Katılaşma

tamamlandığı anda bile, çimento taneciklerinin bir kısmının içinde henüz hidrate olmamış bileşikler bulunur. Buna karşılık katılan suyun bir kısmı da serbest halde jel boşlukları içini doldurur [26].

Hidrate bir çimento hamuru içinde iki çeşit boşluk bulunur. Bunlar kapiler ve jel boşluklarıdır. Çimentoya karıştırılan suyun bir kısmı kimyasal reaksiyonlar için kullanılırken, arta kalan kısmı koloidal bir çözelti oluşturur ve boşlukları doldurur. Başlangıçta kullanılan çimento ile suyun hacimleri toplamı, hidrasyon sonunda oluşan hidrate çimento hamuru toplamına eşittir. Suyun az bir kısmı kimyasal reaksiyonlar için kullanılır. Kimyasal olarak bağlanan suyun miktarını tam olarak belirlemek mümkün değildir. Partikül yüzeylerinde adsorbe edilerek bağlanan su ile kimyasal olarak bağlanan suyun birbirinden kesin şekilde ayrılması zordur. Kimyasal olarak bağlanan su 'buharlaştırılmayan su' olarak tanımlanabilir. Normal bir çimento hamurunda buharlaşmayan su kuru çimentonu %23'ü civarındadır. Doğal olarak hidrate olmuş bir çimento hamuru, kuru çimentodan daha büyük bir hacim kaplar. Fakat kuru çimento + bağlı su hacimleri toplamı hidrate çimento hamuru hacminden daha büyüktür. Bağlı suyun hacmi serbest halde bulunan suyun hacminden %25,4 kadar azalır. Hidrate çimento hamurunun özgül ağırlığı boşluklar su ile dolu halde iken 2,16'dır [26].

2.7.5. Kapiler boşlukları ve jel boşlukları

Çimento hidrasyonu sırasında ürünler ile doldurulamayan boşluklar kapiler boşluğu olarak adlandırılır. Başlangıçta çimento kuru halde iken katı maddelerin kapladığı hacim, hidrasyon sonucu iki katından fazla artış göstermektedir. Yani çimento hidrasyon yaptıkça boşluk hacmi gittikçe azalmaktadır. Bu durum çimento hamuru içinde bulunan boşluk hacminin hidrasyon derecesi ve su/çimento oranına bağlı olduğunu göstermektedir. Ancak, aynı yaşta olan çimento hamurlarının hidrasyon derecesi uygulanan kür koşullarına ve çimento cinsine bağlıdır. Eğer uygun su/çimento oranı kullanılmış ve hidrasyonun başlangıç döneminde yeterli kür uygulanmış ise, çatlak biçiminde süreklilik gösteren kapiler boşlukları oluşmaz. Kapiler boşluklarının süreklilikten çıkarak kapalı boşluklar haline dönüşmesi su/çimento oranına bağlıdır. Su çimento oranı arttıkça kapiler boşluklar daha geç dolar [26].

Eğer gereğinden fazla su kullanılmış ise, bu suyun buharlaşması ile jel boşlukları oluşur. Bu şekilde oluşan boşluklar kesin olarak birbirleri ile bağlantılıdır. Fakat kapiler boşluklarından daha küçük boyutludur. Çapları 15-20 ⁰A kadardır. Yani su moleküllerinin kalınlığına yakındır. Bu su serbest su değildir. Jel boşluklarındaki suyun buhar basıncında serbest suyun buhar basıncından daha yüksektir.

Sertleşmiş çimento hamuru içinde bulunan jel boşlukları yaklaşık %28 civarındadır. Yani jel hacminin yaklaşık üçte birini boşluklar oluşturur. Bu oran, kullanılan çimento cinsine, su/çimento oranına ve hidrasyon sırasında izlenen kür şekline bağlıdır [26].

2.7.6. Hidratasyon ısısı

Çimento + su reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur. 1kg çimento su ile reaksiyona girdiğinde toplam olarak yaklaşık 500 kJ civarında ısı açığa çıkarır. Bu ısının büyük bir kısmı beton döküldükten sonraki ilk günlerde çıkar. Betonun ısı iletim katsayısı çok düşük olduğundan, açığa çıkan ısı kısa süre içinde dışarı atılamaz ve beton içinde sıcaklık yükselişi meydana gelir. Bunun sonucu olarak beton içinde termal genleşmeler ve hatta çatlamlar oluşabilir.

Çimento hidrasyon ısısının yararlı etkileri de vardır. Soğuk havalarda beton dökümü sırasında açığa çıkan çimento hidrasyon ısısı taze betonun kapiler boşlukları içindeki suyun donmasını önler. Böylece hidrasyonun devamı için sıvı halde suyun bulunması sağladığı gibi, donma sonucu meydana gelen hacim genişlemesini de önlemiş olur. Bu nedenle soğuk havada yapılan beton dökümünde hidrasyon ısısı yüksek çimentolar tercih edilir.

Çimento hidrasyon ısısının büyük bir kısmı beton dökümünden sonraki ilk 28 günde açığa çıkar. Ancak hidrasyon ısının tamamının açığa çıkması için yılların geçmesi gerekir. Bu nedenle çimento hidrasyon ısısının doğrudan deneysel olarak tayini mümkün olmaz. Bir çimentonun toplam hidrasyon ısısı sabit olmakla beraber, hidrasyon ısısı çıkış hızı sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık arttıkça hidrasyon ısısı çıkış hızıda artar. Yani sıcaklık arttıkça, belli süre içinde açığa çıkan ısı miktarında artış görülür.

Hidrasyon ısısının çıkış hızı çimento cinsine ve inceliğine göre büyük ölçüde değişir. Ancak genel olarak, hidrasyon ısısının yarısının 1-3 gün içinde, dörtte üçünün ilk 7 gün içinde ve %90'ının da 6 ay içinde açığa çıktığı söylenebilir. Daha kesin bilgiler çimento mineralojik bileşimi göz önüne alınarak verilebilir. Klinker mineralojik bileşiklerinin saf halde hidrasyon ısıları şöyledir [26].

<u>Bileşen</u>	<u>Hidratasyon Isısı</u>
C ₃ S	502 kJ/kg
C ₂ S	260 kJ/kg
C ₃ A	867 kJ/kg
C ₄ AF	419 kJ/kg

Klinker mineralojik bileşiklerinin toplam hidratasyon ısıları farklı olduğu gibi, hidratasyon ısısı çıkış hızları da birbirinden farklıdır. C₃A ve C₃S in hidratasyon ısısı çıkış hızı çok yüksektir. Bu bileşenlerin hidratasyon ısılarının çok büyük bir kısmı ilk 12 saat içinde açığa çıkar.

2.8. Çimento Çeşitleri

Uygulama alanının çeşitliliği nedeniyle bir çok çimento türü üretilmiştir. Türkiye’de çimento üretimine ait bazı standartlar şunlardır: TS 19 Portland Çimentoları, TS 20 Yüksek Fırın Çimentoları, 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 Çimentolarıdır [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]

2.8.1. 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 [30].

2.8.2. Erken dayanımı yüksek çimento

Bunlar daha kısa sürede dayanım kazanan, katkısız çimentolardır. C₃S oranı diğer portland çimentolarına nazaran daha yüksektir. Bu sebeple daha hızlı hidratasyon yapmakta, daha çok hidratasyon ısısı açığa çıkarmaktadır ve ilk günlerde daha yüksek bağlayıcılık göstermektedir [37].

2.8.3. Katkılı çimento

Katkılı çimento, portland çimentosu klinkerin ağırlıkça en çok % 19'u puzolonik malzeme ile değiştirilerek elde edilen karışımın bir miktar alçı taşı ile öğütülmesinden oluşan bir hidrolik bağlayıcıdır [38].

2.8.4. Harç çimentosu

Harç çimentosu en fazla %60 oranında puzolonik madde içeren bir tip çimentodur. Dayanım limitleri biraz daha düşük tutulmuştur[33].

2.8.5. Beyaz portland çimentosu

Beyaz portland çimentosu ile normal portland çimentosu arasında fiziksel özellikler bakımından hiçbir fark yoktur. Portland çimentosu ile beyaz portland çimentosu arasındaki en önemli fark birisinin gri renkte, diğerinin ise beyaz renkte olmasıdır. Beyaz portland çimentosu genelde dekoratif açıdan önemli olmalarına rağmen dayanım bakımından portland çimentosu ile eşdeğer olarak üretilmektedir [32].

2.8.6. Yüksek fırın çimentosu

Yüksek fırın portland çimentosu % 20-80 portland çimentosu klinkeri ve % 80-20 granüle yüksek fırın cürufu ihtiva eden karışıma alçı taşı ilave edilerek öğütülmesiyle elde edilir [31].

2.8.7. Süper sülfat çimentosu

Süper sülfat çimentosu özel bir çimentodur. Bu çimentonun üretiminde kullanılan malzemeler, granüle yüksek fırın cürufu (en az %65) ile kalsiyum sülfat ve az miktarda (en çok %5) portland çimentosu klinkeridir. Bu çimento, içerdiği yüksek miktardaki kalsiyum sülfattan dolayı cürufu çimentolar gibi yüksek fırın cüruf çimentolar sınıfına dahil edilmektedir [36].

2.8.8. 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 [39].

2.8.9. Tralı imento

% 60-80 portland imento klinkeri ve % 20-40 trasın (puzulona benzer volkanik kül) alçı taşı ilave edilerek gtlmesiyle elde edilir [34].

2.8.10. Uçucu küllü imento

Ağırlıkça karşıllıklı olarak %10-30 oranında uygun uçucu kül ile % 90-70 oranında portland imentosu klinkerinin bir miktar alçı taşı ile gtlmesinden oluşan bir hidrolik bağlayıcıdır. Dayanım bakımından portland çimentosuna eşdeğerdir [35].



3. BOR MİNERALLERİ

3.1. Bor Elementi

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur [40].

Bor yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonlarda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [41].

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlılarında boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Boraks; koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir [42].

Elementer bor 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur [43].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştiğinde beta rombohedral forma dönüşür [40].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin

bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [40].

Çizelge 3.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10,811±0,005 veya 0,007
Erime noktası	2075 °C
Kaynama noktası	4000 °C
Isıl genleşme katsayısı (cm/°C , 0 °C için)	8,3x10 ⁻⁶
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği	9,3
Vickers sertliği (MN/m ⁻²)	49000

3.2. Bor Mineralleri

Doğada serbest olarak bulunmayan borun çok sayıda minerali bulunmaktadır. Bilinen bor minerallerinden bazıları aşağıda verilmiştir [44].

3.2.1. Kristal suyu içeren boratlar

Kernit (razorit)	: Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	Florovit	: CaB ₂ O ₄ .4H ₂ O
Tinkalkonit	: Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	Kolemanit	: Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O
Boraks(tinkal)	: Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	Meyerhofferit	: Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O
Sborgit	: NaB ₅ O ₈ .5H ₂ O	Pinnoit	: MgB ₂ O ₄ .3H ₂ O
Eakwrit	: Na ₄ B ₁₀ O ₁₇ .7H ₂ O	Kurnakavit	: Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O
Probertit	: NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	İnderi	: Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O
İnyoit	: Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	Predorazhenskit	: Mg ₃ B ₁₀ O ₁₈ .41/2H ₂ O
Preseit(pandermit)	: Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	Hidroborasit	: CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O
Tercit	: Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .2H ₂ O	İnderborit	: CaMgB ₆ O ₁₁ .11H ₂ O
Ginorit	: Ca ₂ B ₁₄ O ₂₃ .8H ₂ O	Larderellit	: (NH ₄) ₂ B ₁₀ O ₁₆ .4H ₂ O
Üleksit	: NaCaB ₅ O ₉ .H ₂ O	Ammonioborit	: (NH ₄) ₃ B ₁₅ O ₂₀ .(OH) ₈ .4H ₂ O
Nobleit	: CaB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	Veatçit	: SrB ₆ O ₁₀ .2H ₂ O
Gowerit	: CaB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O		

3.2.2. Bileşik boratlar (hidrosil ve/veya diğer tuzlar ile)

Teepleit	: $\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	: $\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	: $\text{Ca}_2\text{BO}_3(\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	: $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	: $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	: $\text{Be}_2(\text{OH,F})\text{BO}_3$
Suseksit	: MnBO_3H
Szaybelit	: $(\text{Mg,Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Viserit	: $\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH,Cl})_4$
Lüneburgit	: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	: Ca_2BAs
Sulfoborit	: $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.2.3. Borik asit

Sassolit(doğal borik asit) : $\text{B}(\text{OH})_3$

3.2.4. Susuz boratlar

Jenemejevit	: $\text{Al}_6\text{BO}_{15}(\text{OH})_3$
Kotoit	: $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskiöldine	: CaSnB_2O_6
Rodozoit	: $\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
Varvikit	: $(\text{Mg,Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$

Ludvigit	: $(\text{Mg, Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{2+}\text{BO}_5$
Paygeit	: $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$
Pinakiolit	: $\text{Mg}_3\text{Mn}_2 + \text{Mn}_{23} + \text{B}_2\text{O}_{10}$
Hulsit	: $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+})_3\text{BO}_3\text{O}_2$

3.2.5. Borofluoritler

Avagadrit	: $(\text{K, Cs})\text{BF}_4$
Ferruksit	: NaBF_4

3.2.6. Borosilikat mineralleri

Bakerit	: $\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})3\text{H}_2\text{O}$
Kapelenit	: $(\text{Ba, Ca, Ce, Na})_3(\text{V, Ce, La})_6(\text{BO}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_9$
Karyoserit	: Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	: $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Datolit	: CaBSiO_4OH
Dumortiyerit	: $\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$
Grandidiyerit	: $(\text{Mg, Fe})\text{Al}_3\text{BSiO}_9$
Homilit	: $(\text{Ca, Fe})_3\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Hovlit	: $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$
Hyalotekit	: $(\text{Pb, Ca, Ba})_4\text{BSi}_6\text{O}_{17}(\text{OH, F})$
Kornerupin	: $\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{Sr, Al, B})_5\text{O}_{21}(\text{OH})$
Manondonit	: $\text{LiAl}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Melanoserit	: $\text{Ce}_4\text{CaBSiO}_{12}(\text{OH})$

Safirin	: $Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$
Searlesit	: $NaBSi_2O_6H_2O$
Serendibit	: $Ca_4 (Mg, Fe, Al)_6 (Al, Fe)_9 (Si, Al)_6 3O_4$
Tritom	: $(Ce, La, Y) Th_5 (Si, B)_3 (O, OH, F)_{13}$
İdokreyz (Vezüvyanit)	: $Ca_{10}Mg_2Al_4 (Si_4)_5 (Si_2O_7)_2 (OH)_4$

3.2.7. Ticari bor mineralleri

Çizelge 3.2'de verildiği gibi ticari öneme sahip olan bor mineralleri; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermite, borasit, szaybelit, hidroborasit gibi minerallerdir [44].

Çizelge 3.2. Ticari önemi olan bor mineralleri

Mineral	Formülü	%B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D.
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D.
Pandermite (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Almanya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41,4	B.D.T.(Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$	50,5	Emet

Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$): Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$, B₂O₃ içeriği % 36,6 dır. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir [44].

Kernit (Razorit) ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$): Tabiatta renksiz, saydam, uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı $1,95 \text{ g/cm}^3$ ve B₂O₃ içeriği

%51 dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise Arjantin ve ABD de bulunur [44].

Üleksit ($\text{NaCaB}_3\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$): Tabiatta masif, karnabahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroborasit, ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır [44].

Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışımsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5mm ile 5cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında probertit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur [44].

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2,42'dir. B_2O_3 içeriği %50,8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşiklerinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek'de, dünyada ise ABD de bilinen birçok yatak vardır [44].

Pandermit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49,8'dir [44].

Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Bir merkezden ışımsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlendirilmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50,5'dir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğneköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur [44].

3.3. Dünyada ve Türkiye'de Rezervler ve Yataklar

Dünya bor rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, Çizelge 3.3.'e göre dünya rezervi yaklaşık 363 milyon ton B_2O_3 ve muhtemel rezerv ise 522 milyon ton B_2O_3 olarak verilmektedir. Dünyanın önemli bor yataklarının ise; Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir [45, 46].

Çizelge 3.3. B₂O₃ olarak dünya bor rezervleri [46].

Ülke	Görünür rezerv milyon ton	Muhtemel rezerv milyon ton	Toplam rezerv milyon ton	% B ₂ O ₃
Türkiye	224.000	339.000	563.000	64
ABD	40.000	40.000	80.000	9
Rusya	40.000	60.000	100.000	11
Çin	27.000	9.000	36.000	4
Şili	8.000	33.000	41.000	5
Bolivya	4.000	15.000	19.000	2
Peru	4.000	18.000	22.000	2
Arjantin	2.000	7.000	9.000	1
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	2
Toplam	363.000	522.000	885.000	100

3.3.1. Dünya bor yatakları

Dünya bor üretiminde söz sahibi olan ABD'nin bor yatakları, Güney Kaliforniya'da olup, başlıca cevherler tinkal, kernit ve tuzlu sudaki boratlardır. Bunlar Boron, Searles Gölü ve Death Vadisi'nde bulunmaktadır. Arjantin bor rezervleri, Jujuy, Salta ve Catamarca (Peru yakınlarında) bulunmaktadır ve genellikle kolemanit, üleksit, tinkal ve inyoit türü mineraller bulunmaktadır. Şili bor yatakları, Arjantin ve Bolivya sınırında oluşmuştur ve esas üretimi üleksittir. Çin bor yatakları, Jilin, Lianoing, Quinghai ve Tibet bölgelerinde olup boraks, borik asit, ham bor üretilmektedir. Rusya bor yatakları, Vladivostok yakınlarında olup danburit ve dalolit olarak elde edilmektedir [44].

3.3.2. Türkiye bor yatakları

1. Kırka borat yatakları: Eskişehir ilinin 60 km güneybatısında yer almaktadır. Havzada Miosen sonunda oluşan fay çatlaklarından gelen borik asit, sodyum ve magnezyum içeren eksolasyonlar, volkanik çamur ve küller neojen sularına karışarak çökelmişlerdir. Derin kısımlarda boraks kristallenirken, sıg kesimlerde üleksit primer olarak çökelmiştir. Alüvyonlar ve bazaltın altında bir kalker tabakası, bu tabakanın altında ise 60 m kalınlığında kil-marn serisi bulunmaktadır. Bu seriyi borat tabakası takip etmektedir. Boratlar başlıca tinkal cevherinden ibarettir. Bunun yanı sıra kolemanit, kernit, üleksit gibi mineraller ile indernit, inderborit gibi

sulu magnezyum boratlar da vardır. Ancak, bu mineraller yataktaki boratların %10-15'i kadardır [47].

2. Emet borat yatakları: Bor yatakları Kütahya ilinin 60 km batısında yer almaktadır. Cevherleşme kolemanit ağırlıkta olup %1'e varan oranlarda arsenik bulunmaktadır. Bölgede 2 farklı alanda üretim yapılmaktadır. Espey bölgesinde 2 ocakta yer altı işletmeciliği yapılırken, Hisarcık bölgesinde açık işletme yöntemi uygulanmaktadır [47]. Ayrıca 2003 yılı içerisinde 100.000 ton/yıl üretim kapasiteli borik asit tesisi kurulmuştur.

3. Bigadiç borat yatakları: Bor yatakları Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Bölgedeki yataklanma, diğer Batı Anadolu borat yataklarında olduğu gibi neojen tortulları içerisinde oluşmuştur. Alttan ve üstten kalker tabakaları ile çevrelenen boratlı bölgenin ortasında zayıf bir tinkal oluşumu vardır. Bu tinkalin çevresi ise kolemanit ile sarılmıştır. Bölgede 6 adet yer altı işletmesi ve 1 adet açık ocak ile kolemanit ve üleksit cevheri üretilmektedir [47].

4. Kestelek borat yatakları: Bursa ilinin Mustafakemalpaşa ilçesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Yatak neojen göl tortulları içerisinde oluşmuş ve paleozoik kristalin kayalar üzerine oturmuştur. Boratlar, killer arasında oluşmuş yumrular halindedir [47]. Başlıca bor minerali kolemanit olup, hidroborasit, probertit ve üleksit gibi yan mineraller olarak görülür [3]. Çizelge 3.4.'de Türkiye bor rezervleri dağılımı gösterilmiştir [46].

Çizelge 3.4. Türkiye bor rezervleri dağılımı.

Üretim yeri	Cevher	Rezerv milyon ton	B ₂ O ₃ bazında rezerv	Tenör % B ₂ O ₃
Eskişehir-Kırka	Tinkal	604,0	156	26-27,5
Balıkesir-Bigadiç	Üleksit	49,0	14	28-30
	Kolemanit	576,0	167	28-30
Kütahya-Emet	Kolemanit	835,0	225	26-28
Bursa-Kestelek	Kolemanit	7,5	2	29-31
Toplam		2071,5	564	

3.4. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10 yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Çizelge 3.5’ de bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir [44].

Çizelge 3.5. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları

ÜRÜN	KULLANIM ALANLARI
Amorf bor ve kristalin bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
Bor filamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler
Bor halidleri	İlaç sanayii, katalistler, elektronik parçalar, bor lamente ve fiber optikler
Özel sodyum boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, “Finishing” Bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübre ve zirai araçlar
Fluoborik asit	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Trimetil borat	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Sodyum bor hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Bor esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalist, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiricileri
Kalsiyum bor cevheri (kolemanit)	Tekstil cam elyafi, bor alaşımları, curuf yapıcı, nükleer atık muhafazası
Sodyum bor cevheri (üleksit ve probertit)	Yalıtım cam elyafi, borosilikat cam
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafi, emaye, sır
Susuz boraks	Gübre, cam, cam elyafi, metalurjik curuf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici
Sodyum perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum pentaborat	Yangın geciktirici, gübre

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları [44]:

- Cam sanayii
- Seramik sanayii
- Temizleme ve beyazlatma sanayii
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- İlaç ve kimya sanayii
- Tarım
- Metalurji
- Enerji depolama
- Arabalardaki hava yastıklarında
- Atık temizleme işlemleri
- Nükleer uygulamalar

ABD, Batı Avrupa ve Japonya'da bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım oranları farklıdır. ABD'de en çok tüketim fiberglas izolasyon sanayiinde olmaktadır. Batı Avrupa'da ise sabun ve deterjan sanayii bor tüketiminde öndedir. Japonya'da en büyük bor tüketimi tekstil ve fiberglas sanayiinde gerçekleşmektedir.

Borun cam sanayii ve diğer endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda verilmiştir:

3.4.1. Cam sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır [44, 48]. Dünyada borun %42'si, A.B.D.'de ise %71'i cam endüstrisinde tüketilmektedir.

3.4.2. Cam elyafı

Kullanılan bor oksidin ABD’de %40’ı, Batı Avrupa’da %14’ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 v.b. gibi. Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır [44].

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde rafine kolemanit tercih edilmektedir [44].

İngiltere’de oto başına 75 kg. cam yünü tüketilmektedir. Fransa’da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girmiştir. B_2O_3 ’e olan toplam talebin ABD’de %13’ü, Batı Avrupa’da %7’si bu tür elyaftan karşılanmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır [44].

3.4.3. Optik cam elyafı

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon’un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Philips’in Hollanda’daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir [44].

3.4.4. Borosilikat camlar

Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de artırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriğinin %0,5’i ile %0,23’ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex’de %13,5 B_2O_3 vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır

makinaları, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. ABD’de bu tür cam üreten 100’e yakın firma vardır. Biri de Corning Glass Works’dur. General Electric, Andron Hocking önemliler arasında yer almaktadır [44].

3.4.5. Seramik sanayii

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik asit %20’ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32’si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılabilir. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayii teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1997 yılında Batı’nın seramik endüstrisinin borat tüketimi 69.000 ton civarında gerçekleşmiştir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [44, 49].

3.4.6. Temizleme ve beyazlatma sanayii

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dehidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C ’nin üstünde aktif hale geçerler.Ayrıca bor,PH’ı dengeler,suyu yumşatır, yağları parçalar ve aynı zamanda anti bakteriyeldir. Ancak ABD’de kullanılan aktivatör (tetracetylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. 1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi; Batı Avrupa’da 242.000 ton ve Kuzey Amerika’da ise 21.000 ton’dur. Batı Avrupa’da tüketilen borun %35’i, Doğu Avrupa’da ise %5’i deterjan sanayiinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86’sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir [44, 48].

3.4.7. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici

olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir [44].

3.4.8. Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok maddenin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat 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 oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır. Son araştırmalar borun meyve ağaçlarındaki generatif organlarda yeterli düzeyde bulunmasının verimlilik açısından gerekli olduğunu ve hatta bor noksanlığı belirtisi görülmeyen meyve ağaçlarında bile dışsal bor takviyesinin badem, zeytin, elma, vişne gibi çeşitli meyve türlerinde verimi artırdığı bilinmektedir [44, 50].

3.4.9. Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergimeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir. ABD Flinkote Company'nin aldığı bir patentte BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan, sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metallerin yanı sıra bor da bulunmaktadır [44, 49].

3.4.10. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (^{10}B) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [44].

3.4.11. Enerji depolama

Termal depo pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca, bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır [44].

3.4.12. Otomobil havayastıkları, antifiriz

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifiriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır [44].

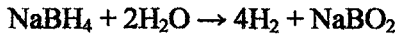
3.4.13. Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sularındaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır [44].

3.4.14. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. B_2H_6 ve B_3H_9 gibi bor bileşikleri; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Bu bor bileşikleri hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir [44].

Sodyum borhidrür, bir katalizör varlığında su ile tepkimeye girerek hidrojen gazı üretme özelliğine sahiptir. Sodyum borhidrürün alkali çözeltisine, oda sıcaklığında bile rutenyum gibi bir katalizör eklendiğinde aşağıdaki tepkimeye göre hidrojen gazı açığa çıkar.



Hidrojen üretiminde sodyum borhidrür kullanımının avantajları [51] :

- Ağırlıkça %20 hidrojen depolayabilir.
- Sodyum borhidrür ve sodyum metaborat çözeltilerinin yanıcı olmaması,
- Tepkimenin kolayca kontrol edilebilir olması,
- Hidrojenin yarısının sodyum borhidrürden, diğer yarısının ise sudan gelmesi,
- Katalizörün pek çok kez kullanılabilir olması,
- Sodyum metaboratın yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilmesi.

Millennium Cell şirketi, sodyum borhidrürün bu özelliğine dayanan taşınabilir hidrojen depolama sistemleri geliştirmiştir(Hydrogen on Demand). Uluslararası otomobil üreticisi Daimler Chrysler firması Millennium Cell'in Hydrogen on Demand teknolojisini kullanan Natrium isimli otomobil üretmiştir.

Bu sistemin (Hydrogen on Demand) yukarıda sayılan avantajları yanında dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan birincisi Millennium Cell'in geliştirdiği katalizör kısmen, çok nadir bulunan ve pahalı bir element olan rutenyumdan oluşmaktadır. Diğer bir sorunda sodyum borhidrür yakıtının kendisidir. Sodyum borhidrürün maliyeti çok yüksektir. Boraksın hidrojen zengin sodyum borhidrüre dönüştürülmesinin ucuz veya yaygın kullanım için yapılabileceği tam kesinlik kazanmamıştır [52, 53, 54].

3.4.15. Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Tümör hücrelerinin içinde yada yanında bulunan ¹⁰B, bir nötron yakaladıktan sonra parçalanır ve üretilen yüksek enerjili ve ağır yüklü parçacıklar yalnızca yakın konumdaki

tümör hücrelerini yok ederlerken yanlarındaki sağlıklı hücelere büyük oranda zarar vermezler. Ayrıca insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üreilmeye başlanmıştır [44, 54, 55].

3.4.16. Diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Borlu bileşiklerin ahşap malzemeyi, mantar, böcek ve yangın tehlikesine karşı korunmasında etkili ve yeterli sonuçlar verdiği tespit edilmiştir [44, 56].

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır [44, 48].

Bor karbür ve bor nitrid; döküm çeperlerinde yüksek sığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir [44].

Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifiriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır [44].

Yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde, tekstil üretiminde kullanılır. Kumaş boyalarının korunmasında, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır [44, 49].

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayiidir. 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 [3, 57].

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 gereksinimini hızlı bir şekilde artırmıştır. Bu gereksinim karşısında mevcut potansiyeller mümkün olduğu kadar çabuk bir biçimde harekete geçirilmiş ve hidroelektrik ve termik santralle bir çözüm olarak gerçekleştirilmiştir. Özellikle endüstriyel yakıt olarak kullanılma imkanı olmayan düşük kalorili kömür yatakları yakınına büyük kapasiteli termik santraller kurulması enerji üretimini arttırmak maksadıyla yürütülen çalışmalar arasında başta gelenlerden birisidir. Ancak, enerji üretiminin artırılmasında tutarlı bir çözüm olarak gözüken kömüre dayalı termik santrallerinin sayısının artması önemli ekolojik, ekonomik ve teknik sorunları da beraberinde getirebilecek olan kül üretiminin de artmasına neden olmaktadır [3]. Bu küllerin santrallerden uzaklaştırılması ve depolanması muhtemel çevre kirliliğinin yanı sıra işletme, enerji üretim kaybı vb. konularda da parasal ve teknik problemler yaratabilmektedir [58].

Termik elektrik santrallerinde kömür 0,09 mm den daha az inceliğe kadar öğütülmekte ve su ile yakma fırını içine püskürtülmektedir. Fırın içinde 1100-1200 °C sıcaklıkta yanan kömür partikülleri baca gazları ile taşınamayan, yanarak kazanın tabanına düşen ve burada aglomere olan “taban külü (cüruf)” olarak (%10-15) kazan altında toplanmaktadır. Diğer önemli bir kısmı da baca gazları ile taşınan, mekanik(siklon) veya elektrostatik filtrelerde çok ince tanecikli “uçucu kül” olarak tutulmaktadır [59].

Termik santrallerde kullanılan taş kömürlerin % 10-15’i linyit kömürlerinin ise % 20-40’ı küldür [59]. Termik santralin 1 kWh’lik enerji üretimi ortalama 110 g külün de atık madde olarak üretilmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla 1000 MW’lık bir santralden bir yılda yaklaşık 650.000 ton uçucu kül ve taban külü elde edilmektedir [60]. Bu seviyedeki bir kül üretiminin depolanabilmesi için yılda 60.000 m², santralin servis ömrü olarak kabul edilebilecek 30 yıllık bir süre içinde ise 1.800.000 m² civarında bir araziye ihtiyaç doğmaktadır [59].

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 aşağıdaki değerlerden kolayca anlaşılabilir [3].

	1 kg kömürden	150 MW'lık kazandan
Taban külü (cüruf)	40 g	9t/saat
Temizlenmemiş baca gazında kül	-	20 g/m ³
Temizlenmiş baca gazında kül	-	0,4 g/m ³
Uçucu kül	17,5 g	23,5 t/saat

Bugün dünyada ortaya çıkan uçucu kül miktarı yılda 600 milyon ton civarındadır [61]. Türkiye'de ise halen Afşin-Elbistan, Çatalağzı, Çayırhan, Kangal, Kemerköy, Orhaneli, Seyitömer, Soma, Tunçbilek, Yatağan ve Yeniköy santralleri olmak üzere 11 termik santral faaliyet göstermekte olup, bu santrallerden yılda toplam 13 milyon ton kadar uçucu kül elde edilmektedir. Ülkenin enerji üretiminde dışa bağımlılığını azaltmanın bir yolu da, endüstrinin diğer kesimlerinde yararlanılamayan düşük kalorili linyit kömürlerini termik santrallerde kullanmaktan geçmektedir. Dolayısıyla yıllık uçucu kül miktarının gelecekte daha fazla artacağı tahmin edilmektedir [61]. Bu ölçüde büyük boyutlara varan uçucu kül üretimi çeşitli kullanım alanlarında değerlendirilerek atık madde niteliğinden kurtarılmadıkça potansiyel bir problem konusu olmaya devam edecektir [62].

Termik santrallerde üretilen küllerin santral dışına, genellikle santralden oldukça uzak bir yere taşınması gerekmektedir. Taşıma sistemlerinde meydana gelen arızalar, elektrik üretiminin durmasına veya 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 [3]. Ancak bazı önlemler olarak bu sorunları bir ölçüde azaltmak mümkün olabilmektedir. Örneğin küllerin nemiyle birlikte 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 [63].

Her endüstriyel atık gibi uçucu külden de yararlanma olasılıkları araştırılmıştır. Bunların başında çimento ve beton da katkı maddesi olarak kullanılması gelir. Silindire sıkıştırılmış betonlarda, beton blok ve boruların yapımında kullanım bulur. Çimento

hammadesi olarak kullanılabilir. Özel işlemlerle uçucu külden dayanıklı hafif agrega elde edilebilir. Diğer kullanım alanları arasında:beton ve asfalt yollarda, yol temel tabakalarında filler olarak, zemin stabilizasyonunda, kireç-kumtaşı blokların, endüstriyel seramik ve refrakterlerin, boyaların üretiminde, katı atıkların stabilizasyonunda ve bitki yetiştirilmesinde kullanımları sayılabilir [61]. Uçucu Küllerin kullanım olanağı bulunan alanlar çizelge 4.1. de özetlenmiştir [64].

Çizelge 4.1. Termik Santral Küllerinin Kullanım Alanları

Çevre	İnşaat			Tarım	Diğer
	Çimento	Beton	Yapı Malzemesi ve Diğer		
Atık suların arıtılmasında Absorban	Hammadde Klinkere ilave Çimentoya ilave	Normal beton Hafif beton Gaz beton Enjeksiyon betonu	Kil-kül tuğlası Hafif agrega İmla ve temel ıslahı Zemin stabilizasyonu Kireç-kül tuğlası	Toprak ıslahı Yapay gübre üretimi	Döküm ve metal sanayi Seramik sanayi Sondaj işleri Karılama ve buzlanma önlenmesi

Uçucu külün bilinçli olarak çeşitli alanlarda kullanımı hem kullanıcı, hem de kültü üreten için ekonomik avantajlar sağlar, atık bir madde ortadan kalktığı için çevre korunmuş olur. Ayrıca, kullanıcı ürettiği yeni ürünlerde veya uygulamalarında çeşitli teknik avantajlar elde eder. Bütün bu olumlu hususlara rağmen, kullanılarak değerlendirilen uçucu kül miktarları santrallerde elde edilen miktarların küçük bir yüzdesini geçememekte olup, dünya ortalaması olarak %15 civarında rakamlar verilmektedir [61].

Çeşitli ülkelerde uçucu küllerin önemli miktarlarda kullanılmaya başlaması baraj inşaatları sırasında ve betonda hidratasyon ısını düşürmek amacı ile olmuştur. Örneğin ABD’de ilk kullanım 1940’lı yıllarda önce Hoover daha sonra Hungry Horse barajlarındadır. Ülkemizde ise 1960’lı yıllarda Gökçekaya ve Porsuk baraj inşaatlarında uçucu kül kullanılmasına karar verildi ve Türk Standartları Enstitüsü uçucu kül (TS 639) ve uçucu küllü çimento (TS 640) standartlarını hazırlayarak yayınladı. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü’nün baraj uygulamaları dışında Kara Yolları Genel Müdürlüğü bazı köprü ve yol inşaatlarında

deneme amacı ile uçucu kül kullandı. Uçucu küllü çimento hemen hiç üretilmedi. Katkılı çimentolarda ise kısıtlı miktarlarda kül kullanıldı. Geçen süre içerisinde ülkede uçucu kül kullanımı bu tür uygulamalarla sınırlı kaldı. Kullanılan uçucu kül miktarları yılda elde edilenin %1'ine bile ulaşamadı. Ancak son yıllarda, özellikle hazır beton endüstrisinin gelişmesi ve Avrupa'dan uyarlanan yeni çimento ve beton standartları çimento ve beton endüstrilerinde uçucu küle olan ilgiyi arttırmış bulunmaktadır [61].

4.1. Uçucu Küllerin Tanıtımı ve Sınıflandırılması

Uçucu kül, termik santrallerde pulverize kömürün yanması sonucu meydana gelen baca gazları ile taşınarak siklon veya elektrofiltrelerde toplanan önemli bir yan üründür. Kömürün yüksek sıcaklıklarda yanması sonucu meydana gelen ergimiş malzeme soğuyarak, gaz akışı ile kısmen veya tamamen küresel şekilli kül taneciklerine dönüşmektedir. Bu kül tanecikleri çok ince (0,5-150 mikron) olup, baca gazları ile sürüklenmeleri nedeniyle, uçucu kül olarak adlandırılmaktadır [61]. Bir uçucu külün 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 [3].

Uçucu külde bulunan başlıca bileşenler SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO olup, bunların miktarları uçucu külün tipine göre değişmektedir. Ayrıca MgO , SO_3 , alkali oksitler de minör bileşen olarak bulunmaktadır. Uçucu küldeki temel oksitlerden SiO_2 %25-60, Al_2O_3 %10-30, Fe_2O_3 %1-15 ve CaO %1-40 oranlarında bulunmaktadır. Bu farklı aralıktaki değerler uçucu külün tipini karakterize etmektedir [61].

Uçucu küller kimyasal kompozisyonlarına göre değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır [3]:

1. 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 miktarlarda 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 [65, 66].

2. CaO miktarına göre sınıflandırma: Son yıllarda oldukça geniş kabul gören bir başka sınıflandırma ise uçucu külün içerdiği analitik CaO miktarına dayanmaktadır. Buna göre CaO

miktarı %10'un altında olan uçucu küller düşük kireçli veya düşük kalsiyumlu, %10'un üstünde olanlar ise yüksek kireçli veya yüksek kalsiyumlu uçucu küller olarak adlandırılırlar [67, 68].

3. 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) standardına göre uçucu küller F ve C sınıflarına ayrılırlar [61].

a) F sınıfına, bitümlü kömürden üretilen ve toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ yüzdesi %70'den fazla olan uçucu küller girmektedir. Aynı zamanda bu küllerde CaO yüzdesi %10'un altında olduğu için düşük kireçli olarak da adlandırılır. F sınıfı uçucu küller puzolanik özelliğe sahiptirler.

b) C sınıfı uçucu küller ise, linyit veya yarı-bitümlü külden üretilen ve toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ miktarı %50 den fazla olan küllerdir. Aynı zamanda C sınıfı uçucu küllere $\text{CaO} > \%10$ olduğu için bu küller yüksek kireçli uçucu kül olarak da adlandırılırlar. C sınıfı uçucu küller, puzolanik özelliğin yanı sıra bağlayıcı özelliğe de sahiptirler.

4. TS EN 197-1'e göre sınıflandırmada uçucu küller silissi(V) ve kalkersi (W) olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

a) V sınıfı uçucu küller, çoğunluğu puzolanik özelliklere sahip küresel taneciklerden meydana gelen ince bir toz olup; esas olarak reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum oksitten (Al_2O_3) oluşan; geri kalanı demir oksit ve diğer bileşenleri içeren küllerdir. Bu küllerde, reaktif kireç (CaO) oranının %10'dan az, reaktif silis miktarının %25'den fazla olması gerekmektedir.

b) W sınıfı küller ise, hidrolik ve/veya puzolanik özellikleri olan ince bir toz olup; esas olarak reaktif kireç (CaO), reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 'den oluşan; geri kalanı demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer bileşenleri içeren küllerdir. Bu küllerde, reaktif kireç (CaO) oranının %10'dan fazla, reaktif silis miktarının da %25'den fazla olması gerekmektedir.

Uçucu küllerin kimyasal kompozisyonlarını elde edildikleri kömürün jeolojik geçmişiyle, termik santraldeki yanma sıcaklığıyla, üretilen enerji miktarıyla, kül toplama sisteminin özellikleriyle 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 [3].

4.2. Uçucu Küllerin Kimyasal ve Mineralojik Yapıları

Uçucu külün kimyasal bileşimi, kullanılan kömürün yapısı, jeolojik orijini ve proses koşullarına (kömür hazırlama, toz toplama, desülfirizasyon gibi) bağlıdır. Uçucu külde bulunan başlıca bileşenler SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO olup, diğerleri SO_3 , MgO ve alkali oksitlerdir. Ayrıca, yanmamış karbon, ve bunun yanı sıra titanyum, fosfor, berilyum, mangan ve molibden de eser bileşen olarak bulunabilmektedir. Temel oksitler olan SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO 'in miktarları uçucu külün silisi veya kireçsi yapıda olmasına göre geniş aralıkta değişmektedir. Buna göre, uçucu külde SiO_2 %25-60, Al_2O_3 %10-30, Fe_2O_3 %1-15 olarak ve CaO %1-40 değerleri arasında bulunmaktadır [69]. Diğer oksitlerden MgO en fazla %5.0, alkali oksitler($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) %5.0'in altında bulunmaktadır. SO_3 , genellikle % 0,2-2,5 arasında değişmekle birlikte, kömürün yapısı ve proses koşullarına göre, %10'a kadar yükselmektedir. Ancak standartlardan özellikle TS EN 450 standardı [70], SO_3 değerini en fazla %3 olarak dar bir aralıkla sınırlamaktadır. Kızdırma kaybı, esas olarak kömürdeki yanmamış karbona karşılık gelmekle birlikte, kömürdeki hidratlar veya karbonatların bozunması ile ortaya çıkan bağlanmamış su veya CO_2 kaybını da içine almaktadır. Kızdırma kaybı, %1.0-10 arasında değişmektedir [61]. Uçucu külde reaktif silis ve reaktif kireç, çimentonun hidrasyonu sırasında oluşan ve dayanım gelişiminde önemli rolü olan kalsiyum silikat hidrat jeli oluşturan silisyum ve kalsiyum oksitleri temsil etmektedir. Özellikle reaktif silis, külün aktif bileşeni olup, puzolanik reaksiyonlara girmek üzere,alkali ortamda çözünen silisdir. Bu bileşik amorf veya camsı faz halinde bulunurken; mullit ve kuvars gibi diğer silisi bileşenler inert olup kristalize halde bulunurlar. Reaktif silis miktarının, uçucu külün tipine bağlı olmaksızın en az %25 olması gerekmektedir [71, 72]. Reaktif kireç ise, düşük kireçli küllerde %10'un altında olmakta; yüksek kireçli küllerde %10-15 arasında değişmektedir [72, 73].

Uçucu külün mineralojik bileşimi, kömürde bulunan minerallere (kil, kuvars, pirit, alçıtaşı, karbonatlar (Ca, Mg, Fe)) ve proses koşullarına (kömür hazırlama ve yanma gibi) bağlıdır. Uçucu külün mineralojik yapısı, külün tipine göre değişen dağılımda olmak üzere, camsı (kristalsız) ve kristal yapıli bileşenlerden oluşmaktadır [61].

Genellikle, düşük CaO içeren küller başta camsı faz ve minör olarak da kuvars(SiO_2), mullit($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), manyetit(Fe_3O_4), hematit(Fe_2O_3) içermekte, yüksek CaO 'li uçucu küller kuvars, hematit, anhidrit (CaSO_4), serbest kireç, C_3A ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$), CS ($\text{CaO}.\text{SiO}_2$), C_2S ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), mellilit ($\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Al})(\text{AlSi})_2\text{O}_7$), merwinit ($\text{Ca}_3(\text{Mg})(\text{SiO}_4)_2$), gibi mineraller ve camsı faz içermektedir. Bu bileşenlerin yanı sıra yüksek

kireçli küllerde kalsit, portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), trisülfoalüminat ($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) ve mullit'de bulunabilmektedir. Her iki külden de, alkali feldispatlara rastlanmaktadır [74, 75].

Uçucu külün mineralojik bileşimi (camsı fazın durumu, kristal yapıları), külün puzolanik özelliklerini etkilemektedir. Özellikle camsı fazın durumu uçucu külün reaktivitesinde etkin olmaktadır. Düşük kireçli uçucu küldenki camsı fazın yapısı, SiO_2 açısından zengin, oldukça polimerize silissi yada alüminyum da içeren alüminosilikat bileşimindedir. Silissi veya alüminosilikat camsı fazı, düşük kireçli külün reaktif bileşeni olup, su ve kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerek, küle puzolanik özellik kazandırmaktadır [61].

Yüksek kireçli külden ise, aktif bileşen içinde silisyum da içeren kalsiyum alüminat camsı fazının yanı sıra aktif kristalize fazlardır (serbest kireç, anhidrit, kalsiyum alüminat gibi). Burada saf silika camı, Ca ve Al iyonları ile modifiye olmuştur. Bu faz bir bakıma cüruftaki yapıya da benzemektedir. %20'nin üzerinde CaO içeren küllerde kalsiyum alüminat camsı fazı, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ bileşimindedir. Yüksek kireçli külün camsı ve kristalize fazları, külün puzolanik özelliğinin yanı sıra, kısmen kendiliğinden bağlayıcı özelliğe de sahip olmasını sağlamaktadır [69, 74].

Düşük kireçli uçucu küldenki yüksek silisli camsı faz genellikle kalsiyum, alkali ve hidroksit ilavesi halinde, yavaş olarak reaksiyona girerken; yüksek kireçli küldenki kalsiyum alüminosilikat camsı fazı su ile reaksiyona girerek bağlayıcı fazları oluşturur. Bu nedenle yüksek kireçli uçucu külün camsı fazının düşük kireçliden daha az, ancak daha reaktif olduğu bilinmektedir [76].

Yüksek kireçli küllerdeki kristalize fazlar (anhidrit, serbest kireç gibi), külün kendiliğinden bağlayıcı olmasına katkıda bulunmakla birlikte, standarttaki sınırlar aşıldığı takdirde SO_3 fazlalığı ileri yaşlarda betonda sülfat genişmesi (aktif alümina ve SO_3 'den etringit oluşumu), serbest kireç ise hidrasyon sırasında kalsiyum hidroksit oluşturarak betonda genişleme ve çatlak oluşumuna sebep olmaktadır. Yine yüksek kireçli uçucu külden bulunan alüminat bileşimindeki gehlenit de külden yüksek SO_3 olduğunda reaksiyona girmekte, buna karşılık düşük kireçli küldenki, kristalize faz olan mullit, alüminat bileşiminde olduğu halde inert bileşen olarak kalmakta, dolayısıyla sülfat genişmesine yol açmamaktadır [77].

4.3. Uçucu Küllerin Çimento ve Beton Üretiminde Kullanılması

Günümüzde inşaat sanayinde 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 [78, 79]. Puzzolanik 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 [68, 80].

Çizelge 4.2. Türkiye’de kömüre dayalı bazı termik santraller ve kül üretim miktarları

Santral	Yeri	Toplam Güç(MW)	Yakıt İht. (ton/yıl)	Kül Oranı (%)	Uçucu Kül – Taban Kültü 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	107.000
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	3.350.200

*Kurulma aşamasında olan santraller, MW=10⁶ W

Türkiye’de kömüre dayalı santrallerin bazı özellikleri ve kül üretim miktarları Tablo 4.2. de verilmiştir.

Uçucu küller kendi başlarına kullanıldıklarında bağlayıcılık değerleri yok denecek kadar azdır. Ancak, alüminli ve silisli olan bu malzemeler kireçle birleştiği zaman bağlayıcı özellik gösteren yapılar oluştururlar. Puzzolanik bir malzeme olan uçucu küllerin bağlayıcılık özelliği kazanabilmesi için gerekli olan Ca(OH)₂’i portland çimentosunun hidrasyonu sonucu açığa çıkan üründen bulabilmekte ve yeni kalsiyum-silikat-hidrat (C-S-H) jellerinin oluşmasına neden olmaktadır [81].

Uçucu küllerin değerlendirilmesi ve inşaat sektöründe kullanılması amacı ile başta ABD olmak üzere çeşitli ülkelerde ve Türkiye’de çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [3].

Uçucu küllü çimento üretimiyle sağlanacak yararlar üreticinin yararları, kullanıcının yararları ve çevresel yararlar olarak üç ana kategoride toplanır [3].

Çimento sektöründeki teknolojik gelişmelerin hemen hemen tamamı enerjinin etkin kullanımına yönelik olmuştur. Ön ısıtıcılı, ön kalsinasyonlu sistemlerin geliştirilmesinin yanı sıra, en önemli gelişmeler öğütme sistemlerinde olmuştur. 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 özellikleri bakımından 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 maddeler uçucu küllü çimento üretimiyle sağlanacak olan olası tasarrufların sebepleridir [3].

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 [3].

4.4. Termik Santral Taban Külleri (C r f) ve  imento Katkısı Olarak Kullanılmaları

Ülkemizde elektrik enerjisi a ıgının kapatılmasında, mevcut su kuvveti potansiyelini değerlendiren hidroelektrik santraller ve düşük kaliteli linyit kömürü yakan termik santraller kurulması en tutarlı  oz m olarak görülmektedir [3].

Bu tür termik santrallere, enerji üretimi sırasında büyük miktarlarda uçucu kül ve taban külü oluşmakta ve enerji ihtiya ı artışına paralel olarak  oz lmesi zorunlu teknik, ekonomik ve çevresel sorunlarda giderek artmaktadır[3].

Bu önemli uzaklaştırma, depolama ve  evre kirlenmesi sorunları doğuran termik santral taban külü  imento üretiminde teknik yönden kullanılabilirliği konusunda  oz m getirmek amacıyla, klinkere katılarak veya çimentoya katılarak değişik şekillerde değerlendirilebilirler [3].

Kazanaltından ışlatılarak alındığında nemli olan bu malzemenin, kullanım anındaki su muhtevasının  l lmesi ve buna bağlı olarak, karışımda kullanılacak su miktarının düzeltilmesi gerekmektedir. Termik santralde oluşan atık malzemenin % 15'ini taban külleri oluşurmaktadır [82].

Taban küllerinin  imento üretiminde kullanılması öğütme veriminde artış ve  imento maliyetinde azalma sağlaması bakımından yararlar sağlamaktadır. Ayrıca bu tür çimentolarla üretilen betonların hidrasyon ısısını azaltma, işlenebilirlik ve dayanıklılıkta artış sağlamaktadır [3].

Termik santral taban küllerinin klinkere katılarak birlikte öğütülmesi halinde c r flu  imento elde edilir. Taban küllerinin beton üzerinde iyileştirici olan etkileri, bu tür çimentolar vasıtasıyla da elde edilebilir [3].

Kazanaltı küllerinde yanmamış pulverize kömür olabileceğinden  imento hammaddesi olarak kullanılması ekonomi ve dayanıklılık açısından daha uygun olacaktır. Çünkü yanmamış kömür metallerin aşınmasına ve paslanmasına sebep olacağından, metal yapıların yanında kullanılmamalıdır [83].

Termik santral taban küllerinin  imento üretiminde kullanılması hususundaki çalışmalar uçucu kül ve yüksek fırın c r funa göre çok azdır [3].

5. ALÜNİT

5.1. Alünitin Genel Özellikleri

Alünit (Şap taşı-Alum rock) bileşim ve yapı bakımından $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ genel formülü ile gösterilen jarosit mineral grubuna girer. Bu kimyasal formülde yer alan A, bir kation olup, alünit mineralinde bu kation potasyum veya sodyum gibi tek değerlikli bir elementtir. Formüldeki B harfi ise diğer kasyonu göstermekte olup, bu kation alünit mineralinde alüminyumdur. Alünit ve jarosit gruplarında $(XO_4)^{-2}$ anyonu $(SO_4)^{-2}$ 'dir. Fakat formülde iki adet olan bu anyondan birinin yerine başka bir anyon da geçebilmektedir. Buna göre alünit, kimyasal formülü $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ veya $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ şeklinde ifade edilebilen bir mineraldir. Jarosit grubu minerallerinden bazıları aşağıdaki formüllerle gösterilmektedir [84].

Alünit	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Loewigite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1,5 H_2O$
Jarosit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosit	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosit	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$
Argentojarosit	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ammoniajarosit	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Crandallite	$CaAl_3(OH)_6PO_3(O_{1/2}(OH)_{1/2})_2$

Alünit doğada, potasyum veya sodyum içeren (jarosit veya natrojarosit) bileşimler olarak veya bu ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur. Potasyum ve sodyum alünitlerinde, IR analizleri vasıtasıyla sülfat grubunun alüminyum ve sodyum (potasyum) kationlarıyla koordinasyon yaptığı anlaşılmıştır. Ayrıca potasyum-alünit kristal suyu ve yapı suyu içerirken, sodyum-alünit sadece kristal suyu bulundurur. Potasyum ve sodyum alünitinin her ikisinde de $(OH)^-$ grupları ile $(SO_4)^{-2}$ grupları oksijen atomları vasıtasıyla birbirine bağlanmaktadır [84].

Alünit doğada, genellikle hegzagonal yapıda kristal halinde bulunur. İlk defa Hendricks (1937) alünitin kristal yapısını analiz ederek, rombohedral yapıda olduğunu; Pabst (1947) ise, alünitin hegzagonal hücre boyutlarını belirlemiştir. Ayrıca Wang ve çalışma arkadaşları (1965) X-ışını diffraksiyonu ile, belirlenmiş olan bağ uzunlukları ve bağ açılarını düzelterek alünitin kristal boyutlarını belirlemiştir [84].

5.1.1. Alünitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Alünit doğada potasyum veya sodyum bulunduran yapıda veya her ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur. Saf potasyum alünitinin teorik bileşimi % 10,62 K_2O , % 36,80 Al_2O_3 , % 39,00 SO_3 , % 13,55 H_2O , % 0,02 Fe_2O_3 şeklindedir [84].

Doğada alünit minerali çoğu zaman kaolin ve kil ile birlikte masif trakit kayaların düzensiz damarları içinde bulunduğundan bileşimi orijinine bağlı olarak değişmektedir [84].

Doğal şap minerali olarak bilinen ve aslında renksiz olan alünit, doğada saflık derecesine göre grimsi, beyaz, sarımsak ve kırmızımsı renklerde bulunmaktadır. Bu renkler alünit içerisindeki safsızlıklardan ileri gelmektedir [85].

Yoğunluğu 2,6-2,8 g/cm^3 , sertliği 3,5-4 mohs, bölünüm sertliği 0,001, kırılma indisi ise 1,56-1,61'dir [86]. İnce kristal yapıya sahip alünit, çoğu defa beyaz hidratlı mineraller ile kolayca karıştırılır. Erime olmaksızın hamlaçta kavrulur. Bu esnada sadece su uzaklaşır. Kobalt nitrat çözeltisi ile nemlendirildiğinde koyu mavi renk verir. Orijinal halde suda ve asit çözeltilerinde çözünmeyen alünit, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde suda, hidroklorik asit ve sülfürik asit çözeltilerinde çözünmektedir [87]. Kalsine alünit suda çözündüğünde şap çözeltisi verir [84].

5.1.2. Alünit mineralinin çözünürlüğü

Yapılarında potasyum sülfat ve alüminyum sülfat gibi suda çözünen iki bileşen içerdikleri halde, alünitler tabii halde iken suda hiç çözünmemektedirler. Halbuki, alünit 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde, yani alünitin yapısındaki alüminyum hidroksit bozunmaya başladığında mineralin sudaki çözünürlüğü belirgin bir şekilde artmaktadır. Sudaki çözünürlüğü 700°C'de bir maksimum göstermektedir [87]. Bu sıcaklıkta alüminyum hidroksitin tamamı bozunmakta ve yapı suyu tamamen uzaklaşmaktadır.

700°C'yi geçen sıcaklıklardaki kalsinasyonlarda, mineraldeki alüminyum sülfat bozunmaya uğrayacağından, sudaki çözünürlük sonucunda ele geçen ürün azalacaktır. 900°C'de yapılan kalsinasyondan sonra yapılan sulu bir ekstraksiyonla çözeltiye sadece potasyum sülfat geçebilecektir. 950°C'yi geçen sıcaklıklarda yapılan kalsinasyonlar sonucunda sulu ekstraksiyondan bir sonuç alınması beklenemez [84].

5.1.3. Alüinitin termal bozunması

$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ kimyasal formülü ile gösterilen alünit mineralinden potasyum sülfat, alüminyum sülfat ve alüminyum oksit gibi komponentlerin elde edilebilmesi için mineral genellikle, bir ön ısıtma ile kalsine edilmektedir. Kalsinasyon işleminden sonra suda çözünebilir komponentler çözünür hale gelmektedir. Alüinitin termal bozunması DTA ve TGA çalışmaları ile incelenmiştir. Orijini farklı olan alünitlere uygulanan kalsinasyon farklı neticeler verebilmektedir. Bunun nedeni de, alünitlerin kimyasal bileşimlerinin ve özellikle içerdikleri silis miktarının farklı olmasıdır [84].

DTA çalışmaları sonucunda genel olarak 1000°C'ye kadar bir ekzotermik ve iki endotermik pikin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Endotermik piklerden birincisi 490-550°C'de alünitin yapı suyunun ayrılıp, şap ve amorf alümina oluşmasını göstermektedir [84].



İkinci endotermik pik ise 760-820°C'de alüminyum sülfatın, alümina ve 3 mol kükürt triokside bozunmasına aittir. 735-740°C'de amorf alüminanın γ -alüminaya dönüşmesiyle oluşan ekzotermik pik hassas çalışmalarda gözlenmektedir.



1100-1250°C'de potasyum sülfat, potasyum oksit ve kükürt triokside bozunmaktadır. 1200°C'den sonra elde edilen katı; potasyum oksit, potasyum silikat ve potasyum alüminattan ibarettir [88, 89].



5.2. Dünyadaki Alünit Rezervleri, Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

5.2.1. Dünyadaki alünit rezervleri

Yer kabuğunda en çok olarak bulunan element alüminyumdur. En önemli alüminyum hammaddesi ise boksittir. Boksite alternatif olan alüminyum hammaddelerinin başında alünit gelmektedir. Dünyada bilinen birçok alünit yatağı vardır. En büyük alünit yataklarından iki tanesi Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Utah'ın güneybatısında yer alan alünit yatağının rezervi , 118 milyon ton olup Al_2O_3 tenörü %10'dan fazladır. İkinci yatak Colorado'da olup her iki yatakta %9-15 Al_2O_3 tenörlü 20 milyon ton Alüminyum rezervi vardır. Bunlar dışında bilinen alünit yataklarının Rusya, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, Avustralya ve Türkiye'de bulunduğu belirtilebilir. Azerbaycan'daki Kirovabad alüminyum tesislerinde alümina üretiminde alünit kullanılmaktadır [90].

5.2.2. Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Alünitten alüminyum sülfat ve potasyum sülfat elde edilmesi konusunda United States Department of the Interior, Bureau of Mines geniş çaplı laboratuvar araştırmaları yapmıştır. "Acid Sulfation of Alunite" isimli çalışmada, alunitler $\{KAl_3(SO_4)_2(OH)_6\}$ kaynayan %88'lik (ağırlıkça) H_2SO_4 kazanlarında işleme tutulmakta ve alüminyum, potasyum sülfat ayrımı gerçekleşmektedir. Reaksiyon iki evrelidir. Birinci evdere K_2SO_4 asitte çözünür. Asitte çözünmeyen $Al_2(SO_4)_3$ 95 °C'deki su ile yıkanarak alünitten ayrılmaktadır. Asitte çözünen K_2SO_4 kalsinasyonla ayrılmaktadır. Bu proses sonucu elde edilen $Al_2(SO_4)_3$ hücre kalitesinde (Cell-grade) alümina eldesi için uygun olmayıp ileri derecede saflaştırılması gerekmektedir. Alünitin asit sülfasyonu işleminde verim % 90'ın üzerindedir. Bu nedenle bu kimyasal yöntemin gelecekte yaygın olarak kullanılacağı düşünülmektedir. Alüminyum sülfat boksitlerden de üretilmektedir. Bu yöntem Seydişehir Alüminyum tesislerinde de kullanılmaktadır. Alüminyum hidrattan başlayan bir prosesle alüminyum sülfat üretimi yapılmaktadır [90].

5.3. Türkiye'de Alünit Mineralinin Durumu

5.3.1. Alünit mineralinin Türkiye'de bulunuş şekilleri

Türkiye'nin en önemli ve halen işletilmekte olan alünit yatağı, Kütahya- Şaphane'dedir.

Riyolit ve riyolitik tüflerin kırık, çatlak ve boşluklarında oluşan alünitler, iki tip cevherleşme göstermektedir. Birinci tip cevherleşmede alünitler, 3-10 cm kalınlığında çatlak dolguları şeklindedir. Balmumu renginde olup rombohedral kristaller şeklinde bulunmaktadır. İkinci tip oluşum ise, alkali feldspat içeren kayaç ve tüflerde ramplasman ile oluşmuştur. Bu tip yataklar masif olup alünitler kirli beyaz renktedir. Tenörün düşük olmasına rağmen (7.54 K₂O), 4 milyon ton rezerve sahip olması nedeniyle ekonomik önem taşımaktadır. Bunun dışında kaolin yatakları içinde gözlenen alünit oluşumları da vardır. Örneğin, halen özel sektör tarafından işletilmekte olan Aksaray ili Gelveri bucağındaki kaolenlerin içinde sarı renkli, camsı alünit kristalleri yaygın olarak izlenmektedir. Alünitlerin bozularak şaplaştığı yerlere vatandaşlar tarafından Şapcı, Şaphane ve Şebinkarahisar gibi isimler verilmiştir [90].

5.3.2. Türkiye'deki alünit rezervleri

Ülkemizde, Giresun- Şebinkarahisar ve İzmir-Foça'daki alünit yatakları, eski çağlarda işletilmiş yataklardır. Bu yataklardaki alünitçe zengin kısımlardan üretim yapılmıştır. Ancak yataklardaki ortalama alünit tenörü düşük olduğundan, günümüzde ekonomik görülmemektedir. Türkiye'nin bilinen alünit yatakları, rezervleri ve tenörlerine ait bilgiler Tablo 5.1'de verilmiştir [91].

Çizelge 5.1. Türkiye'nin bilinen alünit yatakları

Yeri	Rezervi	Tenörü
Giresun-Şebinkarahisar	7.826.000 (gör+muh.)	% 1,67 K ₂ O
Kütahya-Gediz-Şaphane	4.000.000 (gör+muh.)	% 7,54 K ₂ O
İzmir-Yeni Foça	5.400.000 (muh.)	—

5.3.2.1. Giresun-Şebinkarahisar bölgesi alünitleri

Bu bölge yatakları, ilçenin 5 km kadar kuzeyinde, 100-120 km²'lik bir alanı kapsamaktadır. Bu bölgede en önemli rezerv Gedehar sahasında mevcuttur. Ayrıca Sarıkaya, Harmankaya, Soyderesi ve Andon Adı verilen bölgelerde alünit yataklarına rastlanmaktadır.

Bölgede jeolojik yönden riyolit ve dasit türünden volkanik kayalar bulunmaktadır. Bölgedeki volkanik kayalar ileri aşamada alterasyona uğramış, alüinitleşme ile birlikte silisleşme ve infiltrasyon halinde limonitleşme de olmuştur. Alüinit oluşumları, ya kabuk halinde yüzeysel veya kontakt zonlarında mercer olarak görülmektedir [92].

5.3.2.2. Kütahya-Şaphane bölgesi alüinitleri

Bu bölgedeki alüinit yatakları 15-20 km²'lik bir alana yayılmıştır. Şaphane kazasının 1-2 km kadar kuzey-batısında bulunmaktadır.

Mineral kuzey-güney istikametli kırık, çatlak ve ezik zonlarına bağlı olarak oluşmuştur. Alüinit yatağında, silisleşme ve alüinitleşmenin yanı sıra kil mineralleşmesi (kaolenleşme) de gözlenmektedir. Bölge volkanik kayalarının sonradan iki defa silisleşmeye uğradığı görülmektedir. Silisleşmeyi sağlayan sülfürik asitli sular, aynı zamanda alüinit mineralinin oluşmasına neden olmuştur. Böylece, bir taraftan 3-10 cm kalınlığında saf, balmumu renginde sarı rombohedral alüinit filonları olduğu gibi, ayrıca alkali feldspat içeren masif ve kirli gri renkte alüinitli bölgeler de oluşmuştur [92].

5.3.2.3. İzmir-Foça bölgesi alüinitleri

Foça alüinit yatakları İzmir'in kuzey-batısında, İzmir'e 45-50 km mesafede, Yeni Foça limanının 2,5 km kuzey-doğusunda, Şaphane Dağı doğu ve kuzey yamacında 350-400 m rakımları arasında yer almaktadır.

Foça bölgesi de volkanik taşlardan ibarettir. Bunlar arasında özellikle andezit, trakit, liporit ve onların türlerinden oluşan formasyonlar görülmektedir. Bu kayalar arasında özellikle liporitlerde pirit empregnozyonu içeren zonlar görülmektedir. Liporit türleri pirit içerdiğinde, suların etkisiyle pirit dekompoze olmuş ve demir oksiti ile serbest sülfat asidi oluşmuştur. Sülfat asidinin buradaki kayaların feldspatlarına etki yapması üzerine de alüinit oluşmuştur.

Bu bölgenin alüinit rezervlerinin kesin tesbiti yapılmamakla birlikte 5 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmiştir [92].

5.3.3. Alüinitten Al₂(SO₄)₃ ve K₂(SO₄) üretim yöntemi

Türkiye'de alüinitten alüminyum sülfat üretimi sadece Kütahya-Şaphane'deki Dostel A.Ş. tarafından yapılmakta olup şirketin yıllık üretim kapasiteleri Çizelge 5.2.'de verilmiştir [90].

Çizelge 5.2. Dostel A.Ş. Yıllık Üretim Kapasiteleri

Yıllar	Ham Cevher (ton)	Alüminyum Sülfat (ton)	Potas Alüminyum Sülfat (ton)
1995	10.937	6800	2500
1996	8400	5600	2000
1997	9300	6200	2200
1998	10440	6400	2500
1999	9371	6000	2250

Alünit cevherinden üretilen mamullerde Fe_2O_3 yüzdesi standartların üzerinde, işçilik ve maliyet yüksek olduğundan Pazar sorunu yaşanmaktadır. Kaliteyi yükseltmek ve pazarı kaybetmemek için ürüne mamul $Al(OH)_3$ katılarak mevcut Pazar korunmaktadır.

Öte yandan, Etibank Seydişehir Alüminyum tesislerinde de, boksitten alüminyum sülfat üretimi yapılmaktadır [90].

Ülkemizde alüminyum sülfat ve potasyum sülfat üretimleri, 3 şirket tarafından yapılmaktadır.

Bunlar, Eti Holding Seydişehir Alüminyum tesisleri, Dostel A.Ş. ve Kimsa A.Ş.dir. Dostel A.Ş. den alınan bilgilere göre alünitten alümina, alüminyum sülfat ve potasyum sülfat üretimlerinde izlenen yol aşağıda verilmiştir.

1. Kırma-öğütme,
2. Yakma,
3. Çözeltiye alma,
4. Süzme ve yıkama,
5. Şapın kristalleşmesi ve ana çözeltiden ayrılması,
6. Şap kristallerinden amonyakla alumina ayrılması,
7. Aluminanın çözeltiden süzülmesi,

8. Çözeltiden kristal potasyum sülfatın ve amonyum sülfatın ayrılması.

Alünit yakma işlemi, 600 °C civarında yapılmaktadır. Alünit içindeki % 50'yi aşan silikayı ayırmak için asidik ortam sağlanmakta, amonyakla muamele ile % 50 den fazla amonyum sülfat elde edilmektedir. Bu proses sonucu alümina ve potasyum sülfat yan ürün olarak elde edilmektedir. Etibank Seydişehir alüminyum tesislerinde boksitten de alüminyum sülfat elde edilmektedir.

Burada normal proses;

Boksit → alüminyum hidrat → alüminyum sülfat

alümina → alüminyum

Görüldüğü gibi boksitten alüminyum hidrat, alümina ve alüminyum metali elde edilmektedir.

Alüminyum sülfat ise, alüminyum hidrattan ayrı bir prosesle elde edilmektedir. Yani alüminyum hidrat, hem alüminyum hem de alüminyum sülfat üretiminde kullanılmaktadır [90].

5.3.4. Tüketim alanları

Kuvars içeriğinden dolayı antik çağlarda değirmen taşı olarak kullanılan alünit cevherleri, 13. yüzyılda ilk kez İzmir-Foça'da şap üretimi için kullanılmıştır. Günümüzde ise, Al-sülfat ($Al_2(SO_4)_3$) şapa tercih edilmektedir. Diğer taraftan alünit cevheri, değerli bir potasyum gübresi (K_2SO_4) kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca amonyum sülfat veya fosfatla karışık gübre üretiminde kullanılmaktadır. Alünit ve alüminyum sülfatın kullanım alanları şunlardır [90] :

- Gübre sanayii,
- Alüminyum üretimi,
- Çimento sanayii,
- Eczacılık ve tıp,
- Deri sanayii,
- Tekstil sanayii,

- Kağıt sanayii,
- Koku ve renk giderici olarak,
- Suların arıtılmasında,
- Alçı katkı maddesi olarak,
- Şeker sanayiinde,
- Yangın söndürücülerde katkı maddesi olarak,
- Boya, lak ve vernik imalatında

5.3.5. Alünitin çimento üretiminde kullanılması

Alünit mineralinin çimento üretiminde kullanılabilmesi üzerine birçok çalışma yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır [92].

Alünit minerali bağlayıcı özelliğinin olması, özel çimento ürünlerinde hammadde olarak kullanılması ve hatta üretilmiş çimentoya katılabilmesinden dolayı çimento endüstrisinde kullanım alanı bulmuştur [13].

Alünit minerali 600-700°C'de kalsine edildiğinde alüminyum hidroksitin alüminaya dönüşümünden sonra, bileşimindeki potasyum ve alüminyum elementleri $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ bileşiklerinin iyonlaşması şeklinde suda çözünebilmektedir. Bu bileşimdeki sülfat tuzu katkılarının, çimentonun sertleşmesini hızlandırdıkları bilinmektedir. Bu konuda en etkin katkı maddesi $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ olup, % 0,5 oranında katılması halinde, aynı zamanda çimentonun mukavemetini de birkaç misli artırmaktadır. Kalsine alünit, bu komponentleri içerdiğinden çimentonun özelliklerini iyileştirmek amacıyla, alünitten yararlanmak mümkün olmaktadır. Çimentoya %1,5 oranında alünit ilavesi hem sertleşme süresini azaltmakta, hem de mukavemeti olumlu yönde geliştirmektedir [93].

Shapakidze (1962), dehidrate edilmiş olan alünit mineralinin mükemmel bağlayıcı bir özellik kazandığını ifade etmektedir. Alünite kalsiyum oksit, kalsiyum karbonat veya kalsiyum hidroksit katıldıktan sonra, karışım 900°C'de kalsine edilip amonyak ve karbon dioksit gazı gönderilirse, süzüntüden K-NH₄ gübresi, kalıntıdan da 2 saat süreyle 1300-1400°C'de kalsine edilerek bir alümina çimentosu elde edilebilmektedir [94, 95].

Alünit ile hazırlanan çimentoları şöyle sıralamak mümkündür.

5.3.5.1. Alünit-kireçtaşı çimentoları

Alünit minerali kireçtaşı ile birlikte öğütülüp toz haline getirildikten sonra 1100 °C'de kızdırılır. Böylece suda sertleşen bir Al_2O_3 -CaO- SO_3 sistemi meydana gelmektedir [96].

Bu çimentoların üretiminde alünit 900 °C'de kalsiyum oksit ile reaksiyona girmekte ve böylece kalsiyum-alüminatlar meydana gelmektedir. Alünit ile kalsiyum oksit karışımlarının kalsinasyonunda DTA ile 621-650 °C , 810-1150 °C civarında alüminat oluşumuna ait ekzotermik pikler elde edilmiştir. Sinterleşmiş böyle bir çimentonun bileşimi ise;

%12,3	SiO_2
%16,7	Al_2O_3
%45,8	CaO
%17,2	SO_3
%2,0	Fe_2O_3
%1,3	alkaliler
%4,5	kızdırma kaybı

şeklinde bulunmuştur. Bu çimentolarda hızlı sertleşme 5 dakikada başlamakta ve 10-15 dakika sonra sona ermektedir [97].

5.3.5.2. Alünit-dolomit çimentoları

Değişik oranlarda alünit-dolomit karışımlarının 900-1100 °C'de kalsinasyonu sonucunda, karışma oranına bağlı olarak değişik çimentolar elde edilmektedir. Bu çimentolar hızlı sertleşme ve yüksek mukavemet özelliklerine sahiptirler. Bu çimentolarla, krom-magnezit agrega kullanılarak yapılan betonlar, 1700 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir [13].

Alünit minerali ile dolomit karışımının ısıtılması sırasında kristal suyunun çıkışı 600 °C'de tamamlanırken, dolomit ve alünitin ayrışması da 600 °C'de başlamaktadır. Dolomitin ayrışması 800 °C'de tamamlanmaktadır. Bu çimento $(2CaO.Al_2O_3.7H_2O)$ ve

($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$) vererek sertlik sağlamaktadır. Çimentonun bileşimi değiştiğinde mukavemet, sertleşme süresi gibi özelliklerde de biraz değişme olmaktadır [98].

5.3.5.3. Alünit-jips çimentoları

%90 anhidrit ile %10 kalsine edilmiş alünit mineralinden yapılan çimentolarda, alünit hızlandırıcı rol oynamaktadır. Bu çimentolardan iyi netice alabilmek için anhidrit $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, alünit $820\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmelidir [99].

Jipse %5-10 veya daha fazla miktarda alünit ilave ettikten sonra, bu karışım $650\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilecek olursa suni mermer yapımında kullanılan bir bağlayıcı elde edilmiş olur. Bu şekilde hazırlanan ağırlıkça 90/10 oranında bir karışım, 55-120 saniyede sertleşmektedir [84].

Bu çimentolar dışında, alünit minerali portland çimentosunun özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Alünit katılmış portland çimentosunun sertleşme süresi kısalmakta, mukavemeti artmaktadır. Bu yüzden bu çimentolarla çalışıldığında, kalıplama süresi ve dolayısıyla da inşaat süresi kısalmaktadır [84].

Alünit minerali alümina çimentosunun özellikleri üzerinde de olumlu değişiklikler meydana getirmektedir. %65-70 alünit içeren bir kayaç, $560\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edildikten sonra alümina çimentosuna %1-5 oranında katılırsa, çimentonun sertleşme hızını artırdığı gibi, yüksek sıcaklıklara dayanımını da artırmaktadır [84].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Deneyleerde Kullanılan Materyaller

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

6.1.1. Portland çimentosu klinkeri

Çalışmalarda kullanılan portland çimentosu klinkeri Eskişehir Standart Çimento Sanayi A.Ş.'den sağlanmış olup; kimyasal, fiziksel ve mineralojik analizi yapılmıştır (Çizelge 7.1).

6.1.2. Alçıtaşı

Deneyleerde Eskişehir Standart Çimento A.Ş.'ne Ankara Bala'dan getirilen alçıtaşı kullanılmıştır. Alçıtaşının kimyasal analizi XRF cihazı ile yapılmıştır (Çizelge 7.7).

6.1.3. Kolemanit konsantratör atığı

Kolemanit konsantratör atığı Kütahya'nın Emet ilçesindeki Etibank Bor İşletmesinden alınmıştır. Katkılı çimentonun üretilmesinde kullanılan bu atıkların kimyasal analizleri XRF metodu ile yapılmıştır (Çizelge 7.2). Kolemanit konsantratör atığı klinkere ağırlıkça %1,3,5,7,9 oranlarında katılmıştır.

6.1.4. Tinkal konsantratör atığı

Katkılı çimentoların üretilmesinde kullanılan Tinkal konsantratör atığı Eskişehir'in Kırka ilçesindeki Etibank Bor İşletmesinden alınmıştır. Bu atıkların kimyasal analizleri XRF metodu ile yapılmıştır (Çizelge 7.3). Tinkal konsantratör atığı klinkere ağırlıkça %1,3,5,7,9 oranlarında katılmıştır.

6.1.5. Alünit

Çalışmalarda kullanılan alünit Kütahya Şaphane'de bulunan Dostel Alüminyum Sülfat A.Ş.'nin fabrikasından alınmıştır. Analizi XRF metodu ile yapılmıştır (Çizelge 7.4). Alünit klinkere %1 oranında katılmıştır.

6.1.6. Uçucu kül

Çalışmalarda kullanılan uçucu kül Kütahya Seyitömer Termik Santrali'nden alınmıştır. Uçucu külün kimyasal analizi XRF metodu ile yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.5'de verilmiştir. Uçucu kül klinkere ağırlıkça % 4,7,10,13,16 oranlarında katılmıştır.

6.1.7. Taban külü (kazan altı külü veya cürufu)

Bu araştırmada çimento katkı maddesi olarak kullanılan taban külü Kütahya Seyitömer Termik Santrali'nden temin edilmiştir. Taban külü klinkere ağırlıkça % 4,7,10,13,16 oranında katılmıştır. Taban külünün kimyasal bileşimi XRF metodu ile belirlenip bulunan sonuçlar Çizelge 7.6' da gösterilmiştir.

6.1.8. Standart kum

Harç üretiminde kullanılan kuma standart kum denir. Bütün harç karışımlarında Eskişehir Standart Çimento Sanayi A.Ş.'den temin edilen standart kum kullanılmıştır.

6.1.9. Su

Betonlarda kullanılan su, Eskişehir Standart Çimento Sanayi A.Ş.'de kullanılan, Eskişehir şehir suyudur.

6.2. Çimento Karışımının Hazırlanması

Kolemanit konsantratör atığı, tinkal konsantratör atığı alümit, uçucu kül ve taban külünden ve bunların birbiri ile karıştırılmasından yararlanılarak katkılı çimentolar elde edilmiştir. Katkı maddeleri değişik yüzdelerde portland çimentosu klinkerine katılarak %3,5 alçıtaşı ile birlikte Standart Çimento A.Ş.'nin kendi imal ettiği bilyeli kare prizma değirmende 55 dakika öğütülmüştür. Üretilen çimentolar 2,500 kg'dır. Elde edilen çimento karışımlarının 45, 90, 200 µm eleklerde elek analizleri yapılmıştır. Üretilen çimentoların cinsleri ve kodları Çizelge 6.1. de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Üretilen katkılı çimentoların cinsleri ve kodu.

Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
Portland çimentosu (katkısız çimento)	PÇ
%1 Kolemanit konsantratör atığı + %4 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	KKAUKAKÇ-6
%3 Kolemanit konsantratör atığı + %7 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	KKAUKAKÇ-11
%5 Kolemanit konsantratör atığı + %10 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	KKAUKAKÇ-16
%7 Kolemanit konsantratör atığı + %13 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	KKAUKAKÇ-21
%9 Kolemanit konsantratör atığı + %16 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	KKAUKAKÇ-26
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
%1 Kolemanit konsantratör atığı + %4 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	KKATKAKÇ-6
%3 Kolemanit konsantratör atığı + %7 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	KKATKAKÇ-11
%5 Kolemanit konsantratör atığı + %10 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	KKATKAKÇ-16
%7 Kolemanit konsantratör atığı + %13 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	KKATKAKÇ-21
%9 Kolemanit konsantratör atığı + %16 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	KKATKAKÇ-26
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
%1 Tinkal konsantratör atığı + %4 Uçucu kül+ % 1 Alünit katkılı çimento	TKAUKAKÇ-6
%3 Tinkal konsantratör atığı + %7 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	TKAUKAKÇ-11
%5 Tinkal konsantratör atığı + %10 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	TKAUKAKÇ-16
%7 Tinkal konsantratör atığı + %13 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	TKAUKAKÇ-21
%9 Tinkal konsantratör atığı + %16 Uçucu kül + % 1 Alünit katkılı çimento	TKAUKAKÇ-26
Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
%1 Tinkal konsantratör atığı + %4 Taban külü+ % 1 Alünit katkılı çimento	TKATKAKÇ-6
%3 Tinkal konsantratör atığı + %7 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	TKATKAKÇ-11
%5 Tinkal konsantratör atığı + %10 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	TKATKAKÇ-16
%7 Tinkal konsantratör atığı + %13 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	TKATKAKÇ-21
%9 Tinkal konsantratör atığı + %16 Taban külü + % 1 Alünit katkılı çimento	TKATKAKÇ-26

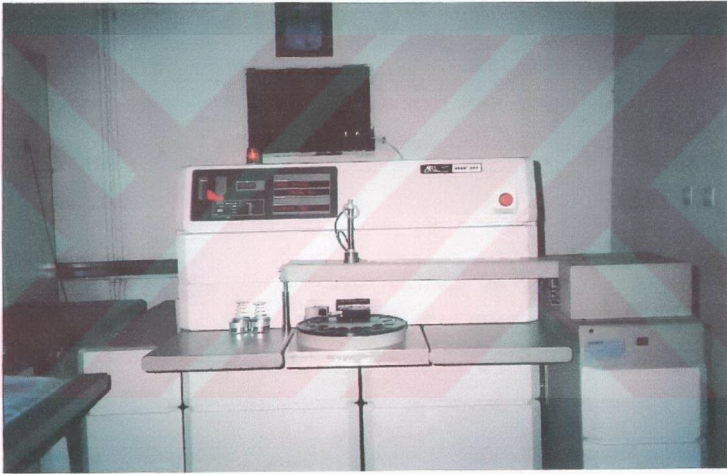
Üretilen çimentoların malzeme miktarları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Üretilen katkılı çimento karışımlarına giren malzeme miktarları.

Çimentonun kodu	Klinker g	Alçıtaşı		Kolemanit konsantratör atığı		Uçucu kül		Alünit	
		%	g	%	g	%	g	%	g
PÇ	2412,5	3,5	87,5	-	-	-	-	-	-
KKAUKAKÇ-6	2262.5	3.5	87.5	1	25	4	100	1	25
KKAUKAKÇ-11	2137.5	3.5	87.5	3	75	7	175	1	25
KKAUKAKÇ-16	2012.5	3.5	87.5	5	125	10	250	1	25
KKAUKAKÇ-21	1887.5	3.5	87.5	7	175	13	325	1	25
KKAUKAKÇ-26	1762.5	3.5	87.5	9	225	16	400	1	25
Çimentonun kodu	Klinker g	Alçıtaşı		Kolemanit konsantratör atığı		Uçucu kül		Alünit	
		%	g	%	g	%	g	%	g
KKATKAKÇ-6	2262.5	3.5	87.5	1	25	4	100	1	25
KKATKAKÇ-11	2137.5	3.5	87.5	3	75	7	175	1	25
KKATKAKÇ-16	2012.5	3.5	87.5	5	125	10	250	1	25
KKATKAKÇ-21	1887.5	3.5	87.5	7	175	13	325	1	25
KKATKAKÇ-26	1762.5	3.5	87.5	9	225	16	400	1	25
Çimentonun kodu	Klinker g	Alçıtaşı		Tinkal konsantratör atığı		Uçucu kül		Alünit	
		%	g	%	g	%	g	%	g
TKAUKAKÇ-6	2262.5	3.5	87.5	1	25	4	100	1	25
TKAUKAKÇ-11	2137.5	3.5	87.5	3	75	7	175	1	25
TKAUKAKÇ-16	2012.5	3.5	87.5	5	125	10	250	1	25
TKAUKAKÇ-21	1887.5	3.5	87.5	7	175	13	325	1	25
TKAUKAKÇ-26	1762.5	3.5	87.5	9	225	16	400	1	25
Çimentonun kodu	Klinker g	Alçıtaşı		Tinkal konsantratör atığı		Taban külü		Alünit	
		%	g	%	g	%	g	%	g
TKATKAKÇ-6	2262.5	3.5	87.5	1	25	4	100	1	25
TKATKAKÇ-11	2137.5	3.5	87.5	3	75	7	175	1	25
TKATKAKÇ-16	2012.5	3.5	87.5	5	125	10	250	1	25
TKATKAKÇ-21	1887.5	3.5	87.5	7	175	13	325	1	25
TKATKAKÇ-26	1762.5	3.5	87.5	9	225	16	400	1	25

6.3. Çimento Katkı Maddelerinin Analizi

Çimento üretiminde kullanılan klinker, alçıtaşı, kolemanit konsantratör atığı, tinal konsantratör atığı, alümit, uçucu kül ve ham külün kimyasal analizleri XRF metodu ile yapılmıştır. Analizlerde Eskişehir Standart Çimento Sanayii A.Ş.'nde bulunan 8400/60 ARL FISON marka XRF spektrometresi (Şekil 6.1) kullanılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Çizelge 7.1'den başlayarak verilmiştir. Kolemanit konsantratör atığındaki B_2O_3 miktarı ise ICP-OES Spektrometresiyle tayin edilmiştir.



Şekil 6.1. 8400/60 ARL FISON marka XRF spektrometresi.

6.3.1 XRF metodu

Analizi yapılan numunede 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, numuneden yayılan X-ışınlarından daha büyük enerjiye sahiptir yani floresans ışımasının dalga boyu örneğe gönderilen ışımanın 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 ışımmasının şiddeti, numune tarafından absorplanan ışımının 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 numuneler incelenebilir. Katı numuneler 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 numune bölmesine yerleştirilirler. Gaz halindeki numunelerin analizi için yüksek basınca dayanıklı kaplar kullanılır.

X-ışınları spektroskopisi yöntemi ile nitel analizlerde, floresans şiddeti veya şiddetin logaritmasına karşın dalga boyu, enerji veya kanal sayısının kaydedildiği spektrumlar, bilinen spektrumlarla karşılaştırılır [100].

6.3.2 Volumetrik B_2O_3 tayini

Volumetrik metotla B_2O_3 tayini aşağıdaki gibi yapılmaktadır :

Analitik terazi ile 400 mL'lik behere 1,000 g numune tartılır. 50 mL kaynamış saf su ve 5 mL derişik HCl ilave edilir. Beherin üstü saat camı ile kapatılır ve elektrikli ısıtıcı üzerinde 5 dakika kaynatılır. Çözelti soğutulur, saat camı ve beherin kenarları saf su ile yıkanır. Beher içine 3-4 damla metil kırmızısı damlatılır, pembe renk alan çözelti manyetik karıştırıcı üzerine konulur ve magnet ile karıştırılır. 5 M NaOH çözeltisi, beher içindeki çözelti sarı renk olasıya kadar damla damla ilave edilir. Beher tekrar elektrikli ısıtıcıya alınır ve kaynama noktasına kadar ısıtılır. 5 dakika sonra indirilir. Bu işlemin amacı, ortamda bulunan demir ve alüminyumu hidroksit halinde çöktürmektir. Sıcak 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 olmalıdır. Çözelti kırmızı-pembe rengi olana kadar 0,5 M HCl'den ilave edilir ve soğumaya bırakılır. Soğutulduktan sonra manyetik karıştırıcı üzerine konulur ve 0,5 N NaOH çözeltisi ile sarı renk olana kadar titre edilir. Sarı renk oluşuktan sonra 8-10 damla fenolftalein ve 10 g mannitol ilave edilerek, 0,5 N NaOH çözeltisi ile açık pembe-soğan kabuğu rengi görülene kadar titre edilir.

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

Hesaplama :

$$\% B_2O_3 = \frac{F \times (S - S_0) \times N \times [(MB_2O_3)/2000] \times 100}{T}$$

F : 0,5 N NaOH'in faktörü

S : 0,5 N NaOH sarfiyatı (mL)

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

N : NaOH çözeltisinin normalitesi (0,5 N)

MB₂O₃ : B₂O₃'ün molekül kütlesi

T : Numune tartımı (g) [101].

6.4. Çimento Karışımlarında Yapılan Fiziksel Deneyler

Bilyeli değirmende öğütülerek elde edilen çimentolarda incelik, özgül yüzey ve özgül ağırlık fiziksel deneyleri TS 24 standardına göre Standart Çimento Sanayi A.Ş.'nde yapılmıştır [102]. Sonuçlar Çizelge 7.8'de verilmiştir.

Çimento inceliği yada 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 [103, 104].

1. Elek üzerinde kalan miktar, % olarak çimento standartlarında belirtilen büyüklükteki göz açıklığındaki eleklerden elendikten sonra, bu elekler üzerinde kalan miktar, % ağırlık olarak bulunur.

2. Özgül yüzey, cm²/g olarak, Blain aleti kullanılarak ve hava geçirgenliği prensibine uyularak 1 g çimento numunesindeki tanelerin toplam yüzeyinin cm²'si cinsinden belirlenir. Blain metodu, tane büyüklüğü dağılımının ölçülmesi için bir metod değildir. Yalnızca geometrik yüzey alanının tam değerini veren metottur.

Blain aleti ile yapılan incelik tayini diğer metotlara göre daha güvenilir olduğu için özgül yüzey tayininde en çok kullanılan yöntemdir [103, 104]. Çimentolarda aranan en düşük incelik çimentoların tipine göre değişiklik göstermektedir. Türkiye’de üretilen değişik tip çimentolarda aranan en düşük incelik $2800-4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ’dır [105].

Klinkerin öğütülmüş olduğu incelik, başta çimento priz süreleri olmak üzere hidrasyon ısı ve dayanım gibi bazı 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 [5, 66, 103]. 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 [105].

6.4.1. Çimento karışımlarının incelik tayini

Laboratuarda üretilen çimentolarda tane büyüklüğü, vakumlu Alpine elek cihazı ile TS 1227 ISO 3310-1’e uygun 45, 90, 200 μm ’lik elekler kullanılarak TS 24 standardına göre yapılmıştır [102, 106].

6.4.2. Çimento karışımlarının özgül ağırlıklarının tayini

Çimento karışımlarının özgül ağırlıkları TS 24 standardına göre Quanta Chrome marka piknometre kullanılarak tayin edilmiştir .

6.4.3. Çimento karışımlarının özgül yüzey tayini

Çimento karışımlarının özgül yüzeylerinin tayini TS 24 standardına göre Toni Technik marka otomatik Blaine aleti (Şekil 6.2.) ile yapılmıştır [102].



Şekil 6.2. Toni Technik marka otomatik Blaine aleti.

6.5. Çimento Hamurunda Yapılan Deneyler

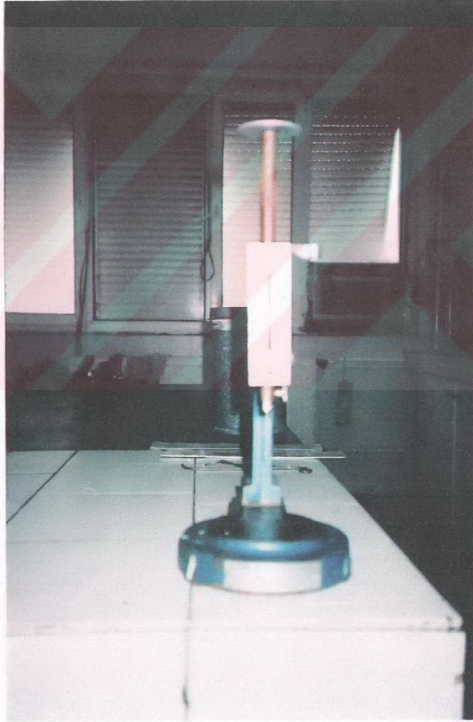
Çimento ve suyun oluşturdukları karışıma çimento hamuru denilmektedir. Laboratuarda üretilen çimentoların priz süresi ve hacim genişmesi deneyleri Standart Çimento Sanayi A.Ş.'nde beton laboratuvarında yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 7.9'de verilmiştir.

TS 3452'e göre priz süresi, çimentonun su ile birleştiği zaman ile çimento hamurunun katılarak plastik özelliğini kaybettiği zaman arasındaki süre olarak tanımlanmaktadır. Vicat aleti kullanılarak takip edilen priz süresini bulma yöntemi bütün ülkelerde geçerlidir. TS 24'e göre priz başlama süresi, çimento ile suyun karıştırıldığı andan itibaren, çimento hamurunun fiziksel değişiklik göstererek, Vicat iğnesinin cam levhaya 3-5 mm 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 [102].

Priz süresi çimento hamurunun sertleşmesinden önceki katılma süresini belirttiği için çimento hamurunun 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 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 taktirde betonda sertleşme geç başlayacak ve böylece betonun bağlayıcılık değeri ile kalıpların sökülebilmeye zamanı etkilenecektir [105].

6.5.1. Çimento karışımlarının priz başlama ve sona erme sürelerinin tayini



Şekil 6.3. Atom Teknik marka Vicat aleti.

Laboratuarda üretilen çimentoların priz süresi deneyi, 20 °C sıcaklıkta ve bağıl nemi % 50-60 olan beton laboratuvarında, vicat aleti (Şekil 6.3) TS 24 ve TS 3452 metotlarına göre yapılmıştır [37, 107].

6.5.2. Çimento karışımlarının hacim genişleme tayini

Çimento karışımlarının hacim değişimi, TS 24 standardına uygun olarak Atom Teknik marka Le Chatelier halkası ile tayin edilmiştir [102].

6.6. Çimento Harçlarında Yapılan Deneyler

Çimento, su ve kumun oluşturdukları karışıma çimento harcı denilmektedir [105]. Harçta kullanılan kum, TS 819 Rilem-Cembureau standart kumu özel bir kumdur [108]. Çimentonun basınç dayanımlarının bulunmasında çimento harcından yapılan deney numuneleri kullanılmaktadır.

6.6.1. 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 musluk suyu kullanılmıştır. Laboratuarda üretilen çimento harçlarının elde edilmesi TS 24 metoduna uygun olarak bağıl nemi % 50-60 arasında olan beton laboratuvarında yapılmıştır [102]. Her bir harç için 450 g çimento, 225 g su ve 1350 g kum kullanılmıştır.

6.6.2. Harcın karıştırılması

Karıştırma kabına 225 g su konuldu. Üzerine 450 g çimento ilave edildi. Toni Teknik marka otomatik harç karıştırma ve kollu çok cihazı düşük hızda 30 saniye çalıştırıldı. Daha sonra 1350 g kum, karıştırma devam ederken yavaş yavaş katıldı. Kumun katılması 1 dakika sonunda bitmiş olmalıdır. 1 dakika sonunda karıştırıcı yüksek hıza ayar edilerek 30 saniye daha karıştırıldı. Bu 90 saniyelik karıştırma sonunda karıştırıcı durduruldu ve karıştırma kabının cidarına bulaşmış olan harç 15 saniye içinde kabın içine kazındı. 75 saniye kadar beklendi ve karıştırıcı tekrar yüksek hızda bir dakika daha karıştırıldı. Böylece harç kalıplara konulmak üzere hazır hale getirildi.

Karıştırma işlemi bitince elde edilen harç kalıplara alındı. Her bir kalıp üç bölmelidir. Kalıplar sarsma aletine yerleştirildi. Sarsma aleti çalıştırıldı ve 60 saniye içinde 60 sarsma

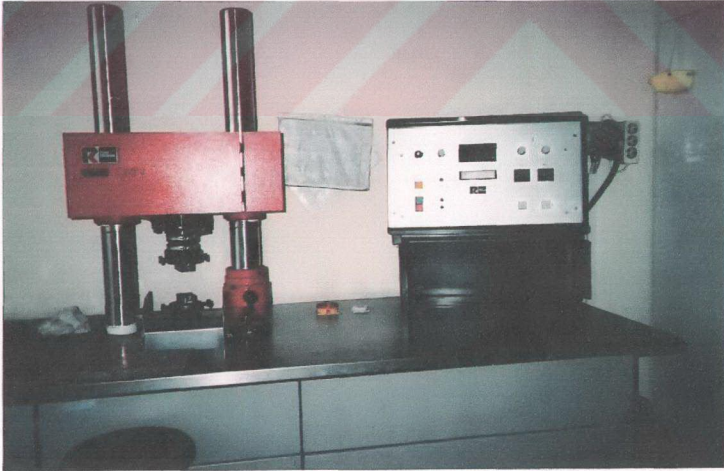
yapıldı. Alet durduktan sonra kalıp sarsma tablasından alındı ve üzerindeki kalıp başlığı çıkarıldı. Harcin fazlası metal bir master ile sıyrıldı. Kalıp üst yüzü aynı master ile düzlendi.

6.6.3. Harçların rutubet odasında bekletilmesi

Harç kalıpları 20 °C sıcaklık ve % 90 nispi nem içeren rutubet odasına konuldu. 24 saat sonra kalıplar söküldü ve kalıptan çıkan her 40x40x160 mm ebadındaki harç prizmasının alt yüzleri numaralandı. Daha sonra harç prizmaları odanın içerisinde bulunan su bölmelerine konularak basınç dayanımı ve testlerinin yapılacağı güne kadar (2,7,28 gün) bekletildi.

6.6.4. Prizmatik harç numunelerinin basınç dayanımı tayini

Prizmatik harç numuneleri dayanım tayinlerinden 15 dakika önce rutubet odası içerisindeki su bölmelerinden alınıp bir bezle kurulandı. Daha sonra prizmatik harç numuneleri kırma aletinde ikiye bölündü. Daha sonra her yarım prizmanın basınç dayanımı ölçülerek ortalaması alındı. Basınç dayanımı deneyleri Toni Comb III marka basma test cihazı ile yapılmıştır. Basınç dayanımında harç prizmasına saniyede 1-2 N/mm² artacak şekilde basınç uygulandı. Kırılma gerçekleştiğinde basınç aletten direkt olarak okundu. Basınç dayanımı değerleri çizelge 7.10. da verilmiştir.



Şekil 6.4. Toni Comb III marka Basınç Dayanımı cihazı

6.7. Alüminin XRD Analizi

Çalışmada kullanılan ham alüminin XRD analizi yapılmıştır. Analizde Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku Miniflex marka XRD cihazı kullanılmıştır. XRD analizi ise Şekil 7.5'de verilmiştir.



7. SONUÇLAR

7.1 Klinkerin Kimyasal, Fiziksel, Modüler ve Mineralojik Analiz Sonuçları

Çizelge 7.1. Klinkerin kimyasal, fiziksel, modüler ve mineralojik analizi

Kimyasal analiz (Bileşenler, % ağırlıkça)		TS 3441
SiO ₂	20,86	-
Al ₂ O ₃	5,48	-
Fe ₂ O ₃	4,06	-
CaO	66,01	-
MgO	1,29	<5,00
SO ₃	0,68	<3,50
Cl	0,006	<0,10
Na ₂ O	0,11	-
K ₂ O	0,55	-
Serbest CaO	1,28	-
Fiziksel Analizler		
45 µm elekte kalan	16,9	-
90 µm elekte kalan	2,2	<14,0
200µm elekte kalan	0,3	< 1
Özgül ağılık(g/cm ³)	3,16	-
Özgül yüzey(Blain,cm ² /g)	3294	-
Mineralojik Bileşimler (% ağırlıkça)		
C ₃ S	62,39	
C ₂ S	12,74	
C ₃ A	7,63	
C ₄ AF	12,35	
Modüller		
<i>S.M</i>	2,19	
<i>A/F</i>	1,35	
<i>LSF</i>	97,82	

7.2. Kolemanit Konsantratör Atık Numunesinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 7.2. Kolemanit konsantratör atığının kimyasal analizi

Bileşenler	% ağırlıkça
SiO ₂	19,00
B ₂ O ₃ *	18,97
Al ₂ O ₃	3,73
Fe ₂ O ₃	1,80
CaO	16,38
MgO	5,35
P ₂ O ₅	0,09
SO ₃	1,39
Na ₂ O	0,12
K ₂ O	1,98
Cl	0,0008
KK	26,10

* B₂O₃ tayini ICP ile, diğer bileşenler ise XRF metodu ile belirlenmiş ve bu değerler Excel programında yerine konarak tekrar bir hesaplama ile düzenlenmiştir

7.3. Tinkal Konsantratör Atık Numunesinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 7.3. Tinkal konsantratör atığının kimyasal analizi.

Bileşenler	% ağırlıkça
SiO ₂	15,26
B ₂ O ₃ *	10,95
Al ₂ O ₃	1,60
Fe ₂ O ₃	0,42
CaO	14,55
MgO	10,95
SO ₃	0,66
Na ₂ O	5,33
K ₂ O	1,05
Cl	0,07
KK	34,56

* B₂O₃ tayini bölüm 6.3.2'de anlatıldığı gibi, diğer bileşenler ise XRF metodu ile belirlenmiş ve bu değerler Excel programında yerine konarak tekrar bir hesaplama ile düzenlenmiştir.

7.4. Alüminin Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 7.4. Alüminin kimyasal analizi

Bileşenler	% ağırlıkça
SiO ₂	42,05
Al ₂ O ₃	20,92
Fe ₂ O ₃	0,19
CaO	0,13
MgO	0,057
P ₂ O ₅	0,14
SO ₃	18,43
Na ₂ O	0,35
K ₂ O	4,546
Cl	0,0003
KK	13,18

7.5. Uçucu Külün Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 7.5. Uçucu külün kimyasal analizi

Kimyasal analiz (Bileşenler)	Uçucu Ktl (% ağırlıkça)	TS 639 (1)
SiO ₂	53,23	-
Al ₂ O ₃	19,34	-
Fe ₂ O ₃	10,21	-
S+A+F	82,78	>70,00
CaO	4,42	-
MgO	0,88	<5,00
P ₂ O ₅	0,08	-
K ₂ O	2,85	-
Na ₂ O	0,55	-
SO ₃	0,13	<5,00
Cl	0,005	-
KK	8,3	<10,00

7.6. Taban Külünün Kimyasal ve Analiz Sonuçları

Çizelge 7.6. Taban külünün kimyasal analizi

Kimyasal analiz (Bileşenler)	Taban Külü (% ağırlıkça)
SiO ₂	51,51
Al ₂ O ₃	18,76
Fe ₂ O ₃	9,57
S+A+F	79,84
CaO	5,08
MgO	0,93
P ₂ O ₅	0,07
K ₂ O	2,56
Na ₂ O	0,52
SO ₃	0,007
Cl	0,005
KK	10,85

7.7. Alçıtaşının Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 7.7. Alçıtaşının kimyasal analizi

Kimyasal analiz (Bileşenler)	(% ağırlıkça)
SiO ₂	0,93
Al ₂ O ₃	0,30
Fe ₂ O ₃	0,21
CaO	32,29
MgO	0,24
P ₂ O ₅	0,01
K ₂ O	0,03
Na ₂ O	0,02
SO ₃	45,84
Cl	0,001
Bağlı su	20,17

7.8. Üretilen Katkılı Çimentoların Fiziksel Analizi

Çizelge 7.8. Üretilen katkıli çimentoların fiziksel analizi

Çimento kodu	İncelik (% elek üstü bakiyesi)			Özgül yüzey (cm ² /g)	Özgül ağırlık (g/cm ³)
	45 µm	90 µm	200 µm		
KKAUKAKÇ-6	14,4	2,2	-	3670	3,01
KKAUKAKÇ-11	14,0	1,9	-	3820	3,00
KKAUKAKÇ-16	12,9	1,6	-	4140	2,96
KKAUKAKÇ-21	11,0	1,3	-	4470	2,94
KKAUKAKÇ-26	10,6	1,6	0,4	4860	2,94
KKATKAKÇ-6	14,0	1,9	0,4	3730	3,05
KKATKAKÇ-11	12,0	1,5	-	3900	3,02
KKATKAKÇ-16	11,5	1,2	-	4240	2,97
KKATKAKÇ-21	10,6	1,2	-	4540	2,94
KKATKAKÇ-26	-	-	-	4750	2,89
TKAUKAKÇ-6	10,9	1,3	-	3670	3,07
TKAUKAKÇ-11	11,8	1,4	-	3760	3,01
TKAUKAKÇ-16	11,1	2,0	0,1	4040	2,97
TKAUKAKÇ-21	12,8	2,5	0,2	4240	2,93
TKAUKAKÇ-26	17,0	2,9	0,3	4210	2,89
TKATKAKÇ-6	10,7	1,2	-	3640	3,05
TKATKAKÇ-11	13,3	1,3	-	3810	2,99
TKATKAKÇ-16	13,2	1,8	-	3940	2,96
TKATKAKÇ-21	13,4	1,8	-	4060	2,90
TKATKAKÇ-26	12,9	1,4	-	4400	2,87
PÇ	16,9	2,2	0,3	3294	3,16
TS 10156	-	<14,0	<1,0	>2800	-
TS 26	-	<14,0	<1,0	>2800	-

7.9. Üretilen Katkılı Çimentoların Priz Süresi ve Hacim Genleşmesi Değerleri

Çizelge 7.9. Üretilen Katkılı Çimentoların Priz Süresi ve Hacim Genleşmesi Değerleri

Çimento kodu	Priz süresi (saat:dakika)		Hacim genleşmesi(mm)		
	Priz başlangıcı	Priz sonu	Soğukta	Sıcakta	Toplam
KKAUKAKÇ-6	03:00	04:15	1	1	2
KKAUKAKÇ-11	04:00	05:30	1	1	2
KKAUKAKÇ-16	04:00	09:45	2	1	3
KKAUKAKÇ-21	00:00	13:00	-	-	-
KKAUKAKÇ-26	-	-	-	-	-
KKATKAKÇ-6	02:10	03:35	1	1	2
KKATKAKÇ-11	04:30	05:40	2	3	5
KKATKAKÇ-16	08:00	12:20	1	1	2
KKATKAKÇ-21	17:50	26:50	0	14	14
KKATKAKÇ-26	-	-	-	-	-
TKAUKAKÇ-6	03:05	05:00	1	1	2
TKAUKAKÇ-11	00:00	00:10	1	0	1
TKAUKAKÇ-16	00:00	02:00	1	10	11
TKAUKAKÇ-21	00:00	01:50	0	3	3
TKAUKAKÇ-26	00:40	01:50	2	0	2
TKATKAKÇ-6	03:10	04.35	2	1	3
TKATKAKÇ-11	00:40	02:05	3	3	6
TKATKAKÇ-16	00:00	01:10	1	1	2
TKATKAKÇ-21	01:00	02:05	1	2	3
TKATKAKÇ-26	-	-	2	0	2
PÇ	2:30	3:50	-	-	6
TS 10156	en az 1:00	En geç 10:00	-	-	En çok 10:00
TS 26	en az 1:00	En geç 10:00	-	-	En çok 10:00

7.10. Katkılı Çimentolardan Elde Edilen Harçların Basınç Dayanımı Sonuçları

Çizelge 7.10. Üretilen katkıli çimentolardan elde edilen harçların basınç dayanımları

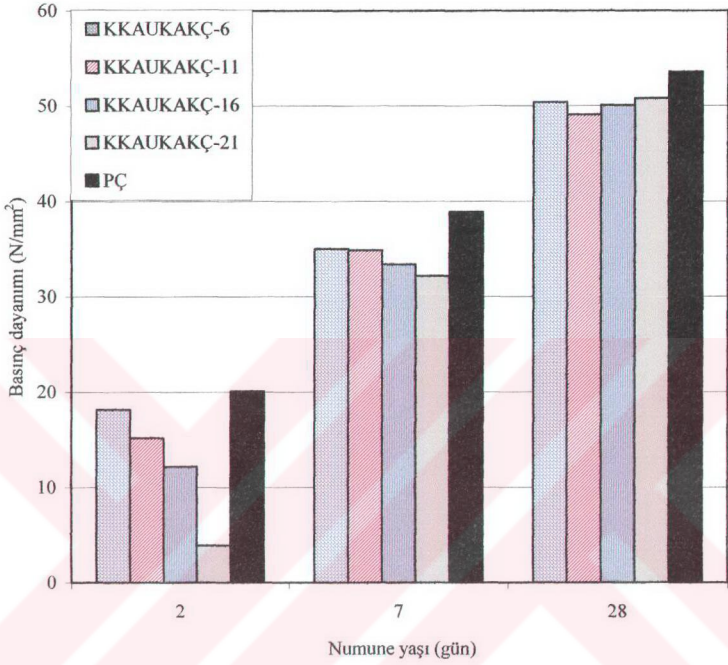
Çimento kodu	Basınç Dayanımı(N/mm ²)		
	2 gün	7 gün	28 gün
KKAUKAKÇ-6	18,2	35,0	50,4
KKAUKAKÇ-11	15,2	34,9	49,1
KKAUKAKÇ-16	12,2	33,4	50,1
KKAUKAKÇ-21	3,9	32,2	50,8
KKAUKAKÇ-26	-	-	-
KKATKAKÇ-6	20,5	38,1	50,9
KKATKAKÇ-11	19,1	35,5	50,5
KKATKAKÇ-16	14,8	37,2	50,9
KKATKAKÇ-21	8,6	33,5	50,5
KKATKAKÇ-26	-	-	-
TKAUKAKÇ-6	21,0	39,8	51,6
TKAUKAKÇ-11	11,9	29,6	47,2
TKAUKAKÇ-16	5,0	26,8	34,4
TKAUKAKÇ-21	-	18,7	30,2
TKAUKAKÇ-26	-	18,0	40,8
TKATKAKÇ-6	22,0	38,4	54,8
TKATKAKÇ-11	4,4	19,4	34,6
TKATKAKÇ-16	-	17,6	29,5
TKATKAKÇ-21	-	18,9	36,5
TKATKAKÇ-26	-	9,6	49,0
PÇ	20,1	38,9	53,6
TS 10156	>10,0	>21	>32,5
TS 26	>10,0	>21	>32,5

7.11. Üretilen Katkılı Çimentoların Kimyasal Analiz Sonuçları

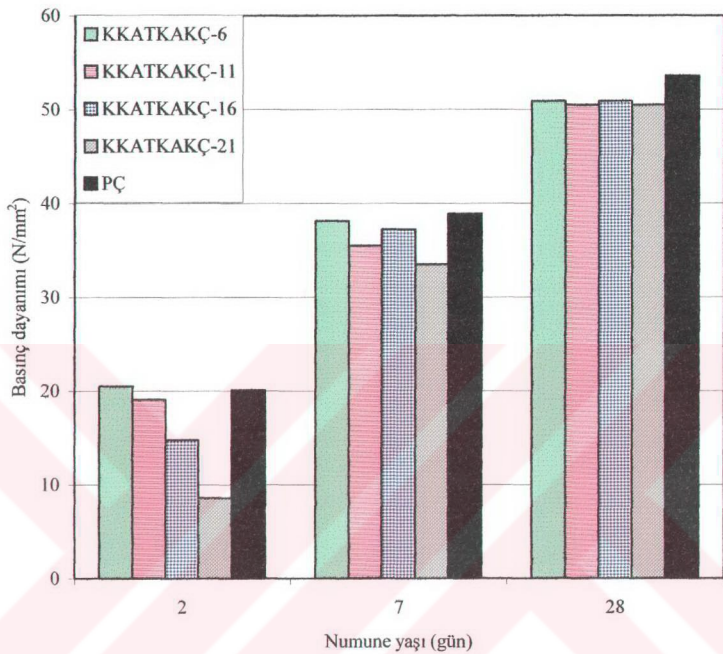
Çizelge 7.11. Üretilen katkılı çimentoların kimyasal analizi

Çimento kodu	Kimyasal Analiz (Bileşenler, % ağırlıkça)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	KK
KKAUKAKÇ-6	22,68	6,07	3,82	61,82	1,42	0,07	0,71	0,02	2,36	0,004	0,19	1,70
KKAUKAKÇ-11	23,24	6,36	3,87	60,00	1,60	0,08	0,78	0,06	2,42	0,01	0,57	1,90
KKAUKAKÇ-16	24,10	6,73	4,30	56,80	1,85	0,08	0,87	0,05	2,40	0,005	0,95	2,30
KKAUKAKÇ-21	25,07	7,24	4,38	53,66	2,16	0,08	1,00	0,08	2,48	0,004	1,33	2,80
KKAUKAKÇ-26	25,62	7,54	4,44	50,86	2,32	0,08	1,06	0,09	2,44	0,004	1,71	3,10
KKATKAKÇ-6	22,70	6,09	3,94	62,03	1,47	0,08	0,70	0,02	2,38	0,005	0,19	1,60
KKATKAKÇ-11	23,33	6,39	3,93	59,83	1,63	0,08	0,77	0,04	2,42	0,005	0,57	1,90
KKATKAKÇ-16	24,18	6,79	4,15	56,83	1,89	0,08	0,87	0,05	2,43	0,005	0,95	2,40
KKATKAKÇ-21	25,13	7,19	4,50	53,45	2,10	0,08	0,94	0,07	2,35	0,006	1,33	2,90
KKATKAKÇ-26	25,89	7,60	4,55	50,78	2,37	0,08	1,02	0,09	2,40	0,004	1,71	3,20
TKAUKAKÇ-6	22,83	6,14	4,03	61,54	1,57	0,07	0,74	0,08	2,39	0,005	0,11	1,70
TKAUKAKÇ-11	23,21	6,34	4,20	59,58	1,82	0,07	0,77	0,22	2,40	0,006	0,33	2,30
TKAUKAKÇ-16	23,8	6,65	4,28	57,13	2,24	0,07	0,83	0,35	2,43	0,007	0,55	3,00
TKAUKAKÇ-21	24,57	7,00	4,57	54,25	2,68	0,07	0,9	0,72	2,45	0,006	0,77	3,60
TKAUKAKÇ-26	24,97	7,24	4,81	51,59	2,83	0,07	0,94	0,67	2,42	0,008	0,98	4,10
TKATKAKÇ-6	22,69	6,21	3,83	61,36	0,07	0,07	0,69	0,09	2,327	0,005	0,11	1,80
TKATKAKÇ-11	23,45	6,52	3,83	59,02	1,96	0,07	0,78	0,24	2,39	0,005	0,33	2,70
TKATKAKÇ-16	23,83	6,65	3,89	57,35	2,14	0,07	0,8	0,33	2,38	0,006	0,55	2,90
TKATKAKÇ-21	24,43	6,93	4,13	54,81	2,44	0,07	0,87	0,49	2,38	0,007	0,77	3,50
TKATKAKÇ-26	25,2	7,30	4,42	51,42	2,83	0,07	0,95	0,72	2,39	0,006	0,98	4,20
PÇ	20,86	5,48	4,06	66,01	1,29	-	0,55	0,11	0,68	0,006	-	-
TS 10156	-	-	-	-	<5,0	-	-	-	<3,5	-	-	<4,0
TS 26	-	-	-	-	<5,0	-	-	-	<3,3	-	-	<5,0

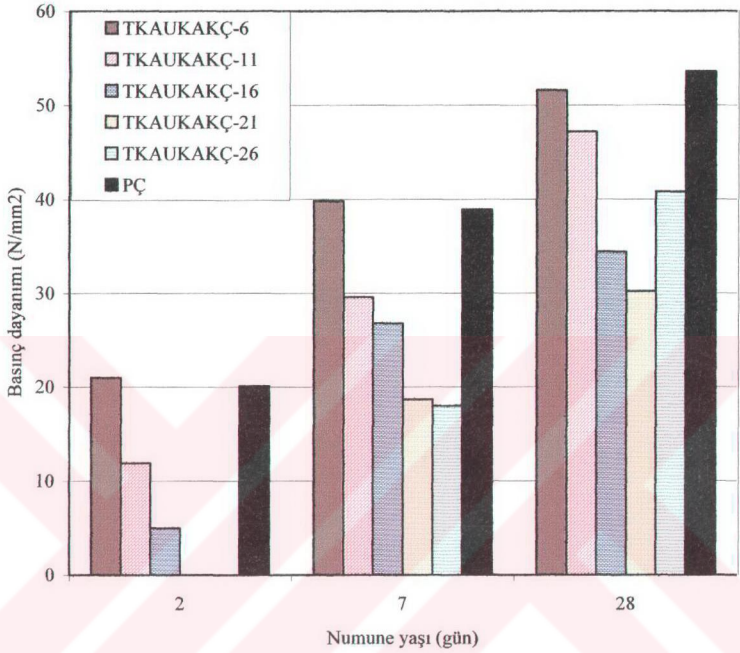
* B₂O₃ tayini ICP ve bölüm 6.3.2'de anlatılan metod ile, diğer bileşenler ise XRF metodu ile belirlenmiş ve bu değerler Excel programında yerine konarak tekrar bir hesaplama ile düzenlenmiştir.



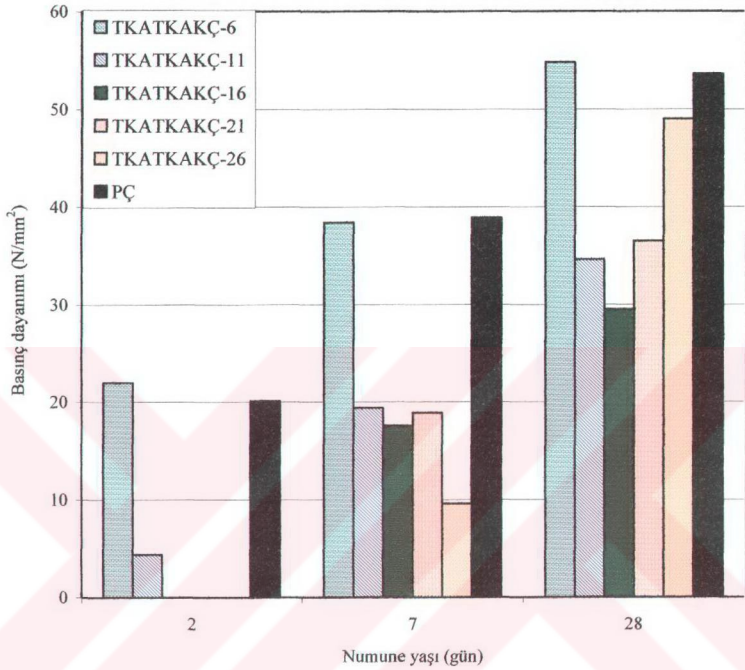
Şekil 7.1. Kolemanit konsantratör atığı, uçucu kül ve alümit katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



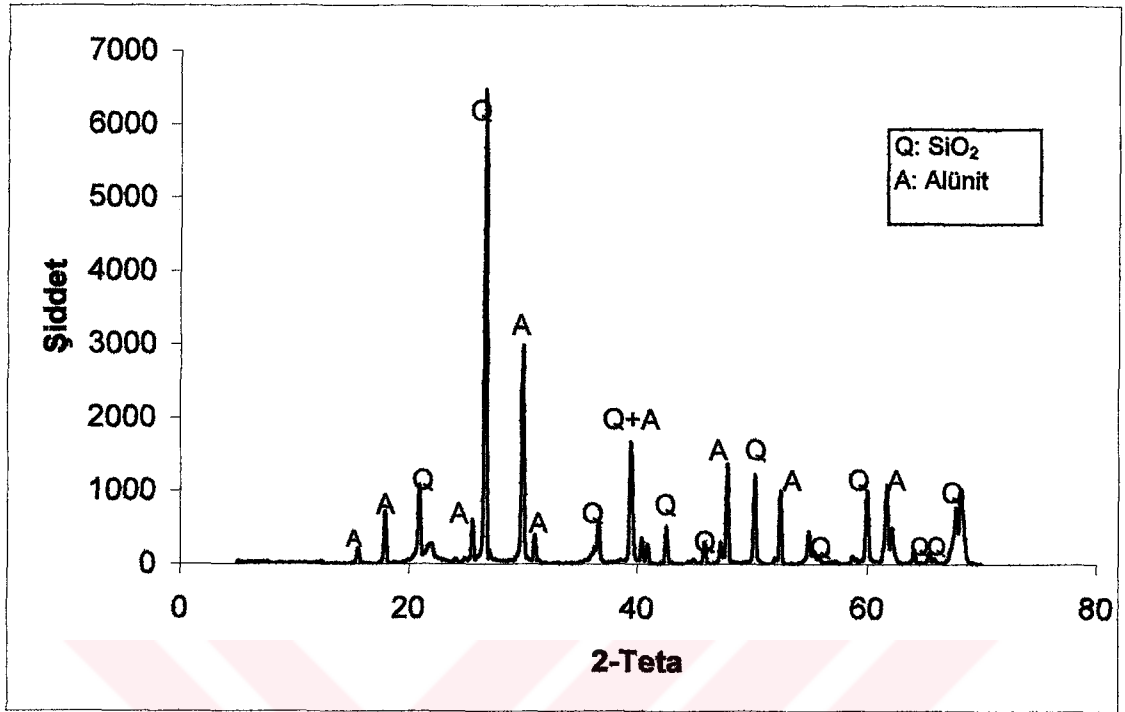
Şekil 7.2. Kolemanit konsantratör atığı, taban külü ve alümit katkı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



Şekil 7.3. Tinkal konsantratör atığı, uçucu kül ve alümit katkı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



Şekil 7.4. Tinkal konsantrötör atığı, taban külü ve alümit katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi.



Şekil 7.5. Alünitin XRD örneği

8. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Deneylerde kullanılan klinker özellikleri incelendiğinde, klinkerin kimyasal bileşiminin ve fiziksel özelliklerinin standartlarda belirtilen sınır değerler içinde olduğu görülmektedir (çizelge 7.1). Serbest kireç miktarının düşük olması klinker için istenilen bir özelliktir.

Elde edilen çimentoların fiziksel analiz tablosu incelendiğinde (çizelge 7.8), katkı çimentoların özgül ağırlıklarının, katkısız portland çimentosunun özgül ağırlığından daha düşük olduğu anlaşılabacaktır. Katkı miktarının artmasıyla çimentoların özgül ağırlıkları azalmaktadır. Bu sonuç katkı maddelerinin özgül ağırlıklarının, klinkerin özgül ağırlığına göre düşük olmasından kaynaklanmaktadır. İnşaat sektöründe hafif malzemelerin kullanımı gün geçtikçe önem kazanmakta, buna bağlı olarak katkı çimentoların bu özelliği de daha dikkat çekici bir hal almaktadır. Özgül yüzey değerleri ise katkı maddelerinin artmasıyla artmaktadır. Çimento üretiminde incelik maliyeti artırmaktadır. Bu açıdan katkı maddeleri avantaj sağlamaktadır. İncelik erken dayanımı artırmaktadır.

Kolemanit konsantratör atığı, uçucu kül ve alümit katkı çimentoların priz süreleri, kolemanit konsantratör atığının klinkere ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında katıldığı çimentolarda Türk Standartlarında verilen sınır değerlerine uygunluk göstermektedir (çizelge 7.9). Uçucu kül yerine taban külü kullanıldığında elde edilen priz süresi değerlerinin TS ile uygunluğu ise kolemanit atığının klinkere sadece ağırlıkça %1 ve % 3 oranında ilave edilmesiyle sağlanabilmektedir.

Tinkal konsantratör atığı kullanılan çimentolarda, Seyitömer Termik Santral atığı olarak uçucu kül yada taban külünün kullanılması priz sürelerinin değerlendirilmesinde önemli bir fark yaratmamıştır. Çünkü her iki durumda da tinkal konsantratör atığının çimentoya ancak %1 oranında ilave edilmesiyle TS'na uygun sonuçlar elde edilebilmiştir. Tinkalli pek çok numunede priz başlangıç değeri kaydedilememiştir. Çimento ile suyun karıştırılmasından sonra birkaç dakika içinde ortaya çıkan sertleşme olayına yalancı priz denir. Burada da yalancı priz görülmektedir. Yalancı prizın önemli nedenlerinden biri, çimento içinde bulunan alkali metal oksitleridir. Tinkal konsantratör atıkları alkali metal oksitleri yönünden zengin bulunmaktadır. Çizelge 7.2 ve çizelge 7.3' e göre tinkal konsantratör atığındaki Na_2O oranı %5,33, kolemanit konsantratör atığında ise Na_2O oranı %0,12'dir. Tinkal konsantratör atığı katkı çimentoların 4 tanesinde priz başlangıcının tespit edilemeyişi yüksek Na_2O varlığı ile açıklanmıştır.

Çalışmada alümit kullanılmasının amacı, daha önce İ. Kula tarafından yapılan araştırmada elde edilen priz süresi değerlerini kısaltabilmektir. Ancak alümitin bu etkisi gözlenememiştir. Bunun nedeni çizelge 7.4'te alümitin kimyasal analizinden görüldüğü gibi, SiO₂ oranının yüksek olması ve alüminyum modülünün fazla yükselmemesi ile açıklanabilir. Ayrıca bor katkılı çimentolarda bor katkı oranının artması priz sürelerini artırmaktadır. Ayrıca alümitteki K₂O miktarının yüksek olması özellikle tinkal atığı katkılı çimentoların priz başlangıç değerinin tayin edilememesinde bir etken olarak düşünülmektedir.

Kolemanit konsantratör atığı, uçucu kül alümit katkılarının birlikte kullanılmasıyla elde edilen harçların 2 günlük basınç dayanımları %6, %11, %16 için TS'ye uygunken, 7 ve 28 günlük dayanımlar %26 katkı içeren çimento harcı dışında tüm çimentolar için uygundur. Benzer durum kolemanit konsantratör atığı, taban külü ve alümitin birlikte kullanılmasıyla elde edilen harçlarda da sağlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen katkılı çimentolarda katkı miktarı arttıkça hidrolik modülünün düştüğü görülmüştür. Hidrolik modülü 1,7 den düşük olan çimentoların çoğunlukla dayanım değerlerinin yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Gerçektende erken dayanımı düşük olan çimentoların Hidrolik modülleri de 1,7'nin altında bulunmuştur.

Tinkal konsantratör atığı, uçucu kül ve alümitin birlikte kullanılmasıyla elde edilen harçların basınç dayanımları %11'in üzerinde önemli düşme göstermiştir. Tinkal konsantratör atığı, taban külü ve alümitin birlikte kullanılmasıyla elde edilen harçların basınç dayanımları ise sadece %6 değerinde TS'ye uygundur.

Kütahya çevresinde bulunan kolemanit konsantratör atığı, uçucu kül ve alümiti değerlendirmek ve daha ekonomik bir çimento üretimi tasarlamak için yapılan bu çalışmalarda uçucu kül, kolemanit konsantratör atığı ve alümitin birlikte katkı maddesi olarak kullanılabilceği görülmüştür. Kolemanit konsantratör atığı katkılı çimentoların priz sürelerini iyileştirmek ve dayanımlarını artırmak için kolemanit konsantratör atığı + alümit katkılı çimentolarla ilgili araştırmamız devam etmektedir.

KKAUKAKÇ, KKATKAKÇ, TKAUKAKÇ, TKATKAKÇ tipi çimentolarda, katkıların klinkerleşme aşamasından önce döner fırına ilave edilerek denenmesinin daha iyi sonuçlar vereceği beklenmektedir. Bunun için pilot tesislerde denemeler yapılmalıdır. Bu konuda çalışma grubumuzca bir proje hazırlanmıştır.

Bu çalışma, atıkların oluşturduğu çevre sorunlarını çözmek, ekolojik ve ekonomik yarar sağlamak yönünden 3 katkının kullanılmasını avantajlı kılmakla birlikte, katkı çeşitliliğinin çimentoya etki eden parametreleri arttırması yönünden bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu dezavantajları gidermek için yeni çalışmalar yapılacaktır.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Etiholding A.Ş., 2000, 2000 Yılı Aralık ayı rezerv bilgileri.
- [2] Özdemir, M., Öztürk, N., 2003, Utilization of clay wastes containing boron as cement additives, *Cement and Concrete Research* 33(2003) 1659-1661.
- [3] Kula, İ., 2000, Bor endüstri atıklarının çimento üretiminde katkı maddesi olarak değerlendirilmesi, Doktora tezi Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118 s. (yayımlanmamış).
- [4] Erdoğan, Y., Genç, H. and Demirbaş A., 1992, "Utilization of Borogypsum for Cement", *Cement and Concrete Research*, Vol.22.,841-844.
- [5] Erdoğan Y., Zeybek, M.S., Demirbaş, A., 1998, "Cement mixes Containing Colemanite Wastes From Concentrator" *Cement and Concrete Research* Vol.28 No:4 605-609.
- [6] Kula, I., Olgun, A., Erdoğan, Y., Sevinç V., 2001, "Effects of colemanite waste, coal bottom ash and fly ash on the properties of cement" *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 491-494.
- [7] Kula, I., Olgun, A., Sevinç V., Erdoğan Y., 2002, "An investigation on the use of tincal ore waste, fly ash and coal bottom ash as portland cement replacement materials", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 227-232.
- [8] Targan, Ş., Olgun, A., Erdoğan, Y., Sevinç, V., 2002, "Effects of supplementary cementing materials on the properties of cement and concrete" *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 1551-1558.
- [9] Targan Ş., Olgun A, Erdoğan Y, Sevinc V, " Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 1175-1182 (2003).
- [10] Shehata, H., Thomas, M.D.A., 2000, The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali silica reaction, *Cement and Concrete Research* 30(2000) 1063-1072.
- [11] Ghgafoori, N., Cai, Y., 1998, Laboratory-mode roller compacted concretes containing dry bottom ash: part I. Mechanical properties, *ACI Mater.J.*,95(2) (1998) 121-130.
- [12] Kayabalı, K., Buluş, G., 2000, The usability of bottom ash as an engineering material when amended with different matrice, *Eng.Geol.*, 56(2000), 293-303.
- [13] Gülensoy H. ve Şengil İ.A., 1988, Alümit cevherinin çimento sanayinde kullanılması, *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Çimento Bülteni*, 25,258, 21-39 s.
- [14] Özacar, M., 2003, Phosphate adsorption characteristics of alunite to be used as a cement additive, *Cem.Conc.Res.*,33(2003) 1583-1587.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [15] DPT, 2001, Çimento hammaddeleri, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Cilt IV, 54 s.
- [16] Peray, K.E., 1986, The rotary cement kiln, 2nd Edition, Chemical Publishing Co.Inc., Newyork, 389 p.
- [17] DPT, 1996, Çimento hammaddeleri ve yapı malzemeleri, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Cilt I, 80 s.
- [18] Duda, H.W., 1985, Cement data book, Volume 1: International Process Engineering in the Cement Industry, Bauverlag GmbH-Wiesbaden und Berlin, 656 p.
- [19] Christensen, N.H., 1981, Modelling the clinker reaction, Cement Technology, 12, 5, 238-247 p.
- [20] Brown, A., 1989, Çimento teknolojisi, Çimhol A.Ş. Yayınları, No: 2, Cilt I, Ankara, 252 s.
- [21] Tokyay, M., Erdoğan, Y., Yeğınobalı, A., Ramyar, K. ve Turanlı, L. 1990, Termik santral küllerinin çimento ve beton katkı maddesi olarak kullanılma imkanlarının etüt ve envanteri projesi sonuç raporu, ODTÜ Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 46 s.
- [22] Gouda, G.R., 1983, Başarılı ve kârlı bir çimento fabrikasının altın anahtarı: hammadde karışımı (Çev. K. Burian), TÇMB Çimento Bülteni, 19 (178), 3-19 s.
- [23] Sipahi, F. ve Katnaş, F., 2000, Türkiye'deki çimento fabrikalarında kullanılan hammaddelerin özellikleri, TÇMB, Çimento ve Beton Dünyası, Sayı:28, 15-26 s.
- [24] Erdoğan, T. Y., 1995, Türkiye'de üretilen çimentolar, özellikleri ve kullanımları, Çimento sempozyumu, TMMOB inşaat ve kimya mühendisleri odası, Ankara, 67-80 s.
- [25] U.S. Department of transportation. Federal Highway administration, 1999, Portland cement, www.fhwa.dot.gov/infrastructure/materialsgrp/cement.html.
- [26] Şensöz, B.Ö. ve Yalçın, S., 2000, Çimento ve beton, Batıçim yayını, İzmir, 125 s.
- [27] Kocaçıtak, S., 1978, Çimento ve deneyleri, DSİ yayın no:882, 127 s.
- [28] Olcay, A., 1998, Kimyasal teknolojiler, Gazi Kitabevi, 301 s.
- [29] Shreve, R.N., 1983, Kimyasal proses endüstrileri 1 (Çev. A.İ. Çataltaş), İnkılap ve Aka kitabevleri, 538 s.
- [30] TS 19, 1992, Portland çimentoları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [31] TS 20, 1992, Yüksek fırın çimentoları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.
- [32] TS 21, 1994, Beyaz portland çimentosu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.
- [33] TS 22 ENV 413-1, 1998, Harç çimentosu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 5 s.
- [34] TS 26, 1992, Traslı çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 8 s.
- [35] TS 640, 1992, Uçucu küllü çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.
- [36] TS 809, 1994, Süper sülfat çimentosu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 5 s.
- [37] TS 3646, 1994, Erken dayanımı yüksek çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 5 s.
- [38] TS 10156, 1992, Katkılı çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.
- [39] TS 10157, 1999, Sülfatlara dayanıklı çimento, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.
- [40] Donan, D.J. and Lower, L.D., 1978, Boron compounds, Kirk and Othmer, Enc., Chem. Eng., John Wiley and sons Ltd., Newyork, 3rd Ed., 80-92 p.
- [41] Woods, W.G., 1994, An introduction to boron: history, sources, uses and chemistry, Environmental Health Perspect, Nov., 102, Supplement 7, 5-11 p.
- [42] Moseman, R.F., 1994, Chemical disposition of boron in animals and humans, Environmental Health Perspectives, Nov., 102, Supplement 7, 113-117 p.
- [43] Baudis, U. and Fichte, R., 1995, Boron and boron alloys, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A4, 281-293 p.
- [44] DPT, 2001, Bor tuzları, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Cilt II, 65 s.
- [45] Etiholding, 2003, Ürünler bor genel bilgi, www.etiholding.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp?hangi_sayfa=4_sayfa_a_1.
- [46] Roskill, 2002, The economics of boron, 10th Edition, 264 p.
- [47] Sönmez, E., 1991, Kırka tıncal cevheri ve konsantresinin zenginleştirilme olanaklarının araştırılması, Doktora tezi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 108 s. (yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [48] Özpeker, I., 2001, Bor yataklarının değerlendirilmesi, Türkiye borat yatakları, Workshop, İTÜ Maden Fakültesi, 16.03.2001, Edt. Kırıkoğlu, S., Budakoğlu, M. ve Çelenli, A., 57-68 s.
- [49] Acarkan, N., 2002, Boron products and their uses, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 1-5 p.
- [50] Balcı, S. and Çağlar, S., 2002, Boron application for fruit cultivation, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 189-192 p.
- [51] Tübitak, 2003, Tübitak Bor Raporu, Bilim ve teknoloji stratejileri vizyon 2023, Ekler, 41s.
- [52] Erarslan, K. and Karakoç, F., 2002, Boron ignition systems-1: Hydrogen engines and integrated systems, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 149-154 p.
- [53] Millennium Cell, 2002, Hydrogen on demand, www.millenniumcell.com/solutions/index.html.
- [54] Yılmaz, A., 2002, Her derde deva hazinemiz bor, Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı 414, 38-48 s.
- [55] Adams, L., Hosmane, S.N., Eklund, J.E., Wang, J. and Hosmane, N.S., 2002, Novel route boron-10 enriched pentaborane(9) from boric acid and its conversion to nido-¹⁰B₁₀H₁₄ and anti-¹⁰B₁₈H₂₂: Synthetic advance in polyhedral borane chemistry and in BNCT research, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 129-133 p.
- [56] Alma, M. H. ve Acemioğlu, B., 2002, Borlu bileşiklerin ahşap malzeme korumadaki yeri ve önemi, Proceedings of the 1st International Boron Symposium, Kütahya, 184-188 p.
- [57] Harben, R.W. and Dickson, E.M., 1984, An overview of the economics and market Outlook for borates, Industrial Minerals, 19-24 p.
- [58] Türker, S. ve Baradan, B., 1995, Uçucu kül ile yapılan kontrollü düşük dayanımlı malzemeler, Endüstriyel atıkların İnşaat sektöründe kullanılması sempozyumu bildiriler kitabı, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, Ankara, 91-103 s.
- [59] Aslan, A., 1998, Termik santral ve biyokütle atıkları ile tras katkılarının çimentonun mekanik dayanım ve hidrasyon özelliklerine etkilerinin araştırılması, Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s. (yayımlanmamış).
- [60] Manz, O. E., 1995, Worldwide production of coal ash utilization in concrete and other products, Presented at the 5th Canmet/ACI International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Milwaukee, USA.
- [61] Türker, P., Erdoğan B., Katnaş F., Yağınobalı A., 2003, Türkiye'deki uçucu küllerin sınıflandırılması ve özellikleri, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Yayınları, Ankara, 76 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [62] Tokyay, M., Erdoğan K., 1998, Uçucu küllerin karakterizasyonu, TÇMB Yayınları.
- [63] Baltacı, F., 1989, İnşaatlarda trasslı çimentonun kullanılabilirliği, DSİ Yayınları, Ankara.
- [64] Gray, D., 1977, Handling, placement and storage of ash to maximize utility and minimize environmental impact, A short course on technology and utilization of power plant ash.
- [65] İlhan, T., 1995, Sülfür-kalsiyum ve Silisyum-kalsiyum Uçucu külleri iyileştirme ve rolkriter'de kullanılmaları, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 120 s.
- [66] Koral, S. ve Özkul, H., 1995, Afşin-Elbistan uçucu küllerinin tuğla blok elemanı üretiminde kullanılma imkanlarının araştırılması, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu Bildiriler Kitabı, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, Ankara, 151-160 s.
- [67] Aitcin, P.C., Autefage F., Vaquier, A., 1986, Comparative study of the cementitious properties of different fly ashes, Proceedings 2nd CANMET/ACI International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid-Spain, Volume 1, 91-114 p.
- [68] Erdoğan T. Y., 1991, Strength properties of low-lime and high-lime fly-ash concretes, Proceedings of the Ninth International Ash Use Symposium, Volume 1, Concrete and related products, American Coal Ash Association, Washington D.C., January, 16-1, 16-12.
- [69] ACI Committee 226, 1987, Use of fly ash in concrete, ACI Materials Journal, C.84, No.5, 381-409 s.
- [70] TS EN 450, 1998, Uçucu Kül-Betonda kullanılan tarifler, Özellikler ve kalite kontrolü, Türk Standartlar Enstitüsü, Nisan, 13 s.
- [71] TS 639, 1998, Uçucu küller, Türk Standartları Enstitüsü, Nisan, 14 s.
- [72] TS EN 197-1, 2002, Çimento- Bölüm 1, Genel Çimentolar, Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Mart, 25 s.
- [73] Rilem Committee 73, SCB, 1988, Final report on siliceous by products for use in concrete, materials and structures, C.21, No.121, 69-80 s.
- [74] Enders, M., 1996, The CaO Distribution to mineral phases in a high calcium fly ash from Eastern Germany, Cement and Concrete Research, C.26, No.2, 243-250 s.
- [75] Hubbard, F.H. ve arkadaşları, 1985, Pulverized Fly ash for concrete, Compositional Characterization of UK PFA, Cement and Concrete Research, C.15, No.1, 185-198 s.
- [76] Mehta K., 1985, Influence of fly ash characteristics on the strength of portland-fly ash mixtures, Cement and Concrete Research C.15, No.1, 669-674 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [77] Tikalsky, P.J. and Carraquilla, R.L., 1992, Influence of fly ash on sulphate resistance of concrete, *ACI Materials Journal*, C.89, No.1, 69-75 p.
- [78] Dheir, R.K., Munday, J.L., Ong L.T., 1984, Investigation of the engineering properties OPC/Pulverised – Fuel-Ash Concrete :Strength devolepment and maturity, *Proceedings International Engineers*, 77 Part 2, 239-254 s.
- [79] Postacıoğlu, B., 1986, Beton: Bağlayıcı maddeler, Cilt 1, Teknik Kitaplar Yayınevi, İstanbul.
- [80] Yeğinoğlu, A., 1971, Uçucu kül, tras ve yüksek fırın cürufunun betonda katkı maddesi olarak kullanılması ve optimum uçucu kül oranlarının tayini, Araştırma raporu proje no:MAG-157/A, Tübitak, Ankara.
- [81] Tokyay M., 1993, Betonda uçucu kül kullanımı (Türkiye Deneyimi), Endüstriyel atıkların inşaat sektöründe kullanılması sempozyumu bildiri kitabı, TMMOB İnşaat Müh. Odası, Ankara, 135-150 s.
- [82] Wei, L., Naik T.R., Golden D.M., 1994, Construction materials made with coal combustion by-products, *Cement, concrete and aggregates*, CCAGDD, 16-11, 36-42 p.
- [83] Huang, W. And Lowell, W., 1990, Bottom ash as embankment material, *geotechnics of waste fills, theory and practice*, ASTM STP 1070, 71-85 p.
- [84] Tunalı, S., 1999, Alünitlerin kimyasal analizi ve ürünlerinin özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 96 s.(yayınlanmamış).
- [85] Gedikbey, T., 1985, Alünit mineralinden Alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi, *Anadolu Üniversitesi Müh.Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2, 1, 119-127 s.
- [86] Bozkurt R., 1985, Mineral el tanınma kitabı, Eskişehir, 145 s.
- [87] Gülensoy, H., 1968, Türk alünitlerinin termogravimetrik ve mikroklorimetrik metotla etüdü ve piroliz ürünlerinin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerinin tesbiti, *MTA Enst., Mec.*,71, 93-128 s.
- [88] Gülensoy H., 1971, Türkiye alünit cevherlerinin değerlendirilme çalışmaları, *Proje*, Tübitak, MGA 122/A, 71 s.
- [89] Gülensoy, H. ve Şengil İ.A., 1989, Alünit cevherlerinin değerlendirilmesi hakkında, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 31, 159-160, 67-83 s.
- [90] DPT, 2001, Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, Kimya sanayi hammaddeleri, Fosfat, kükürt, alünit çalışma grubu raporu, sekizinci beş yıllık kalkınma planı, cilt I, 126 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [91] MTA Yayınları, 1989, No.185, MTA Rap. No.1154.
- [92] Genç, S., 1989, Şaphane alümit cevherinin değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Eskişehir, 59 s.
- [93] Budnikov, P.P., Savelev, V.,G., 1965, Effect of additions of certain inorganic electrolyte salts on physico-mechanical properties of portland cement, Nauchn. Soobshch. Aziatsk. Fil.Gos. Vses.Nauchn. Issled Inst. Tsetemetn.prom., 7, 50-7 (1963) C.A. 63, 12854 (1965).
- [94] Nagai, S. and Harada, T., 1953, Preparation of potassium-ammonia mixed fertilizer and alumina cement, J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect. 56, 573-576 p.
- [95] Shapakidze V.N., 1962, Alunite cement, Tr. Kavkazsk Inst. Mineral'n Syr'ya Min. Geol. Okhrany Nedr SSSR, 2, 179-86 (1960), C.A.56,15160 (1962).
- [96] Saito, N., Miyazava, K., Asada, M., Japan 176, 440(1948),C.A. 45, 5387e (1951).
- [97] Kutateladze, K.S., Michedlov-Petrosyon, O.P., Gogicheva, Kh.I., 1953, Alunite cement, C.A. 48, 973e.
- [98] Dzhincharadze, N.G., Kutateladze, K.S., 1960, Processes during the firing of mixture dolomite-alunite, Trudy Gruzin Politekh. Inst.2, 82-9(1957), C.A.54, 14614.
- [99] Litvinenko, M., 1959, Alunite-anhydrite cement, Stroitel Materially 4, 10, 32-3 (1958), C.A. 53, 3643d.
- [100] Yıldız, A. Ve Genç, Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniv. Yayınları, A64, 453 s.
- [101] Sevinç, M., 1997, Madenler için kimyasal analiz yöntemleri, Yurt madenciliği geliştirme vakfı yayınları, 242 s.
- [102] TS 24, 1994, Çimentoların fiziki ve mekanik deney metotları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 28 s.
- [103] Mindess, S. and Young, J.F., 1981, Concrete, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall, Inc., 671 p.
- [104] Neville, A.M., 1996, Properties of concrete, John Wiley and sons Ltd., Newyork, 844 p.
- [105] Erdoğan, T.Y., 1995, Betonlu oluşturan malzemeler-çimentolar, Türkiye Hazır Beton Birliği, İstanbul, 120s.
- [106] TS 1227 ISO 3310-1, 1996, Deney elekleri-tel örgülü deney elekleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 7 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

[107] TS 3452, 1984, Beton kimyasal katkı maddeleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 8 s.

[108] TS 819, 1988, Rilem-Cembureau standart kumu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6 s.

