

10. ULUSAL
KİL
SEMPOZYUMU



10. ULUSAL KİL SEMPOZYUMU

19-22 EYLÜL 2001
KONYA

BİLDİRİLER KİTABI

EDİTÖRLER

Muazzez Çelik KARAKAYA
Necati KARAKAYA

2001

KİL'2001

HİDRATE ÇİMENTO HAMURUNDAN KALSİYUMUN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Dissolution Kinetic of Calcium In Hidrated Cement Paste

M. Ak and H. Çetişli

Pamukkale Üniversitesi, Kimya Bölümü, 20017 DENİZLİ
metinak@pamukkale.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada hidrate çimento hamurundaki (HÇH) kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonu çimento türü, asit türü, asit derişimi ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek incelenmiştir. Birden fazla olayın sınırlayıcı olabildiği katı-sıvı heterojen reaksiyonları için türetilmiş model kinetik denklemler esas alınarak, çözünen kalsiyumun kesrinin (α) fonksiyonu olan değerlerin zamana karşı değişim grafikleri hazırlanmış ve bu değişim grafiklerinden çözünme reaksiyonunun difüzyon kontrollü gerçekleştiği belirlenmiştir. Bulguların değerlendirilmesi sonucunda;
Hidrate çimento hamurundaki kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonunun oluşan katı ürün gözeneklerinde reaktif difüzyonu ile kontrollü gerçekleştiği,
Oluşan katı ürün gözenekliliğinin çimento türü ile değiştiiği,
Gözlenen aktivasyon enerjisinin reaktif ve model hız denklem türüne göre değiştiiği,
Tüm reaksiyonlar için gözlenen aktivasyon enerjisinin 17 kJ/mol (~4 kcal/mol) değerinden küçük olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çimento, çözünme kinetiği

ABSTRACT

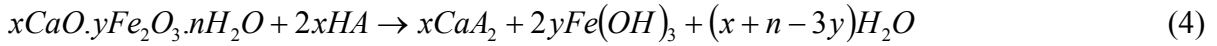
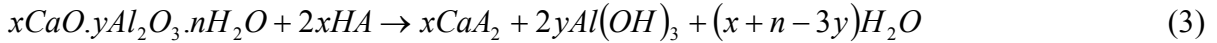
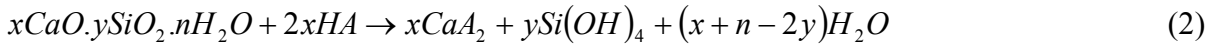
In this study the dissolution reaction of calcium in hidrated cement paste, in acid medium, was investigated by changing parameters of cement type, acid type, acid concentration and temperature. The values of calcium dissolve fraction (α) function is calculated on the basis of model kinetic equations which were derivated for solid-liquid heterogeneous reactions. The graphs of these values versus to time were prepared and from these graphs it is determined that the dissolve reaction is diffusion controlled. After evaluating the results;
The dissolution reaction of calcium in hidrated cement paste in acid medium was observed reactive diffusion controlled in pores of formed solid product.
It is noticed that, porosity of formed solid product changes due to cement type.
It is also determined that, observed activation energy changes due to reactive and model kinetic equation type.
It is found that the observed activation energy for all reactions was lower than 20 kJ/mol (~5 kcal/mol).

Keywords: cement, dissolution kinetic

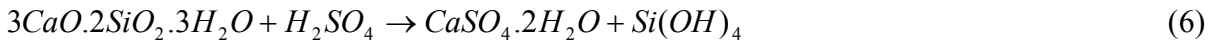
GİRİŞ

Çimento öğütülmüş kil ve kalkerin uygun oranda karıştırılıp pişirilmesiyle elde edilen ve su ile reaksiyona girebilen çeşitli bileşenlerden oluşmuş bir maddedir. Hammaddelerin pişirilmesiyle oluşan çimento bileşenleri [Dikalsiyum silikat (C_2S), trikalsiyum silikat (C_3S), trikalsiyum alüminat (C_3A) ve tetrakalsiyum alümina ferrit (C_4AF)] su ile reaksiyona girdiğinde (hidratasyon) başlıca tobermorit ($C_3S_2H_3$), portlandit [$Ca(OH)_2$] ve hidrogarnet (C_3AH_6) katı fazları meydana gelir. Bu katı ürüne hidrate çimento hamuru (HÇH) denir (J.F. Young v.d. 1998).

HÇH asidik çözeltilerle reaksiyona girerek çözelti fazına geçebilen kalsiyum tuzları yanında, çözünürlüğü daha az olan silisyum dioksit esaslı katı ürün oluşturmaktadır. Oluşan katı ürün orijinal HÇH yüzeyinde katman oluşturur. Çözelti pH değerine bağlı olarak katı ürün katmanı alüminyum ve demir hidroksitlerini içerir. HÇH fazları ve asit reaktifi (HA) arasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir (Allahverdi, A. and Skvara, F. 2000a).



HÇH yüzeyinde oluşan katı ürün, yapısı gereği koruyucu bariyer gibi rol oynamakta, hidronyum iyonlarının HÇH yüzeyine taşınma hızını kısıtlamaktadır. Nitrik asit ve hidroklorik asit çözeltisi ortamında oluşan katı ürün üç bölgeye ayrılır. En dışta çözünmenin büyük bir oranda tamamlandığı silisyumca zengin bölge, bu bölgenin hemen altında kahve renkli olan yüksek oranda alüminyum ve demir bileşenlerini içeren bölge, en içte ise HÇH özünü çevreleyen tepkimenin devam ettiği bölgedir. Asetik asitin zayıf asit olması ve çözünme reaksiyonu boyunca tampon oluşturması nedeniyle ortam pH değeri yüksektir. Bu nedenle asetik asit çözeltisinde oluşan katı ürün bölgelere ayrılmaksızın tamamen gri renklidir (Pavlik, V., 1994). Sülfürik asitli ortamda ise HÇH' nun özellikle portlandit ve tobermorit kristalleri reaksiyona girerek alçıtaşı ($CaSO_4.2H_2O$) oluşturur. Silisyum dioksit esaslı katı ürün içinde oluşan alçıtaşı çözünürlüğü az ve derişimi yüksek olması nedeniyle kristallenir. Oluşan katı ürün katmanı, diğer asitli ortamlarda oluşan katmana göre gözenekliliği ihmal edilecek kadar azdır. Bu nedenle asit reaktifin HÇH iç kısımlarına taşınımı engellenir (Allahverdi, A. and Skvara, F., 2000b; Shi, C. and Stegemann, J.A., 2000).



Homojen akışkan fazda, katı katman gözeneklerinde madde taşınımı, adsrpsiyon ve yüzey reaksiyonu gibi farklı özellikte çok sayıda olayın etkin olabildiği katı-sıvı heterojen reaksiyonların kinetiği karmaşıktır. Heterojen reaksiyonların net hızı, hız sınırlayıcı olaylara göre değiştiği için türetilen integrale edilmiş hız denklemleri değişmektedir. (Wadsworth, M.E. and Miller, J.D., 1979; Dickinson and Heal 2000; Çetişli, H. and Gedikbey, T., 1990). Katı ürün gözeneklerinde difüzyon kontrollü tepkimeler için türetilen integrale edilmiş model hız

denklemleri D, yüzey reaksiyonu kontrollü tepkimeler için türetilen integre edilmiş model hız denklemleri Y ile tanımlanarak aşağıda verilmiştir.

$$D1 = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (7)$$

$$D2 = [1 - (2\alpha/3)] - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (8)$$

$$D3 = [1/(1 - \alpha)^{1/3} - 1]^2 = kt \quad (9)$$

$$D4 = [1/(1 - \alpha)^{1/3} - 1] + 1/3 \ln(1 - \alpha) = kt \quad (10)$$

$$D5 = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k \ln t \quad (11)$$

$$Y1 = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (12)$$

$$Y2 = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt \quad (13)$$

YÖNTEM

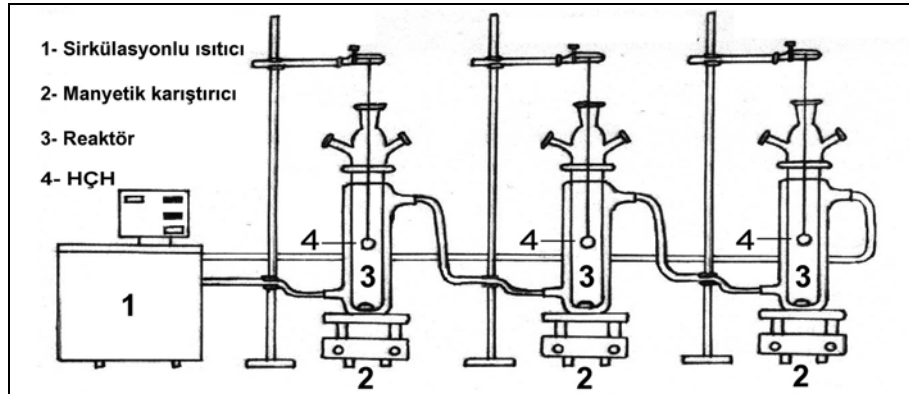
Denizli Çimento A.Ş.' den temin edilen ve çalışmada kullanılan çimento türlerinin bileşimleri Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan çimento türlerinin bileşimi

Çimento Türü	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Kızdırma Kaybı %
PÇ	20,34	4,12	4,33	63,63	2,14	2,33	0,27	0,66	1,13
PKÇ-b	28,87	6,76	3,41	48,39	2,41	2,16	1,16	1,58	4,66
SDÇ	20,46	3,73	5,41	63,72	2,03	2,21	0,26	0,5	0,85

PÇ: Orijinal Portland Çimentosu PKÇ-b: Portland Katkılı Çimento SDÇ: Sülfatlara Dayanıklı Çimento

Sabit su/çimento oranında (w/c=0,3) hazırlanan, sertleşmesi için 28 gün doygun su buharı ortamında bekletilen 4 mm. yarıçaplı yaklaşık 6,5 g kütleli küresel HÇH örnekleri katı reaktif olarak, HNO₃, HCl ve CH₃COOH' in sulu çözeltileri asit reaktif olarak kullanılmıştır. HÇH' ndaki kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonu Şekil 1' de verilen 200ml kapasiteli, ceketli-ısıtılıcı pyrex cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, sabit sıcaklık banyosundan sirküle ettirilen saf su ile ısıtılmış; reaksiyon sistemi magnetik karıştırıcı ile sürekli ve sabit hızda karıştırılmıştır. Küresel HÇH örnekleri kullanılmadan önce içerdiği toplam kalsiyum miktarı, numunenin belli bir miktarı eritiş ile çözülmüş ve indikatör tampon tablet yanında ayarlı EDTA ile titrasyon sonucu kullanılarak hesaplanmıştır. Çözünme reaksiyon şartları ve çalışılan diğer değişkenler Tablo 2' de verilmiş olup tüm reaksiyonlar en az 600 dk süre ile izlenmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmada kullanılan düzenek

Tablo 2. Çalışmada kullanılan reaksiyon şartları

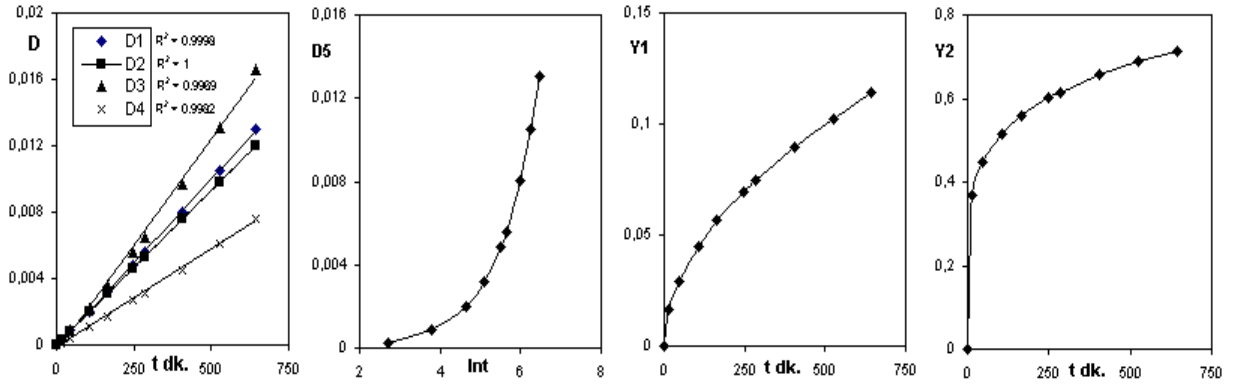
Çimento Türü	Asit Türü	Derişim mol/lit	t °C
PÇ	HCl	0,75	40-50-60
		1,00	
		1,25	
	HNO ₃	0,75	
		1,00	
		1,25	
	CH ₃ COOH	0,75	
		1,00	
		1,25	
PKÇ-b	HCl	0,75	
		1,00	
		1,25	
	HNO ₃	0,75	
		1,00	
		1,25	
SDÇ	HCl	0,75	
		1,00	
		1,25	
	HNO ₃	0,75	
		1,00	
		1,25	

Kütlesi, içerdiği toplam kalsiyum miktarı, boyutları belirlenmiş HÇH örneği reaktördeki 150 ml hacimli asit çözeltisine daldırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon başlangıç zamanı esas alınarak belli reaksiyon süreleri sonunda reaksiyon ortamından 0,5 ml çözelti alınmış ve tamponlanmış indikatör tablet kullanılarak ayarlı 0,01 M derişimli EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir (Gülensoy, H, 1984). Titrasyon verileri kullanılarak çözünen toplam kalsiyum miktarı ve kalsiyumun çözünme kesri (α) hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

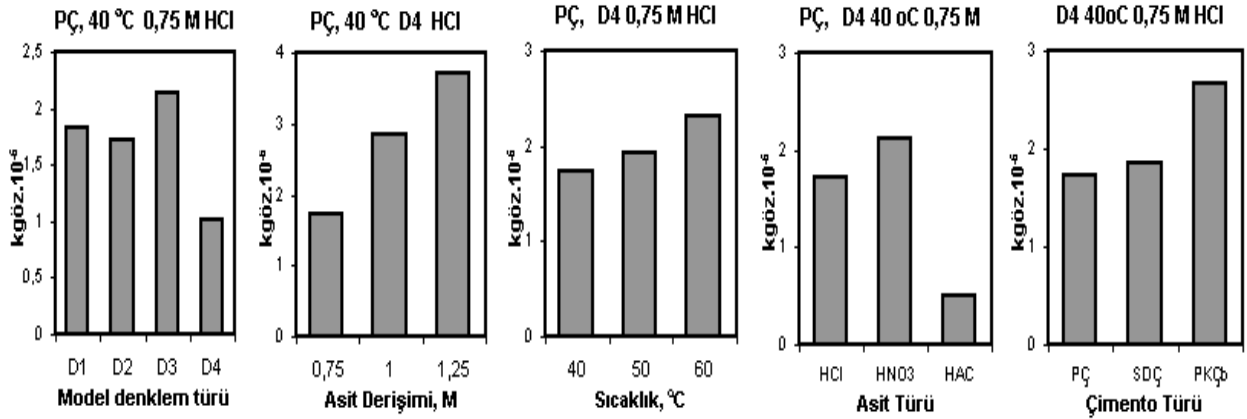
Tablo 2' de verilen tüm reaksiyonlar için HÇH' ndaki kalsiyumun çözünme kesrinin (α) zamanla (t) değişim değerleri kullanılarak 7-13 nolu denklemlerle tanımlanan denklemlerdeki α ' nın fonksiyonu olan D ve Y değerlerinin zamana bağlı değerleri hesaplandı.

HÇH' ndaki kalsiyumun çözünme reaksiyonu verilerinin gösterdiği model integre edilmiş hız denklemini belirlemek amacı ile tüm deneyler için zamana karşı α ' nın fonksiyonu D ve Y değişim grafikleri çizildi. Şekil 2' de görüldüğü gibi tüm reaksiyon şartlarında çalışılan tüm reaksiyon verilerinin; D1, D2, D3, D4 ile tanımlanan ürün katı gözeneklerinde difüzyon ile sınırlı model hız denklemlerine uyumlu olduğu, yüzey reaksiyonu ile kontrollü tepkime model hız denklemlerine uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Bu değerlendirme sonucunda HÇH' ndaki kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonunun, çözünme sonucu oluşan ürün katı gözeneklerinde difüzyon kontrollü bir tepkime olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç diğer çalışmacıların bulguları ile uyumludur (Pavlik, M., 1994, Mainguy, M 1998,)



Şekil 2. Zamana (t) karşı α 'nın fonksiyonu olan D ve Y değişim grafikleri.
 $HCH + HCl \rightarrow \text{ürün}$ $C_0=0,75 \text{ M}$ $t=40 \text{ }^\circ\text{C}$

Tablo 1' de verilen tüm reaksiyonlar için çizilen zamana karşı α 'nın fonksiyonu olan D değişim grafikleri eğiminden tepkimelerin gözlenen hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlerin reaksiyon şartları ile değişen değerleri toplu olarak Tablo 3' de ve reaksiyon şartlarından biri hariç diğeri sabit iken gözlenen hız sabitinin değişken reaksiyon şartı ile değişimi Şekil 3' de verilmiştir.



Şekil 3. Gözlenen hız sabitinin reaksiyon şartları ile değişimi

Heterojen reaksiyonlarda gözlenen hız sabiti hız sınırlayan olay türüne göre anlam kazanmaktadır. Tepkime sonucu oluşan ürün katı gözeneklerinde difüzyon ile sınırlanmış heterojen reaksiyonlarda gözlenen hız sabiti, difüzyon katsayısı (D), model katı başlangıç yarıçapı (r_0), ve sıvı fazdaki reaktif derişiminin (C_0) fonksiyonudur (Wadsworth, M.E. and Miller, J.D., 1979). Bu nedenle $k_{göz} = A(D, C, r_0)$ ile tanımlanabilir.

Arrhenius tanımında olduğu gibi gözlenen hız sabiti $k_{göz} = A.e^{-E_a/RT}$ yazılabilir. Bu denklem gereği Tablo 3' de verilen gözlenen hız sabitleri kullanılarak tüm reaksiyonlar için $1/T \rightarrow \ln k_{göz}$ değişim grafikleri çizilmiştir. Tüm grafiklerin lineer olduğu regrasyon analizi ile kontrol edilmiştir.

M.Ak ve H. Çetişli
10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

Tablo 3. Gözlenen hız sabitlerinin reaksiyon şartları ile değişimi

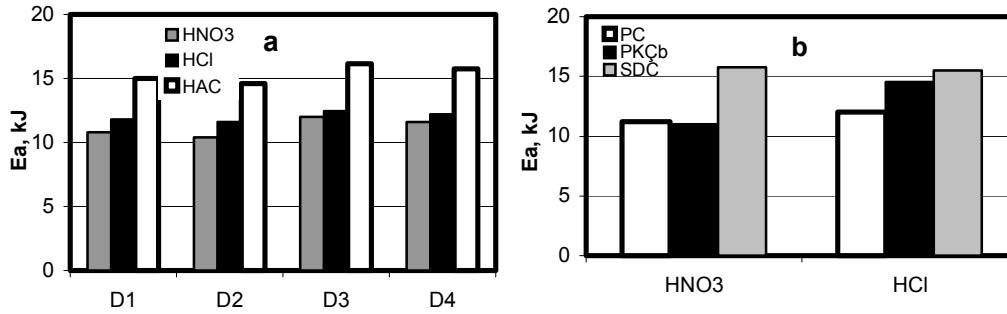
Sıcaklık °C	Asit Türü	Derişim mol/l	PÇ				PKÇb				SDÇ			
			Kinetik Model Denklemi				Kinetik Model Denklemi				Kinetik Model Denklemi			
			D1	D2	D3	D4	D1	D2	D3	D4	D1	D2	D3	D4
40	HCl	0,75	1,821E-05	1,726E-05	1,015E-05	1,265E-05	2,816E-05	2,672E-05	1,566E-05	1,942E-05	1,979E-05	1,864E-05	1,117E-05	1,630E-05
		1	3,042E-05	2,836E-05	1,754E-05	2,348E-05	5,319E-05	4,958E-05	3,067E-05	4,106E-05	2,487E-05	2,325E-05	1,425E-05	2,131E-05
		1,25	4,075E-05	3,713E-05	2,461E-05	3,628E-05	6,670E-05	6,148E-05	3,934E-05	5,519E-05	2,866E-05	2,662E-05	1,665E-05	3,500E-05
	HNO ₃	0,75	2,261E-05	2,125E-05	1,282E-05	1,654E-05	3,727E-05	3,397E-05	2,251E-05	3,324E-05	1,997E-05	1,923E-05	1,078E-05	1,258E-05
		1	3,302E-05	3,090E-05	1,888E-05	2,484E-05	4,072E-05	3,693E-05	2,483E-05	3,739E-05	2,493E-05	2,311E-05	1,453E-05	1,990E-05
		1,25	3,759E-05	3,444E-05	2,244E-05	3,232E-05	5,466E-05	4,868E-05	3,460E-05	5,637E-05	3,135E-05	2,878E-05	1,865E-05	2,664E-05
	HAc	0,75	5,293E-06	5,111E-06	2,839E-06	3,271E-06	—	—	—	—	—	—	—	—
		1	5,704E-06	5,514E-06	3,054E-06	3,506E-06	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,25	8,878E-06	8,572E-06	4,764E-06	5,498E-06	—	—	—	—	—	—	—	—
50	HCl	0,75	2,037E-05	1,918E-05	1,150E-05	1,473E-05	3,580E-05	3,327E-05	2,076E-05	2,812E-05	2,168E-05	1,930E-05	1,374E-05	2,245E-05
		1	3,372E-05	3,117E-05	1,975E-05	2,729E-05	5,645E-05	5,139E-05	3,415E-05	5,056E-05	2,862E-05	2,503E-05	1,882E-05	2,629E-05
		1,25	4,507E-05	4,130E-05	2,690E-05	3,874E-05	7,265E-05	6,498E-05	4,557E-05	7,270E-05	3,549E-05	3,052E-05	2,417E-05	4,612E-05
	HNO ₃	0,75	2,427E-05	2,281E-05	1,375E-05	1,773E-05	3,033E-05	2,819E-05	1,758E-05	2,383E-05	1,764E-04	1,460E-04	1,308E-04	3,052E-04
		1	3,560E-05	3,304E-05	2,070E-05	2,819E-05	3,918E-05	3,298E-05	2,796E-05	5,948E-05	2,371E-04	1,897E-04	1,894E-04	5,258E-04
		1,25	4,34E-05	3,96E-05	2,62E-05	3,85E-05	5,996E-05	5,399E-05	3,712E-05	5,774E-05	4,068E-04	3,004E-04	3,905E-04	1,691E-03
	HAc	0,75	6,164E-06	5,956E-06	3,301E-06	3,794E-06	—	—	—	—	—	—	—	—
		1	6,928E-06	6,683E-06	3,724E-06	4,311E-06	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,25	1,035E-05	9,942E-06	5,618E-06	6,629E-06	—	—	—	—	—	—	—	—
60	HCl	0,75	2,426E-05	2,315E-05	1,333E-05	1,614E-05	4,385E-05	4,017E-05	2,618E-05	3,773E-05	2,698E-05	2,457E-05	1,632E-05	2,415E-05
		1	3,936E-05	3,615E-05	2,338E-05	3,328E-05	6,357E-05	5,768E-05	3,872E-05	5,816E-05	3,457E-05	3,108E-05	2,147E-05	3,357E-05
		1,25	5,362E-05	4,855E-05	3,280E-05	4,967E-05	8,334E-05	7,366E-05	5,362E-05	9,054E-05	4,196E-05	3,723E-05	2,676E-05	4,428E-05
	HNO ₃	0,75	2,867E-05	2,684E-05	1,638E-05	2,149E-05	3,727E-05	3,422E-05	2,251E-05	3,324E-05	3,230E-04	2,455E-04	2,868E-04	9,954E-04
		1	4,162E-05	3,842E-05	2,448E-05	3,413E-05	4,072E-05	3,753E-05	3,148E-05	9,518E-05	3,780E-04	2,805E-04	3,545E-04	1,405E-03
		1,25	4,976E-05	4,517E-05	3,028E-05	4,535E-05	5,996E-05	5,440E-05	3,712E-05	5,774E-05	5,181E-04	3,621E-04	5,577E-04	3,108E-03
	HAc	0,75	7,570E-06	7,266E-06	4,111E-06	4,860E-06	—	—	—	—	—	—	—	—
		1	8,277E-06	7,929E-06	4,512E-06	5,376E-06	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,25	1,207E-05	1,153E-05	6,629E-06	8,012E-06	—	—	—	—	—	—	—	—

Elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan gözlenen aktivasyon enerjilerinin reaksiyon şartları ile değişimi Tablo 4' de, gözlenen aktivasyon enerjilerinin asit reaktif türü, model hız denklem türü (a) ve HÇH hazırlanmasında kullanılan çimento türü (b) ile değişimi ise Şekil 4' de verilmiştir.

Tablo 4. Gözlenen aktivasyon enerjilerinin reaksiyon şartları ile değişimi

Çimento Türü	Asit Türü	Aktivasyon Enerjisi (J/mol)				Ortalama
		D1	D2	D3	D4	
PC	HCl	11807	11597	12435	12216	12014
	HNO ₃	10805	10421	11996	11595	11204
	HAC	14984	14613	16147	15755	15375
SDÇ	HCl	14727	12972	18299	15908	15477
	HNO ₃	13109	16217	16190	17597	15778
PKÇb	HCl	12183	15083	15483	15272	14505
	HNO ₃	9455	10730	11480	12233	10974

Gözlenen aktivasyon enerjileri katı reaktif türü, sıvı reaktif türü ve model hız denklem türüne göre değişmesine karşın tüm değerlerin 18 kJ/mol değerinden küçük olması çözünme tepkimesinin yüzey reaksiyonu ile değil difüzyon ile kontrollü olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 4. Gözlenen aktivasyon enerjilerinin a- Asit reaktif türü, model hız denklem türüyle, b- HÇH hazırlanmasında kullanılan çimento türü ile değişimi

SONUÇLAR

Tablo 2' de verilen reaksiyon şartlarında HÇH' ndaki kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonunda çözünen kalsiyum iyonu çözelti fazına taşınırken HÇH üzerinde çözünmeyen, silisyumdioksit esaslı ancak alüminyum ve demir hidroksitte içeren katı ürün oluşmaktadır. Katı ürün katman kalınlığı çözünme reaksiyon sürecinde zamanla artmaktadır. Oluşan katı ürün beyaz-koyu gri rengindedir.

Tüm reaksiyon verileri, oluşan katı ürün gözeneklerinde akışkan fazdaki reaktifin difüzyonu ile kontrollü heterojen reaksiyonlar için türetilen model hız denklemlerine uyumludur. Asit reaktifi ile HÇH' ndaki kalsiyumun yüzey reaksiyonu difüzyon hızından daha hızlıdır.

Gözlenen aktivasyon enerjisi asit reaktif türü ile HAC>HCl>HNO₃ düzeninde değişmekte olup (Tablo 4, Şekil 4a) en büyük değer asetik asit çözeltisinde bulunmuştur. Asetik asidin

zayıf asit olması, çözünme sonucu ortam pH' nın yükselmesi nedeniyle hidronyum iyonu difüzyon hızı düşmektedir.

Gözlenen aktivasyon enerjisi HÇH hazırlanmasında kullanılan çimento türü ile SDC>PKÇb>PÇ düzeninde değişmektedir (Şekil 4b) Çimento türünün değişmesi HÇH' ndaki hidratasyon ürün miktarları değişmekte, çözünme sonucu oluşan ürün katı gözeneklilik ve gözenek boyutu değişmektedir. SDC türü çimentodan hazırlanan HÇH' nda oluşan gözeneklerin daha küçük boyutlu olması ve heterojen gözeneklilik nedeniyle gözlenen aktivasyon enerjisi daha büyük bulunmuştur.

Katı ve akışkan fazdaki reaktif türüne göre sınırlıda olsa değişen gözlenen aktivasyon enerjilerinin ortalama değerlerinin (Tablo 4) 16 kJ/mol değerinden küçük olması çözünme tepkimesinin difüzyon ile sınırlandırılmış olduğunu doğrulamıştır.

KAYNAKLAR

1. Young, J.F., Mindess, S., Gray, R.J., and Bentur, A., 1998. "The Science and Technology of Civil Engineering Materials", Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ
2. Pavlik, V., 1994. "Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids. PartI: Calculation of corrosion depth", Cem Conc Res 24 (3) 551-562
3. Allahverdi, A. and Skvara, F., 2000a. "Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part I: Mechanism of phenomenon" Ceramic-Silikaty 44 (3) 114-120
4. Allahverdi, A. and Skvara, F., 2000b. "Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part II: Kinetic of the phenomenon and mahhematical models Ceramic-Silikaty 44 (4) 152-160
5. Çetişli, H. and Gedikbey, H., 1990. "Dissolution kinetic of sepiolite from Eskisehir (Turkey) in hydrochlororic and nitric acids." 25, 207-215
6. Gülensoy, H., 1984. Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul 259 s.
7. Wadsworth, M.E. and Miller, J.D., 1979. Hydrometallurgical processes, Rate processes of extractive metallurgy, H.Y. Sohn and M.E. Wadsworth (Eds.), Plenum Press, New York, 133-252
8. Dickinson, C.F. and Heal, G.R., 1999, "Solid-liquid diffusion controlled rate equations", Thermochemica Acta 340-341, 89-106
9. Mainguy, M, Torrenti, JçM, Adenot, F, and Tognazzi, C., 1992. "Modelling leaching in concrete" Computational Modelling of Concrete Structures, de Bost, Bicanic, Mang and Meschke (eds) Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5410946 7