

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BORAKS VE BORİK ASİT ÜRETİMİNDE ORTAYA
ÇIKAN KATI ATIKLARIN ÇİMENTO
SANAYİİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Kimya Müh. İffet YAKAR ELBEYLİ

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

95086

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PIŞKIN

SPişkin
Prof. Dr. Evren BOZAT
Doç. Dr. Cemalettin YAMALIN

İstanbul, 2000

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. BOR MİNERALLERİ VE BİLEŞİKLERİNE GENEL BAKIŞ	2
2.1 Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).....	3
2.2 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....	3
2.3 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	4
2.4 Kernit (razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	4
2.5 Bor Kaynağı ve Bor Yataklarının Oluşumu	4
2.6 Önemli Bor Ürünleri	5
2.6.1 Borik asit (H_3BO_3)	5
2.6.2 Susuz borik asit (B_2O_3)	6
2.6.3 Boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	6
2.6.4 Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	7
2.6.5 Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	7
2.6.6 Sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	8
2.7 Bor Bileşiklerinin Kimya Sanayii'nde Kullanımı	8
3. BOR BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİMİ VE ÜRÜN ÖZELLİKLERİ	12
3.1 Türkiye'de Üretim Yöntemi ve Teknolojisi	12
3.1.1 Bandırma'da boraks üretimi	12
3.1.2 Kırka'da boraks üretimi	14
3.1.2.1 Tinkal konsantresinden boraks üretimi	14
3.1.3 Türkiye'de borik asit üretimi	16
3.2 Dünya'da Üretim Yöntemi ve Teknolojisi	20
3.2.1 United States Borax and Chemical Corporation (U.S. Borax) Prosesi.....	20
3.2.2 Kerr-Mc Gee Chemical Corporation Prosesi	20
3.2.3 American Borat Company (A.B.C) Prosesi	20
4. BORAKS VE BORİK ASİT ATIKLARININ OLUŞUMU, ÖZELLİKLERİ VE ÇEVREYE ETKİLERİ	21
4.1 Boraks ve Borik Asit Atıklarının Oluşumu	21
4.1.1 Boraks atıklarının oluşumu	21

4.1.2	Borik asit atıklarının oluşumu	22
5.	ÇİMENTO ÜRETİMİ	23
5.1	Çimento Üretim Sistemleri	23
5.1.1	Yaş sistem fırınlar	23
5.1.2	Kuru sistem fırınlar	25
5.2	Çimentoların Sınıflandırılması	27
5.3	Çimento Hammaddeleri	28
5.3.1	Kireç bileşeni	28
5.3.1.1	Kalker	28
5.3.1.2	Tebeşir	29
5.3.1.3	Marn	29
5.3.2	Kil bileşeni	30
5.3.2.1	Kaolin grubu	30
5.3.2.2	Montmorillonit grubu	30
5.4	Çimento Üretiminde Kullanılan Yardımcı Hammaddeler	30
5.4.1	Alçıtaşı	30
5.4.2	Tras	31
5.5	Portland Çimentosunun Bileşenleri ve Çimentonun Fizikokimyasal Yapısı	31
5.5.1	Portland klinkeri	31
5.5.2	Klinker bileşenlerinin özellikleri	33
5.5.3	Hidrate bileşikler	34
5.5.3.1	Ara suyu	34
5.5.3.2	Adsorbsiyon suyu	34
5.5.3.3	Zeolitik su	35
5.5.3.4	Hidratasyon ve kristalizasyon suyu	35
5.5.3.5	Bünye suyu	35
5.5.3.6	Hidrate kireç	36
5.5.3.7	Hidrate silis	36
5.5.3.8	Hidrate alümin	36
5.5.3.9	Hidrolik özellik	37
5.5.4	Hidratasyon	38
5.5.5	Kristalizasyon	38
5.5.6	Sertleşme	39
5.6	Portland Çimentosunun Kimyasal Bileşim Formülü	40
5.6.1	Çimento bileşiminin limitlendirilmesi	41
5.7	Çimentonun Kimyasal Bileşiminde Yer Alan Bileşenlerin Çimento Üzerine Etkileri	42
5.7.1	Silikat modülü	43
5.7.2	Alümin modülü	43
5.7.3	Kireç doygunluk faktörü	44
5.7.4	Kireç standardı	44
5.7.5	Majör elementler	44
5.7.6	Minör elementler	46
5.8	Çimentonun Fiziksel Özellikleri	47
5.8.1	Yoğunluk	47
5.8.2	Priz süresi	47
5.8.3	Hacim sabitliği	47
5.8.4	İncelik	48
5.8.5	Dayanımlar	48

6.	DTA-TG ANALİZ YÖNTEMİ	49
6.1	Isıl Analizin Tanımı	49
6.2	Isıl Analiz Yöntemlerinin Sınıflandırılması	49
6.2.1	Diferansiyel termal analiz (DTA)	50
6.2.2	Termogravimetrik analiz (TGA)	51
6.2.3	Diferansiyel termogravimetri (DTG)	52
6.3	Termal Analizin Endüstride Kullanılması ve Endüstriyel Uygulamalara Örnekler	53
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
7.1	Kullanılan Malzemelerin Özellikleri	55
7.1.1	Çimento	55
7.1.2	Boraks ve borik asit atıklarının özellikleri	56
7.1.2.1	Kimyasal bileşimler, özgül yüzey, özgül ağırlık, ısı analizler.....	56
7.2	Atık Katkılı Çimento Üretimi	60
7.2.1	Çimento numunelerinin hazırlanması	62
7.2.2	Testlerin uygulanması	62
8.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	63
	KAYNAKLAR	68
	ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGE LİSTESİ

A	Al_2O_3 miktarı
a	havanın mutlak hacmi
C	bağlı kireç
c	serbest kireç
c'	çimento
e	su miktarı
F	Fe_2O_3 miktarı
k	kullanılan çimentoya ait katsayı
L	kireç limiti
R	Al_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarlarının toplamı
R'	dayanım
S	SiO_2 miktarı
t	zaman
ΔT	sıcaklık farkı
T_m	ortam sıcaklığı
T_r	referans madde sıcaklığı
T_s	numune sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing Materials
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Differential Thermogravimetri
KDF	Kireç Doygunluk Faktörü
KS	Kireç Standardı
LSF	Lime Saturation Factor
PET	Polietilenteraftalat
PÇ	Portland Çimentosu
TG	Thermogravimetric Analysis
TMA	Thermomechanical Analysis
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
XRD	X Ray Diffraction



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Bor mineralleri ve rafine borun kullanım alanları.....	9
Şekil 3.1	Bandırma Etibank boraks fabrikası akım şeması	13
Şekil 3.2	Kırka bor türevleri tesisi akım şeması	15
Şekil 3.3	Bandırma Etibank borik asit fabrikası akım şeması	17
Şekil 3.4	Kalsine kolemanitten borik asit üretimi	19
Şekil 4.1	Bandırma Etibank boraks fabrikasında atıkların oluşum yerleri	21
Şekil 4.2	Bandırma Etibank borik asit fabrikasında atıkların oluşum yerleri	22
Şekil 5.1	Ana hatları ile yaş sistem çimento üretimi	24
Şekil 5.2	Ana hatları ile kuru sistem çimento üretimi	26
Şekil 7.1	Borik asit atığının XRD diyagramı	57
Şekil 7.2	Boraks atığının 450 ⁰ C’de DTA-TG analizi	57
Şekil 7.3	Boraks atığının 1100 ⁰ C’de DTA-TG analizi	58
Şekil 7.4	Boraks atığının 400 ⁰ C’de DSC analizi	58
Şekil 7.5	Borik asit atığının 450 ⁰ C’de DTA-TG analizi	59
Şekil 7.6	Borik asit atığının 1100 ⁰ C’de DTA-TG analizi	59
Şekil 7.7	Borik asit atığının 400 ⁰ C’deki DSC analizi	60
Şekil 8.1	Alçıtaşının 450 ⁰ C’deki DTA-TG analizi	65
Şekil 8.2	Alçıtaşının 400 ⁰ C’deki DSC analizi	65

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Önemli bor mineralleri ve bileşikleri	2
Çizelge 2.2	Sanayiinde kullanılan önemli bor bileşikleri	3
Çizelge 5.1	Çimento üretiminde döner fırın ısı prosesleri	27
Çizelge 5.2	Klinkerde bulunan kalsiyum alüminatlar	34
Çizelge 5.3	Sönmüş kirecin çözünürlük değerleri	36
Çizelge 5.4	ASTM standartlarında çeşitli tip çimentolar için limitlendirme	41
Çizelge 5.5	Portland çimentolarının kimyasal özellikleri	42
Çizelge 5.6	Portland çimentosunun kimyasal bileşimi	45
Çizelge 7.1	P.Ç 42.5 çimentosunun kimyasal bileşimi	55
Çizelge 7.2	P.Ç 42.5 çimentosunun başlıca bileşimleri	55
Çizelge 7.3	P.Ç 42.5 çimentosunun mekanik özellikleri	55
Çizelge 7.4	P.Ç 42.5 çimentosunun fiziksel özellikleri	55
Çizelge 7.5	Klinkerin kimyasal bileşimi	56
Çizelge 7.6	Alçıtaşının kimyasal bileşimi	56
Çizelge 7.7	Boraks atığının kimyasal bileşimi	56
Çizelge 7.8	Borik asit atığının kimyasal bileşimi	56
Çizelge 7.9	Boraks ve borik asit atıklarının özgül yüzey ve özgül ağırlıkları	57
Çizelge 7.10	Farklı çözelti oranlarıyla yapılan soda liçinde elde edilen verimler	61
Çizelge 7.11	Deneylerde kullanılan numunelerin bileşimleri	62
Çizelge 7.12	Atık katkılı çimentonun hazırlanmasında kullanılan su miktarları	62
Çizelge 8.1	Çimento numunelerinin fiziksel özellikleri	63
Çizelge 8.2	Çimento numunelerinin mekaniksel özellikleri	63

ÖNSÖZ

Çevrenin ve doğanın korunmasını amaçlayan bu tezin oluşturulmasında, bilgisi hoşgörüsü ve tecrübeleri ile her türlü desteğini gördüğüm Sayın Hocam Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin bana verilmesindeki katkılarından dolayı Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN'e çok teşekkür ederim.

Tezimin deneysel çalışmalarının gerçekleştirilmesinde bana olanak sağlayan AKÇANSA Kalite Kontrol Müdürü Sayın Erol ÖZBEK'e ve laboratuvar çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince bana gösterdiği destekten dolayı eşim Sayın Mak. Müh. M. Mekin ELBEYLİ'ye, yaşantımın ve eğitimimin her döneminde bana emek harcayan ve destek olan anneme ve babama, ayrıca kardeşime en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.



ÖZET

Bu çalışmada, boraks ve borik asit üretiminde ortaya çıkan katı atıkların çimento sanayiinde alçıtaşı ve katkı maddesi olarak değerlendirilmesi ele alınmıştır. Özellikle boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) üretiminde kullanılan tinkal minerali ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) üretiminde kullanılan kolemanit minerali ($\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ekonomik açıdan çok önemlidir. Bu üretimler sırasında tesislerde her yıl 145.000 ton (yaş bazda) katı atık oluşmakta ve çevreye verilmektedir. Minerallerin işlenmesi sırasında, filtrelerin randımanlı çalışmaması, minerallerin içermiş olduğu boraksın ve borik asitin, atık kil içerisinde kalmasına neden olmaktadır. Özellikle B_2O_3 miktarı borik asit atıklarında %7'ye, boraks atıklarında ise %17'ye kadar çıkmakta, bu durum hammadde kaybını dolayısıyla ekonomik kayıpları beraberinde getirmektedir. Bu atıkların yapılan kimyasal analizleri neticesinde borik asit atığının %90 oranında alçıtaşından ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluştuğu, boraks atığının ise kil ile aynı bileşenleri içerdiği tespit edilmiştir. Portland çimentosu üretiminde klinkere priz süresini ayarlamak amacıyla %3-5 oranında alçıtaşı katılmaktadır. Borik asit atığı, alçıtaşı özelliği gösterdiğinden dolayı klinkere farklı oranlarda katılmış ve çimentoda yer alan standartlarla karşılaştırılmıştır. Boraks atığı ise katkı maddesi olarak portland çimentosuna (P.Ç.42,5) katılmış, bor konsantrasyonunun çimento yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu şekilde değişik katkı oranlarıyla oluşturulan çimento numunelerinin kimyasal analizleri yapılarak, TS 24'e göre dayanım, donma başlangıcı ve sonu, hacim sabitliği, incelik, özgül ağırlık, özgül yüzey gibi fiziksel testler uygulanmıştır. Kalite kontrol testlerinin uygulanması sonucunda, borik asit atığı katkılı numunelerin, standartlara uygun sonuçlar verdiği ve çimento sanayiinde kullanılabileceği saptanmıştır. Boraks atıklarının ise içerdikleri B_2O_3 miktarının düşürülmesiyle, çimento sanayiinde ek hammadde olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

ABSTRACT

In this study, the solid wastes which originate in the production of boric acid and borax were tried to evaluate in the cement industry as gypsum and additive materials. The tincalc mineral ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) which is used in borax production ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and the colemanite mineral ($\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) used in boric acid production (H_3BO_3) are very important from economic point of view. During this process 145.000 tones per year of solid wastes are formed and given to environment. Because of the deficiency of filters, the waste materials contain borax and boric acid, also. The B_2O_3 ratio is 7 % in boric acid wastes and 17 % in borax wastes. It was determined that gypsum ratio in the boric acid waste was 90 % and borax waste consisted of the same components as way. Gypsum as of 5 % was mixed with clinker in order to regulate the setting time in Portland cement process due to the boric acid waste showed the gypsum properties and compared to the standard values for cement. The borax waste was used in Portland cement as an additive material and the effect of boron concentration on the cement structure was investigated. The cement samples produced were applied for same physical and chemical analysis. Some physical tests such as resistance, initial and final of setting times, volume fixness, fineness, specific gravity, specific surface (TS 24) were done. It was determined that with boric acid and borax waste additives, the samples produced gave better results according to the standard values after applying the quality control tests and could be used as an additive material after decreasing the B_2O_3 amount in the borax wastes.



1. GİRİŞ

Türkiye, dünya bor rezervlerinin %63'üne sahip olup A.B.D.'den sonra en büyük bor mineralleri üreticisidir. Ülkemizde büyük potansiyele sahip olan hidrate bor mineralleri, kimya endüstrisinin temel hammaddesidir ve sanayinin her alanında kullanılmaktadır.

Rafine bor (bor türevleri, bor bileşikleri) üretimi sırasında, tesislerde yüksek konsantrasyonda B_2O_3 (bor oksit) içeren ve sulu çamur görünümünde olan katı atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar, toksik etkileri beraberinde getirerek canlı hayata zarar vermektedir. Bu zarar, atık içerisindeki bor oksitin, yağmur suları vb. etkenlerle toprağa, yeraltı sularına karışmasıyla oluşmakta ve ekolojik dengenin bozulmasına yol açmaktadır.

Boraks ve borik asit atıklarının teknolojik koşullara uygun olarak değerlendirilmesi ve hammadde olarak sanayine geri kazandırılması, çevrenin korunması açısından üzerinde çalışılması gereken önemli bir konudur.

2. BOR MİNERALLERİ VE BİLEŞİKLERİNE GENEL BAKIŞ

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementinin simgesi B, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, ergime noktası 2190 ± 20 °C'dir. Elmaştan sonra en sert madde olan ametal bor gri-siyah veya yeşilimsi sarı renkli bir yapıdadır. Yer kabuğunda ortalama 10 ppm olan bor konsantrasyonu denizlerde 3-5 ppm arasında değişmektedir. Yüz elliden fazla mineralin bileşiminde yer almasına rağmen tabiatta serbest olarak bulunmaz. Ekonomik konsantrasyonlarda en fazla bulunan bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyumun hidrate olmuş boratlarıdır.

Önemli bor cevherleri ve bileşimleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Bu minerallerden bazıları bor endüstrisi bakımından çok önemlidir. En önemlileri tinkal, kolemanit, üleksit ve kernit (razorit)'tir. Bor minerallerinin çoğu bazı uygulamalarda direkt olarak kullanılabilmesine rağmen üretilen miktarın çok büyük bir kısmı tesislerde işlenerek daha yüksek katma değerli rafine bor bileşiklerine (türevlerine) dönüştürülür.

Çizelge 2.1 Önemli bor mineralleri ve bileşikleri (Pişkin, 1982)

Mineral	Kimyasal Formülü	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
Tinkal (ham boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36.5	47.2
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	47.8	30.9
Kernit (razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	50.9	26.4
Üleksit	Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ ·16H ₂ O	43.0	35.6
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50.9	21.9
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49.8	18.1
Priseit	Ca ₅ B ₁₂ O ₂₃ ·7.5H ₂ O	50.7	15.4
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ ·5H ₂ O	49.6	49.6
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	-
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50.5	26.1
İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·13H ₂ O	37.6	42.1
Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ ·H ₂ O	41.4	10.7
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ ·H ₂ O	21.8	05.6
Sassolit (doğal borik asit)	H ₃ BO ₃	56.4	43.6

Sanayide yaygın olarak kullanılan bor bileşiklerinden başlıcaları, Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Sanayide kullanılan önemli bor bileşikleri (Poslu, 1994)

Bileşik	Kimyasal Formül	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	47.2
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8	30.9
Susuz boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.2	0.0
Borik asit	H ₃ .BO ₃	56.3	43.7
Sodyum perborat tetrahidrat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22.7	46.8
Sodyum perboratmonohidrat	NaBO ₃ .H ₂ O	34.8	18.0
Susuz borik asit	H ₃ BO ₃	100	0.0

2.1 Tinkal (Na₂B₄O₇.10H₂O)

Sodyum borat hidratı olup kimyasal bileşimi %16.26 Na₂O, %36.51 B₂O₃ ve %47.2 H₂O içerir. Dünya bor tüketiminin %75'ine cevap vermekte olup A.B.D California Boron County'de ve Türkiye Eskişehir Kırka'da çok miktarda çıkarılmaktadır. Kristal yapısı kısa prizma şeklindedir. Özgül ağırlığı 1.72, sertliği, 2-2.5'dir.

Tinkal temizdir ve cam gibidir. Fakat açık havada dehidratasyona uğradığından yüzey kısmı veya tamamı ince taneli boraks pentahidrat kümesi halinde dönüşür ve tebeşir beyazı renginde olur. Çizgisi beyazdır. Tadı alkali tadındadır. Benzen alevinde ergir ve boraks camı meydana getirir. Alkali bir eriyik vererek suda çözünür. Tinkal, çamurlu ve tuzlu göllerin buharlaşması sonucu oluşan yataklarda, halit (NaCl), üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O), jips (CaSO₄.2H₂O), kalsit (CaCO₃) gibi mineraller bulunur. Ayrıca susuz bölgelerde, toprakta veya sıcak su kaynaklarında tinkale rastlanır.

2.2 Kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O)

Kalsiyum borat hidratı olan kolemanit, kimyasal olarak %27.31 CaO, %50.90 B₂O₃, %21.87 H₂O bileşimlerine sahiptir. Türkiye'de ise Kütahya Emet bölgesinde yaklaşık 173 milyon rezerve sahiptir. Prizmatik kristaller halinde bulunur. Sertliği 2.5 olup 20-25°C'de suda, çok yavaş çözünür. Sıcak klor asidinde çözünerek borik asit oluşturur. Parlaklığı camsıdır. Beyaz,

sarımsı beyaz ve çamurlu beyaz renklerindedir, saydamdır. Kolemanit ısıtıldığında çatırdayarak pudra halinde kavrulur. Genellikle hovlit ($\text{Ca}_2\text{SiB}_5\text{O}_9(\text{OH})_5$), üleksit, jips, kalsit ve selestit gibi minerallerle beraber bulunur. Özellikle cam yünü ve borik asit imalinde kullanılır.

2.3 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Bir sodyum kalsiyum borat hidratı olan üleksit, kimyasal olarak %7.09 Na_2O , %14.06 CaO , %42.94 B_2O_3 , %35.54 H_2O bileşimine sahiptir. Beyaza çalan şeffaf bir mineral olup, görünüşüne uygun olup olarak "pamuk topu" ismi verilmiştir. Ufak yumrular ve mercekler halinde bulunur. Ekseri lifli görünüm verir ve daha çok uzun lifler halindedir. Üleksit soğuk suda az, sıcak suda ise soda eriyiği bırakarak ayrışır. Kurak bölgelerde kurumuş tuzlu göllerde bulunur. Boraks, halit (NaCl), kolemanit ve diğer kalsiyum borat gibi birleşik mineraller, üleksitten oluşmuşlardır.

2.4 Kernit (razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Sodyum borat hidratı olan kernitin kimyasal bileşimi şöyledir : %22.63 Na_2O , %50.76 B_2O_3 , %26.50 H_2O . Prizmatik kristaller halindedir. Düzgün olmayan şekillerde gözüktür. Sertliği 2.5 olup bazı düzlemlerde, yönlerde değişmeler gösterir. Mineral, dağınık kıymık lifler halinde kolayca ezilir. Özgül ağırlığı 1.908 gr/cm^3 ile 1.930 gr/cm^3 arasında değişir. Camsı parlaklık gösterir, genel olarak beyaz renkte ve yüzeyinde oluşan tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) tabakasından dolayı saydamdır ve çizgisi beyazdır.

2.5 Bor Kaynağı ve Bor Yataklarının Oluşumu

Magmada bulunan borun bir kısmı, mağnetik kayaçların içinde bor silikat olarak kalır. Diğer kısmı, volkanik getirimlerle yüksek sıcaklıklarda buhar şeklinde atmosfere verilir. Daha düşük sıcaklıklarda hidrotermal evrede çözülür veya gaz halde hidrosferde toplanır. Buna göre bor kaynakları; kayaçların bünyesindeki borun, bozulma sonucu kalması volkanik aktivite olan buhar ve çözeltiler, organizma artıklarıdır.

Bor yataklarının oluşturdıkları yerlerde volkanik kayaçların ve volkanik kaynaklı malzemenin çok yaygın ve yoğun olması, boratların tüfleri içinde yataklanması, bunların oluşumu ile volkanizma arasında sıkı bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. Boratların göl

içinde kimyasal çökelmeleri için gerekli bor beslenmesi, volkanik patlamalar ve volkanik kökenli sıcak sular tarafından sağlanmıştır.

Boratların göllerde çökmesini kontrol eden koşullar; göl suyunun sıcaklığı, ortamın buharlaşma hızı, suyun pH'sı, basınç, dip ve yüzey akıntıları. Bu etkenlerden göl suyunun sıcaklığı yüksek olursa, boratların çözünürlükleri artacak, düşük olursa azalacaktır. Düşük pH'lar da boratların çözünürlüğü çok artmakta çökme olayı durmaktadır. Boratların çökmesi için pH 8.5-11 arasında olmalıdır.

Borat yataklanması, gölün dip ve yüzey akıntılarından korunmuş, hareketsiz bölgelerde, suyun bor içeriği açısından doygunluğa erişmesi sonucu oluşur. Bor yataklarının devamlılık göstermeyip mercerler halinde olması bu yüzdendir. Türkiye'nin ekonomik değerler ifade eden borat yatakları; Kırka, Emet, Bigadiç ve Kestelek borat yataklarıdır (MTA, 1965).

2.6 Önemli Bor Ürünleri

Bor'un pek çok türevleri vardır. Ancak bunlardan sadece beşi şu anda büyük miktarlarda kullanılmakta ve pazarlanmaktadır. Bunlar, borik asit, susuz borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborattır.

2.6.1 Borik asit (H_3BO_3)

Borik asit endüstride çok miktarda kullanılan bor bileşiğidir. Kimyasal bileşimi %56.30 B_2O_3 , %43.70 H_2O içerir. Molekül ağırlığı 61.84, özgül ağırlığı 1.435 gr/cm^3 'dür. Borik asit beyaz, parlak, altıgen pulcuklar halinde kristalleşen ve suda çözünen bir asittir. Suda erime oranı 10°C 'de, 19.5g/l, 20°C 'de, 49g/l, 100°C 'de, 379 g/l'dir. Ergime derecesi 169°C 'dir. Açıkta havada, 108°C 'de ısıtıldığında suyunu kaybederek metaborik aside (HBO_2) dönüşür.

Borik asit, tinkal, kernit veya kolemanitten, üleksitten ve boraks içeren göl sularından elde edilir. Uygulamada en çok kernit, boraks, kolemanit tercih edilir. Boraks ve kernitten borik asit üretiminde, konsantre boraks veya kernit cevheri suda çözüldükten sonra karıştırmak suretiyle %78'lik H_2SO_4 ile muamele edilir.

2.6.2 Susuz borik asit (B_2O_3)

Bor trioksit veya susuz borik asit olarak da bilinen bor oksit (B_2O_3), çeşitli bor oksitleri içinde ticari bakımdan tek önemli olanıdır. Buna göre borun monoksit ve dioksiti (BO , B_2O_3 , BO_2) ve çok az oranda oksit içeren B_6O , B_7O , $B_{12}O_2$, $B_{13}O_2$, gibi bileşikler de olduğu araştırmalar sonucu bulunmuştur. Bunlardan rombohedral kristalin $B_{12}O_2$ 'nin bor karbürün sertliğine yakın bir sertlikte olduğu bulunmuştur. Renksiz, camsı yapıda olan bor oksit, borik asitin yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak suyun uçurulması ile elde edilir.



Uygulamada B_2O_3 , borik asidin 1-2 mmHg basıncına karşılık gelen vakumda 260-270°C ısıtılmasıyla elde edilir. B_2O_3 , oda sıcaklığında oldukça hidroskopiktir ve çok çabuk borik aside dönüşür. Ergime noktası 580°C civarındadır. Yüksek sıcaklıklarda (1000°C) bor oksit birçok metal oksidi çözer ve bu yüzden ortamda oksijen olduğunda metalleri korozyona uğrattır. Erimiş bor oksit su buharı ile kolaylıkla reaksiyona girerek HBO_2 gazını oluşturur.



Bu reaksiyon cam üreticileri için ekonomik açıdan önemlidir. Zira cam üretimi esnasında B_2O_3 kayıpları ortamda su bulunduğunda oldukça artmaktadır. Bu yüzden susuz boratlar veya bor oksit, hidratlı tuzlara, boraks veya bor okside karşı tercih edilir.

2.6.3 Boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Disodyum tetraborat olarak da adlandırılan boraks dekahidrat, teknolojik olarak alkali metal boratların en önemlilerinden biridir. Doğada büyük rezervler halinde bulunan tinkal, rafine edilip kristal hale getirilmiştir. Molekül ağırlığı 381.43 özgül ağırlığı 1.71 g/cm³ (20°C) olan boraks dekahidrat %36.5 B_2O_3 , %16.25 Na_2O , %47.23 H_2O içerir. 740°C'de erir. Suda çözünür ve hidrolize olarak hafif alkali bir çözelti verir. %3'lük boraks çözeltisinin 20°C'de ki pH'ı 9.25'dir. Suda çözünürlüğü sıcaklıkla artar. Bu arada 60°C civarında beş kristal sulu yapıya dönüşür.



Türkiye'de boraks üretimi 1970'e kadar kolemanitten bu yöntemle göre yapılırken ekonomik olmadığı için terkedilerek tinkalden üretime geçilmiştir. Bunlardan başka %1.5-1.77 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren California'daki Searless gölü tuzlu sularından sodyum ve potasyum tuzları ile birlikte buharlaştırma veya karbonatlaştırma yöntemleriyle önemli miktarda da boraks üretilmektedir.

2.6.4 Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Disodyum tetraborat pentahidratın, molekül ağırlığı 291.35, özgül ağırlığı 1.88 g/cm³'dir. Mineral adı tinkalkonit olan pentahidrat, doğada, boraksın atmosferde dehidratasyonundan oluşan birikintiler halinde bulunur.

Çeşitli yöntemlerle, boraks üretiminin kristalleşme safhasında, ortamın şartları değiştirilerek sodyum tetraborat pentahidrat elde edilir. Sodyum tetraboratın, dekahidrat veya pentahidrat şeklinde kristalleşmesi öncelikle ortamın sıcaklığına bağlıdır. Doymuş boraks çözeltisi 60-65°C'nin üstünde tutularak karıştırılırsa, hegzagonal, muhtemelen rombohedral yapılı pentahidrat kristalleri elde edilir. Kristaller ayrı sıcaklıkta dekantasyon veya santrifüj yoluyla ayrılır ve kurutulur. Ana çözelti ise tekrar devreye sokulur. Pentahidrat genellikle buharlaştırma yöntemi ile boraks üretiminde bir yan ürün olarak da elde edilir. Konsantre edilmiş ve 5-6 molekül suyu uçurulmuş boraks cevheri veya konsantre kernit cevheri de ham pentahidrat olarak "razorit 46" adı altında pazarlanır.

2.6.5 Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

Disodyum tetraborat, molekül ağırlığı 201.27g, özgül ağırlığı 2.3 g/cm³ olup, renksiz ve çok sert bir kristaldir. Hem camsı hem de çeşitli kristalin yapılarında bulunur. Bunlardan α -kristalin şekli boraks hidratlarının dehidratasyonu ile elde edilir. 600-700°C'de kararlı durumdadır. Camsı susuz boraks kristal sulu bileşiklere nazaran suda daha yavaş çözünür. Kristalin susuz boraks nemli havadan H_2O absorbe eder, 700°C'de susuz hale gelir ve 742.5°C'de ergir. Susuz sodyum tetraborat, boraksın kademeli olarak ısıtılıp kristal suyunun uçurulması ile elde edilir. Boraks öğütüldükten sonra iki kademedede 370°C'e kadar ısıtılır. Bu kavurma işlemi döner fırınlarda yapılır.

Birinci kademedede boraks 4-5 molekül, ikinci kademedede 2-3 molekül kristal suyunu kaybeder. Kavrulduktan sonra daha 2-4 molekül kristal suyu içeren boraks üstten brülörlerle ısıtılan özel potalarda ergitilir. Ergimiş tetraborat çok tahrip edici bir madde olduğu için işlem,

ergitildikten sonra katı hale getirilmiş bir tetraborat tabakası üstünde yüzeye direkt alev gönderilerek yapılır. Ergimiş ürün demir potalara alınıp soğutulduktan sonra kırılır ve işlem sırasında karışmış olabilecek demir, manyetik ayırıcılarla ayrılır.

2.6.6 Sodyum perborat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Sodyum metaborat (NaBO_2), sodyum ve bor elementlerini 1:1 oranında içerir. Bu bileşim, H_2O_2 katkısıyla, suda metaborata göre daha az çözünen bir madde oluşturur ki bu sodyum perborat olarak tanımlanmaktadır. X- ışınları çalışmalarıyla oksijen köprüsü ile bağlandığı gözlenmiştir. Sodyum perboratın genel formülü $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ veya $\text{NaBO}_3 \cdot (\text{X}+1)\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilmektedir.

Bu formüllerde X'in değeri 0-3 arasında değişmekte ve sırasıyla sodyum perborat monohidrat, dihidrat, trihidrat, ve tetrahidrat olarak isimlendirilmektedir.

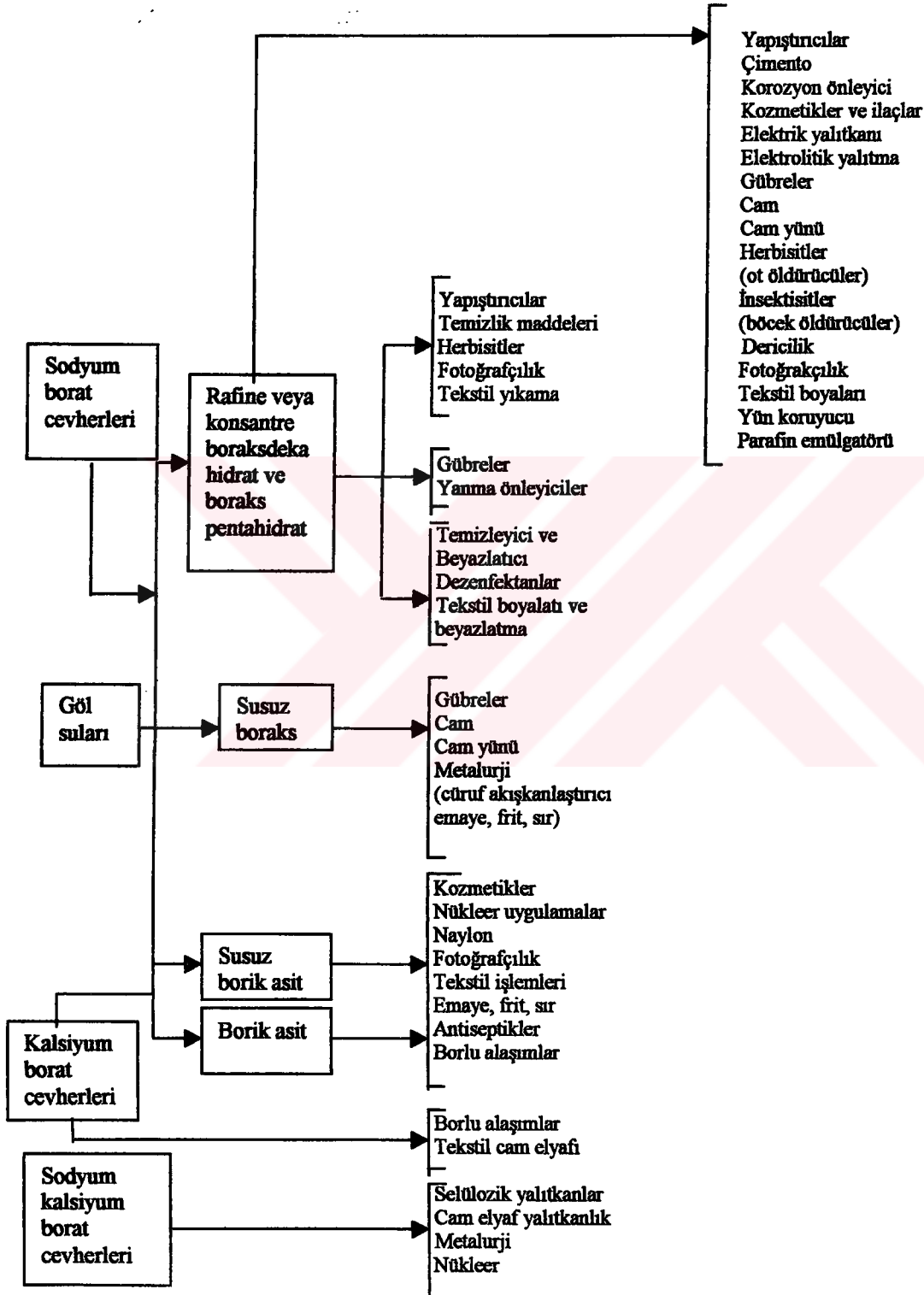
Sodyum perborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 63°C 'de kendi kristal suyunda erir, ancak bu arada bozunmaya da uğrar. Kuru hava akımında $50-55^\circ\text{C}$ 'de üç mol kristal suyunu kaybederek monohidrat haline dönüşür. Sulu doygun çözeltisinin pH'ı 10.0-10.3'tür ve çözeltideki reaksiyonu baziktir. Perboratın çözünmesi için ısıya gereksinim vardır. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünme ısısı -49.9 kJ/mol 'dür. Kristalleşirken ise ısı açığa çıkmaktadır.

Perboratlar en fazla deterjanlara katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu işlem yapılırken, içindeki aktif oksijenin %10'dan fazla olması dökme ağırlığının 0.7 kg/l'den fazla olması belirli bir tane iriliğinde (1mm, 0.1mm arası, ortalama 0.2-0.4 mm) olması ve depolama sırasında topaklanma yapmaması için neminin hiçbir zaman %1'in üstüne çıkmaması istenir. Ticari perborat %97-98 sodyum perborat içerir. Sodyum perborat ayrıca tekstil sanayiinde; mum, reçine, sünger ve tutkal sanayiinde, kozmetik sanayiinde, tıpta ve organik peroksitlerin üretiminde kullanılmaktadır (DPT, 1996).

2.7 Bor Bileşiklerinin Kimya Sanayii'nde Kullanımı

Bor cevherleri ve türevleri ticari olarak çok geniş ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Günlük hayatımızda ve endüstride çeşitli amaçlarla kullanılan çok sayıda bor bileşikleri içinden en önemlileri boraks, sodyum tetraborat pentahidrat, susuz sodyum tetraborat, borik asit, sodyum perborat, susuz borik asittir.

Çeşitli endüstriyel uygulamalar için uygun bor bileşiklerini üretmek üzere gerekli girdiler son derece değişkendir. Çünkü, bazı sanayiilerde mineral konsantreleri kullanılırken bir kısmında rafine boratlar tercih edilmektedir. Bazı durumlarda ise, fiyat ve bulunabilirliğine bağlı olarak mineral konsantreleri ile rafine boratlar birbirinin yerini alabilmektedir. Bugün, dünyada bor ürünleri, özellikle Şekil 2.1'de belirtilen endüstri dallarında tüketilmektedir.



Şekil 2.1 Bor mineralleri ve rafine borun kullanım alanları (DPT, 1988)

Bor silikat veya pyrex gibi özel camlarda borik asit ve boraks birlikte kullanılır. Camların genleşme katsayılarını düşürür. Ayrıca camın yansıtma özelliğini, çizmeye ve asit etkisine karşı dayanıklılığını artırır. Seramik yapımında kullanılan boraks, sırların akışkanlığını ve olgunlaşma ısını düşürüp, parlaklığını artırır, koyu ve parlak renk kazandırır.

Sabun ve deterjanlarda mikrop öldürücü ve yumuşatıcı etkisiyle %10 oranında boraks dekahidrat ve beyazlaştırıcı özelliğini arttırmak için deterjanlara %15-20 oranında sodyum perborat karıştırılır.

Toprağın bor içeriğinin düşük oluşu ve bitki türüne göre boraks gübrelere katılmaktadır. Öte yandan bol miktarda kullanıldığında bitki yok edici etkisi vardır. Bor karbür (B_4C) ve bor nitrür (BN) döküm kalıpları çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme olarak, püskürtme memelerinde ise aşınmaya dayanımı nedeni ile kullanılmaktadır.

Elmas ve bor nitrürden sonra bilinen en sert madde olan bor karbürün ergime derecesi $2450^{\circ}C$ olup, büyük bir sıkıştırılma dayanımı, radyasyona karşı koyma ve kimyasal reaksiyonlara girmeme gibi özellikleri vardır. Aşınmaya karşı dayanımı fazla, özgül ağırlığı ise düşüktür. Bu nedenle uçak ve askeri araçlarda seramik zırh, fırın duvarlarında kaplama malzemesi ve nükleer santrallerde radyoaktiviteye karşı maske olarak kullanılmaktadır.

Metallurjide cüruf oluşturu ve akışkanlığı artırıcı, elektrik endüstrisinde ise kaplama maddesi olarak tüketilmektedir. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğinin artırılmasında kullanım bulmaktadır.

Borik asit ve boratlar selülozik maddelerin ateşe karşı dayanımlarını arttırırlar. Plastik bünyesinde katıldıklarında plastiğin yanmasını önler.

Boraks, toprak ürünü, sanat ürünü ve diğer tip seramik eşyalarda glazür için çok kullanılan bir katkı maddesidir. Çünkü silis gibi boraks da ergimeden sonra bazlarla camsı bileşikler oluşturmak üzere birleşir. Bor oksit, bazlarla kolay birleşmesinden dolayı, metal oksitlerden üretilen, çömlekçilikte kullanılan renklerin tonunu belirlemede kullanılır, elde edilen renk tonları kullanılan bor oksit yüzdesine göre değişmektedir.

Boraks glazürlerin viskozitesini ve yüzey gerilimini düşürür, böylece olgunlaşmadan önce glazür yüzeyinde meydana gelen çatlak, çizik veya oyuk gibi hataların giderilmesine yardımcı

olur. Aynı zamanda olgunlaşma ısını düşürerek parlaklığını artırır. Porselen glazürleri gibi çok viskoz olan yüksek sıcaklık glazürlerinde de çok az miktarda %10 boraks ilave edilir. Fazlası glazür çatlağı, kabarcık oluşumu, glazür altı renklerin bozulması, glazürün jelatin gibi koyulaşması, kararlılığının bozulması gibi hatalara neden olur.

Boraks, kurşun miktarının mümkün olduğu kadar düşük tutulması gereken glazürlerde büyük miktarlarda kullanılır ve düşük erime noktalı bir glazür elde edilir. Glazür formülünde yer alan bor, asit miktarı azaltılıp onun yerine aynı miktarda silis kullanılırsa glazür daha sert, daha parlak ve daha dayanıklı olur. Diğer yandan silis yerine borik asit ilave edilirse ısıl genleşme katsayısı azalır.

Sonuç olarak istenilen işleme ve kullanma özelliklerini sağlamak için ve de en önemlisi seramik hamuru ile glazür arasında tam bir uyumun sağlanabilmesi için borat miktarları, silis ve alkali gibi diğer bileşim maddeleri ile dengelenir (Etibank Kataloğu, 1988).



3. BOR BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİMİ VE ÜRÜN ÖZELLİKLERİ

3.1 Türkiye’de Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Bor bileşikleri doğada bulunan değişik bor cevherlerinden elde edilir. Türkiye’de rezerv açısından en çok olan iki ana cevherden, borun bir sodyum tuzu olan tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ile kolemanitten ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) üretim yöntemleri, hem rezervin bol olması hem de gerekli teknolojik bilginin geliştirilmiş bulunması nedeniyle ön planda gelmektedir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da, önemli kolemanit yatakları ise Emet ve Balıkesir civarında bulunmaktadır.

Kırka’da tinkal cevheri yaklaşık %25-26 civarında B_2O_3 ihtiva etmekte, çıkarılan cevher Etibank’ın Kırka’da ki 600.000 ton/yıl cevheri işleyecek kapasitedeki konsantratör tesislerinde zenginleştirilerek, B_2O_3 oranı %33’e yükseltilmekte ve tane büyüklüğüne göre klasifiye edilmektedir.

Emet’te bulunan ve yaklaşık %28 ile %37 arasında B_2O_3 ihtiva eden kolemanit yataklarından çıkarılan cevher ise 900.000 ton/yıl cevheri işleyecek kapasitedeki Etibank Emet Konsantratör Tesisinde yıkanarak B_2O_3 oranı %43-45’e yükseltilmekte ve ürün klasifiye edilmektedir.

Bigadiç yöresinde bulunan ve ortalama %30-32 civarında B_2O_3 ihtiva eden kolemanit cevheri zenginleştirilerek B_2O_3 oranı %40-44’e yükseltilmektedir.

Borun çok sayıda bileşiği olmakla beraber teknik olarak büyük miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan dört ana bileşiği vardır. Sanayiide kullanılmak üzere veya laboratuvar araştırmaları için üretilen diğer bor bileşikleri ise genellikle bu dört ana bileşikten üretilir. Bu bileşikler; boraks, boraks dekahidrat, boraks penta hidrat, susuz borakstır. Türkiye’de halen borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborat üretilmektedir (DPT,1988; DPT,1991).

3.1.1 Bandırma’da boraks üretimi

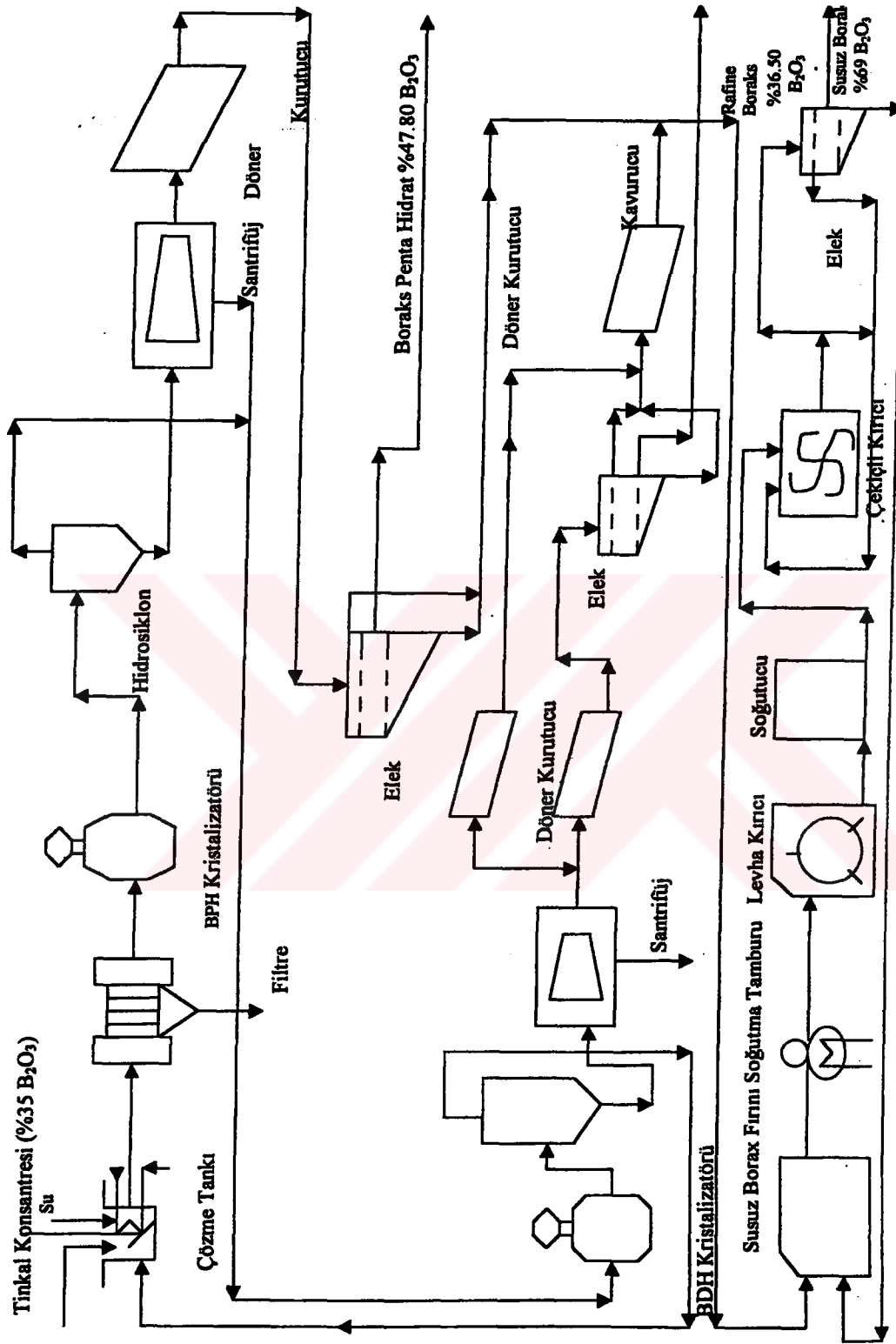
Şekil 3.1’de tinkal konsantresinden boraks üretimini içeren proses akım şeması gösterilmektedir.

Tinkal konsantresi bir paletli besleyici ve elevatörle reaktöre beslenir. Bu reaktörler buharla ısıtılmakta ve sıcaklıkları 100°C'ye yakın tutulmaktadır. Flokulan ilavesi ile tinkalin içerdiği kil, dolomit gibi safsızlıklar çöktürülür. Çözme tankının temizlik durumuna göre üstteki berrak faz tabandan 30 cm veya 50 cm kalana kadar kristalizöre boşaltılır. Toplam reaktör yüksekliği 340 cm'dir. Kil üzerine yeniden bir miktar ana su (50-70 cm kadar) alınıp flokulan ilavesi ile ikinci çöktürme yapılır. Berrak faz bir sonraki çözme işleminde işleminde kullanılmak üzere bir ara tanka alınır. Kil içeren 30-50 cm kadarlık kısmı kanala boşaltılır. Çözme tankının tabanda toplanan çözünmeyenler, gerektiğinde tamamen kanala boşaltılır. Kristalizatörden alınan çözelti tek kademede 35°C'de kristallendirilir. Kristalizasyon işlemi dört saat sürmektedir. Bu sürenin kısaltılması halinde çok küçük kristaller oluşmaktadır. Sıcaklık 35°C civarında iken çözelti santrifüjlenmekte ve santrifüjlenen süspansiyondan kristaller alınarak bir bantla ara depoya oradan da kurutucuya sevk edilmektedir. Bu kurutucu 50°C'de çalışmaktadır. Sıcak hava ile çalışan döner tepsili kurutucunun içinde vantilatörler vardır ve bu hava kısmen doymuş vaziyette çalışmaktadır. İçinde çok fazla hava sirkülasyonu olmadığından ince tozların dışarı kaçma olasılığı az olmaktadır. Kurutulan kristaller ambalajlanarak satılmak üzere stoka gönderilir (DPT, 1988). Boraksın kolemanitten elde edilmesi mümkündür. Ancak kolemanit bir kalsiyum borat olduğundan bir sodyum borat olan boraksa dönüşmesi için sodyumlu tuzlarla (Na_2CO_3 ve NaHCO_3) muamele edilmesi gerekir. Miktar olarak yaklaşık 1 ton boraks için 0.5 ton soda ve bikarbonat harcanması gerekmektedir. Türkiye'de tinkal rezervleri yeterli ancak soda açığı bulunmaktadır. Boraks pentahidrat üretimi için iki alternatif üretim metodu incelenmiştir. Bunlardan birinde esas tinkal konsantresinin direk kalsinasyonu ile boraks pentahidrat elde edilmektir. Bu şekilde elde edilen boraks pentahidrat gözenekli ve amorfür. Tozumaya elverişlidir. Dökme yoğunluğu düşük olup 0.6-0.7 g/cm³'tür. Diğer yöntem ise boraks pentahidratın kristalizasyon yoluyla elde edilmesidir. Gözenekli değildir. Dökme yoğunluğu da daha yüksek olup 0.98 g/cm³'tür. Taşıma ve depolamada kolaylıklar sağlandığı için piyasada dökme yoğunluğu yüksek olan ürün tercih edilmektedir.

3.1.2 Kırka'da boraks üretimi

3.1.2.1 Tinkal konsantresinden boraks üretimi

Şekil 3.2'de Etibank Kırka konsantratörünün akım şeması (yaş yöntem) görülmektedir.



Şekil 3.2 Kırka bor türevleri tesisi akım şeması (DPT, 1988)

Tinkal konsantresi buharla ısıtılan ve içinde karıştırıcı bulunan çözme tankına beslenir. Burada sirküle ettirilen zayıf çözelti ve suyla karıştırılarak çözülür. Çözme tankı 98°C'de tutulur. Tinkal konsantresindeki çözünmeyen safsızlıkların flokülasyonu için, çözme tankı muhtevası ve flokülasyon çözeltisi dairevi tiknere beslenir. Boraks çözeltisi tikner taşkanı olarak alınır, filtre edilir, kristalizatöre beslenmek üzere depolanır. Tikner alt çıkışı ise ikinci bir flokülasyona tabi tutulduktan sonra atık göletine gönderilir.

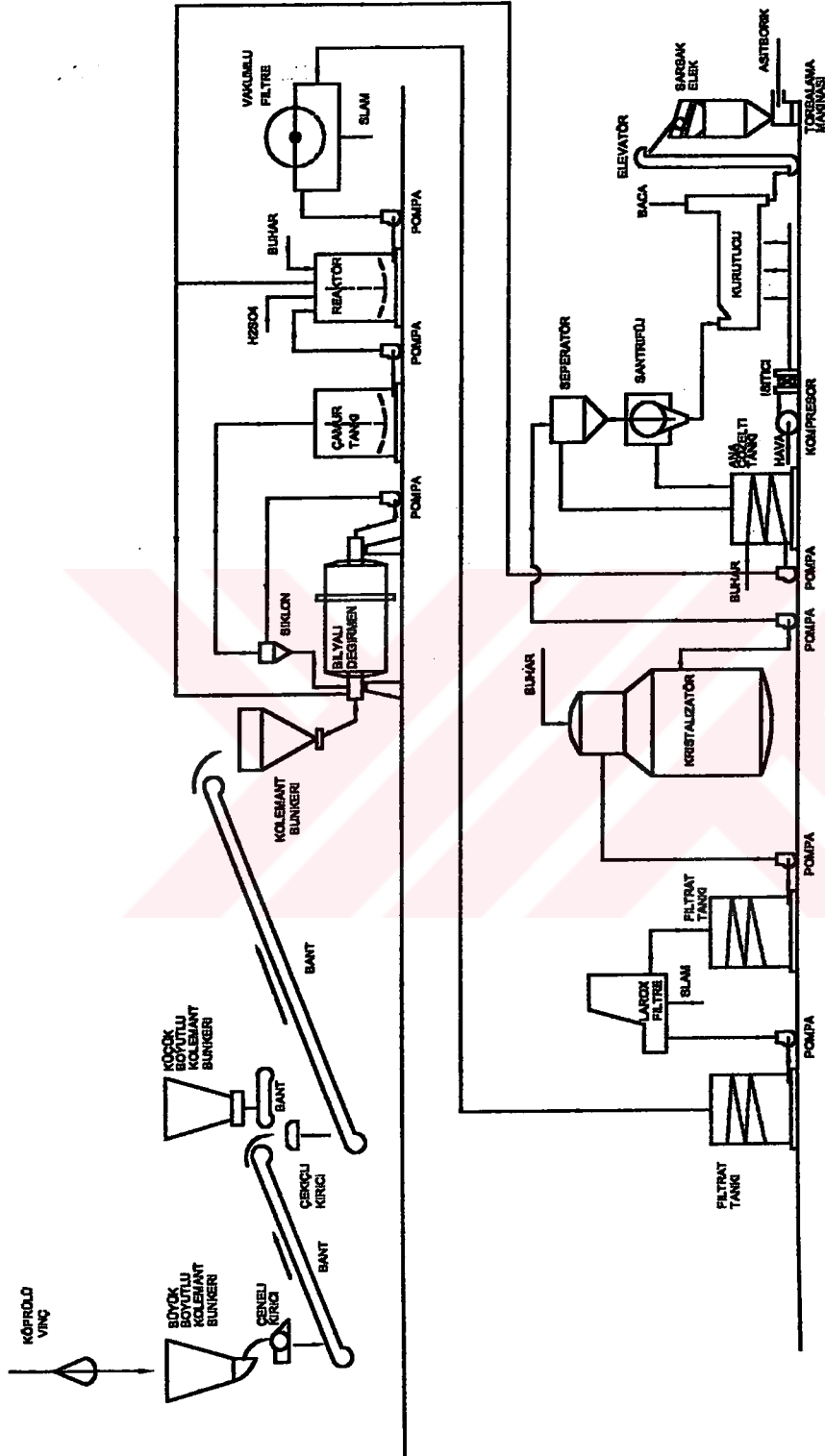
Besleme tankından alınan çözelti 66°C'de vakumla çalışan penta kristalizatörüne gönderilir ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalleri elde edilir. Kristaller bir tanka alınır, hidrosiklon ve santrifüjde kristallerden ayrılan çözelti $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallerini elde etmek için 46 °C'de çalışan dekakristalizatörüne gönderilir. Bu kristalizatörden alınan kristaller de bir tanka alınır. Hidrosiklon ve santrifüjde çözeltiden ayrılır. Ana çözelti beslenen tinkal konsantresini çözmek için tekrar çözme tankına gönderilir.

Boraks dekahidrat kristallerinden bir kısmı önce döner kurutucuda kurutulur. Kurutulmuş kristallerin bir kısmı bir elekten geçirilerek istenen tane büyüklüğündeki kristal mamul rafine boraks dekahidrat olarak depolamaya gönderilir. Elek üstü elek altı ve geri kalan ile bir direkt döner kurutucuda kurutulan dekahidrat kristalleri ikinci döner kavurucuda kalsine edilerek 2.5 mol su ihtiva eden boraks elde edilir. Kalsine edilmiş bu boraks ham boraks pentahidratın elek üstü ve elek altıyla berber ham susuz boraks elde etmek için suyu uçurulmak üzere ham boraks fırınına gönderilir.

Pentahidrat kristalizatöründe elde edilen boraks pentahidrat esas olarak ham boraks pentahidrat üretiminde kullanılır. Bunun için pentahidrat kristalizatöründen alınan boraks pentahidrat döner kurutucuda kurutulur. Kurutulmuş kristalleri istenen tane büyüklüğüne göre ayırmak için bir elekten geçirilir. Elek altı ve elek üstü 2.5 mol su ihtiva eden boraksla beraber ham susuz boraks elde etmek üzere ham boraks fırınına gönderilir. Fırından ergimiş olarak çıkan boraks içten soğutmalı merdanelerde soğutularak levha haline getirilir daha sonra levha kırıcı ve çekiçli kırıcıda kırılır, elekten geçirilerek istenen tane büyüklüğündeki ürün depolamaya gönderilir (DPT,1988).

3.1.3 Türkiye'de borik asit üretimi

Borik asit fabrikası Bandırma'da bulunmakta olup, kolemanit cevherinden (%43 B_2O_3) kesikli yöntemle üretilmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Bandırma Etibank borik asit fabrikası akım şeması (DPT,1988)

Üretimin ilk aşamasında, çeneli kırıcıda 250 mm'den 50 mm'ye kırılan cevher çekiçli değirmende 50 mm'den 10 mm'ye kırıldıktan sonra 600-700°C'de bir döner fırında kalsine edilmektedir.

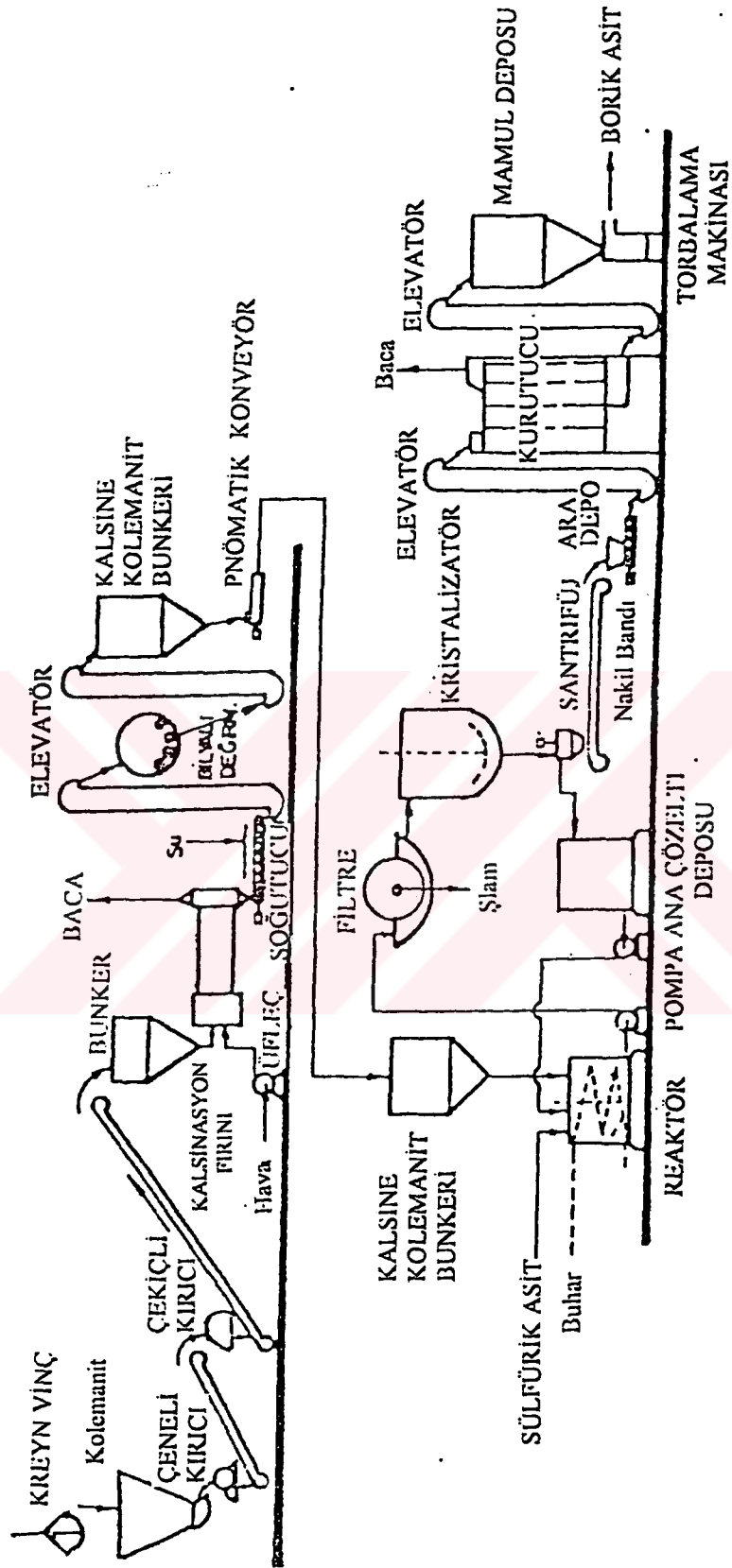
Kolemanit kil mineralleri ile beraber olduğundan, süzme işleminde rahatlık sağlaması ve kolemanit kristallerinin patlayarak küçük taneciklere ayrılıp öğütme işlemini azaltması nedeniyle kalsinasyon işlemi yararlı olmaktadır.

Alümina silikat bileşimindeki killer ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) kalsinasyon sırasında sularının kaybederek plastik özelliklerini yitirirler ve şişmezler, bu şekilde kolloid oluşturmayıp filtreyi tıkamamaktadır. Böylece hazırlanan kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak ana çözelti H_2SO_4 ile 95-100 °C'de karıştırılmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çöker, borik asit ise çözeltide kalmaktadır. Jips basınçlı döner filtrelerde ve filtre preslerde süzülür. Süzüntü serpantinli kristalizörlerde soğutularak borik asit kristallendirilir ve santrfüje verilir. Santrfüjden alınan H_3BO_3 kurutucularda kurutulup 50 kg.'lık veya 1 tonluk torbalara konur. Santrfüjden çıkan ana çözelti reaktöre yeniden verilir (DPT,1988 ; DPT,1991).

Bandırma'da kurulan ikinci borik asit fabrikasında kolemanit kalsine edilerek kullanılmaktadır. Bu tesisin akım şeması Şekil 3.4'de verilmektedir.

Kolemanitin sülfürik asit ile muamelesi ile borik asit üretimi prosesi klasikleşmiş olup ana hatlarında bir değişiklik olması söz konusu değildir. Yalnız kullanılan ekipmanların tipleri değişmekte ve sanayiinin diğer dallarında da olduğu gibi modernizasyona gidilmekte ve otomasyon teknolojileri burada da yerini bulmaktadır.

Borik asitin tinkalden de üretimi mümkündür. Etibank'ın Bandırma'da kurulu pilot tesisi tinkalden sülfürik asitle borik asit üretimini denemek amacıyla kurulmuştur. Ayrıca sülfürik asit yerine hidroklorok asit kullanılmasında da Etibank bünyesinde araştırılmaktadır. Ancak önemli kolemanit rezervlerimizin çok olması boraks üretiminde kullanılmasının daha elverişli olması nedeniyle şu anda borik asit üretiminde hammadde olarak kolemanit kullanılmaktadır. (DPT, 1988; DPT, 1990).



Şekil 3.4 Kalsine kolemanitten borik asit üretimi (DPT, 1988)

3.2 Dünyada'ki Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Dünya'da ki bor minerallerinin ve türevlerinin üretimi çoğunlukla A.B.D.'de yapılmaktadır. Dolayısıyla A.B.D.'de bor üretimi ile uğraşan firmaları ayrı ayrı incelemek uygun olacaktır.

3.2.1 United States Borax and Chemical Corporation (U.S. Borax) Prosesi

Dünyanın en büyük bor üreticisidir. Boraks üretimi, California'nın tinkalden çözme, koyulaştırma (tiknerleme) ve yıkama işlemlerinden sonra vakum kristalizatörlerde soğutma işlemi sonucu olmakta bu şekilde bor türevleri elde edilmektedir. Kristallendirilen bor türevlerinin kısmen veya tamamen kristal suyu uçurularak satış ürünü elde edilmektedir.

U.S Borax'ın rezervlerinde bulunan kernit (razorit) minerali, önceleri kalsine edilip öğütüldükten sonra sınıflandırılır. %65 ve %46 B_2O_3 içeren ürünler olarak yeni bir prosesle borik asit olarak değerlendirilmektedir. Yıllık kapasitesi 200.000 ton borik asit olan bu tesis, Boron bölgesinde işletmeye alındıktan sonra Wilmington'daki borik asit tesisleri kapatılmış, sadece özel ürünler ve yüksek saflıktaki ürünler, Wilmington'da üretilmeye devam edilmiştir.

3.2.2 Kerr-Mc Gee Chemical Corporation Prosesi

Kerr-Mc Gee Firması Kalifornia'daki Searles Lake göl sularından üç ayrı üretim yöntem ile boraks üretmektedir. Trona'da bulunan ve tesiste gölün alt ve üst üretim kısımları ayrı ayrı işleme tabi tutulmasına rağmen temel işlem ürünlerin sırasıyla fraksiyonel kristalizasyon yöntemi ile ayrıştırılmasına dayanır. Potaş, boraks pentahidrat ve borik asit gölün üst kısımlarından buharlaştırma yöntemi ile elde edilir. Zayıf göl sularından özütleme (solvent ekstraksiyon) yöntemleriyle de borik asit ve potasyum sülfatlar elde edilmektedir. Sodyum klorür ve diğer atıklar göle geri gönderilir.

3.2.3 American Borate Company (A.B.C.) Prosesi

Owens Corning Fiberglas Firmasının bir kuruluşu olan A.B.C. 1983 yılında kolemanit üretmek amacıyla Death Valley'de Billie madenini yeraltı işletmeciliği yöntemi ile çalıştırmaya başlamış ve çıkarılan %18-20 B_2O_3 tenörlü kolemaniti Amargosa'da ki flotasyon ve kalsinasyon tesisinde %38-42 B_2O_3 tenörüne kadar zenginleştirilmektedir (Etibank Kataloğu, 1988).

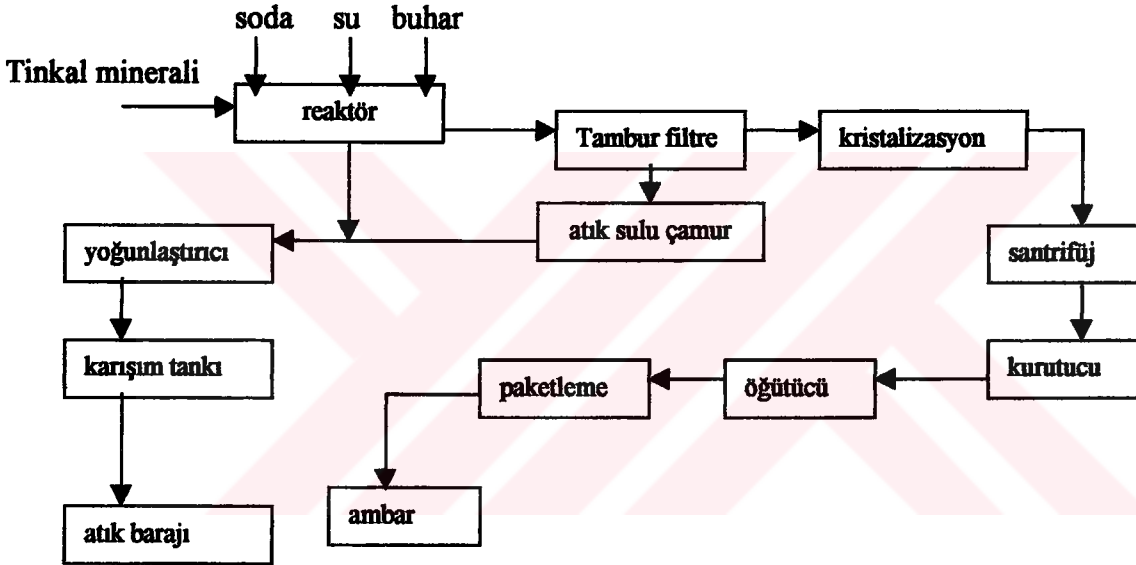
4. BORAKS VE BORİK ASİT ATIKLARININ OLUŞUMU, ÖZELLİKLERİ VE ÇEVREYE ETKİLERİ

Bandırma Etibank Boraks ve Borik Asit Fabrikası 1967 yılında kolemanitten boraks ve borik asit üretimine geçmiştir.

4.1 Boraks ve Borik Asit Atıklarının Oluşumu

4.1.1 Boraks atıklarının oluşumu

Etibank Bandırma Fabrikası Boraks Üretiminde atıkların oluşum yerleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

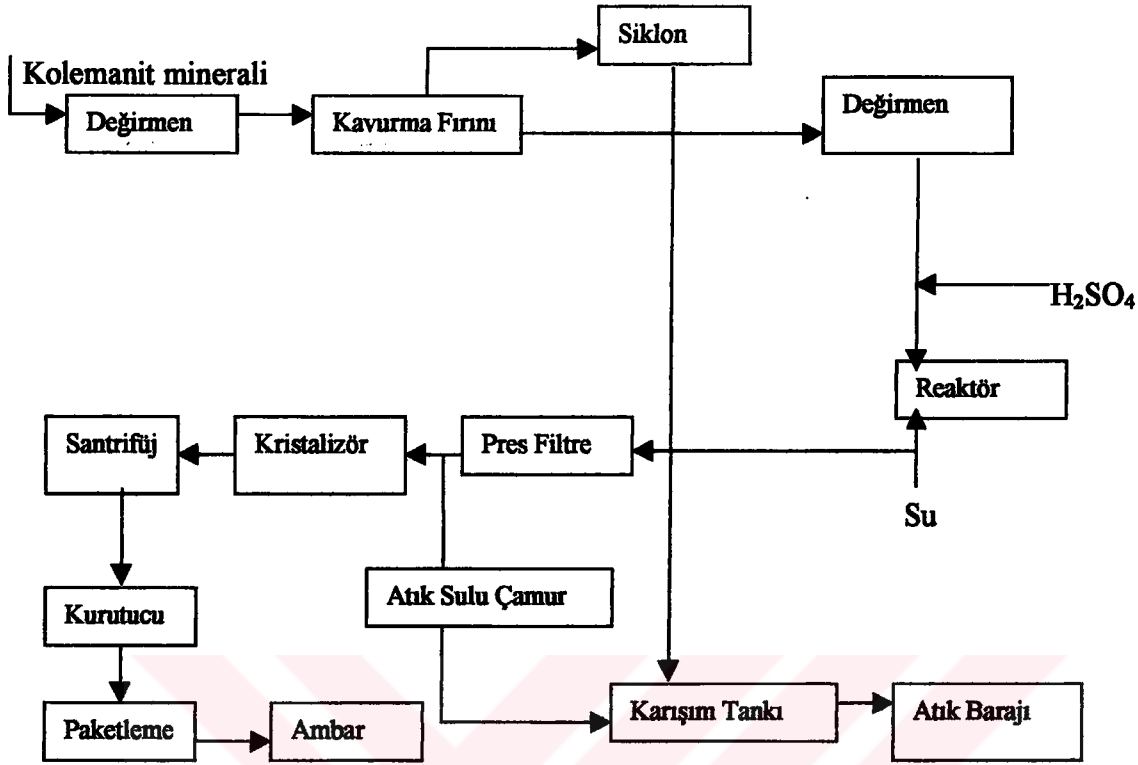


Şekil 4.1 Bandırma Etibank boraks fabrikasında atıkların oluşum yerleri
(Etibank Bandırma Boraks İşletmesi Müdürlüğü, 1988)

Boraks atığı; tinkal mineralinden boraks üretimi sırasında meydana gelir. Reaktörden alınan çamur pres filtrelerden geçirildikten sonra hasıl olan filtre keki mekanik olarak kazanmakta ve su ile alıcı hale getirildikten sonra atık çamur elde edilmekte ve bu çamur karışım tankına verilmektedir (Kor, 1975; Sur, 1997).

4.1.2 Borik asit atıklarının oluşumu

Borik asit üretiminde atığın meydana geliş yerleri Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2 Bandırma Etibank borik asit fabrikasında atıkların oluşum yerleri
(Etibank Bandırma Boraks İşletmesi Müdürlüğü, 1988)

Kolemanit minerali ile sülfürik asit aşağıda gösterildiği şekilde tepkimeye girmektedir.



Borik asit atığı, kavrulmuş kolemanit mineralinin, sülfürik asit çözeltisinin pres filtrelerden geçirilmesi esnasında filtre keki olarak meydana gelir. Reaktörden alınan çamurlar, pres filtrelerden geçirilir. Oluşan filtre keki, karışım tankına verilir.

Boraks ve borik asit üretiminde meydana gelen bu atık çamurlar, fabrikanın yaptırmış olduğu atık barajına verilmektedir. Atık çamurların yapı malzemesi üretiminde kullanılarak değerlendirilmesi çevre kirliliği açısından bir çare olarak düşünülmektedir. Ancak atık çamur içerisindeki B_2O_3 miktarının yapı malzemesinin kırılganlığını arttırdığı tespit edilmiştir. Bu sebepten atığın yapı malzemesi üretiminde değerlendirilmesinde B_2O_3 miktarının belirli bir düzeyde tutulması gerekmektedir (Sur, 1997).

5. ÇİMENTO ÜRETİMİ

Günümüzde en önemli yapı malzemelerinden biri olan çimento esas itibariyle kireç silis ve alüminli maddelerin pişirilerek öğütülmesi yoluyla imal edilen ve bileşiminin esas kısmını kalsiyum silikatların teşkil ettiği kabul edilen hidrolik bağlayıcı bir maddedir.

Çimento, %75-78 CaCO_3 ve geri kalanı ise kilden oluşan bir karışımın 1400°C - 1500°C 'de ısıtılmasıyla meydana gelir. Bağlayıcı özelliği kil ve kireç oranına bağlı olduğu kadar pişirme sıcaklığına da bağlıdır.

Çimentonun ilkel maddesi olan kalker taşı, çimentonun %65'ini teşkil eden CaO , kil ise çimentonun diğer bileşikleri olan SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 'in meydana gelmesini sağlar.

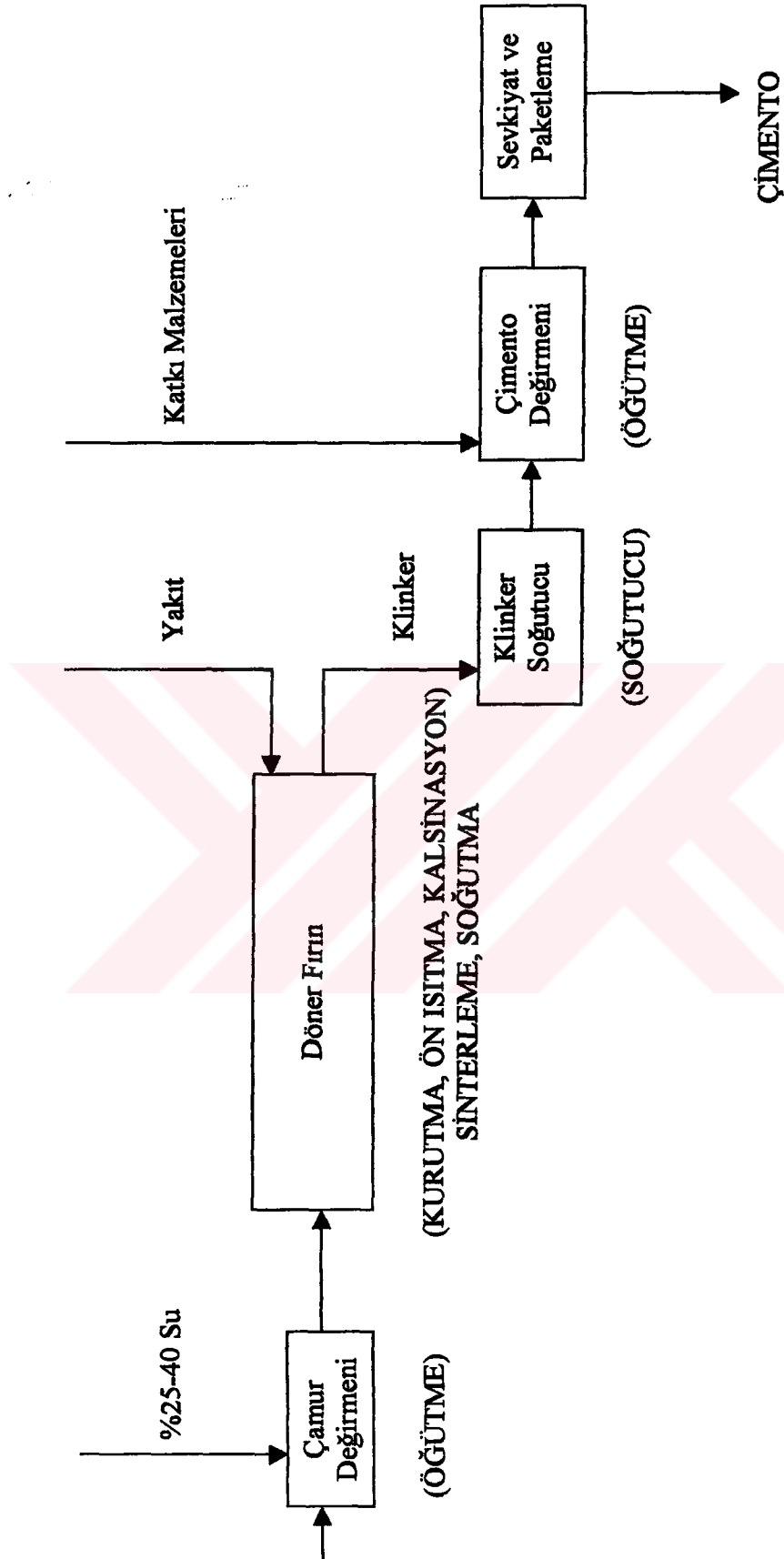
Öncelikle 1000°C 'ye kadar kireç taşı CO_2 ve CaO 'e dönüşür. Meydana gelen bu kireç hammaddedeki diğer maddelerle reaksiyona gire. Böylece kalsiyum silikatlar ve kalsiyum alüminatlar oluşur. Bu esnada maddenin rengi sararır. Bağlayıcı özellikler kazanmaya başlar. Sıcaklık 1200°C 'den fazla olunca renk grileşir ve 1350°C 'de sinterleşme başlar. Bu şekilde madde topaklanır ve sertleşir.. 1400 - 1450°C 'de kuvvetlenen bu durum ortaya çıkan kalsiyum-alüminoferritlerle de takviye edilir. Bu şekilde klinker meydana gelir. Bu klinker içerisinde %3-5 oranında alçı konarak öğütülür. Böylece meydana gelen çimento paketlenerek piyasaya sunulur (Kocaçitak, 1968).

5.1 Çimento Üretim Sistemleri

Çimento üretim sistemleri; yaş sistem fırınlar, yarı yaş sistem fırınlar, kuru sistem fırınlar sistemleri olmak üzere üç şekilde ele alınmaktadır (Karakoç vd.,1988).

5.1.1 Yaş sistem fırınlar

Yaş sistem fırınlar kullanılarak yapılan çimento üretimi Şekil 5.1'de verilmektedir.



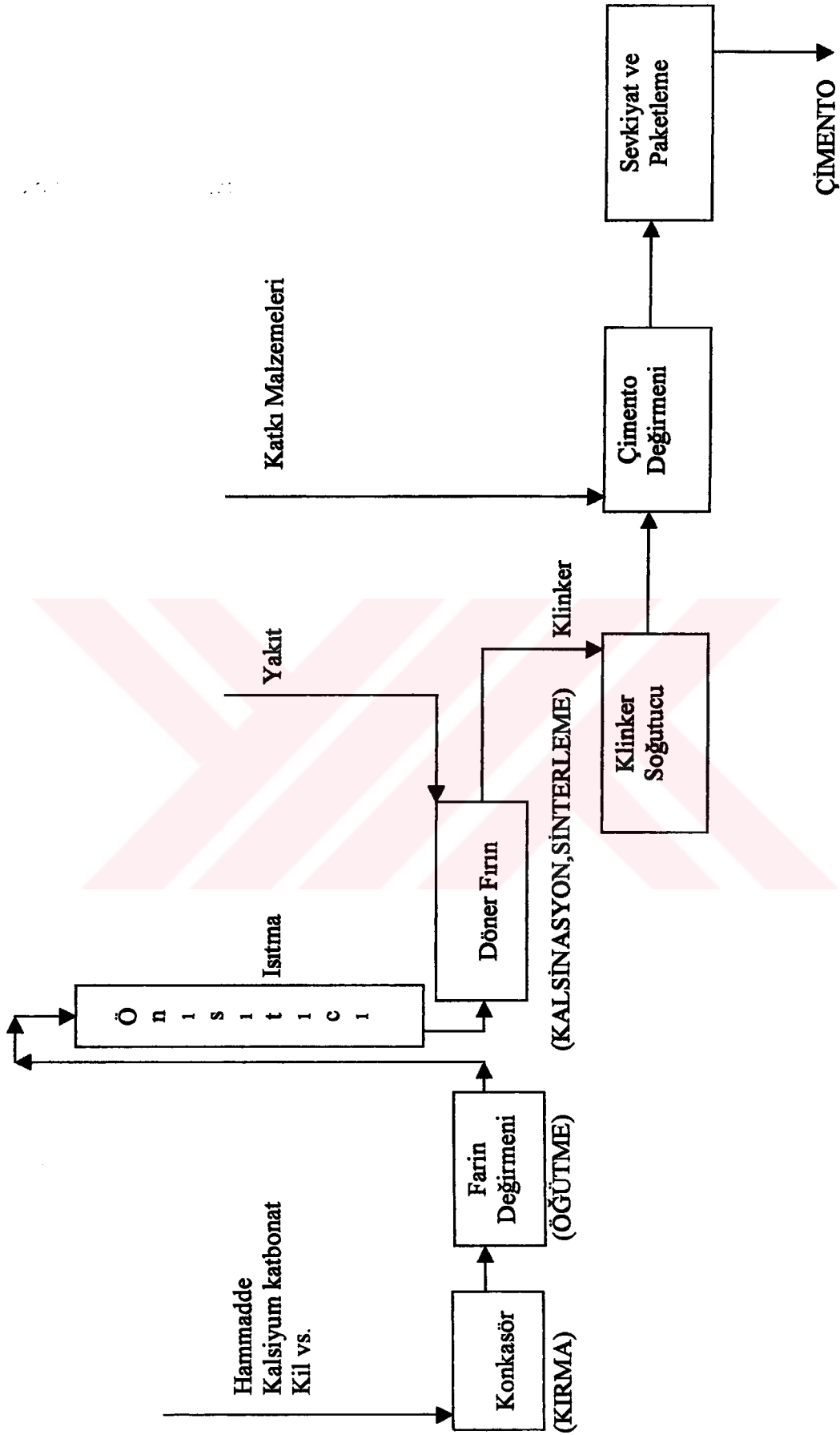
Şekil 5.1 Ana hatları ile yaş sistem çimento üretimi (Karakoç vd., 1988)

Yaş sistem çimento üretimi eski teknoloji olup, pahalı bir sistemdir. Taş ocaklarından alınan hammadde (kalker ve kil) konkasörde kırıldıktan sonra çamur değirmenine gönderilmektedir. Konkasörden çıkan hammadde %25-40 oranında nem ihtiva edecek şekilde su ile karıştırılarak öğütülür. Elde edilen çamur döner fırına verilerek pişirildikten sonra klinkere dönüşmekte ve soğutma ünitesinde soğutularak sistemi terk etmektedir. Klinkere değişik oranlarda alçıtaşı ve diğer katkı malzemeleri karıştırılıp öğütülmesiyle de çimento üretilmektedir.

5.1.2 Kuru sistem fırınlar

Bu sistemde konkasörde kırılmış hammadde, farin değirmeninde öğütüldükten sonra homojene edilir. Öğütme sırasında, hammadde fırından alınan atık gazlarla kurutulur. Kurutma ve ısıtma süreçlerinin döner fırında yapılmaması kuru sistem fırınlarının boylarını kısaltmıştır. Ana hatları ile kuru sistem çimento üretimi Şekil 5.2'de verilmektedir. Bu durumda kuru sistem fırınlarda yalnızca kalsinasyon ve sinterleme süreçleri gerçekleştirilmektedir.

Yaş yöntem hem karışımın kolay yapılmasında hem de homojenizasyonda kolaylık sağlar. İnceliğin artmasına neden olur. Hammaddenin yaş yöntemle bu şekilde çok iyi homojenizasyonu çimentonun kalitesi üzerinde önemli bir etki yapar ve kuru yöntemden çok daha iyi sonuçlar verir. Fakat kuru hammaddelerin homojenizasyonu için yaş yöntemdeki suyu uçurmak için kullanılan enerjiden faydalanılır. Bunun içinde pnömatik ve sistematik karışımlar yöntemi kullanılır. Bu yöntem enerji kısıtlı ülkeler için oldukça uygundur.



Şekil 5.2 Ana hatları ile kuru sistem çimento üretimi (Karakoç vd., 1988).

Çimento üretiminde döner fırında gerçekleşen ısıl prosesler Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Çimento üretiminde döner fırın ısıl prosesleri (Karakoç vd., 1988)

hammadde (farin)	kurutma 10 ⁰ C -100 ⁰ C	önısıtma 100 ⁰ C -800 ⁰ C	Kalsinasyon 800 ⁰ C -1000 ⁰ C	sinterleme 1000 ⁰ C-1450 ⁰ C	soğutma 1450 ⁰ C ~60 ⁰ C
---------------------	--	--	--	---	---

5.2 Çimentoların Sınıflandırılması

Çimentolar yapıldıkları ham maddelerine göre altı sınıfa ayrılırlar:

- **Tabii çimentolar**

Tabii çimentolar kalkerli ve killi maddeler karışımının erime noktası altında bir sıcaklığa kadar kızdırılmaları sonucunda elde edilen bir bağlayıcıdır. Bu tip çimentolar kireç ile portland çimentosu arasında yer alırlar. Doğrudan doğruya tabiattan çıktığı şekilde kızdırılarak yapıldığı için diğer çimentolara nazaran kimyasal yapıları çok değişiktir.

- **Portland çimentoları**

Portland Çimentoları kalker ve kilin veya diğer silikat alümina ve demir oksit hammaddelerinin erime sıcaklığına (klinkerizasyon) kadar kızdırılıp, öğütülmesi sonucu elde edilen bağlayıcılardır. A.B.D.’de Portland Çimentoları Tip I, Tip II, Tip III, Tip IV, Tip V olmak üzere beş tiptir. Ülkemizde Portland Çimentoları PÇ, KPÇ, Beyaz Portland Çimentosu olmak üzere üç çeşittir.

- **Yüksek alüminli çimentolar**

Kireç taşı ile boksitin erime veya sinterleşmeye kadar ısıtılması sonucu elde edilen çok ince öğütülmüş bir çimento tipidir. Bu çimento çok hızlı dayanım gelişimi gösterir ve yirmi dört saatte hemen hemen son dayanımına erişir. Priz süresi portland çimentosunda olduğu gibidir, rengi siyahtır.

- **Cürufli çimentolar**

Bu çimentolar, granüle, bazik yüksek fırın cürufları ile yapılan çimentolardır. Cüruf, hafif, boşluklu, ezilmesi kolay bir suni puzolandır.

- **Puzolanlar ve puzolanlı çimentolar**

Puzolanlar tek başına hidrolik bağlayıcı olmadıkları halde sulu ortamda, normal sıcaklıkta kireçle reaksiyona girerek hidrolik bağlayıcı özelliği gösteren silis ve alüminli maddelerdir. Puzolanlar suni ve tabii olmak üzere ikiye ayrılır. Tabii puzolanlar, volkanik yapıda maddelerdir. Bunlara en iyi örnek trastır. Suni puzolanlar, uygun sıcaklıkta kızdırılan bazı killeri, cüruf ve uçucu küllerdir. Klinker içine bunların birinin katılmasıyla elde edilen çimentolara puzolanlı çimentolar denir.

- **Harç çimentoları**

Bu çimentolar diğer çimentolardan daha plastik bir harç meydana getirebilen çimentolardır. Kireç ve bazı maddeler karıştırılarak, portland çimentosundan daha fazla ezilerek elde edilmişlerdir. Bundan başka portland çimentosu içine söndürülmüş kireç, granüle cüruf ve kalsiyum stearat veya su geçirmez bazı maddelerle inert maddelerin katılmasıyla da harç çimentosu imal edilebilir.

- **Sorel çimentosu**

Bu çimento magnezyum oksit ile magnezyum klorürün karıştırılması sonucu elde edilen bir çimento tipidir. Magnezyum karbonat kalsine edilerek ve çok ince ezilerek reaktif hale getirilir ve %20'lik magnezyum klorür çözeltisi ile karıştırılır. Karıştırma esnasında ısı açığa çıkar ve magnezyum oksit klorür ($3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) meydana gelir. Sorel çimentosundan elde edilen malzeme serttir, fakat sudan etkilenir. Genellikle tabii rengiyle veya içine renk katılarak döşeme malzemesi olarak kullanılır. Sudan etkilenmemesi için yüzeyi çözünmüş mum ile cilalanır (Lea, 1970).

5.3 Çimento Hammaddeleri

Çimento yapımında kullanılan hammaddeler, kireç ve kil bileşenleridir.

5.3.1 Kireç bileşeni

5.3.1.1 Kalker

En saf şekilleri kalsit ve arogonittir. Kalsit hegzagonal arogonit ise rombik kristallerden oluşur. Kalker ince taneli kristallerden oluşur. Kalkerin sert olması onun eski olduğunu gösterir. Özgül ağırlığı 2.6 ile 2.8 arasında olan kalkerin saf şekillerinin beyaz olduğu,

diğerlerinin ise killi maddeler ve demir bileşikleri içermesinden dolayı renkli olduğu görülmektedir. Kalkerler oluşumlarına göre şu şekilde sınıflandırılır;

- Kimyasal orijinli kalkerler

Sıcak asitli sular CaCO_3 'lu ortamdan geçerken CaCO_3 'ın erimesi sonucu bikorbanatlı sular meydana gelir. Daha sonra sıcaklık ve basıncın değişmesiyle $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ kalsit, arojanit ve kalkere dönüşür. Hızlı basınç ve sıcaklık değişimlerinde kalker oluşur. Travertenler, sarkıt ve dikitler bunlara örnektir.

- Organik orijinli kalkerler

Su yosunları ve bakterilerin, biyolojik etkilerinden ve hayvanların kabuk ve iskeletlerin birikmesinden meydana gelir. Tebeşir gibi.

- Kristalize kalker ve mermerler

Sıcaklık ve basınç etkisi ile değişikliğe uğrayan billurlaşan kalkerlerdir. İnşaat taşı olarak çok iyi cilalandıklarında süs eşyası yapımında çok kullanılırlar.

5.3.1.2 Tebeşir

Tortul bir taş olan tebeşir kalkerin aksine topraksız ve gevşek bir yapıya sahiptir. Bu bakımdan kırma işlemlerinin olmaması, tebeşiri çimento sektöründe ucuzluğu da önemli kılmıştır.

5.3.1.3 Marn

Silis, killi maddeler ve demir oksit bulunduran kalkerlerdir. Kalsiyum karbonatın ve killi maddelerin aynı anda çökelti oluşturması ile meydana gelen tortul taşıdır. Marn daha killi maddeler içerdiğinden sertliği az olan maddedir. Marn içindeki kireç ve killi maddelerin homojen dağılımında olmaları, bu maddeyi çimento üretiminde önemli kılmıştır. Kimyasal yapısı portland çimentosu hammaddesine benzeyen kireçli marn, tek başına çimento yapımında kullanılır. Marnlı kalker %90-96 oranında CaCO_3 içerirken, kireçli marn %75-90 oranında, marn ise %40-75 oranında CaCO_3 içerir. Kil oranı arttıkça CaCO_3 yüzdesi azalır. Marn da %20-35 oranında SiO_2 , %25-40 oranında ise CaO vardır.

5.3.2 Kil bileşeni

Çimento üretiminde önemli maddelerden biri olan kil feldspat ve mikada bulunan alkali ve toprak alkali içeren alüminyum silikatların değişme ürünüdür. Atmosferdeki değişmeler ve suların sürekli etkisiyle oluşurlar. Killerin ana maddesi alüminyum silikat hidratlardır. Killer; kaolin, montmorillonit ve alkali içeren killer grubu olarak mineraller gruplarına göre ayrılabilir.

5.3.2.1 Kaolin grubu

Kaolinit, dickit, nakrit ve halloysit aynı formüle sahip ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ancak farklı kristal yapısındaki killerdir. İki tabakalı killerde denilen bu grupta birinci tabakanın tetraeder kristallerden, ikinci tabakanın oktaeder kristallerden oluştuğu görülür.

5.3.2.2 Montmorillonit grubu

Bu grupta montmorillonit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), beidelit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), montronit ($(\text{AlFe}_2)\text{O}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve sapanit ($2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) killeri vardır. Üç tabakalı killerde denilen bu grubun birinci tabakasında SiO_4 kristalleri ortada oktaeder AlO_6 ve üst tabakada yine tetraeder SiO_4 kristallerinin varlığı görülür (Kocaçitak, 1968).

5.4 Çimento Üretiminde Kullanılan Yardımcı Hammaddeler

Çimento üretiminde kullanılan yardımcı hammaddeler alçıtaşı ve trasdır.

5.4.1 Alçıtaşı

Çimento hammaddesinde direkt yer almayan bu madde klinkere %3-5 oranında katılarak çimento üretiminde kullanılır. Alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kurak iklim şartlarında deniz suyunun buharlaşması sonucu oluşmuştur. 100°C 'ye kadar ısıtıldığında yapısındaki bir miktar su atılarak alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) elde edilir. Toz halindeki alçı su ile karıştırılarak bir bulamaç hazırlanırsa çok çabuk katılaştığı görülür. 200°C 'de alçının suyu tümüyle uçurulabilir. Ancak bu durumdaki alçının kullanılması pratikte mümkün değildir. Çimento üretiminde klinkere alçıtaşı katarak donma süresi ayarlanır. Bu işlem sırasında SO_3 miktarının belirlenen orandan fazla olmaması gerekir.

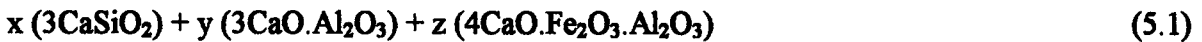
5.4.2 Tras

Çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan, çimento maliyetini düşürmesi açısından önem taşıyan, tek başına bağlayıcılık özelliği olmayan maddedir. Ancak belirli sıcaklıkta, ince öğütülerek Ca(OH)_2 ile karşılaştırılırsa kimyasal bir tepkimeye girerek hidrolik özellik gösterir. Tras silisli ve alümina silisli bir madde olup yapısında %50-70 arasında SiO_2 içerir. Ancak büyük bir bölümü hidratasyon sırasında oluşan alkali ortamda çözünebilen türdendir. Çimentoya su ilave edildiğinde gerçekleşen kimyasal tepkimelerde, Ca(OH)_2 kalsiyum hidroksit oluşur. Bunun yanında klinkerde bulunan CaO 'in sönmesi ile Ca(OH)_2 oluşur. Böylece oluşan Ca(OH)_2 daha sonra havanın CO_2 'i ile tepkime vererek CaCO_3 oluşumunu sağlar. Bunun sonucunda hacim artması ve betonda çatlamlar olur. Bu yüzden trastaki aktif silis ve alümin önemlidir. Bu maddeler hidratasyon sırasında çözünerek, Ca(OH)_2 bileşmesi yapar ve az önce bahsedilen tehlikeden kaçınılır. Bunun sonucunda beton içerisinde bulunan zararlı kireç bağlanmış olup, beton mukavemetini artması sağlamış olur (Kocaçitak 1968).

5.5 Portland Çimentosunun Bileşenleri ve Çimentonun Fizikokimyasal Yapısı

5.5.1 Portland klinkeri

Klinker, kireç (CaO), silis (SiO_2) az miktarda alümin (Al_2O_3) ve demiroksit (Fe_2O_3) esas bileşenlerinin belirli miktarlarda ve homojen olarak karıştırılıp erime noktasına kadar ısıtılması sonucu elde edilen ve esas kısmı kalsiyum silikattan meydana gelen bir bileşiktir. Çimentonun prizini istenen düzeyde tutmak için klinkere ezme sırasında bir miktar alçıtaşı karıştırılması gerekir. Klinkerin istenen bileşimde olması hammadde olarak kullanılan kalker, kil, boksit, demiroksit ve marnsal kalkerin özelliklerin hassas olarak kontrolü ve miktarlarının iyi ayarlanmasına bağlıdır. Çimentoda en yüksek dayanım aşağıdaki bileşimin meydana gelmesi ve silikatların üstünlüğü ile elde edilir.



Süper çimentoların bileşimleri hemen hemen limitedir. Çok iyi pişirme ile bileşimin pratikçe tam olması sağlanır. Adi portland çimentosunda, kireç miktarı biraz aşağı tutularak şişmeye sebep olan serbest kirecin meydana gelmesine engel olunur. Bütün bileşimin %75'inin kalsiyum silikatlar halinde olması gerekir, bu değer %65-90 arasında değişebilir.

Klinker aşağıdaki bileşenlerden meydana gelmiştir:

- $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_3S) alit, trikalsiyum silikat
- $4\text{Ca}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) tetrakalsiyumalüminat
- $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) celit, trikalsiyumalüminat
- $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_2S) dikalsiyumsilikat
- MgO , magnezyumsilikat

Klinkerizasyonda bütün silisin C_3A haline gelmesi için yeterli kireç yoksa en son C_2S meydana gelir. Klinker içinde ayrıca serbest kireç vardır. Lea ve Parker formülüyle çimentoda bulunması gereken kireç limiti şöyledir.

$$L = 2.8 \text{ SiO}_2 + 1.18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (5.2)$$

Bu şekilde miktarı belli SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 'in bağlayabilecekleri maksimum kireç bulunmuş olur. Klinkerin kirece doyma derecesi ise C/L formülü ile yani L limitine göre CaO miktarı bulunmuş olur. Rötatif fırınlardaki klinkerler için genellikle bu değer 0.90 ile 0.95 arasındadır. Kirecin birleşme derecesi ise C-c/L formülüyle bulunur. C bağlı kireç, c ise serbest kireçtir.

$$\text{Kirecin birleşme derecesi} = \frac{\text{C-c}}{L} \quad (5.3)$$

Çimento üreticilerinin dikkat ettikleri diğer bir konu da alüminoferri $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ve silis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ modülleridir. Daha ileride ki bölümlerde açıklanmaktadır.

Klinker yapımında pişirme işleminden önce karıştırma ve ezme işlemi gelir. Kalker ve kilin çok iyi homojenize edilmesi gereklidir. Bileşenlerin kuru olarak ezilerek homojen edilmesi yöntemine kuru yöntem denmektedir. Bunun için bir ön kurutmaya gereksinme vardır. Hammaddelerin su ile ıslatılarak ezilmesi yöntemine de yaş yöntem denmektedir.

Pişirme ister düz, ister rötatif olsun iyi sonuç alınmaktadır. Sıcaklığın giderek yükselmesi suyun uzaklaştırılmasına, kalkerin çözünmesine, bileşenlerin oluşumuna malzemenin eriyerek aglomera hale gelmesine sebep olmaktadır. Klinkerizasyon kitle halinde bir kitlenin erime fazından geçtikten sonra soğuması olayıdır. Klinker fırınında sıcaklık giderek artırılır, fırın içerisinde sıcaklığın giderek artması aşağıdaki değişik olayların meydana gelmesine neden

olur. 100-110°C'de su ayrılır. Zamana bağlı suyun ayrılması da en önemli faktördür. Marndaki bağlı su 200°C'de ayrılmaya başlar, kaolinitteki bağlı su ise 500-600°C'de tamamen bitmiş olur.

Kızdırılma sırasında önce bağlı su ayrılır, daha sonra kalker bozunur, bu durum 700°C'de başlayıp pratikçe 900°C'de sona erer. Kirecin silis, alümin ve demiroksitle birleşmesi dekarbonatasyonla aynı zamanda başlar. Bu reaksiyon biraz yavaş olur ve ancak 1500°C'de sona erer. Bu iki sıcaklık arasında da serbest kireç oluşur.

100°C ile 1500°C arasında ki pişme incelendiğinde, 900°C'de yani karbonik asitin tamamen bozulduğu anda kalsiyumun yarısına yakın kısmı bileşik haline gelmiş durumdadır, buna karşın dikalsiyum silikat ancak 1500°C'de meydana gelmeye başlar, geri kalan kalsiyum ise giderek trikalsiyum silikat halinde bağlanmaya başlar (Lea, 1970; Taylor, 1972).

5.5.2 Klinker bileşenlerinin özellikleri

Kalsiyum silikatlar; kalsiyumla silikat birleşerek $CS(CaO.SiO_2)$, $C_3S_2(3CaO.2SiO_2)$, $C_2S(2CaO.SiO_2)$ ve $C_3S(3CaO.SiO_2)$ olmak üzere dört silikat meydana getirirler. Çimento içinde en çok C_2S önemlidir.

Dikalsiyum silikat (C_2S) ortasilikat; dikalsiyum silikatın dört allotropu vardır. α , α' , β ve γ . İstenilen miktarda silis ve kireç eritildiği zaman dört allotrop elde edilir. β halinin γ 'a dönmesi %10' luk hacim artmasına sebep olur. Yavaş soğutma ile ortosilikatlar tamamen toz haline gelir.

Trikalsiyum silikat (C_3S); çimentonun mukavemetlerinin yüksek olması bu bileşiğe bağlıdır. Klinkerde ideal olarak %65 oranında bulunması gerekir. C_3S ısıtma sonunda 1400°C-1500°C'de elde edilir. Önce dikalsiyum silikat oluşur, sonra yavaş yavaş trikalsiyumsilikatlara dönüşür. C_3S 2070°C'de eriyerek bileşenlerine ayrışır. Daha düşük sıcaklıklara karşı dayanıklı olan C_3S içerisinde %1'den fazla $Al_2O_3.MgO.Fe_2O_3$ bulunduğu zaman 1300°C'nin altında dayanıksızdır.

Kalsiyum alüminatlar; klinker içerisinde beş çeşit susuz kalsiyum alüminat vardır (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2 Klinkerde bulunan kalsiyum alüminatlar (Kocaçitak, 1968)

$\text{CaO}.6\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}.5\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$				
CA_6	C_3A_5	CA	C_5A_3	C_3A

En önemlisi çimentonun esas bileşimlerinden biri olan trikalsiyum alüminattır. Klinkerde %12 oranında bulunmasını istenir. Su ile hızlı birleşerek çimentonun prizini hızlandırır. 1535°C 'de bozunmaya başlar ve bir sıvı faz ile bir katı fazı meydana getirir.

Tetrakalsiyum alümina ferrit (C_4AF); çimento içerisindeki önemli bileşenlerden birisi olan tetrakalsiyum alümino ferritin erime sıcaklığı 1415°C 'dir. Klinker içerisindeki oran %9 olup çimento mukavemetine fazla etkisi yoktur.

Diğer yan bileşikler ; çimento içinde yukarıda bahsedilen maddelerden başka hammaddelerin saf olmayışından kaynaklanan mangan oksit, titan, kalsiyum sülfür ve alkaliler vardır. Çimento içindeki potasyum $23\text{CaO}.\text{K}_2\text{O}.12\text{SiO}_2$ halinde bulunur. Çimentoların çoğunda jips vardır. Bilindiği gibi genellikle çimento içine öğütme sırasında jips ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) katılır.

5.5.3 Hidrate bileşikler

Çimentoyu oluşturan bileşenler, su ile hidrate bileşikler meydana getirirler. Hidrate bileşiklerinin içindeki su molekülleri çeşitli şekillerde bulunurlar.

5.5.3.1 Ara suyu

Hidrate olmuş maddenin ısıtılması veya kuru bir atmosferde toz edilmesi ile uzaklaştırılabilen sudur.

5.5.3.2 Adsorbsiyon suyu

Kimyasal özelliğe bakılmaksızın yüzeyde tutulan sudur. Adsorbsiyon suyu sıcaklıkla değişebildiği gibi maddenin yaşı ve yapım şartları ve bulunduğu ortamdaki buhar basıncı ile değişir.

5.5.3.3 Zeolitik su

Zeolitik su adsorbsiyon suyuyla aynı karakteri gösterir, fakat bu su tamamen kristal tanecikler tarafından tutulan sudur. Zeolitler, hidrate olmuş siliko alüminatlardır. Bunlardan su kısmen veya tamamen alınabilir. Bu sırada kristal ve optik yapılarında hiçbir değişiklik olmaz ve homojen kalırlar. Sadece su çıkışı sırasında fiziksel özelliklerinde değişme olur. Bu olay tamamen iki yönlü bir olaydır, zeolitler zamanla nemli ortamdan suyu alarak ilk hallerine dönerler. Böyle sistemler iki değişkenli sistemlerdir. Kısmen suyu alınmış bir zeolit ancak katı fazda bulunur. Çimento içindeki pek çok hidrate bileşikler benzer özellikler gösterirler.

5.5.3.4 Hidratasyon veya kristalizasyon suyu

Hidratasyon ve kristalizasyon suyu bünnyeden uzaklaştırıldığında fiziksel ve kristal yapı tamamen bozunmaya uğrar. Susuz hale gelmiş bu tuz, nemli bir ortamda su ile karşılaştığında suyunu tekrar alır, yine aldığı suyu sıcaklık ve kuru havada geri verebilir. Belli bir sıcaklıktaki su buharı basıncı atmosfer basıncına erişince ayrışma durur.

5.5.3.5 Bünny suyu

Bünny suyu bazı tuzların esas ana bileşeni halindedir. Tuzun yapısını tamamen bozmadan ayırmaya imkan yoktur. Bünnyeden ayrılması için oldukça yüksek sıcaklıklara gerek vardır.. Örneğin Ca(OH)_2 'in suyu, 400°C 'in üstünde ayrılır. Kaolinit $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_4$ suyunu 500°C 'de kaybeder. Dehidratasyon sırasında kaolinit molekülü silis ve alümine ayrışır. Suyun ayrışması iki yönlü reaksiyon değildir. Bazı tuzlardaki suyu herhangi bir sınıfa sokmak güçtür.

Bazı tip suları bünnyeden ayırmak imkansızdır. Kimyasal bağlar ve kohezyon dolayısıyla reaksiyon oldukça yavaştır. Benzetme metoduyla bu sular sınıflandırılabilir. Fakat bu da oldukça hatalı sonuçlar verir. Birbirinden farklı suları belirli fiziksel bir limite ayırdetmek çok güçtür. Zeolitik su kristal içinde çok sağlam bağlıdır. Fakat çok kolay uzaklaştırılabilir. Özellikle çok ince taneli hidrate bileşiklerde, OH^- iyonunun ayrılması su moleküllerinin ayrışmasında önce olmaktadır.

5.5.3.6 Hidrate kireç

Sönmemiş kireç su alarak toz halinde hidrate kirece ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dönüşür. Hidrate kireç, soğuk doygun çözeltisinden, ısıtma yoluyla suyunu uçurarak, çimento hidralizinden ve havasız yerde ısıtılması sonucu kristal halde elde edilebilir. Elde edilen kristallerin özgül ağırlığı 2,34'dür. Bu hidrat çok sağlamdır. Atmosfer basıncı altında 450°C 'de suyunu verir, susuz hale gelince çok enerjik olarak tekrar suyu ve su buharını alır. Bundan dolayı sıvılarda şişme ve çatlamalar meydana getirir. Aynı olaya hammadde hesabı iyi yapılmamış çimentolarda da rastlanır. Sönmüş kireç sıcak suda soğuk sudan daha iyi çözünür. Çizelge 5.3'de 10°C ve 80°C sıcaklık arasındaki sönmüş kirecin çözünürlükleri görülmektedir.

Çizelge 5.3 Sönmüş kirecin çözünürlük değerleri (Kocaçitak, 1968)

sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	10	20	40	50	60	70	80
çözünen CaO (g)	1.31	1.23	1.01	0.94	0.86	0.76	0.67

5.5.3.7 Hidrate silis

Silis tabiatta çeşitli şekillerde, opal ve silis odunu şeklinde bulunur. Bazı tipleri diatomit ve radiolarit gibi çimento endüstrisi bakımından çok önemlidir. Puzolanik özelliklerinden dolayı çimento yapımında kullanılırlar.

5.5.3.8 Hidrate alümin

Tabiatta mono ve trihidrat halinde bulunur. Monoalüminatın ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) iki allotropu vardır. Trihidrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tabiatta jipsit ve hidrajilit halinde bulunur. Prizmalar halinde olup özgül ağırlığı 2,4 sertliği 2 ile 3 arasındadır. Boksit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olmak üzere iki farklı formül arasında değişebilen bir bileşim gösterir. Boksit hem saf alüminyum elde edilmesinde hem de çimento endüstrisinde alüminli çimento yapımında kullanılır. Hidrate alümin jelatinimsi kolloidal ve amorf topaklar halinde bulunur. Susuz Al_2O_3 , su ile doyurulduğunda bu özelliği rahatça görünür. Bu çökelti normal sıcaklıkta yavaş yavaş trihidrata döner. Kalsiyum alüminat ve alüminli çimentoların hidrolizi ve hidratasyonunda trihidrat şekli meydana gelir.

5.5.3.9 Hidrolik özellik

Su ile karşılaştırılan bir çimento birkaç dakika görünüş alarak aynen kalır, ancak daha sonra hidrolik özellikten dolayı, viskozitesinde bir artma başlar ki bu priz başlangıcıdır. Daha sonra ısı açığa çıkışı fazlaşır. Deformasyona uğramayacak hale geldiği zaman ise priz bitimidir. Bu olay günlerce ve aylarca devam eder ki bu olayda sertleşme denir. Hidrolik bağlayıcılar priz, sertleşme, dezagregasyon özellikleri gösterirler. Çimentoların bu genel özelliklerini bilmekle nerede ve hangi şartlarda hangi tip çimento kullanılacağı da bilinmiş olur. Hidrolik özellik hakkında çok çeşitli teoriler vardır. Bunun içinde en geçerli olanı Chatelier teorisidir. Chatelier'ye göre hidrolik bağlayıcı, sulu ortamda dengesiz olan, su ile hidrate olduktan sonra yeni bir dengeli sisteme dönüşen susuz kimyasal maddeler sistemidir.

Susuz fakat dengede olmayan maddeler, dengede olan hidrate maddelerden daima daha fazla çözünürler. Yeterli su olmadığında susuz maddeler doygunluğa kadar çözünürler. Bu bakımdan çözelti ne kadar doygun ise çözünen bileşikler o kadar hidrate ve sağlam bileşiklerdir. Aşırı doygun bu çözeltinin kendi kendine kristallenmesi prizi meydana getirir.

Hidrate bileşiklerin bu kristalizasyonu, yeni susuz bileşiklerin çözünmesine yol açar. Bu olay, ortamda yeterli su varsa, devam ederek susuz sistemi, hidrate (sulu) sisteme dönüştürür. Bu değişme, bağlayıcının sertleşmesini geliştirir. Bu sırada ince iğneler halinde kristaller meydana gelir. Bu olayda kimyasal hidratasyonu, fiziksel kristalizasyonu ve sertleşmenin mekanizmasını çok iyi ayırt etmek gerekmektedir.

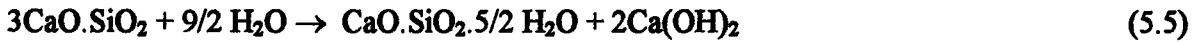
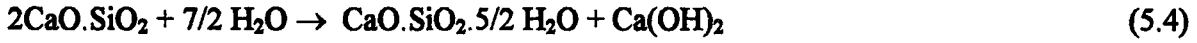
Çimento esas olarak, suda çözünerek, suda çözünmeyen hidrate bileşikler meydana getiren susuz kalsiyum silikat ve alüminatlardan meydana gelmiş bir karışımdır. Bu şartlar bazı çimentolarda limitlenmiştir, çünkü çözünmeyen susuz tuzlar (monokalsiyum silikat CS) ve çözünen hidrate bileşikler su ile uzun süre birlikte kalmaya dayanıklı değildirler. Örneğin alçı su ile jips meydana getirerek suda çok az çözünür. İşte bundan dolayı alçı hidrolik bir bağlayıcı değildir.

Kalsiyum silikat ve alüminatların pratikte çözünmez olmaları, betonun uzun süre su ile birlikte kalabilme özelliğini ve bu özelliğin yüzeyde oluşan sertleşmiş sayısız ve çok ince hidrate taneciklerden meydana gelmesiyle açıklanmış olur. Hidrate kristaller büyüdükçe çözünmeleri artmakta ve agrega ile yapışma özelliği azalmaktadır. Ancak baryum silikat ve

alüminatlar halinde bu durum ortadan kalkmaktadır. Suda çok hidrate olmuş tuzlar genellikle suda çok çözünürler.

5.5.4. Hidratasyon

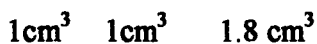
Hidrolik bağlayıcıları meydana getiren bileşenlerin hidratasyon reaksiyonları doğrudan doğruya hidrate tuzların özelliklerine bağlıdır. Sulu ortamda C_2S ve C_3S kalsiyum hidroksit ve monokalsiyum silikat meydana getirerek hidrate olur.



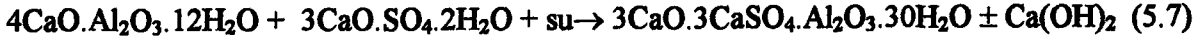
Aktif olan silikatların hidratasyonunda serbest kireç $[Ca(OH)_2]$ açığa çıkar.

5.5.5. Kristalizasyon

Kristalizasyon susuz çimento bileşenlerinin çözeltiye geçtikten sonra, hidratasyon olayı sonucu çökerek, bir geometrik düzene göre dizilip kenetlenmesi olayıdır. Ayrıca kristalizasyon susuz maddeler ile hidrate olmuş maddelerin çözünürlük farkları sonucu bir olaydır. Susuz maddeler ile birlikte olduklarında ancak bir an dengede bulunabilirler ve derhal bozunurlar. Bundan dolayı susuz bileşikler az çözünen hidrate bileşiklere göre aşırı doymuş çözeltiler verirler. Çimentoda aşırı doymuşluk limiti ve çözünürlük, çimento su ile karıştırıldığında çimento ile çok az miktarda bulunan alkaliler tarafından bozular. Çözelti içinde bulunan kalsiyum dengeyi sağlar. Ayrıca hidratasyon bir şişme olayıyla birlikte oluşmaktadır. Genellikle susuz bileşikler için su buharı ile hidratasyona uğrarlar. Su ile hidratasyonları çok azdır. Sönmemiş kireç bunun için tipik bir örnektir. Çözünmeden sonra kalsiyumun hidrate olması, harcın sertleşmesine neden olur. Sönmemiş kireç ise su ile çok fazla ısı açığa çıkarır, toz haline gelir. Bu sırada gözle görülebilecek derecede bir hacim genişmesi olayı da olur. Le Chatelier, sönmemiş kirecin su ile 467 Kcal. ısı açığa çıkardığını ve bu reaksiyonun iki yönlü bir reaksiyon olduğunu, bu olay sonucu hacim genişmesinin meydana geldiğini bulmuştur.



İçerisinde serbest kireç bulunan çimentolar bu nedenle şişme gösterirler. Kalsiyum sülfat etkisiyle çimentoda meydana gelen şişme de aynı mekanizmaya dayanır. Kalsiyum sülfatın kalsiyum alüminata etkisiyle sülfoalüminatlar meydana gelir. Fakat bu tuzun meydana gelmesi harç için kullanılan suyun içindeki tuzlara bağlıdır. Dıştan bir hacim büyümesi görülmez (alüminli ve cürufu çimentolarda olduğu gibi). Sülfoalüminatların meydana gelmesi ise çözünmüş haldeki katı tuzlara bağlıdır.



Bu reaksiyon sonucu harçta şişme ve parçalanma meydana gelir. Aynı zamanda kalsiyum sülfat etkisiyle çimentonun kimyasal bileşiminde de bozunma olur. Kalsiyum sülfat alüminatlara etki ederek serbest kireç açığa çıkarır, bu sırada çözeltide alümin bulunmaz.

5.5.6 Sertleşme

Hidrolik maddelerin sertleşmesi iki fazda olur. Birincisi priz, ikincisi sertleşme. Bu iki olay tam net olarak birbirinden ayırıt edilemez. Priz sertleşmenin başlangıcıdır; aynı zamanda hamur viskozitesinin devamını kesintiye uğratan bir olaydır. Portland çimentosu su ile karıştırıldıktan birkaç dakika sonra meydana gelen çözünmeyen hidrate bileşiklerle kalsiyum sülfat ve trikalsiyum alüminat taneciklerinin yüzeyleri üzerindeki reaksiyon, hidratasyonu durdurur. Bu olay sonucu meydana gelen su, jel yüzeyinde diğer su moleküllerini tutarak absorpsiyonu, kapiler kuvvetler yardımı ile de çimento taneleri arasında ki fiziksel bağ oluşturur. Karışım suyu teorik olarak plastik harçlardan taneciklerin mikron mertebesinde bir su filmi ile kaplanmasından dolayı birbirine yakın taneciklerin arasında bir bağlama kuvvetinin doğmasına neden olmaktadır. Sertleşme, bağlayıcının susuz bileşiklerinin ilerlemiş hidratasyonunun bir sonucudur da denebilir.

Harcın mekanik dayanımları, kristalize bileşiklerin meydana gelmesinden oluşan kohezyon kuvveti ve karışımındaki taneciklerin kendi aralarında kum, çakıl arasındaki ahedrans olmak üzere iki faktöre bağlıdır.

Kohezyon maddenin elektriksel özelliğine bağlı en önemli faktördür ve maddenin yapısıyla değişir. Ahedrans ise dış ortama bağlı devamlı değişiklik gösteren kompleks olaydır. Adherans genel olarak birlikte bulunduğu ortama ve temas yüzeyine, kristal bir yapıda ise doğrudan doğruya temas yüzeyinin genişliğine bağlıdır. Çimento prizini alırken istenen hacme erişmek için çimento içine kum ve çakıl gibi inert maddeler katılır. Bu sırada kristalize

olmuş çimento, kum ve çakıla adherans dolayısıyla yapışırlar. Bu adherans, maddenin kimyasal yapısı ve yüzeyin durumuna göre değişir. Kalsiyum sülfat, kum ve çakıla adherans göstermez. Bu bakımdan pratikte alçı kumsuz veya çok az kumla kullanılır. Aksine çimento harcına kum ve çakıl katılarak dayanımlar düşürülmeden çimento dozajı düşürülebilir. Adheransta, kum çakıl yüzeyinin de etkisi fazladır. Yüzey ne kadar girintili çıkıntılı olursa, adherans o kadar iyi olmaktadır. Çünkü çimento hamuru o derece çok yüzeyle temasta olmakta ve kılcal çatlaklar içine girmektedir. Bazen yüzey adheransı küçük olmasına karşın iyi dayanımlar elde edilebilmektedir. Bunun nedeni kristaller arası kohezyondur. Boşluklu agregalarla yapılan betonlar düşük dayanım vermektedir. Çünkü kristallerle temas yüzeyi azalmakta ve priz olmamaktadır.

Boşlukların dayanıma etkisini Feret formülüyle nümerik olarak vermek mümkündür (5.9).

$$R' = k \left(\frac{c'}{c' + e + a} \right) \quad (5.8)$$

k katsayısı, kullanılan çimentonun cinsi ve muhafaza edildiği ortamın sıcaklık ve süresine tabidir. Beton ve harçta hava olmadığı kabul edilirse, şu denklem elde edilir.

$$R = k \left(\frac{1}{1 + \frac{e}{c}} \right)^2 \quad (5.9)$$

Abrahams'a göre ise bir betonun mukavemeti bütün şartlar eşit tutulduğu zaman (yaş ve muhafaza şartları) doğrudan doğruya su/çimento oranının bir fonksiyonudur (Bogue, 1955).

5.6 Portland Çimentosunun Kimyasal Bileşim Formülü

Portland çimentosu içinde kireç üç şekilde bulunur. Bunlar C_3S , C_3A , C_4AF 'dir. Portland çimentosu yapımında hem madde karışımı hazırlanırken kireç ağırlıkça şu şekilde hesaplanır.

$$CaO \leq 2.8 SiO_2 + 1.65 Al_2O_3 + 0.35 Fe_2O_3 \quad (5.10)$$

Eğer hammadde de Mn_2O_3 varsa, demir oksitle eşit olarak hesaba katılır.

Bu formül araştırmacılar tarafından benimsenerek ampirik formül şu şekilde verilmiştir.

$$\text{CaO} = 2.8 \text{ SiO}_2 + 1.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (5.11)$$

Genellikle bu formül maksimum kireç limiti için uygun kabul edilmektedir.

Lea ve Parker CaO ve MgO toplamı için aynı formülü kabul etmişlerdir. Bu formüle göre %2 MgO'nun fazlası, serbest MgO'dur. Bu ifade şu şekilde verilmektedir.

$$\text{CaO} + \text{MgO} = 2.8 \text{ SiO}_2 + 1.18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (5.12)$$

5.6.1 Çimento bileşiminin limitlendirilmesi

Çimento standartları yapılırken her ülke çimento içindeki bazı bileşenleri limitlendirmiştir. Genellikle limit kalsiyum miktarı üzerinden yapılarak şişmeye karşı tedbir alınmaktadır. Elbette çimento imal edildikten sonra şişme deneyi ile kireç fazlalığı tespit edilebilir, fakat limit koyarak bir ön tedbir almak daha uygun görülmüştür. İngiliz standartlarında normal portland çimentodu, sülfata dayanıklı çimento ve çabuk sertleşen çimentolar için aşağıdaki kireç formülünü vermişlerdir.

$$\frac{\text{CaO} - 0.7\text{SO}_3}{2.8 \text{ SiO}_2 + 1.2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (5.13)$$

Bu oran maksimum 1.02 ve minimum 0.66 olmalıdır. CaO miktarı SO_3 'ü sınırlayacak oranda seçilmiştir. Birçok ülkede portland çimentosu için kireç limiti yoktur. Yalnız Amerika'da portland çimentoları için A.S.T.M. standartlarında Tip 2, Tip 4 ve Tip 5 için bazı sınırlamalar yapılmıştır.

Çizelge 5.4 A.S.T.M. standartlarında çeşitli tip çimentolar için limitlendirme (A.S.T.M, 1968)

Bileşen	Tip II	Tip IV	Tip V
% SiO_2 min	21.0	-	-
% Al_2O_3 max.	6.0	-	-
% Fe_2O_3 max.	6.0	6.5	-
%3 CaO.SiO ₂ min.	-	35	-
%2 CaO.SiO ₂ max.	-	40	-
%3 CaO.Al ₂ O ₃ max.	8	7	-5
% SO_3 max.	2.5	2.3	2.3

Bazı ülkelerde (Türkiye dahil) magnezyum oksit için magnezyum %3-5 limiti verilmiştir. A.S.T.M. standartlarında ve Türk standartlarında bu limiti 5 dir. Priz ayarlayıcı olarak klinkere karıştırılan jipsten dolayı çimento içinde SO_3 vardır. Bunu sınırlandırmak gerekir ve çimentonun cinsine göre farklı yapılır. Türk standartlarında normal portland çimentosu için SO_3 maksimum %3 verilmiştir. A.S.T.M. standartlarında trikalsiyum alüminat miktarına göre farklı sınırlar vardır. Çözünmeyen kalıntı için Türk normal portland çimentoları standartlarında maksimum % 1, İngiliz standartlarında %1.50, A.S.T.M.'de %0.75 olarak verilmiştir. Kızdırma kaybı da çimento içinde sınırlandırılması gereken bir faktördür. A.S.T.M. standartlarında %3, Türk standartlarında normal portland çimentoları için maksimum %4 olarak verilmektedir.

Bogue formülü; kimyasal analizleri yapılmış bir çimentonun içerisindeki bileşenlerin yüzdesini bulmak için kullanılır (Bogue, 1955).

$$\%C_3S = 4.071 CaO - 7.062 SiO_2 - 6.718 Al_2O_3 - 1.430 Fe_2O_3 - 2.852 SO_3 \quad (5.14)$$

$$\%C_2S = 2.867 SiO_2 - 0.7544 C_3S \quad (5.15)$$

$$\%C_3A = 2.6504 Al_2O_3 \quad (5.16)$$

$$\%C_4AF = 3.0432 Fe_2O_3 \quad (5.17)$$

5.7 Çimentonun Kimyasal Bileşiminde Yer Alan Bileşenlerin Çimento Üzerine Etkileri

Çimentonun kimyasal bileşimi, kullanılan hammaddelerin özelliklerine ve cinsine bağlıdır. Çimentonun kimyasal yapısı çimento özelliklerini belirleyen değişik faktörler cinsinden ifade edilmektedir. Bu faktörler, silikat modülü, alümin modülü, kireç doygunluk faktörü (KDF) ve kireç bağlama faktörüdür. Standartlara göre;

Çizelge 5.5 Portland çimentolarının kimyasal özellikleri (TS 19)

SO_3	% en çok	3
MgO	% en çok	5
Kızdırma Kaybı	% en çok	4
Çözünmeyen Kalıntı	% en çok	1
Karma P.Ç. için Çözünmeyen Kalıntı	% en çok	10

Çimento içindeki bileşenler arasındaki bağıntılar, aşağıdaki şekilde verilmektedir.

5.7.1 Silikat modülü

Çimentodaki SiO_2 miktarının Al_2O_3 ve Fe_2O_3 toplamına oranı, aşağıdaki şekillerde ifade edilebilir.

$$\frac{S}{R} \quad (5.18)$$

veya

$$\frac{S}{A + F} \quad (5.19)$$

veya

$$\frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (5.20)$$

Silis miktarının fazla olması çimentodaki kalsiyum silikatın fazla olduğunu gösterir. Silis modülü ortalama olarak 2.4 ile 1.7 arasındadır. Pratikte silikat modülü düşük portland çimentosu çok iyi ilk dayanım vermekte fakat beton yaşı ilerledikçe çok az mukavemet artışı olmaktadır. Yüksek silikat modüllü çimento ise kısa zamanda yüksek dayanım vermekte ve zaman içindeki dayanım artışı çok iyi olmaktadır.

5.7.2 Alümin modülü

Çimentodaki alüminyum oksitin, demir oksite oranıdır. Aşağıdaki şekillerde ifade edilebilir.

$$\frac{A}{F} \quad (5.21)$$

veya

$$\frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (5.22)$$

Bu oran çimentodaki C_3A 'nın C_4AF 'e oranını tayin eder. Bu oranın yüksek olması C_3A oranının da yüksek olması demektir. Oran 0.64 ise klinkerde yalnız C_4AF oluşur. Bu tip çimento düşük hidratasyon ısı ve yavaş bağlama özelliği gösterir.

5.7.3 Kireç doygunluk faktörü (LSF)

Genelde amaç daha çok C_3S içerikli klinker üretmektir. Bu da malzemenin özelliklerine ve işletme koşullarına bağlıdır. Kireç doygunluk faktörü aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$LSF = \frac{CaO - 0.7(SO_3)}{2.8 (SiO_2) + 1.2(Al_2O_3) + 0.65(Fe_2O_3)} \quad (5.23)$$

Bu ifadede SO_3 'ün tümünün CaO ile birleşmiş olduğu, $0.7 SO_3$ 'inde, $CaSO_4$ 'daki SO_3 'e eşdeğer CaO 'i temsil ettiği kabul edilmektedir.

LSF %100 olduğunda varolan silisin maksimum bölümünün C_3S şeklinde olduğu, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO sisteminde pişme ısısında serbest kireç bulunduğu tespit edilmiştir. LSF %100' den düşükse SiO_2 'nin C_3S olarak oranı giderek azalır ve C_2S oranı yükselir.

5.7.4 Kireç standardı

$$K.S = \frac{CaO - 0.7(SO_3) - \text{Serbest } CaO}{2.8 (SiO_2) + 1.2(Al_2O_3) + 0.65(Fe_2O_3)} \quad (5.24)$$

şeklinde hesaplanır.

Buna göre $K.S = 1$ ise mümkün olabilen en çok silis C_3S şeklinde bulunuyor demektir. Bütün bunlar silis, alüminyum, demir oksit ve kireç arasındaki kimyasal etkileşmenin denge konumu araştırmaları ile ortaya konmuş bulunmaktadır.

Çimentonun bileşiminde bulunan elementler majör ve minör elementler olarak sınıflandırılmaktadır.

5.7.5 Majör elementler

Çimentonun kimyasal bileşimi kullanılan hammaddeye ve onun cinsine bağlıdır. Normal portland çimentosunun kimyasal bileşimi genellikle aşağıdaki limitler arasında değişir.

Çizelge 5.6 Portland çimentosunun kimyasal bileşimi (Lea,1970)

CaO %60-67	SiO ₂ %17-25	Al ₂ O ₃ %3-8	Fe ₂ O ₃ %0.5-6	MgO %0.1-5.5	SO ₃ %1-3	Na ₂ O+K ₂ O %0.5-1.3
---------------	----------------------------	--	--	-----------------	-------------------------	--

Modern normal portland çimentosu yaklaşık %45 C₃S, %25 C₂S' den meydana gelmektedir ve C₃A ve C₄AF miktarları gittikçe düşmektedir.

Çimento içindeki bazı bileşenler geniş sınırlar arasında değişebilir olmasına karşın, bazılarındaki en ufak değişimler çimentonun kalitesini değiştirmektedir. Örneğin kalsiyum oksitin değişmesi çimentonun tüm yapısını değiştirir. Fakat bu değişme çimentonun ilk günlerde iyi dayanım almasını sağlar. Biraz daha fazlası serbest kirecin artmasına ve harçlarda şişmeye neden olur.

Silisyum çimento içinde kalsiyuma C₃S ve C₂S şeklinde bağlanmıştır. Silisyum miktarındaki değişme, C₃S' in büyümesine, dolayısıyla ilk dayanımların artmasına sebep olur. Alümin ve demir oksit miktarı azaltılarak silikat çoğaltılırsa, priz süresinin kontrolü kolaylaşır. Kalsiyum azaltılarak silikat miktarı arttırılırsa, mukavemetlerde düşme olur.

Alümin ve demir oksit miktarlarının çimento içindeki rolleri birbirine benzediği için ikisini bir arada beraber düşünmek gerekir. Çimentolar fazlaca alümin ve demir oksit ihtiva ederlerse kolaylıkla klinkerleşirler. Fakat çok dikkatli ısıtmak gerekir. Çünkü fırın etrafında çember meydana gelebilir. Birbirlerine benzemesine rağmen C₃A ve C₄AF oluşmasındaki rolleri farklıdır. Bu iki bileşimin hangi oranda meydana geleceği alüminin demire oranına bağlıdır.

Alüminin artması halinde demir değişmez veya azalırsa priz süresinin kontrolü imkansızlaşır. Eğer çimentoda demir oksit miktarı artarsa, C₃A azalır, C₄AF artar. Bu da çok kısa sürede hafif bir prize neden olur. Eğer demir oksit alüminle birlikte artarsa, bu durum priz karışıklığına neden olmaz.

C₃A ve C₄AF halinde bulunan alümin, az da olsa doğrudan doğruya dayanımla ilişkilidir ve C₃S' in hidratasyonunu arttırır. Alümin ve demir oksitin çimento içindeki asıl rolü ticari oluşudur. Çünkü klinkerizasyon sıcaklığını düşürerek mümkün olan en ekonomik sıcaklıkla klinkerizasyon sağlar. Özellikle yüksek demir oksit ve alümin bulunması halinde herhangi bir miktarda kireçle bütün silis, trikalsiyum silikata dönüşerek, istenmeyen serbest kireç meydana

getirmez. Böylece ucuz ve kolay çimento elde edilir. Ayrıca belirtmek gerekir ki, C_3A' sı yüksek çimentolar deniz suyuna karşı az dayanıklı çimentolardır ve sertleşmeleri sırasında yüksek ısı açığa çıkarırlar. C_3A ve C_4AF düştükçe ısı çıkışı azalır ve deniz suyuna karşı mukavemet kazanılır.

Bazı ülkelerde çimentolarındaki MgO miktarı %3-4 civarındadır. MgO'nin fazlalığı klinkerizasyonu kolaylaştırır. Hemen hemen bütün ülkelerin çimento standartlarında %4-5 olarak sınırlandırılmıştır. Bundan fazlası betonda şişmelere sebep olur. Bu olay önce yavaş bir hidrasyonla başlar ve bu sırada şişmede olur. Çeşitli boyutlarda serbest MgO (periklas) kristalleri meydana gelir. Şişme olayına çimentoların %3-4 civarında MgO bulunan ülkelerde pek çok rastlanmaktadır. Yüksek MgO'li çimentolar eğer yüksek demir oksit içeriyorsa veya çimentoya puzolan ilave edilmişse şişme olmamaktadır.

5.7.6 Minör elementler

Portland çimentoları içinde %1-2 civarında minör elementler vardır. Bunlardan birisi sodyum ve potasyum oksitleridir ki bunlar %2 ile %1.3 arasında değişmektedir. TiO_2 genellikle %0.1-%0.4 arasındadır, bazen %0.1 olduğunda görülmüştür. Manganez oksit Mn_2O_3 %1 dolayında bulunmaktadır. Cürufu çimentolarda bu miktarın üstüne çıkılmaktadır, portland çimentosu yapımında normal hammadde kullanılıyorsa bu miktar genellikle %1.1'in altındadır.

Klinker içinde jips katılmadan önce SO_3 , %0.1-0.5 arasında bir miktardır. Fosfor pent oksit, fosfatik kireç taşları hammadde olarak kullanıldığı zaman çimentoda %2 kadar bulunur, ama genellikle %0.2'den azdır. Çimentoda baryum ve stronsyum çok az vardır. Genellikle BaO %0.05'in altında SrO ise %0.2'nin altında bir değerdedir. Krom oksit miktarı çok azdır. Portland çimentolarının pek çoğunda %0.01 veya altında bir miktarda bulunur. Bazen %0.02'ye kadar çıktığı görülmüştür.

Minör elementler içerisinde en önemli olanı Na_2O ve K_2O lerdir. Bu iki bileşiğin toplamına çimento alkalitesi denir ve miktarı %0.66'yı geçtiği zaman, çözünen silikatı yüksek aktif silis ihtiva eden agregalarla alkali-agrega reaksiyonu sonucu alkali-silikat jelleri meydana getirirler. Sertleşmiş beton bünyesi içinde meydana gelen alkali silikat jeli fazla miktarda su absorbe ederek çevrede bir osmotik basınç meydana getirir ve betonun şişmesine, ziyan olmasına sebep olurlar. Bu reaksiyon oldukça yavaş yürür, normal şartlar altında bir yıl ve

daha uzun süre sonra etkisini gösterir. Eğer beton boşluklu ise şişme sonucu meydana gelen jel, boşlukları dolduracağından bu reaksiyon betonda hasar yapmayabilir.

Betonda alkali- agrega reaksiyonunun olmaması için şu üç şart gereklidir:

- Kullanılan çimento %0.66'dan az alkali ihtiva etmelidir.
- Kullanılan agrega aktif silisli mineraller ihtiva etmemelidir.
- Beton kuru olmalı ve beton bünyesinde yeteri derecede su bulunmamalıdır.

Bu üç şarttan herhangi birisi yoksa alkali-agrega reaksiyonu meydana gelmez. Bu nedenle içinde aktif silis bulunan agrega ve düşük alkali çimento tehlikesizce kullanılabilir veya çimento yüksek alkaliniteyi gösteriyorsa agrega aktif silis olmalıdır. Bunun için beton yapımında kullanılacak çimento ve agreganın bu yönden kontrolü gereklidir.

5.8 Çimentonun Fiziksel Özellikleri

5.8.1 Yoğunluk

Portland çimentolarının yoğunlukları $3.0-3.2 \text{ g/cm}^3$ arasında değişir. Zahiri yoğunluk ise verilen bir hacme, çimentonun ağırlığı hesap edilerek doldurulması ile ölçülür.

5.8.2 Priz süresi

Priz süresi çimentonun en önemli özelliklerinden biridir. Çimento su ile karıştırıldıktan sonra plastik özelliği kazandığı ana priz başlangıcı, plastik özelliğini kaybedip, katılaştığı ana da priz bitimi denir. Priz başlangıcı ve bitimi çeşitli yöntemlerle ölçülebilir. Genellikle vicat aleti kullanılır. Bilindiği gibi çimento su ile karıştırıldığı zaman ilk saatlerde en yüksek ısıyı çıkarır. Priz başlangıcında ısı düşer, priz bitiminde ısı çıkışı adeta sona ermiş gibidir. Buna dayanarak priz ölçmek mümkündür.

5.8.3 Hacim sabitliği

Çimento su ile karıştırılıp prizini aldıktan sonra dikkati çeker derecede hacim değişikliği göstermemelidir. Prizini almış olan çimento kurutulduğu zaman büzülür, su altında bir miktar şişme gösterir. Şişme ve büzülme miktarı fark edilmeyecek kadar azdır. Şişme olayı genellikle prizden sonra, bazen aylar ve yıllar sonra görülür ve betonu parçalar. Çimentoda

şıymeyi en çok serbest kireç meydana getirir. Suyu alan kireç her yöne doğru hacmini genişletir.

5.8.4 İncelik

Çimentonun en önemli özelliklerinden birisi inceliklidir. Öğütülmüş bir çimento iki yönden avantajlıdır. Birincisi çok ince olduğundan kum, çakıl ve inert maddelerin yüzeylerine kolaylıkla yapışır. İkincisi, çimento ile su arasında ki reaksiyon yüzeyde başladığı için daha içerilere kolayca iletilmiş olur. Dolayısıyla kısa zamanda daha çok çimento taneciği hidrate olur. Çimento inceliği elek ve Blaine metodu ile tayin edilmektedir.

5.8.5 Dayanımlar

Yapı malzemesi olarak kullanılan çimentonun dayanımları onun kalitesi hakkında fikir verir. Dayanımlar, harcın veya betonun karıştırma koşulu, numunelerin hazırlanması, kontrol yöntemleriyle fazlaca ilişkilidir. Dayanımlar çimento ve agreganın granülometresine, kullanılan su miktarına, saklandığı ortamın sıcaklık ve nemine (kür şartlarına), kalıplama ve deney yöntemlerine bağlı olarak değişir. Dayanımlar üzerine sıcaklığın etkisi de çok büyüktür. Betonun sertleşmesi sıcaklık yükseldikçe artar. Bu da bize çimento ile su arasındaki kimyasal tepkimenin soğuk ortamlarda yavaş olduğunu gösterir. Bu nedenle hidratasyonu normalde tutmak için sıcaklığın 0°C -35°C sıcaklıklar arasında olması sağlanır (Kocaçitak, 1968).

6. DTA-TG ANALİZ YÖNTEMİ

6.1 Isıl Analizin Tanımı

Madde sistemlerinin kinetiğini ve denge durumunu tanımlayan büyüklüklerden biri ısıdır. Isı maddelerin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir.

Isıl analiz metodu, madde ve sıcaklık arasındaki ilişki üzerine kurulmuş bir yöntemdir. Diğer bir tanımlamayla maddelerin ısıl durumlarıyla ilgili bir çalışmadır ve maddenin sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği değişimleri inceler.

6.2 Isıl Analiz Yöntemlerinin Sınıflandırılması

Isıl analiz yöntemlerinin sınıflandırılması için ilk olarak sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedilen ve bu şekilde oluşan termal proseslerden başlanmalıdır. Isıl analiz yöntemleri iki grupta sınıflandırılır:

- Sıcaklık değişimlerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler
- Kütle değişimlerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler

Bu yöntemlerin pratik ve teorik gelişimleriyle beraber, diğer sınıflandırma kriterleri de ortaya çıkmıştır. Bu kriterlerden birisi de kaydedilen ısı eğrisidir. Bu kritere göre ısıl yöntemler iki ana gruba ayrılır.

İlk grup numunenin sıcaklık noktalarını ele alır ve "sıcaklık eğrisi yöntemi" olarak isimlendirilir. İlk grup iki yöntemi içermektedir.

Zaman-sıcaklık eğrisi metodunda sıcaklık zamanla orantılıdır (6.1).

$$T_s = f(t) \quad (6.1)$$

Bu yöntemde numunenin sıcaklık noktası, ortam sıcaklığının bir fonksiyonu gibidir (6.2).

$$T_s = f(T_m) \quad (6.2)$$

İkinci grup, numunenin sıcaklık noktasının fonksiyonu olmayan bütün yöntemleri içerir. Bunlardan biriside diferansiyel termal analizdir.

6.2.1 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Bu analiz yönteminde, örnek ile reaktif olmayan referans madde arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) izlenmektedir. Sıcaklık farkının izlenmesinde, iki maddeden birinin kontrollü sıcaklığı ele alınır. Genellikle de referans maddenin sıcaklığı baz alınmaktadır.

DTA yöntemi ilk kez ısılıçift ve fotografik kaydedici sistemlerinin kullanılması ile Le Chatelier tarafından 1887 yılında kullanılmıştır. Fakat 1903 yılında Saladen zamanın fonksiyonu olan bir DTA önermiştir. Daha sonra bu cihaz Le Chatelier tarafından geliştirilmiş, Saladen-Le Chatelie olarak isimlendirilmiştir. Zaman içinde günümüzdeki halini almıştır.

Bu yöntemde madde ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olarak ölçülür (bu iki madde kontrollü bir sıcaklık programında tutulur). Genellikle, bu kontrollü sıcaklık programında örnek ve referans maddelerin sıcaklıkları arttırılır. Analizi yapılacak olan örneğin sıcaklığı (T_s) zamanla doğru orantılı olarak artar. Örneğin sıcaklığı T_s ve referans madde sıcaklığı T_r arasındaki fark şöyle ifade edilir.

$$\Delta T = T_r - T_s \quad (6.3)$$

Bu değer kaydedilerek grafik haline dönüştürülür ki bu grafik, diferansiyel termogram verir.

Numune ile inert madde arasında sıcaklık farkı, bölmelerinin birinde numune diğesinde referans madde bulunduran bir diferansiyel ısılıçift tarafından kaydedilir. Bu ısılıçiftin her iki bölgesi sabit hızda ve eş ısıtmalı olmalıdır.

Örnek ve referans madde aynı fırın içerisinde fakat ayrı bölmelerde tutulurlar. Diferansiyel termal analiz cihazının termal bölümünde madde kapları platinden yapılmış ve birbirlerine çok yakın bulundurulmuşlardır. Bu kadar yakın bulundurulmalarının sebebi sıcaklıklarının çok yakın olmasını sağlamaktır. Sıcaklıklar ise ısılıçift yardımıyla ölçülür ve kaydedilir. Bazı aletlerde, ısılıçiftler madde ile direk olarak temas ederken diğ aletlerde ısılıçiftler maddeden

inert malzemelerle ayrılırlar. Bu ayırıcı malzemeler ise genel olarak platin veya seramikten yapılmışlardır.

Referans madde genel olarak termal açıdan inettir (çalışmaların yapıldığı sıcaklıklar aralığında). Özellikle alümina sık sık kullanılmaktadır. Bazı analizlerde referans olarak silikonkarbür veya cam boncuk kullanılır. Genellikle örnek ve referans odaları (diferansiyel termal aparatındaki cam, inert veya reaktif gazların (oksijen ve havanın) sirkülasyonuna izin verir. Bazı sistemler yüksek veya alçak basınçta da çalışma kabiliyetine sahiptirler. Bu metod ufak sıcaklık farklarını kaydetmek için yeterli duyarlılığa sahiptir.

DTA'de en çok kullanılan uygulamalar, alaşımlar, seramikler, camlar ve minerallerdeki yüksek sıcaklık ölçümleridir. Bu maddeler 1600°C ve daha yukarıdaki sıcaklıklarda deneye tabi tutulur. TG'de olduğu gibi temizleyici gaz kullanılır. TG'nin tersine DTA'de gerekli bilgileri elde etmek için örneğin kütlesinin değişimi gerekmemektedir.

Sıcaklığın alındığı veya verildiği durumlarda DTA kullanılabilir. Erime, kaynama, süblimleşme, absorpsiyon, desorpsiyon gibi endotermik süreçlerle adsorptiv olan egzotermik süreçlerde DTA kullanılabilir.

DTA sonucunda elde edilen termal eğriler örnek sıcaklığının referans madde sıcaklığına göre artış veya azalışlarını, uç nokta (pikler halinde) olarak göstermektedir. Yukarı doğru sapmalar genellikle egzotermik reaksiyonları, aşağı doğru sapmalar ise endotermik reaksiyonları göstermektedir. Termal eğride kaydedilen uç noktalar aynı analize tabi tutulan özellikleri bilinen eğrileri ile karşılaştırılarak bir sonuca varılabilir. Uç noktalar ve uç aralardan kantitatif analizler yapılabilir.

6.2.2 Termogravimetri (TGA)

Termogravimetrik analizde maddelerin kütlesi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Kütlenin veya başlangıç kütlesinin belli bir yüzdesinin sıcaklığın (veya zamanın) bir fonksiyonu olarak grafiği çizildiğinde bir termal eğri elde edilir. Eğer çalışma sırasında sıcaklık değişmesi oluyor ise kütlenin termal eğrisi sıcaklığa göre çizilir.

Kütle değişiminin meydana geldiği her proseste TG ile çalışılabilir. Genellikle kütle değişimleri, uçucu komponentlerin kaybedilmesinden ileri gelmektedir.

TG eğrisi termal enerji etkisi altındaki bir numunenin kütlesinin nasıl değiştiği saptanabilir. Bir termogram üç kısımdan oluşur.

- Kütledeki azalmayı gösteren bölüm
- Kütledeki artışı gösteren bölüm
- Kütlenin değişmediğinin gösteren düz bir bölüm

Termogravimetrenin kullanım alanları çok geniştir;

- Doğal ve suni bileşiklerin ısı bozunması
- Yüksek sıcaklık ve çeşitli atmosferlerdeki metallerin korozyonu
- Katı maddelerin kimyasal reaksiyonları
- Maden cevherlerinin kavrulması ve kalsinasyonu
- Sıvıların distilasyonu ve buharlaşması
- Kömür yağ odun gibi maddelerin ısı bozunması
- Süblimasyon ve buharlaşma koşulları
- Dehidrasyon ve hidrasyon çalışmaları
- Polimerlerin ısı oksidatif bozunmaları
- Patlayıcıların ısı bozunmaları
- Analitik çökeltilerin araştırılması
- Reaksiyon kinetiklerinin incelenmesi
- Yeni kimyasal bileşiklerin keşfedilmesi

6.2.3 Diferansiyel termogravimetri (DTG)

Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda, TG eğrisinin grafiksel türevleri hesaplanmış fakat varılan sonuçlarda grafiksel türevlerin oldukça yanlış sonuçlar verdiği ve birçok problemi de beraberinde getirdiği görülmüştür. Derivatör adı verilen bir cihazın TG'ye eklenmesiyle bu sorun ortadan kaldırılmıştır.

DTA ile DTG eğrilerini karşılaştırarak DTA'nın avantajlarını açık bir şekilde gözlemleyebiliriz.

- Aynı cihaz ile DTA ve DTG eğrileri kolayca elde edilebilir.
- DTA tarafından kaybedilen ısı etkiler, geniş sıcaklık aralığında ısıl proses oluştuktan sonra madde ısıtılmaya devam edilerek sıcaklık aralığı genişletilebilir. Prosesin başlangıç ve son sıcaklıkları, hatta maksimum hıza sahip değişik kütlelerin sıcaklıkları kesin olarak belirlenir.
- Dar bir sıcaklık aralığında meydana gelen ısıl proseste DTA eğrileri fark edilemez, DTG eğrilerinde ise bu etkiler keskin büyüklüklerle ayrılabilir.
- DTG eğrileri TG eğrilerinin kesin türevleridir. Isıl etkilerle çevrilmiş alan, kütle değişimlerine aittir.

6.3 Termal Analizin Endüstride Kullanılması ve Endüstriyel Uygulamalara Örnekler

Termal analiz yöntemleri, endüstrinin farklı alanlarında yaygın olarak kullanım olanakları sunmaktadır. Örneğin seramikler ve polimerlerde bu analiz yöntemi oldukça sık kullanılmaktadır.

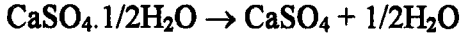
Termal analizin endüstride kullanımına ilişkin bölümlerden bazıları şunlardır:

- Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
- Termogravimetri (TG)
- Termomekanik analiz (TMA)

DSC' nin kullanılmasına örnek olarak P.E.T verilebilir. Çünkü polimer alanında yapılan çalışmalarda klasik bir örnektir. Bu yöntemle camsı geçiş sıcaklığı (T_g), amorf fraksiyon kristalizasyonu, kristal fraksiyonun erimesi saptanabilmektedir.

Aynı yöntem dehidrasyon çalışmalarında da kullanılabilmektedir. Genellikle malzemelerin karakterize edilmesinde sık sık kullanılır. Dehidrasyonun farklı sıcaklıklarının integrasyonu ile analizi yapılmak istenen örneğin içerisindeki jips ve alçı miktarını ölçmek mümkündür.





(6.5)

Micro-DSC : Yüksek duyarlığa sahip olan ve düşük enerji değişimlerinin izlenmesini mümkün kılan yüksek hacimli kaplar (1 ml) DSC' nin bir türüdür. Biyoloji ve biyokimyada sıklıkla kullanılır. En önemli kullanım alanlarından birisi de proteinlerin denütrasyonlarıdır. Örneğin, lyzome çözeltisinin (%0.127) denütrasyon eğrisi düşük konsantrasyondaki çözeltilerin analizlerinin mümkün olacağını gösterir. Genellikle endotermiktir.

TG'deki son gelişmeler -150°C ve 2400°C sıcaklık aralığındaki analizlerin yapılmasını mümkün kılmaktadır. Bu sıcaklık aralığında TG, DTA ve DSC ile birleştirilebilmektedir. Bu sistemler TG-DTA ve TG-DSC olarak isimlendirilir.

TG yöntemi ile yapılan analizlere verilebilecek en iyi örnek kömürdür. Nem, uçucu madde, sabit karbon, kül bir kömürün belli başlı özellikleridir. Bu özelliklerin kütle veya oran olarak tayin edilmesinde TG yöntemi tercih edilmektedir.

TG özel bir sıcaklık yöntemi kullanılarak bir kauçuğun farklı fonksiyonlarını tayinini mümkün kılar. Örneğin kauçuğun ilk kütle kaybının içeriği yağ ve vakstır. İkinci kütle kaybının içeriği elastomerlerdir. Bozunmayan fraksiyonu ise küldür. Elde edilen TG eğrileri bu fraksiyonların miktarlarının saptanmasını bize doğru bir şekilde vermektedir.

Termomekanik analiz (TMA); sıcaklık değiştiğinde örneğin boyutundaki değişikliğin ölçülebildiği bir tekniktir. TMA'nın kullanım alanları;

- Genişletme katsayısının doğrusal tayini
- Camsı geçiş sıcaklığı (Tg)'nin tayini
- Yumuşama noktası ve faz geçiş sıcaklığı
- Seramiklerin sinterleşmesi

Bir seramik ısıtılırsa sinterleşebilir. Bu sinterleşme genellikle kuvvetli bir çekilme şeklinde gözlemlenebilir. Bu çekilme TMA ile izlenebilir (Pişkin, 1983).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmalarda, Bandırma bölgesinde bulunan boraks ve borik asit fabrikalarından çıkan katı atıklar, Akçansa Çimento Fabrikası'nın ürettiği P.Ç. 42.5 tip çimento ve klinker kullanılmıştır. Alçıtaşı yine aynı fabrikadan temin edilmiştir.

7.1 Kullanılan Malzemelerin Özellikleri

7.1.1 Çimento

Deneysel çalışmalarda standart olarak kullanılan P.Ç 42.5 tip çimentonun kimyasal özelliği, (Çizelge 7.1), başlıca bileşimleri, (Çizelge 7.2), mekanik özellikleri (Çizelge 7.3) ve fiziksel özellikleri (Çizelge 7.4) laboratuvarlarda yapılan denemeler sonucunda belirlenmiştir.

Çizelge 7.1 P.Ç 42.5 çimentosunun kimyasal bileşimi

SiO ₂ % 21.18	Al ₂ O ₃ % 4.97	Fe ₂ O ₃ % 3.16	MgO % 1.10	SO ₃ % 2.50
CaO % 62.68	Kızdırma kaybı % 2.45	Çözünmeyen SiO ₂ % 0.20	toplam alkali: Na ₂ O+0.658XK ₂ O -	

Çizelge 7.2 P.Ç 42.5 çimentosunun başlıca bileşimler

C ₃ S	% 64.27
C ₂ S	% 11.11
C ₃ A	% 1.93
C ₄ AF	% 13.69

Çizelge 7.3 P.Ç 42.5 çimentosunun mekanik özellikleri

basınç dayanımı	N/mm ²
1 gün	15.2
2 gün	25.1
7 gün	37.9
28 gün	41.3

Çizelge 7.4 P.Ç 42.5 çimentosunun fiziksel özellikleri

Özgül ağırlık, gr/cm ³	3.13
Özgül yüzey, cm ² /gr	3550
Donma süresi, dakika	
Başlangıç / Son	141 / 167

P.Ç.42.5 tip çimento üretiminde kullanılan klinker (Çizelge 7.5) ve alçıtaşının kimyasal kompozisyonu (Çizelge 7.6) aşağıda verilmektedir.

Çizelge 7.5 Klinkerin kimyasal bileşimi

SiO ₂ %22.03	Al ₂ O ₃ %5.90	Fe ₂ O ₃ %3.61	CaO %65.10	MgO %1.21	K ₂ O %0.95	TiO ₂ %0.29
SO ₃ %0.24	Cl ⁻ %0.0044	Na ₂ O %0.23	S.CaO 1.46	K.K %0.13	Çözünmeyen SiO ₂ -	

Çizelge 7.6 Alçıtaşının kimyasal bileşimi

SiO ₂ %5.80	Al ₂ O ₃ %0.62	Fe ₂ O ₃ %0.31	CaO %28.79	MgO %0.20	K ₂ O -	TiO ₂ -
SO ₃ %43.20	Cl ⁻ -	Na ₂ O -	S.CaO 1.46	K.K %20.83	Çözünmeyen SiO ₂ %2.85	

7.1.2 Boraks ve borik asit atıklarının özellikleri

7.1.2.1 Kimyasal bileşimler, özgül yüzey, özgül ağırlık, ısı analizler

Boraks atığının kimyasal kompozisyonu Çizelge 7.7'de, borik asit atığının kimyasal kompozisyonu ise Çizelge 7.8'de verilmektedir.

Çizelge 7.7 Boraks atığının kimyasal bileşimi

SiO ₂ %18.24	Al ₂ O ₃ %2.05	Fe ₂ O ₃ %1.04	CaO %15.84	MgO %13.97	K ₂ O %1.01	TiO ₂
SO ₃ %0.75	B ₂ O ₃ % 14.09	Na ₂ O %6.25	S.CaO -	K.K %30.80	Çözünmeyen SiO ₂ -	

Çizelge 7.8 Borik asit atığının kimyasal bileşimi

SiO ₂ %8.94	Al ₂ O ₃ %2.29	Fe ₂ O ₃ %0.68	CaO %28.64	MgO %3.36	K ₂ O %0.78	B ₂ O ₃ %7.00
SO ₃ %37.34	Cl ⁻ % 0.0131	Na ₂ O % 0.06	S.CaO -	K.K %9.02	Çözünmeyen SiO ₂ %6.76	

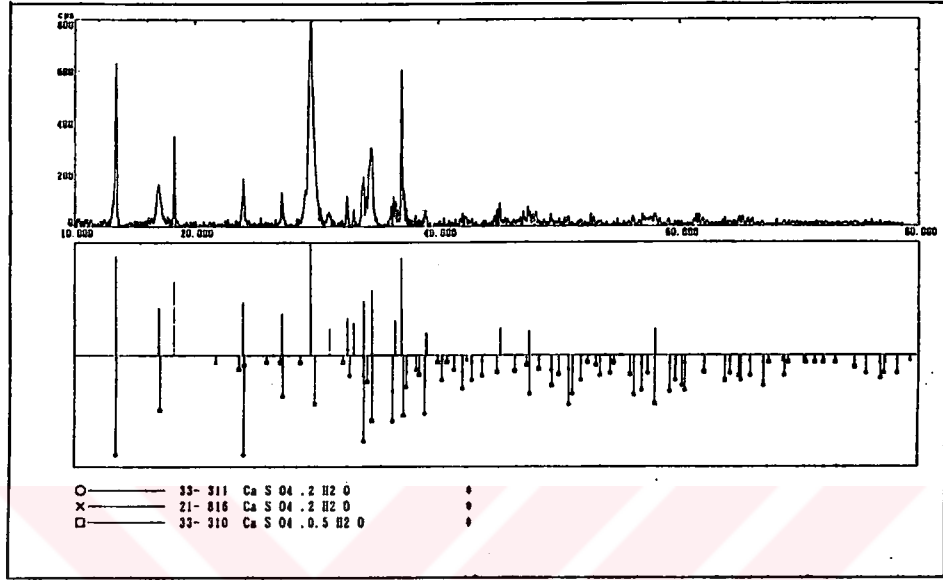
Atıkların özgül ağırlık, özgül yüzeyleri Mastersizer marka granülasyon cihazında ölçülmüştür.

Çizelge 7.9'da bu sonuçlar gösterilmektedir.

Çizelge 7.9 Boraks ve borik asit atıklarının özgül yüzey ve özgül ağırlıkları

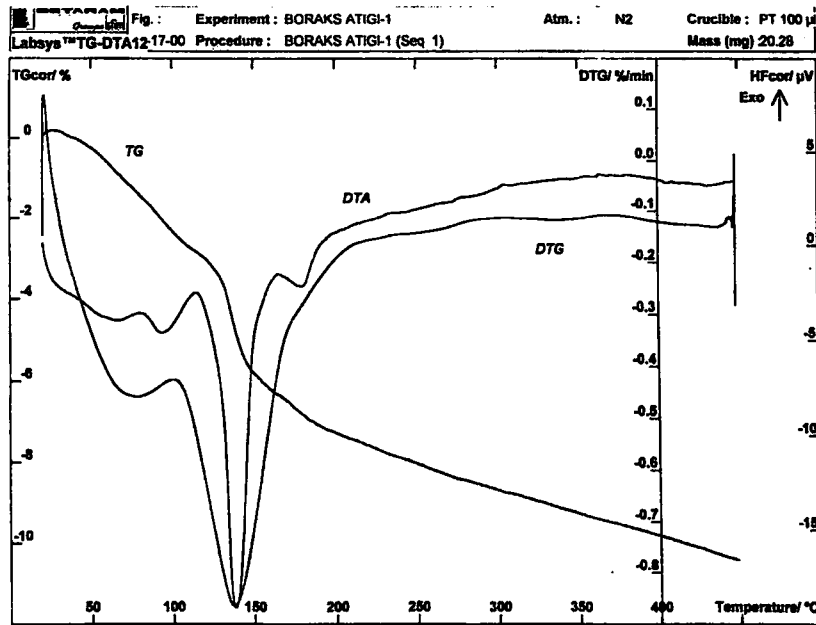
	yoğunluk (g/cm ³)	Blain (cm ² /g)	spesifik yüzey (m ² /g)
boraks atığı	2480	3380	0.3071
borik asit atığı	2300	6730	0.2897

Borik asit atıklarının XRD difraktogramı çekilerek de mineral faz yapısının alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yapısında olduğu saptanmıştır (Şekil 7.1).

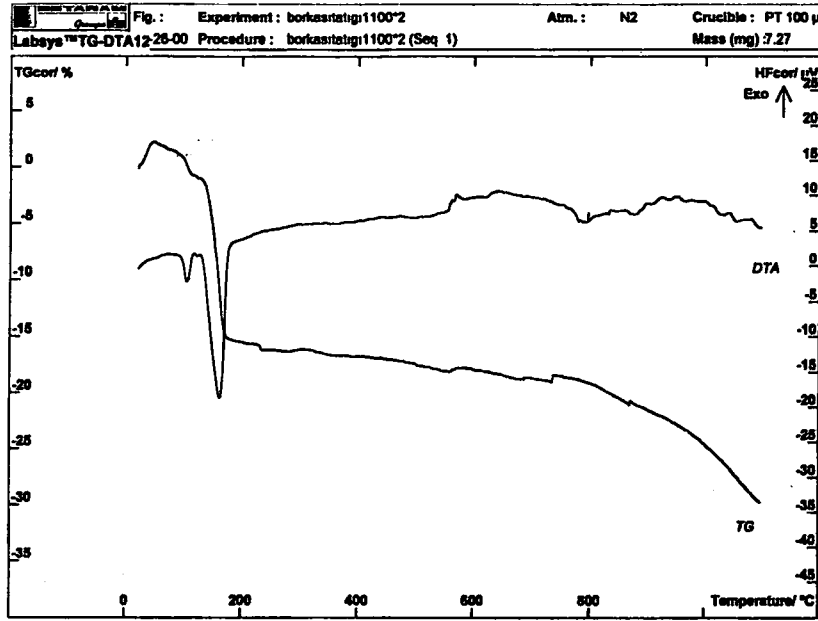


Şekil 7.1 Borik asit atığının XRD diyagramı

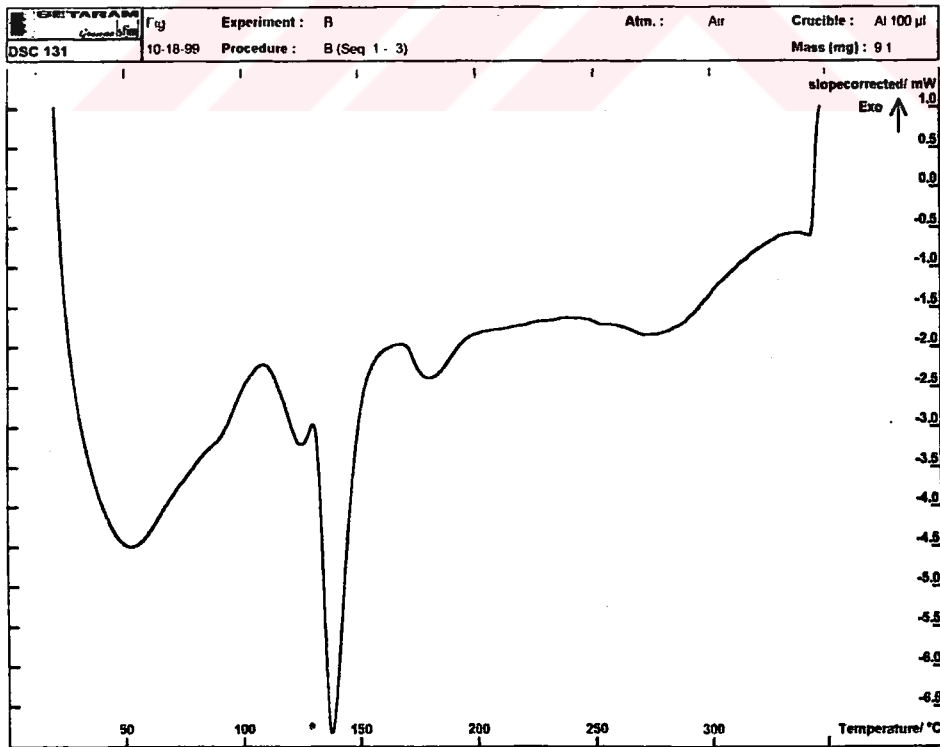
Boraks atığının 450°C DTA-TG ısı analiz (Şekil 7.2), 1100°C DTA-TG ısı analiz (Şekil 7.3), 400°C DSC ısı analizleri (Şekil 7.4) yapılmıştır. Borik asit atığının 450°C DTA-TG ısı analiz (Şekil 7.5), 1100°C DTA-TG ısı analiz (Şekil 7.6), 400°C DSC ısı analizleri (Şekil 7.7) yapılmıştır.



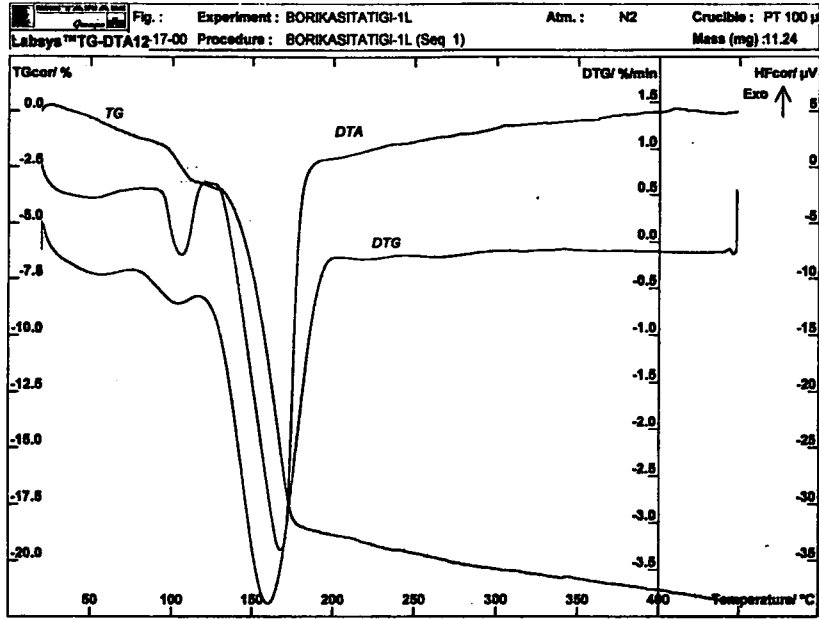
Şekil 7.2 Boraks atığının 450°C'deki DTA-TG analizi



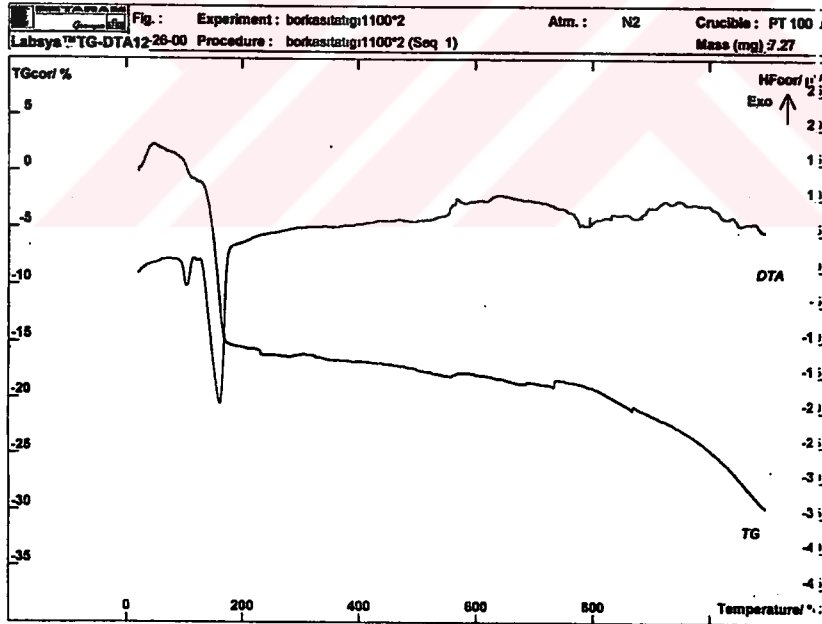
Şekil 7.3 Boraks atığının 1100°C'deki DTA-TG analizi



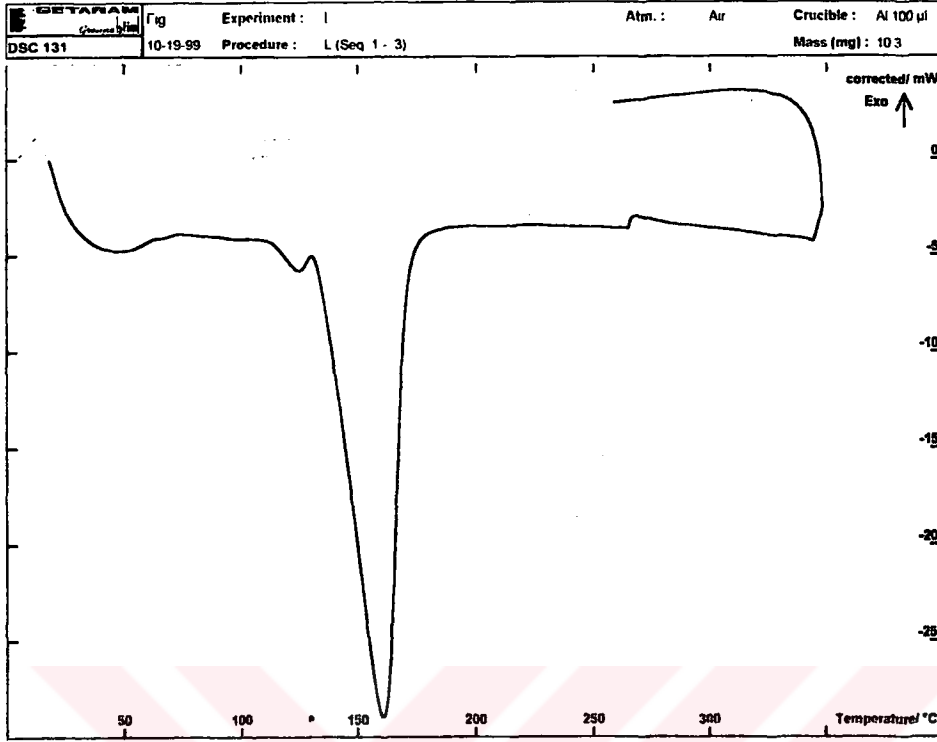
Şekil 7.4 Boraks atığının 400°C'deki DSC analizi



Şekil 7.5 Borik asit atığının 450⁰C'deki DTA-TG analizi



Şekil 7.6 Borik asit atığının 1100⁰C'deki DTA-TG analizi



Şekil 7.7 Borik asit atığının 400°C'deki DSC analizi

7.2 Atık Katkılı Çimento Üretimi

Çimento, kalker ve kilin belirli oranlardaki karışımının pişirilmesi sonucu elde edilen klinkere %3-5 oranında alçıtaşının katılıp öğütülmesi ile elde edilir. Bu aşamada, alçının yanı sıra tras, curuf, kül gibi katkı maddeleri de çimento içine katılabilmektedir. Deneylerde kullanılan boraks ve borik asit atığı içerdikleri yüksek nemden dolayı öncelikle kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi etüvde 105°C'de 2-2,5 saat süre ile yapılmıştır. Daha sonra laboratuvar tipi öğütücüde -0,2 mm tane boyutuna indirgenmiş ve karışıma hazır hale getirilmiştir. Deneysel çalışmalar beş bölümde gerçekleşmiştir; çalışmaların ilk bölümünde, çimento üretiminde fırından çıkan klinkere, %5 oranında alçıtaşı katılmıştır. Oluşturulan portland çimentosunun kimyasal analizi yapılmış daha sonra fiziksel özellikler (özellikler, blaine özgül yüzey, elek analizi, donma başlangıcı ve sonu, toplam hacim genleşmesi, litre ağırlığı, tanecik boyut dağılımı) test edilmiştir. Bu testler TS 24'e uygun olarak yapılmıştır. İkinci bölümde, alçıtaşı, borik asit atığı yerine klinkere, %5 ve %7 oranlarında katılmıştır. Oluşturulan numunelerin kimyasal, fiziksel ve mekaniksel özellikleri test edilmiştir. Ayrıca

borik asit atığının mineorolojik yapısını belirlemek için X- ışınları difraktogramı çekilmiş, mineral faz yapısı incelenmiştir. Faz diyagramında $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazı saptanmıştır. Bu nedenle alçıtaşı yerine çimento sanayiinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Üçüncü bölümde, borik asit atığı kalsinasyona tabi tutulmuş ve klinkere hemihidrat yapıda katılmıştır. Fiziksel ve mekaniksel özellikleri araştırılmıştır. Bu işlemlerden önce borik asit atığının kaç derecede hemihidrat hale dönüştüğünü saptamak için DTA-TG analizi yapılmış ve dönüşüm sıcaklığı belirlenmiştir. Dördüncü bölümde, boraks atığı ele alınmıştır. %14,09 B_2O_3 içeren atık %5 oranında portland çimentosuna katılmıştır. Oluşturulan bor içerikli çimento test edilmiştir. Beşinci bölümde, bor konsantrasyonunun çimento yapısı üzerindeki etkilerini incelemek ve atık içindeki boru ayırmak amacıyla, bor giderme yöntemleri incelenmiştir. Soda liçi ve suda çözme yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem denenmiştir (Yanık vd.,1995).

Soda liçi yönteminde, NaHCO_3 ve Na_2CO_3 ayrı ayrı çözücü olarak kullanılmış ve buna bağlı olarak çözme verimleri belirlenmiştir. Optimum soda miktarının belirlemek için %2.5, %5, %10'luk sulu çözeltiler hazırlanmış, 98°C 'de %20 katı /sıvı oranında ve 40 dakikalık çözme süresinde denemeler yapılmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan çözeltilerle yapılan liçleme sonunda sulu çamur halindeki her bir karışım vakum pompası yardımıyla filtreden geçirilmiştir. Elde edilen filtre keki çok az su ile yıkandıktan sonra etüvde 105°C 'de kurutulmuştur. Liçleme ile oluşan reaksiyon aşağıda verilmektedir (Koç,1997).



Yukarıdaki reaksiyona göre bor çözünmüş ve çözeltiliye alınmıştır. Atık ise filtre sistemiyle çözeltiliden ayrılmış ve kurutularak kullanılmıştır. Kurutulan bor atığı numunelerinin B_2O_3 yüzdesini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon yöntemi izlenmiştir. Yöntemin esası asit-baz titrasyonuna dayanır. Sonuç olarak B_2O_3 yüzdesi aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır (Pişkin, 1983). Liçleme sonuçları Çizelge 7.10'da verilmektedir.

$$\% \text{B}_2\text{O}_3 = \frac{(56.36) \times (\text{numune titrasyon hacmi})}{(\text{borik asit titrasyon hacmi})} \quad (7.2)$$

Çizelge 7.10 Farklı çözelti oranlarıyla yapılan soda liçinde elde edilen verimler (Koç, 1997)

Çözelti %	NaHCO_3			Na_2CO_3		
	2.5	5	10	2.5	5	10
Verim %	66	60	60	80	68	60

Bu işlem sonunda atık içerisindeki %14.09 oranında bulunan B_2O_3 , %2.80'e düşürülerek %80 verimle atık içerisinden ayrılmıştır. Su ile çözündürmede ise -0.2mm boyutundaki atık, su ile %20 katı/sıvı oranında ve 80°C'de muamele edilmiştir. Bu yöntemde ise B_2O_3 içeriği %3.55 oranına düşürülmüştür. Deney sonuçlarına göre verim açısından soda liçi yöntemi su ile çözündürmeden daha iyi bir yöntemdir. Ancak maliyeti daha yüksek olduğundan suda çözündürme yöntemi tercih edilmiştir.

7.2.1 Çimento numunelerinin hazırlanması

Laboratuarlarda hazırlanan çimento numunelerinin oranları Çizelge 7.11'de verilmektedir.

Çizelge 7.11 Deneylerde kullanılan numunelerin bileşimleri

F1 : %95 KLİNKER + %5 ALÇITAŞI (P.Ç. 42.5)
F2 : %95 KLİNKER + %5 BORİKASİT ATIĞI
F3 : %93 KLİNKER + %7 BORİKASİT ATIĞI
F4 : %95 KLİNKER + %5 KALSİNE BORİKASİT ATIĞI
F5 : %95 P.Ç.42.5 + %5 BORAKS ATIĞI (%14.09 B_2O_3 içeren)
F6 : %95 P.Ç.42.5 + %5 BORAKS ATIĞI (%3.55 B_2O_3 içeren)

Çizelge 7.12 Atık katkıli çimentonun hazırlanmasında kullanılan su miktarları

KOD	F1	F2	F3	F4	F5	F6
vikata verilen su miktarı (g)	101	114	122	104	112	127
saf çimentoya verilen %su miktarı	25.2	28.5	30.5	26.0	28.0	31.8
harca verilen %su miktarı	225	225	225	225	225	225

7.2.2 Testlerin uygulanması

Çimento sanayiinde uygulanan testler; normal kıvam tayini, donma başlangıcı ve sonu, çimento hacminin değişimi, elek analizi, özgül ağırlık tayini, özgül yüzey tayini, basınç dayanımı, tane boyut dağılımı (granülasyon) dır. Hazırlanan numunelere uygulanan bu testler Türk Standartları Enstitüsü (TSE) Çimento Fiziksel Muayene Metotları Standardı TS 24'e uygun olarak yapılmıştır. Sonuçlar Bölüm 8'de ayrıntılı olarak verilmektedir.

8. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Boraks ve borik asit üretiminde ortaya çıkan katı atıkların çimento sektöründe değerlendirilmesi ile,

- Yılda oluşan 145.000 ton atığın değerlendirilmesi imkan bulacaktır.
- Çevre kirliliğinin önüne geçilmiş olacaktır.
- Çimento sanayiine ek hammadde kaynağı bulmuş olacaktır.
- Atıklarda kalarak ekonomik kayıplara neden olan boraksın atık içinden ayrılması ile hammaddenin geri kazanımı mümkündür.

Deneysel sonuçlarda elde edilen veriler, Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2'de verilmektedir. Ayrıca fabrikada kullanılan alçıtaşının DTA-TG ve DSC ısı analizleri de Şekil 8.1 ve Şekil 8.2'de verilmektedir.

Çizelge 8.1 Çimento numunelerinin fiziksel özellikleri

KOD	Litre Ağırlığı (g)	Donması (dakika)		İncelik (μm)			Özgül ağırlık gr/cm^3	Özgül yüzey (blaine) cm^2/g	hacim değişimi (şatölye)mm
		başl.	son.	45	90	200			
F1	1150	91	122	12.7	1.4	0.5	3.14	3690	5
F2	1065	144	196	16.3	1.8	0.7	3.14	3610	3
F3	1160	174	266	13.0	1.1	0.3	3.13	3590	4
F4	1175	256	340	14.1	1.1	0.4	3.17	3500	2
F5	1185	60	93	23.1	5.9	2.8	3.11	3520	11
F6	1185	162	209	22.4	4.4	0.2	3.11	3550	3

Çizelge 8.2 Çimento numunelerinin mekaniksel özellikleri

basınç dayanımı (N/mm^2)		F1	F2	F3	F4	F5	F6
1 gün		12.3	9.0	11.9	9.2	0.1	13.0
2 gün		22.6	17.6	21.4	19.8	8.4	24.8
7 gün		36.7	33.0	33.9	40.7	27.6	37.6
28 gün		41.2	45.1	40.7	54.1	37.2	48.0
90 gün		-	59.0	54.7	-	43.3	-
100 gün		-	60.8	58.0	-	46.4	-

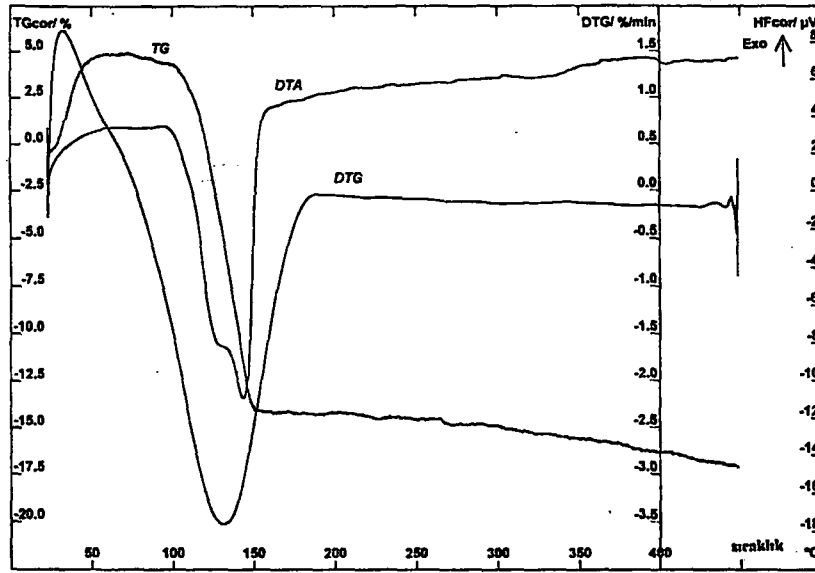
Borik asit atıkları kurutma ve öğütme işlemleri sonucunda alçıtaşı yerine çimento sanayiinde kullanılabilir. %5 alçıtaşı yerine %5 atık katılması ile 28. Gün sonunda standart numunenin basınç dayanımı 41.2 N/mm^2 iken atık katkılı numunenin dayanımı Çizelge 8.2'de görüldüğü gibi 45.1 N/mm^2 'dir. Bu durumda %9.46'lık mukavemet artışı gözlenmektedir.

Borik asit atığının %7 oranında katılması ile bu değer 40.7 N/mm^2 'ye düşmüştür. Mukavemette %1.21'lik bir azalma söz konusudur. Ancak donma süresinde bor konsantrasyonuna bağlı olarak bir uzama gözlenmiştir. Ayrıca denemelerde bu atığın kalsinasyon yapılarak kullanılması dayanımı oldukça olumlu yönde etkilemiş ve 28.gün sonundaki değer 54.1 N/mm^2 'ye ulaşmıştır. Donma başlangıcı ve sonunda 2-3 saatlik bir uzama görülmüştür.

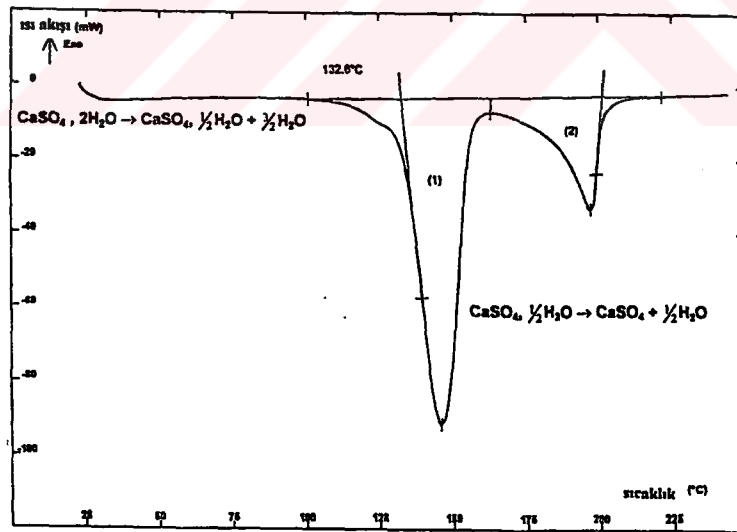
%14.09 B_2O_3 içerikli atığın P.Ç 42.5 tip çimentoya %5 oranında katılarak yapılan denemelerde, bor oranının yüksek olması dayanımı olumsuz yönde etkilemiş, 37.6 N/mm^2 lik mukavemet değeri elde edilmiştir. %3.55 B_2O_3 içerikli atığın %5 oranında yine aynı tip çimentoya katılarak oluşturulan numunelerin 28.gün sonunda almış olduğu dayanım 48 N/mm^2 'dir. Standart karışıma göre %16.5'luk dayanım artışı gözlenmiştir. Atık içindeki borun geri kazanımı ile hem hammadde geri kazanılmış, hem de çimento dayanımının artırılmasında etkili olmuştur.

Bu denemelerde, en iyi sonuç borik asit atığının kalsine edilerek klinkere katılmasında alınmıştır. Yapılan dayanım testlerinde, 28 günlük mukavemet değerinde %31,3'lük artış olduğu gözlenmiştir. Numunelere uygulanan testlerden çıkan sonuçlar, kurutma ve öğütme işlemleri sonucunda, borak atığının P.Ç 42.5 tip çimentoya, borik asit atığının da çimento klinkerine katılabileceğini göstermektedir.

DTA-TG yöntemiyle yapılan deneysel çalışmalarda, kullanılan malzemelerin ısı özellikleri belirlenmiştir. Tüm denemeler, azot atmosferinde 10°C/dak . ısıtma hızı kullanılarak, ortalama 10 mg. numune miktarı ile yapılmıştır.



Şekil 8.1 Alçıtaşın 450°C'deki DTA-TG analizi



Şekil 8.2 Alçıtaşın 400°C'deki DSC analizi

Borik asit atığının yapılan DTA-TG analizi borik asitin yapısındaki suyun iki kademeli olarak bünyeden ayrıldığını göstermektedir. Gerçekleşen reaksiyonda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ önce 1.5 mol suyunu vererek alçıya, daha sonra 0.5 mol suyunu bırakarak susuz CaSO_4 'a dönüşür. Her iki reaksiyonda endotermiktir.

1. aşama endotermik, (90.190°C - 106.490°C - 120.200°C) →bu aşamada TG eğrisinde %1.826'lık ağırlık kaybı gözlenmiştir.
2. aşama endotermik, (125.510°C - 167.810°C - 193.170°C) →bu aşamada TG eğrisinde %15.188'lik ağırlık kaybı gözlenmiştir.

Bu iki aşamadaki toplam ağırlık azalması %17.014'dir. Fabrika alçıtaşında ise bu değer %18.508 olarak belirlenmiştir. Fabrika alçıtaşının ısı eğrisinde ki ilk kademedeki pik çok keskin değildir, ikinci pik noktaları ise çok belirli bir şekilde su çıkışını göstermektedir. Bu aşamadaki reaksiyonun oluşum sıcaklıkları (90.370°C - 143.610°C - 164.960°C) olarak DTA eğrisinden belirlenmiştir. Borik asit atığının 1100°C DTA-TG analizinde 800°C 'den sonra gerçekleşen azalma borik asitin haricinde bulunan atık içerisindeki kızdırma kaybından gelmektedir.

Boraks atığının ısı analizinde üç kademeli endotermik bir yapı değişimi görülmektedir.

1. aşama (81.50°C - 94.61°C - 115.32°C) →bu aşamada TG eğrisinde %3.05'lik ağırlık kaybı gözlenmiştir.
2. aşama (115.32°C - 138.27°C - 168.38°C) →bu aşamada TG eğrisinde %3.53'lik ağırlık kaybı gözlenmiştir.
3. aşama (168.38°C - 180.02°C - 195°C) →bu aşamada TG eğrisinde %1.5'lik ağırlık kaybı gözlenmiştir.

Toplam %8.08 ağırlık azalması bize atık içinde bulunan boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) içerdiği suyun ayrıldığını gösterir. Boraks atığının 475°C sıcaklıktan sonra tekrar bir yapı değişimine girdiği gözlemlenmiştir. 475°C 'den 730°C 'ye kadar olan %23.104 ağırlık kaybı kızdırma kaybından ileri gelmektedir. 730°C 'den 1000°C 'ye kadar olan kısımda ise ağırlık kaybı olmamış ancak DTA eğrisinde endotermik reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Bu da bize bu sıcaklık aralığında faz dönüşümünün meydana geldiğini göstermektedir. Bu noktalarda elde edilen pik sıcaklıkları şöyledir:

1. aşama (475.70°C - 615.49°C - 689.58°C) → bu aşamada TG eğrisinde %23.104'lük ağırlık kaybı gözlenmiştir.
2. aşama (730°C - 860.11°C - 923.31°C) → bu aşamada TG eğrisinde değişim yok.

Boraksın 450'deki DTA eğrisinde boraksın üç aşamada 10 mol suyunu verdiği gözlemlenmiştir. Bu aşamadaki pik sıcaklıkları şöyledir :

1. aşama (25°C - 87.81°C - 113.95°C)
2. aşama (113.95°C - 125.00°C - 132.50°C)
3. aşama (132.50°C - 143.50°C - 178.05°C)

Alçıtaşı ile borik asitin göstermiş oldukları reaksiyonlarda çıkan ısı miktarları DSC grafiklerinden belirlenmiştir. Şekil 8.2'de 1.reaksiyon piki 154.4°C ve çıkan ısı 481.9 J/g , 2. reaksiyon piki 197.5°C ve çıkan ısı 168 J/g olmak üzere toplam 650 J/g 'lık toplam ısı açığa çıkmaktadır.

Borik asit atığında 1. reaksiyon piki 124°C ve çıkan ısı 5.20 j/g , 2. reaksiyon piki 160°C ve çıkan ısı 301.22 J/g olmak üzere toplam 306.42 J/g 'lık ısı açığa çıkmaktadır.

Borik asit atığının DSC grafiği gerçekleşen su kaybından çıkan ısı miktarının 35.18 J/g olduğunu göstermektedir. Isının çıktığını gösteren pik noktalarındaki sıcaklıklar ise (125°C - 137°C - 180°C)'dir.

KAYNAKLAR

ASTM 9., (1968), Cement, Lime, Gypsum.

Bogue, R.H., (1955), The Chemistry of Portland Cement, Reinhold Publishing Corporation, 1955, New York.

D.P.T., (1996), Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Bor Bileşikleri Alt Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı

D.P.T., (1991), Bor Bileşikleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2247, Ankara.

D.P.T., (1990), Bor Bileşikleri Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı Kimyasal Madde Araştırması, Ankara.

D.P.T., (1988), Bor Madenleri Madencilik Ana Planlama Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2123, Ankara

Etibank Kataloğu., (1988), Diyalog Yayıncılık ve Organizasyon Ltd. Şti., Ankara.

Karakoç, T.H, Akalan S., Ulukay F., (1988), "Çimento Üretim Sistemlerindeki Enerji Tüketimleri ve Dönüşüm Sürecindeki Tasarrufları", Isı bilimi ve Tekniği Dergisi.

Kocaçitak, S., (1968), Çimento El kitabı, DSİ. Yayını, 423, Ankara.

Koç, Ö., (1997), "Bor Atıklarının Uçucu Kül ve Silis Dumanının İnşaatı Tuğlası Üretiminde Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü (yayımlanmamış)

Kor,N., (1975), "Bandırma Etibank Tesislerinden Çıkan Atıkların Denizi Kirletmesinin Önlenmesi" , TÜBİTAK V. Bilim Kongresi, Ankara.

Lea, A., (1970), The Chemistry of Cement and Concrete, Third Edition, London.

M.T.A., (1965), Maden Teknik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Türkiye Borat Yatakları, 125, Ankara.

Pişkin,S., (1983), "Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri", Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi.

Poslu, K., (1994), "Bor Mineralleri ve Bileşiklerine Genel Bakış", Bor Mineralleri Zenginleştirme Bildirileri, İzmir, 5-7.

Yanık, A., Tosun,Y.İ., Güneş, N., (1995), "Kırka Boraks Atıklarının Soda Liçi" , Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 17-35, İzmir.

Taylor, H.F.W., (1972) The Chemistry of Cements, Second Edition, Acedemic Press Inc., New York.

TS 19 Portland Çimentoları

TS 24 Çimento Fiziksel Muayene Metotlar

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	05.01.1975	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1989-1992	Soma Linyit Lisesi
Lisans	1993-1997	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1997-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Çalıştığı kurum	1998-devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi