



2008-92

**TÜBİTAK**

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU**  
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

**Temel Bilimler Araştırma Grubu**  
Basic Sciences Research Grant Group

9/ 92916

## **Çimentolarda Çözünebilen Cr(VI) Giderimi**

**Proje No: 106T129**

Prof. Dr. Emin ERDEM  
Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT  
Kadriye ESEN  
Turgay TUNÇ

**TEMMUZ 2008  
DENİZLİ**

## ÖNSÖZ

Krom tabiiatta genellikle suda çözünmeyen ve daha az toksik olan Cr(III) ile suda çözünebildiği için yüksek toksik etkiye sahip Cr(VI) şeklinde olmak üzere iki farklı yükseltgenme basamağında bulunur.

Günümüzde en yaygın yapı malzemesi olarak kullanılan çimentolar kullanılan hammaddelere bağlı olarak değişen oranlarda Cr(VI) içerirler. Çimento bileşimindeki Cr(VI) inşaatlarda ve çimento fabrikalarında çalışan işçilerde veya çimentoyla doğrudan temas eden kişilerde ciddi alerjik reaksiyonlara, dermatit, astım ve benzeri kalıcı hastalıklara yol açar. Bu nedenle çimentolardaki Cr(VI) iyonunun çözünmeyen ve daha az toksik olan Cr(III) şekline dönüştürülmesi öteden beri bilim insanlarının üzerinde önemle durduğu konulardan biridir.

Avrupa Parlamentosu Meclisi'nin 2003/53/EC direktifine göre 17 Ocak 2005'den itibaren üye ülkelerin tamamında kullanılan ve satılan çimentoların Cr(VI) içeriklerinin 2 ppm'den fazla olmaması istenmektedir. Önemli çimento üreticisi ve ihracatçısı olan Türkiye ürettiği çimentolardaki yüksek Cr(VI) içeriği nedeniyle ihracatta ciddi sorunlarla karşılaşmaktadır.

Halen çimentolardaki yüksek Cr(VI)'yı indirgeyerek pasif hale dönüştürmek için  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bileşiği kullanılmakta, ancak bu bileşiğin çimentonun raf ömrünü azaltması ve fazla kullanıldığında harç rengini yeşile çevirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır.

TÜBİTAK Temel Araştırma Grubu (TBAG) tarafından desteklenen 106T129 nolu bu projede; çimentolarda çözünebilir Cr(VI) giderimi için  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin çeşitli şekillerde kalsinasyonu ile hazırlanan monohidratlar, kağıt sanayi atığı lignin liköründen elde edilen katı lignin, monohidrat-katı lignin karışımları ve indirgen özellik gösteren başka kimyasal maddeler indirgeyici katkı olarak çimentolara eklenmiş ve katkıların çimento hidrasyonu üzerine etkileri fiziksel ve kimyasal analiz metotları ile araştırılmıştır. Önemli bir ülke probleminin çözümüne yönelik olarak yaptığımız bu proje çalışmasında desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Önsöz.....	II
İçindekiler.....	III
Şekiller Dizini.....	VII
Tablolar Dizini.....	IX
Resimler Dizini.....	X
Özet.....	XI
Abstract.....	XII
<b>I. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>II. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>4</b>
2.1 Çimentoların özellikleri.....	4
2.1.1 Çimento tanımı.....	4
2.1.2 Çimento hammaddeleri.....	4
2.1.2.1 Kalker ( $\text{CaCO}_3$ ).....	4
2.1.2.2 Marn.....	5
2.1.2.3 Kil.....	5
2.1.2.4 Alçıtaşı (Jips).....	6
2.1.2.5 Düzeltici katkı maddeleri.....	6
2.1.2.6 Demir cevheri.....	7
2.1.3 Çimento üretimi ve kimyasal bileşimi.....	7
2.1.3.1 Hammadde karışımının hazırlanması.....	7
2.1.3.2 Homojen karışım sağlanması.....	8
2.1.3.3 Karışımların pişirilmesi.....	8
2.1.4 Çimentonun kimyasal yapısı ve hidrasyonu.....	10
2.1.4.1 Çimentonun kimyasal yapısı.....	10
2.1.4.2 Çimentonun hidrasyonu.....	12
2.1.4.2.1 $\text{C}_3\text{A}$ 'nın (selit) hidrasyonu.....	13
2.1.4.2.2 $\text{C}_4\text{AF}$ 'nin (Brown-Millerit)hidrasyonu.....	14
2.1.4.2.3 $\text{C}_2\text{S}$ ve $\text{C}_3\text{S}$ 'nin (selit)hidrasyonları.....	14
2.1.4.2.4 Serbest oksitlerin hidrasyonu.....	16
2.1.4.3 Hidrasyon ısısı.....	16
2.1.4.4 Piriz (katılaşma).....	18



2.1.4.5 Sertleşme.....	19
2.2. Beton ve Özellikleri.....	19
2.2.1 Sertleşmiş çimento hamurunun yapısı.....	20
2.2.2 Agregası.....	21
2.2.3 Ara yüzey geçiş bölgesi.....	22
2.2.4 Betonun dayanıklılığı.....	22
2.2.5 Betonu yıpratıcı etkenler.....	22
2.2.5.1 Yüzey yıpranması.....	23
2.2.5.2 Çatlama.....	23
2.2.6 Betonu etkileyen kimyasal etkenler.....	24
2.2.6.1 Betonda dayanımı etkileyen faktörler.....	26
2.2.6.2 Su/çimento oranı.....	27
2.2.6.3 Hidrasyon derecesi.....	27
2.2.6.4 Pozzolan katkı çimentolar.....	28
2.3 Çimentolarda krom.....	28
2.3.1 Kromun kimyasal özellikleri.....	29
2.3.2 Krom bileşikleri.....	30
2.3.3 Kromun insan metabolizmasında kullanımı.....	30
2.3.4 Krom tayin yöntemleri.....	32
2.3.4.1 Nötron aktivasyon analizleri (NAA).....	33
2.3.4.2 X-ışını floresans spektrometresi.....	33
2.3.4.3 Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS).....	34
2.3.4.3.1 Alevli AAS (FAAS).....	34
2.3.4.3.2 Elektrotermal atomlaştırıcı AAS (ETA - AAS).....	34
2.3.4.4 Atomik emisyon spektroskopisi (AES).....	34
2.3.4.5 UV-Visible spektrometre.....	35
2.4 Krom (VI) gideriminde kullanılan maddeler.....	35
2.4.1 Lignin.....	35
2.4.1.1 Ligninin yapısı ve bağları.....	36
2.4.1.2 Ligninin fiziksel özellikleri.....	37
2.4.1.3 Ligninin kimyasal özellikleri.....	38
2.4.1.3.1 Sülfonasyon.....	38
2.4.1.3.2 Asit hidrolizi.....	39
2.4.1.3.3 Kondenzasyon.....	39
2.4.1.3.4 Kraft kamuru reaksiyonları.....	39
2.4.1.3.5 Halojenasyon.....	39
2.4.1.3.6 Oksidasyon.....	40

2.4.1.3.7 Renk reaksiyonları .....	40
2.4.2 Demir bileşikleriyle indirgeme .....	40
2.4.3 Kükürtdioksit ve türevleri ile indirgeme .....	41
2.4.4 Diğer maddelerle indirgeme .....	42
<b>III. GEREÇ VE YÖNTEM .....</b>	<b>43</b>
3.1 Materyal .....	43
3.2 Kullanılan cihazlar .....	43
3.3 Deneysel teknikler .....	44
3.4 Fiziksel testler .....	44
3.4.1 Normal kıvam tayini .....	45
3.4.2 Hacim genişmesi tayini .....	45
3.4.3 Piriz başlama ve sonu süresinin tayini .....	45
3.4.4 Basınç dayanımı testleri .....	45
3.4.5 Harcın hazırlanması .....	46
3.4.6 Harcın karıştırılması .....	46
3.5 Kimyasal Analizler .....	47
3.5.1 Çimentolarda Cr(VI) tayini .....	47
3.5.2 Kalsine demir sülfatlarda Fe(II) tayini .....	47
3.6 Çimento katkı malzemelerinin hazırlanması .....	48
3.6.1 Kalsine MH hazırlanması .....	48
3.6.1.1 Etüvde kalsinasyon .....	48
3.6.1.2 N <sub>2</sub> atmosferinde otoklavda kalsinasyon .....	50
3.6.2 Siyah likörden katı lignin eldesi .....	50
<b>IV. BULGULAR .....</b>	<b>51</b>
4.1 Cr(VI) İndirgemedeki kullanılan maddeler .....	51
4.1.1 KL/MH karışımlarının ilavesi .....	54
4.1.2 Diğer indirgenlerin (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, NaHSO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O, FeS) ilavesi .....	56
4.2 Karıştırma süresinin çözünabilir Cr(VI) İçeriğine etkisi .....	58
4.3 Çimentolarda priz süreleri .....	59
4.4 Basınç dayanımları .....	63
4.5 Hacimce genişleme testleri .....	67
4.5 Termal analizler .....	67
4.6 FTIR analizleri .....	70
4.7 X-ışınları kırınımı analizleri .....	73
4.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri .....	84

<b>V. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	95
5.1 Demir(II)sülfatmonohidratın hazırlanması .....	95
5.2 Katı lignin (KL) .....	96
5.3 KL-MH karışımları .....	98
5.5 Diğer indirgeyiciler .....	98
5.6 Sonuç ve öneriler .....	99
<b>VI. REFERANSLAR</b> .....	100
<b>PROJE ÖZET BİLGİ FORMU</b> .....	104

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Döner fırının akış diyagramı.....	9
Şekil 2.2 Çimento hidrasyonunun şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.3 Çimento bileşenlerinin basınç dayanımına katkıları .....	15
Şekil 2.4 Ana bileşen hidrasyon ürünlerinin oluşumu .....	16
Şekil 2.5 Çimento hidrasyon ısı yayılımı aşamaları .....	17
Şekil 2.6 Betonu yıpratıcı fiziksel etkenler .....	23
Şekil 2.7 Betonu yıpratıcı kimyasal etkenler ve zararları .....	25
Şekil 2.8 Dikromat( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ve kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) iyonlarının yapısı .....	30
Şekil 2.9 Ligninin yapısı.....	37
Şekil 2.10 Lignosülfonatların oluşum mekanizması.....	38
Şekil 3.1 Cr(VI) tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	44
Şekil 3.2 Fe(II) tayini için kalibrasyon grafiği.....	47
Şekil 3.3 orijinal HH, 130°C ve 290°C'de 30 dakika kalsine HH'n DTA eğrileri .....	48
Şekil 3.4 130°C'de 5-30 dakika arasında etüvde kalsine edilen MH termogramları.....	49
Şekil 3.5 100-150°C arasında 20 dakika süreyle etüvde kalsine edilen MH termogramları.....	49
Şekil 4.1 Eklenen HH, MH, MH* ve KL miktarına karşı çimentoların Cr(VI) derişimleri.....	52
Şekil 4.2 Farklı tip çimentolara eklenen KL/MH karışımı miktarına karşı Cr(VI) içerikleri	55
Şekil 4.3a-c Farklı tip çimentolar için eklenen indirgeyici madde miktarlarına karşı Cr(VI) içerikleri.....	57
Şekil 4.4 KL ve MH eklenmiş OPÇ'nda bekleme ile çözünebilir krom(VI) derişimi değişimi.....	59
Şekil 4.5 Optimum su/çimento oranları kullanılarak hazırlanan OPÇ karışımlarında KL miktarına karşı piriz sonu süresinin değişimi .....	62
Şekil 4.6 OPÇ'una eklenen HH, MH, MH*, KL KL, MH/KL:1/3, MH/KL:3/1 ve MH/KL:1'nin basınç dayanımlarına etkisi .....	64

<b>Şekil 4.7</b> OPÇ'una eklenen çeşitli indirgen maddelerin basınç dayanımlarına etkisi .....	65
<b>Şekil 4.8</b> PPÇ'una eklenen KL'nin basınç dayanımlarına etkisi .....	66
<b>Şekil 4.9</b> PÇ'ya eklenen KL'nin basınç dayanımlarına etkisi .....	66
<b>Şekil 4.10</b> KL içeren hidrate OPÇ'nun 2,7,28 ve 90 günlük DTA eğrileri .....	68
<b>Şekil. 4.11</b> KL içeren hidrate OPÇ'nun 2,7,28 ve 90 günlük TG eğrileri .....	68
<b>Şekil. 4.12</b> MH içeren hidrate OPÇ'nun 2, 7, 28 ve 90 günlük DTA eğrileri .....	69
<b>Şekil. 4.13</b> MH içeren hidrate OPÇ'nun 2, 7, 28 ve 90 günlük DTA eğrileri .....	69
<b>Şekil 4.14</b> KL'nin FTIR spektrumu .....	70
<b>Şekil 4.15</b> MH'in FTIR spektrumu .....	71
<b>Şekil 4.16</b> OPÇ'nin 2-7-28 ve 90 günlük hidrate örneklerinin FTIR spektrumları .....	71
<b>Şekil 4.17</b> %0,20 MH içeren OPÇ'nin 2, 7, 28 ve 90 günlük hidrate örneklerinin FTIR spektrumları .....	72
<b>Şekil 4.18</b> %0,40 KL içeren OPÇ'nin 2,7, 28 ve 90 günlük hidrate örneklerinin FTIR spektrumları .....	72
<b>Şekil 4.19</b> Saf hidrate OPÇ'nin 2 günlük X-ray difraktoğramı .....	73
<b>Şekil 4.20</b> Saf hidrate OPÇ'nin 7 günlük X-ray difraktoğramı .....	74
<b>Şekil 4.21</b> Saf hidrate OPÇ'nin 28 günlük X-ray difraktoğramı .....	74
<b>Şekil 4.22</b> MH içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	75
<b>Şekil 4.23</b> MH içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	75
<b>Şekil 4. 24</b> MH içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	76
<b>Şekil 4.25</b> KL içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	76
<b>Şekil 4.26</b> KL içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	77
<b>Şekil 4.27</b> KL içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	77
<b>Şekil 4.28</b> MH/KL: 1/3 içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	78
<b>Şekil 4.29</b> MH/KL: 1/3 içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	78
<b>Şekil 4.30</b> MH/KL: 1/3 içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	79
<b>Şekil 4.31</b> MH/KL: 3/1 içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	79
<b>Şekil 4.32</b> ML/KL: 3/1 içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	80
<b>Şekil 4.33</b> ML/KL: 3/1 içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	80
<b>Şekil 4.34</b> HH içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	81
<b>Şekil 4.35</b> HH içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	81
<b>Şekil 4.36</b> HH içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	82
<b>Şekil 4.37</b> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	82
<b>Şekil 4.38</b> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	83
<b>Şekil 4.39</b> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sodyum ditiyonit içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı .....	83

## TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
<b>Tablo 2.1</b> OPÇ'nu oluşturan oksitler ve miktarları .....	10
<b>Tablo 2.2</b> Çimento kimyasında kullanılan kısaltmalar .....	11
<b>Tablo 2.3</b> Çimentonun ana bileşenleri .....	11
<b>Tablo 2.4</b> Kromun çevredeki dağılımı .....	29
<b>Tablo 2.5</b> Krom tayini için çeşitli analitik teknikler ve tekniklerin karakteri .....	33
<b>Tablo 3.1</b> Analizlerde kullanılan çimentoların kimyasal analiz sonuçları .....	43
<b>Tablo 4.1</b> Çimentolardaki Cr(VI) içeriğini 2ppm'in altına düşürmek için eklenmesi gereken optimum HH, MH, MH* ve KL miktarları .....	51
<b>Tablo 4.2</b> OPÇ'nun Cr(VI) içeriğinin eklenen KL/MH karışımları ile değişimi .....	54
<b>Tablo 4.3</b> Farklı tip çimentolarda Cr(VI) içeriğini 2ppm'in altına düşürmek için eklenmesi gereken optimum KL/MH karışımları miktarları .....	56
<b>Tablo 4.4</b> Farklı tip çimentoların Cr(VI) içeriklerini 2ppm'in altına düşürmek için eklenmesi gereken optimum indirgeyici madde miktarları .....	56
<b>Tablo 4.5</b> KL ve MH eklenmiş OPÇ'nda bekleme ile çözünebilir Cr(VI) derişimi değişimi .....	58
<b>Tablo 4.6</b> Su/çimento:0,40 oranında OPÇ ile hazırlanmış karışımların piriz süreleri .....	60
<b>Tablo 4.7</b> Su/çimento:0,40 oranında PPÇ ile hazırlanmış karışımların piriz süreleri .....	60
<b>Tablo 4.8</b> Su/çimento:0,40 oranında PÇ ile hazırlanmış karışımların piriz süreleri .....	61
<b>Tablo 4.9</b> Değişen KL ve su/çimento oranlarında piriz süresi değişimi .....	62
<b>Tablo 4.10</b> OPÇ'una eklenen HH, MH, MH*, KL, MH/KL:1/3, MH/KL:3/1 ve MH/KL:1'nin basınç dayanımlarına etkisi .....	64
<b>Tablo 4.11</b> OPÇ'una eklenen çeşitli indirgen maddelerin basınç dayanımlarına etkisi ..	64
<b>Tablo 4.12</b> PPÇ'na eklenen KL'nin basınç dayanımlarına etkisi .....	65
<b>Tablo 4.13</b> PÇ'ya eklenen KL'nin basınç dayanımlarına etkisi .....	66
<b>Tablo 4.14</b> Katkı içeren OPÇ tipi çimentonun hacimce genleşme değerleri .....	67

**RESİMLER DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
<b>Resim 4.1</b> Orijinal hidrate OPÇ örneklerinin 2 günlük SEM mikroğrafları.....	84
<b>Resim 4.2</b> Orijinal hidrate OPÇ örneklerinin 7 günlük SEM mikroğrafları.....	85
<b>Resim 4.3</b> Orijinal hidrate OPÇ örneklerinin 28 günlük SEM mikroğrafları.....	85
<b>Resim 4.4</b> KL içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.....	86
<b>Resim 4.5</b> KL içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.....	86
<b>Resim 4.6</b> KL içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.....	87
<b>Resim 4.7</b> MH içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları .....	87
<b>Resim 4.8</b> MH içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları .....	88
<b>Resim 4.9</b> MH içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları .....	88
<b>Resim 4.10</b> HH içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.....	89
<b>Resim 4.11</b> HH içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.....	89
<b>Resim 4.12</b> HH içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.....	90
<b>Resim 4.13</b> MH/KL:3/1 içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları..	90
<b>Resim 4.14</b> MH/KL: 3/1 içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.	91
<b>Resim 4.15</b> MH/KL: 3/1 içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları	91
<b>Resim 4.16</b> MH/KL: 1/3 içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.	92
<b>Resim 4.17</b> MH/KL: 1/3 içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları.	92
<b>Resim 4.18</b> MH/KL: 1/3 içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları	93
<b>Resim 4.19</b> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları .....	93
<b>Resim 4.20</b> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları .....	94
<b>Resim 4.21</b> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları....	94

## ÖZET

Çimentolarda çözünebilen Cr(VI) dikromat veya kromat şeklinde bulunur ve özellikle deride alerjik reaksiyonlar ve egzama gibi hastalıklara sebep olur. Avrupa Parlamentosu ve Meclisi'nce 2003/53/EC direktifine göre AB ülkelerinde kullanılan çimentoların Cr(VI) içeriklerinin maksimum 2 ppm olması istenmektedir. Önemli bir çimento ihracatçısı olan Türkiye'de üretilen çimentoların Cr(VI) içerikleri kullanılan hammaddelere bağlı olarak 50-60ppm değerlerine kadar yükselebilmekte ve ihracatta ciddi problemlere sebep olmaktadır. Cr(VI)'yı indirgemek amacıyla kullanılan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (HH) yüksek oranda eklendiğinde çimentonun rengini yeşile çevirmesi ve içerdiği hidrat suyu nedeniyle çimentonun raf ömrünü düşürmesi nedeniyle bazı sorunlara yol açmaktadır.

TÜBİTAK tarafından desteklenen TBAG 106 T 129 nolu proje kapsamında yapılan çalışmada; Portland (OPÇ), Portland Puzzolanik (PPÇ) ve Puzzolanik (PÇ) tipi çimentolarda Cr(VI) gideriminde kağıt endüstrisi atığı lignin liköründen hazırlanan katı lignin (KL), HH'ın optimum şartlarda ( $130^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika) etüvde hava atmosferinde (MH\*) ve inert atmosferde (MH) kalsine edilmesiyle hazırlanmış monohidratlar, KL/MH karışımları,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ve FeS kullanıldı. Cr(VI) içeriğini 2ppm altına çekecek optimum karışım oranları sırasıyla OPÇ, PPÇ ve PÇ için ( KL: % 0,44 - 0,40 - 0,16), ( MH: %0,14-0,26-0,05), (HH : % 0,16 - 0,08 - 0,04), (MH\*: %0,23 - 0,38 - 0,09), (KL/MH:3/1 : %0,24 - 0,24 - 0,04), (KL/MH:1/3: %0,27 - 0,28 - 0,05), ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : %0,036 - 0,025 - 0,010) ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  : %0,10 - 0,07 - 0,04), ( $\text{NaHSO}_3$  :%0,28 - 0,27 - 0,12), ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : %0,24 - 0,16 - 0,09) olarak bulunurken FeS'ün etkili olmadığı belirlendi.

Kullanılan katkıların çimento hidrasyonuna etkileri, fiziksel testler (basınç dayanımı, piriz süresi, hacimce genleşme), DTA-TG, XRD, SEM ve FTIR teknikleriyle izlendi. MH, MH\* ve MH/KL:3/1 karışımlarının çimentolarda Cr(VI) gideriminde son derece başarılı olduğu, KL ve MH/KL:1/3 katkılarının ise piriz sonu süresine ve su/çimento oranına dikkat edilmek kaydıyla güvenle kullanılabileceği belirlendi.

**Anahtar kelimeler;** demir(II)sülfatheptahidrat, demir(II)sülfatmonohidrat, krom(VI), çimento, lignin likörü.



## ABSTRACT

Soluble Cr(VI) observes as chromate and dichromate in cements and causes allergic reactions and eczema diseases specially at skin. According to directive 2003/53/EC of the Eurapen Parliament and the Council, the amounts of Cr(VI) contents in cements that used in AB countries must be maximume 2 ppm. This is a serious problem for Turkey which is an important cement manufacturer and exporter country. The amount of Cr(VI) according to the kind of raw materials in cements that produced in Turkey could be maximum 50-60 ppm. The  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (HH) is added in cements with high ratio causes some problems as green colour and hydrate water in composition. This decreases the shelflife of cements.

This study, TÜBİTAK TBAG 106T129 project, supported by TUBİTAK. It was used for reducing Cr(VI) content of kind of Portland Cement (OPC), Portland Puzzolanic (PPC) and Puzzolanic (PC) cement was used HH, monohydrates(MH and MH\*), solid lignin (KL), KL/MH mixtures,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and FeS. The KL is prepared waste lignin liquour from the paper industry. The monohydrates was obtained by calcining HH in inert atmosphere (MH), and air atmosphere (MH\*) at 130°C for 20 minutes.

The additives that reduces 2 ppm Cr(VI) content of cement at the optimum mixing ratios were found for OPC, PPC, and PC; (KL : % 0,44 - 0,40 - 0,16), (MH : %0,14 - 0,26 - 0,05), (HH : % 0,16 - 0,08 - 0,04), (MH\* : %0,23 - 0,38 - 0,09), (KL/MH:3/1 : %0,24 - 0,24 - 0,04), ( KL/MH:1/3: %0,27 - 0,28 - 0,05), ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : %0,036 - 0,025 - 0,010), ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  : %0,10 - 0,07 - 0,04), ( $\text{NaHSO}_3$  : %0,28 - 0,27 - 0,12), ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : %0,24 - 0,16 - 0,09), respectively. It was observed that FeS has no activity in Cr(VI) reduction.

The effects of additives on the hydration was investigated by physical tests (setting time, strengths and volume expansions), DTA-TG, XRD, SEM and FTIR techniques. MH, MH\* and MH/KL:3/1 mixtures successfully reduced Cr(VI) contents of the cements. On the other hand KL and MH/KL:1/3 mixtures are proper for the cements which contain low Cr(VI) contents but when this additives are used in cements must be take into consideration for setting time and water/cement ratio.

**Key words:** Chromium(VI), Cement, Lignin liquour, Iron(II)sulphateheptahydrate, Iron(II)sulphatemonohydrate

## I. GİRİŞ

Toz halinde bulunan ve su ile karıştırıldığında başlangıçta oluşan plastik durumunu yavaş yavaş kaybederek sertleşme özelliği gösteren, içine karıştırıldığı ortamdaki taneleri birbirine bağlayarak istenilen boyut ve şekilde yapı elamanlarının elde edilmesini sağlayabilen maddelere bağlayıcı madde adı verilir. Kireç, çeşitli çimentolar ve alçı en önemli bağlayıcı maddelerdendir. Mısırlılar kireci kullanarak, Romalılar da kirece puzzolan katarak günümüze kadar dayanan yapılar inşa etmişlerdir. 19. Yüzyılın sonlarına kadar da bağlayıcı olarak bu malzeme kullanılmıştır. 1824 yılında İngiltere' nin Leeds kentinde, Joseph Aspdin isimli bir duvarcı ustası hazırladığı ince taneli kil ve kalker karışımını pişirip öğütterek bağlayıcı bir ürün elde etmiştir. Ürüne su ve kum katılarak hazırlanan karışımın zamanla sertleşmesi ile ortaya çıkan malzemenin İngiltere'nin Portland Adası'ndan elde edilen yapı taşlarına benzediğini gören Joseph Aspdin, elde ettiği bu bağlayıcı için "Portland Çimentosu" adı altında patent almıştır. Joseph Aspdin tarafından üretilen bu ilk çimento üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pişirilmediği için bugün kullanılan Portland çimentosunun özelliklerine tamamen sahip olamamıştır. Kil ve kalker karışımı hammaddenin yeterince yüksek sıcaklıklara kadar pişirilip öğütülmesi sonucu çimento elde edilmesi ilk olarak 1845 yılında Isaac Johnson isimli bir İngiliz tarafından gerçekleştirilmiştir (ERDOĞAN, 1995).

Çimentolar  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve az miktarda  $\text{MgO}$  ihtiva eden uygun hammaddelerin klinkerleşme sıcaklığına kadar yakıldıktan sonra alçı ile ve gerektiğinde başka maddelerle de karıştırılarak toz halinde öğütülmeleriyle elde edilen hidrolik bağlama araçlarıdır. Klinker çimentonun alçı katılmamış hali olup, uygun hammaddelerin klinkerleşme sıcaklığında yakılmasıyla elde edilir. Ancak, hammadde gibi  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MgO}$ ' in homojen bir karışımı olmayıp, çeşitli minerallerin teşkil ettiği kompleks bir bileşiktir. Bu bileşenler çimentonun ana bileşenlerini oluşturmaktadır. Çimento üretiminde çimentonun su ile birleştiğinde göstereceği sertleşme hızını kontrol edebilmek amacıyla klinkerin öğütülmesi safhasında küçük bir miktar alçı taşı katılmakta ve klinker ile birlikte öğütülmektedir.

Beton ise, çimento, agrega, su ve gerektiğinde bazı katkı malzemelerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulan, çağımızda irili ufaklı birçok yapıda kullanılmakta olan en yaygın ve en popüler malzeme durumundadır.

Ülkemizin önemli ihracat ürünlerinden olan çimentonun 2004 yılı ihracatı 8.206.317 ton olup bunun 3.131.173 tonu Avrupa Birliği ülkelerine yapılmıştır. Ülkemiz çimento sektörünün Avrupa Birliğine giriş sürecinde karşılaştığı en önemli problem çimentolarda çözünebilen Cr(VI) miktarının yüksekliğidir. Cr(VI) içeriğinin standart değere düşürülememesi nedeniyle sektörün AB ülkelerine ve özellikle İsrail'e ihracatı durma noktasına gelmiştir.

Çimentoda çözünebilen Cr(VI) dikromat veya kromat şeklinde bulunur ve özellikle deride alerjik reaksiyonlar ve egzama gibi hastalıklara sebep olur. Avrupa Parlamentosu ve Meclis'ince 2003/53/EC direktifine göre bütün Avrupa Birliği ülkelerinde kullanılan çimentoların Cr(VI) içeriğinin maksimum 2 ppm olması istenmektedir (TÇMB, 2005).

Ülkemizde üretilen çimentoların çözünebilen Cr(VI) fabrikalarda kullanılan hammaddelere bağlı olarak değişmekle birlikte 50-60 ppm'e kadar çıkabilmektedir. Çimentodaki Cr(VI)'yı indirgeyerek çözünmeyen Cr(III) şekline dönüştürmek için genellikle  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (HH) kullanılmaktadır. Yerli üretim HH yüksek oranda safsızlık içermesi nedeniyle bu bileşik dışarıdan ithal edilmektedir. Yüksek krom içerikli çimentolara oldukça yüksek oranda HH bileşiği ilave edildiğinde Cr(VI) indirgenilmekte ancak çimentonun rengini yeşile çevirmesi ve depolama ömrünün azalması gibi bir dizi olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır.

Krom doğada, Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere iki oksidasyon basamağında bulunur ve her biri farklı toksiteye ve çözünürlüğe sahiptir (DİNG ve Jİ 2003). Cr(III) hayvanlar ve insanlar için gereklidir. Tersine Cr(VI) yüksek toksik etkiye sahiptir ve ayrıca kanserojendir (GUPTA ve SHARMA, 1994).

Krom ve bileşiklerinin toksitesi, kromun oksidasyon basamağı, bileşiğin türü, konsantrasyon ve pH ile değişir. Krom türlerinin toksitesiyle ilgili yapılan araştırmalar, vücuda alınan Cr(VI)'nın bağırsaklardaki adsorpsiyon hızının Cr(III)'den daha fazla olduğunu ve bu nedenle Cr(III) bileşiklerinin vücut dokusuna ciddi bir zarar vermediğini ve toksik etkinin Cr(VI) bileşiklerine özgü bir özellik olduğunu ortaya koymuştur (ERDEM, 2001, LALVANI vd 1998).

Çimento ile temasla oluşan alerjik etki, çimentolardaki Cr(VI)'dan ileri gelmektedir (FRIAS ve ROJAS, 2001). Potasyum dikromat ile yapılan testte, derilerin pozitif reaksiyon verdiği görülmüştür. Astım bronşit, Cr(VI)'nın neden olduğu diğer bir alerjik reaksiyondur. Astımik kriz, Cr(VI) içerikli atıklar solunduktan veya kromatın deri altına enjeksiyonundan 4-8 saat sonra meydana gelir (SEZER, 2002).

Islak çimentonun 12,5 gibi yüksek bir pH'a sahip olması, suda çözünen maddelerin deriye nüfuz etmesini kolaylaştırması deride (stratum corneum) değişiklik yapabilir. Alkali çimento süspansiyonuyla derinin temas etmesi tahrişle sonuçlanır, bundan dolayı Cr(VI)'nın absorpsiyonu artar ve alerjik reaksiyona neden olur (SCIENTIFIC COMMITTEE on TOXICITY, 2002, IŞIKLI vd. 2003).

Krom alerjisinin yaygınlığının azaltılması için çimento içerisindeki Cr(VI)'nın önemli bir miktarının zararsız olan Cr(III) indirgenmesi gereklidir (TREZZA ve FERRAIUELO, 2003, FRIAS ve ROJAS, 2001). Çimentodaki çözünebilir Cr(VI) miktarı 2 ppm'in altında olması durumunda ise zararsız olduğu belirlenmiştir ( TRGS 613 1993).

OPÇ içerisindeki Cr(VI)'nın giderilmesi için HH bileşiğinin az bir miktarı yeterli olmaktadır. HH değirmen içinde yüksek nem ve sıcaklık olduğundan indirgeme kapasitesinde çok az kayıp olabilir (FREGERT vd 1979, KLEMN, 1994). Bunun yanında, sistemin raf ömrü de çok önemlidir. Yüksek miktarda eklenen HH, 2 ya da 3 aya kadar sistemi kararlı kılabilmekte daha sonra hidrat suyu ile kısmi hidrasyona uğramakta ve dayanım kaybına neden olabilmektedir (VALVERDE vd, 2005). Laskowski çimentolarda Cr(VI) giderimi için askorbik asit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , HH, Demir(II)amonyum sülfat kullanmış, HH ve sodyum ditiyonit ile önemli veriler elde etmiştir (LASKOWSKI, 1996)

Sulardaki Cr(VI) gideriminde ligninin rolü pek çok araştırmacı tarafından araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (LALVANI vd. 1998, ÇELİK, 2003, DEMİRBAŞ, 2004). Yapılan literatür araştırmalarında ligninin çimentolardaki Cr(VI) giderilmesinde kullanımı ilişkin bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu projede; çimentolarda na Cr(VI) gideriminde HH bileşiğinin kullanım miktarını azaltmak ve yeni alternatifler oluşturmak için; etüvde (MH\*) ve inert atmosferde (MH) kalsine edilmiş HH'dan elde edilen monohidratlar, kağıt fabrikası atığı lignin liköründen elde edilen katı lignin (KL) ve MH-KL'in değişik oranlardaki kompozitleri,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSO}_3$ , FeS (pirit) bileşikleri kullanılmıştır. Kullanılan katkıların çimentoların Cr(VI) içeriklerine ve hidrasyonu üzerine etkileri; fiziksel testler (dayanımlar, piriz süreleri genleşme testleri.), XRD, DTA-TG, FTIR, ve SEM teknikleri ile araştırılmıştır.

## II. GENEL BİLGİLER

### 2.1.1 Çimento tanımı

Kalker, kil ve gerekiyorsa bir miktar alüminyum ve demir oksitler istenilen kimyasal bileşimi sağlamak üzere orantılı olarak harmanlanıp öğütülürler. Farin olarak adlandırılan hammadde karışımı döner fırında 1450°C civarında bir sıcaklığa kadar pişirilir. Fırının çıkışı ucuna doğru farin taneleri önce ergiyerek ve sonra çeşitli reaksiyonlar sonucu granüle halde "klinker" adı verilen toprakları meydana getirirler. Klinkerin az bir miktar kalsiyum sülfat ile birlikte öğütülmesi sonucu ele geçen toz halindeki olan ürüne "Çimento" denir.

### 2.1.2 Çimento hammaddeleri

Çimento klinkerindeki ana maddeler, kalkerli ve silisli (kil) maddelerdir. Bu maddeleri belirli oranlarda karıştırmak suretiyle sinterleşmeye uygun bir kimyasal kompozisyon elde edilir. Çimento klinkerinin elde edildiği farinin içerisindeki ana maddeler CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub>'dir. Ayrıca farin içinde, sinterleşme derecesini düşürmeye yarayan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmaktadır. Bunların yanında, küçük miktarlarda diğer metal oksitler de bulunmaktadır. Çimento üretiminde girdi olarak kullanılan maddeler arasında en önemlileri; kireçtaşı, mermer, marn, kil, alçı taşı, çeşitli yakıtlar (kömür linyit, fuel oil v.b.) ve sudur. Klinkerde istenen kompozisyon temin edildiğinde; kum, diatome toprağı, boksit, yanmış pirit, hematit ve uçucu kül gibi düzeltici katkı maddeleri kullanılabilir. Bu maddeler, yalnız başına bağlayıcı özellik göstermedikleri halde çimento veya kireç ile birlikte karıştırıldıklarında bağlayıcı özellik gösterirler.

#### 2.1.2.1 Kalker ( CaCO<sub>3</sub> )

Tabiatta çok fazla miktarda bulunmaktadır. Çimento klinkerinin elde edilmesinde, CaCO<sub>3</sub>'ün bütün jeolojik formları kullanılabilir. Kalkerin sertlik dereceleri Mohs sıkalasına göre 1.8-5.0 arasında değişmektedir. Özgül ağırlıkları 2.2-2.9 arasındadır. Kalkerler tabiatta saf olarak bulunamazlar. Bünyelerinde düşük miktardaki SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi yabancı maddeler, kalkerin saflığını ve rengini etkiler. Kalker, kalsit ve aragonit diye bilinen iki mineral halinde bulunur.

**Kalsit;** doğada en çok bulunan kalker mineralidir. Oldukça değişik bir kristal yapıya sahiptir. Asitte çözüldüğünde CO<sub>2</sub> gazı kabarcıkları çıkar. Kalsitin ana oluşumları, beyaz mermer, traverten, tuf, tebeşir, albatır, oniks, saten taşıdır.

**Aragonit;** kimyasal yönden kalsitle aynı bileşime sahip olup sadece kristal yapısı değişiktir. Doğada yaygın bulunan kalsitlere göre sert ve daha ağırdır (KÖKÇÜ, 2004).

### 2.1.2.2 Marn

İçerisinde kalker ve kil bulundurur. Kalker miktarı yüksek olan marnlara kalkerli marn, kil miktarı fazla olan marnlara ise killi marn denir. Özellikle kalkerli marnın bileşimi ile farin bileşimi hemen hemen aynıdır. Bu nedenle kalkerli marn "doğal çimento" olarak bilinir. Marnın sertlik derecesi kalkere göre daha azdır. Ocak işletmesinin, kırılmasının, öğütülmesinin ve hatta pişirilmesinin kolay oluşu marnı çimento sanayinde aranan bir madde durumuna getirmiştir.

### 2.1.2.3 Kil

Kil içerisindeki ana maddeler, potasyum ve alüminyum silikat hidratlardır. Doğal olarak bulunan killerin içerisinde birkaç kil minerali, kolloit maddelerle birlikte bulunmaktadır. Kimyasal yönden killerin bileşimi alüminyum hidroksitin bileşimine benzemektedir.

Killer, kaolen, montmorillonit ve alkali ihtiva eden kil olmak üzere mineral gruplarına ayrılırlar.

- a) Kaolen grubu : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O
- b) Montmorillonit grubu : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4 H<sub>2</sub>O. SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3 SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>  
(AlFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3 SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O  
2MgO.3 SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O

- c) Alkali ihtiva eden kil grubu: MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O' un değişik oranları bulunur.

Killerin erime noktaları 1150-1875°C arasındadır ve 40-120°C arasında ısıtıldıklarında içerisindeki suyu kaybederler. Fakat daha sonra bu suyu tekrar absorbe edebilirler. Diğer yandan, 550°C'a kadar ısıtılan killer içerisindeki bileşik suyunu kaybeder ve tekrar su alma özelliğini yitirerek yapısı tamamen değişir (ÖNEY, 1999).

### 2.1.2.4 Alçıtaşı (Jips)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çimentoların piriz süresini kontrol amacıyla genellikle %3-5 oranında ilave edilir. Asitlerde kolaylıkla çözünmez. Kuru iklim şartlarında deniz suyunun buharlaşması neticesinde çökerek meydana gelir. Alçıtaşının anhidrit hali ( $\text{CaSO}_4$ ) içerisinde kristal suyu bulunmadığından çimento klinkerine karıştırılmaması gerekir. Aksi halde, çimentonun sertleşme süreci üzerine ters etki yapar (ERDEM, 1992).

### 2.1.2.5 Düzeltici katkı maddeleri

Klinkerde istenilen bileşim elde edilemediğinde, diatome toprağı, kum, boksit, hematit, uçucu kül, puzzolonik maddeler gibi katkı maddeleri kullanılarak bileşiminin ayarlanmasına çalışılır. Ayrıca elde edilecek betona ekstra özellik kazandırma amacı ile düzeltici katkı maddeleri eklenebilir.

**Kum:** Sedimanter bir kayaç olan kumun tane büyüklüğü 0.025-2mm arasındadır. Genellikle sert silis ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) partiküllerinden oluşmuştur. Kum tanecikleri genellikle yuvarlaktır. Nehir yataklarında bulunan kumlar ise parlak olup yuvarlak değildirler.

**Diatome toprağı:** Genellikle beyaz, grimsi sarı ve yeşil renkte olan diatome toprağı çok yumuşak olup parmaklar arasında ezilebilir. İçerisinde organik maddeler de bulunabilir. Hidrolik özellikleri çok iyidir. Kendi ağırlığının beş katı su absorplayabilir. Çok hafif olan diatome toprağının partikülleri arasında büyük miktarda boşluklar olduğu için, hidrolik özellikleri çok iyidir.

**Boksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ):** Sert ve düzgün partiküllerden oluşmuş kil şeklinde bulunur. Esas itibariyle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan oluşmuş olan boksit içerisinde %3 kadar  $\text{TiO}_2$  ve eser miktarda da  $\text{V}_2\text{O}_5$  bulunabilir. Alüminyum üretiminde en önemli hammaddedir. Yüksek ısıya dayanıklı ateş tuğlalarının ve diğer seramik maddelerin üretilmesinde de boksit kullanılmaktadır. Son zamanlarda boksit; petrol, benzin, gazyağı ve parafinlerin rafine işlemlerinde de kullanılmaktadır.

**Pirit (  $\text{FeS}$  ):** Yandığında demir oksit ve  $\text{SO}_2$  ile birazda  $\text{SO}_3$  çıkarır. Nitrik asit içerisinde çözünebilir pirit ısıtıldığı zaman kararan bir özellik gösterir. Gevrek bir yapıya sahip olan pirit bir yere çarpıtıldığında kıvılcım çıkarır. Esas rengi sarı olmasına rağmen paslanmadan dolayı koyu kahverengi olarak gözükür. Sertlik derecesi 6-6,5 olan piritin özgül ağırlığı 5-5.2'dir.

**Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ):** Reaktif olmayan demir filizidir ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Toz halinde iken asitler içerisinde çözünür. Gevrek olduğundan kolaylıkla kırılabilir. Rengi siyah, kırmızı veya kahverengidir. Demir klorürün su buharı ile birleşmesi neticesinde meydana gelebilir. Ayrıca,

limonitin dehidrasyonu ve diğere demir içeren maden filizlerinin mevsimsel değışikliklerden etkilenmesi sonucu da hematit meydana gelmektedir.

**Puzzolanlar:** Puzzolanlar, kendi başlarına bağlayıcı özellik göstermezler. Fakat içerisinde silika ve alüminyum bulunan puzzolanlar kireç veya çimento ile karıştırıldıklarında (su ve havanın etkisiyle) suda çözünmeyen bağlayıcı bileşikler meydana getirirler.

Genel olarak puzzolanlar  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan oluşurlar.

Puzzolanların çimentoda kullanılma amaçlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Çimentonun hidrasyon ısısını düşürmek
- Betondaki gözenekliliğı azaltmak
- Betonda genleşmeyi önlemek
- Çimento hidrasyonu sırasında ortaya çıkan serbest kireci bağlamak
- Üretim maliyetini düşürmek

**Curuf:** Volkanların patlaması sırasında kül ve kum ile birlikte dışarıya püskürtülen farklı boyutlardaki volkanik maddelerin rengi kırmızı ile siyah arasında değışmektedir. Bunlar, volkanik sahalarda farklı şekillerde görülebilirler. Curuf rezervlerinin bulunduğu kesimlerde satıhta da bulunabilirler. Curuf sahaları, tepe eteklerinde üstleri topraktan oluşan bir kum tabakası ile kaplanmış olarak bulunur (PERÇİN, 1984).

**Tras:** Bir hidrolik bağlayıcı olan OPÇ veya kireç ile karıştırıldığında, hidrolik bağlayıcı özelliğı gösteren volkanik tüfe tras veya tras tufü denir. Tras tüfleri, çok sıcakken ani olarak soğutulmuş payroklastik maddelerdir. Bu soğuma sırasında içerisinde bulunan cam miktarının iyice ufalanmış olması trasın aktivitesini artırmakta, dolayısıyla harç veya betonun işlenebilme kabiliyetini arttırmaktadır. Tras, kireç veya çimento ile karıştırıldığında su ve havanın etkisi ile suda çözünmez bileşikler meydana getirir (PERÇİN, 1984).

### 2.1.2.6 Demir cevheri

Tabiatta demir cevherleri manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), limonit ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ve siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) olarak bulunur. Çimento sanayinde hammadde karışımına hematit veya limonit ilave edilir. Siderit ve manyetit kullanılmaz. Çünkü hem istenen bileşimi oluşturmaz, hem de fırında kemer oluşumuna sebep olur. Hematit kristal halinde demir siyahı renginde, amorf halde ise kırmızı renktedir

### 2.1.3 Çimento üretimi ve kimyasal bileşimi



### 2.1.3.1 Hammadde karışımının hazırlanması

Çimento hammaddeleri genel olarak kalker, kil ve killi kalkerler olmak üzere üç grupta toplanır. Bu üç grubun kimyasal bileşimlerine bağlı olarak ikisinden alınan hammaddeler oranlanıp harmanlanır. Pişirme sıcaklığını düşürmek için karışımda alüminyum ve demir oksitlerin de bulunması gerekir. Eğer kil içinde yeterince bu bileşenleri içermiyorsa karışıma fazladan bu bileşenler ilave edilirler.

### 2.1.3.2 Homojen karışım sağlanması

Döner fırına verilmeden önce ham maddeler üzerinde yapılan işlemler; yaş, yarı kuru (Lepol) ve kuru sistemler olarak üçe ayrılır. Yaş sistemde ham maddeler sulu olarak karıştırılıp çamur değirmenlerinde öğütülürler. Yarı kuru sistemde ham madde karışımına %15 civarında su püskürtülerek granüller oluşturulur. Kuru sistemde ise ham maddeler doğrudan işleme alınır. Bugün fabrikalarımızın tümünde ham maddelerin kurutulmuş işlem gördüğü kuru sistem uygulanmaktadır.

### 2.1.3.3 Karışımların pişirilmesi

İnce bir şekilde öğütülerek uygun oranlarda bir araya getirilen kalkerli ve killi hammadde karışımına Fransızca' da un anlamına gelen farin denir. Bu karışım kendi eksenini etrafında %3-4 derece eğimle dönen fırınlarda 1350-1500°C sıcaklıkta pişirilir. Hammadde fırına su ile ıslatılarak çamur halinde ya da kuru olarak verilebilir. Kuru ya da ıslak sistem olarak adlandırılan bu üretim sistemlerinin birbirine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Döner fırında sıcaklık etkisiyle hammadde içerisindeki kalkerin ayrışması sonucu sönmemiş kireç (CaO), kilin ayrışması sonucu da silis (SiO<sub>2</sub>), alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) meydana gelir.

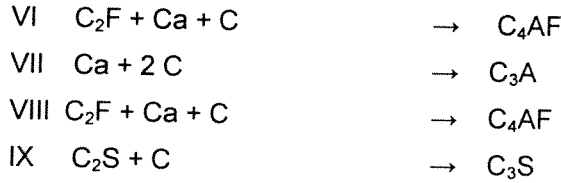
Fırın sonuna doğru sıcaklığın artması ile bu maddeler arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu klinker olarak adlandırılan ve yapısında çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran silikatlar ve alüminatlar bulunan bir malzeme meydana gelir. Kireç, silis ve alümina arasında kimyasal reaksiyonlar başlar (erime, çözünme, kristallenme v.b.) ve kireç ile silisin reaksiyonu sonucunda kalsiyum silikatlar, kireç ile alümina reaksiyonu sonucunda ise alüminatlar meydana gelir.

Oksitlerin eriyik haline dönüşmeye başlamasından sonra çimento bileşenleri ortaya çıkar, sıcaklığın artması ile birlikte bu reaksiyonlar daha da hızlanarak başlı başına bir ürün olan klinker meydana gelir. Klinker meydana gelirken bileşenlerde tam erime yerine kısmi erime olur. "Sinterleşme" denen bu olayda belli bölgeler (özellikle yüzey kısımları) erirken diğer





1250-1450 ° C



## 2.1.4 Çimentonun kimyasal yapısı ve hidrasyonu

### 2.1.4.1 Çimentonun kimyasal yapısı

OPÇ'nu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları Tablo 2.1'de verilmiştir. Çimento kimyasında oksitler ve mineraller için kullanılan simgeler alışılmış simgelere göre biraz farklıdır ve kullanılan kısaltmalar Tablo 2.2'de verilmiştir.

**Tablo 2.1** OPÇ'nu oluşturan oksitler ve miktarları

Adı	Oksit	Miktarı (%)
Kireç	CaO	60 – 67
Silis	SiO <sub>2</sub>	17 – 25
Alümin	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 – 8
Demir(III) Oksit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 – 6
Kükürt Trioksit	SO <sub>3</sub>	1 – 3
Magnezyum Oksit	MgO	0,1 – 4
Alkaliiler	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2 – 1,3

Tablodan görüleceği üzere OPÇ bileşiminde yüksek miktarlarda kireç, silis, alümina ve demir oksit vardır. Kalkerli hammaddelerin ayrışması sonucu kireç, killi hammaddelerin ayrışması sonucu ise alümina ve silis meydana gelir. Kükürt trioksit, magnezyum oksit ve alkali maddeler çimento için istenmeyen maddeler olmakla birlikte tablodaki oranlar içinde tutulduklarında çimento için zararsızdırlar.

Döner fırında sıcaklığın etkisi ile meydana gelen reaksiyonlar sonucu çimentonun dört ana bileşeni meydana gelir. Çimentonun çok büyük bir yüzdesini Tablo 2.3'de verilen dört bileşen oluşturur.

**Tablo 2.2** Çimento kimyasında kullanılan kısaltmalar

Malzeme	Kimyasal Formül	Simgesi
Su	H <sub>2</sub> O	H
Kireç	CaO	C
Silisyumdioksit (Silika)	SiO <sub>2</sub>	S
Demir(II)oksit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
Aluminyumoksit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Sodyum oksit	Na <sub>2</sub> O	N
Potasyum oksit	K <sub>2</sub> O	K
Kükürt trioksit	SO <sub>3</sub>	S
Magnezyum oksit	MgO	M
Trikalsiyum silikat (selit)	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
Dikalsiyum silikat (belit)	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Trikalsiyum alüminat (alit)	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
Tetrakalsiyumalüminoferrit (Brown-Millerit)	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF
Alçıtaşı	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	CSH <sub>2</sub>
Sönmüş kireç	Ca(OH) <sub>2</sub>	CH
Ettringit (Candlod tuzu)	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3CaSO <sub>4</sub> .32H <sub>2</sub> O	Aft
Kalsiyum Silikat Hidrat	değişebilir	C-S-H

**Tablo 2.3** Çimentonun ana bileşenleri

Kimyasal adı	Kimyasal formülü	Sembolü	Ağırlığı(%)
Trikalsiyum silikat	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	50
Dikalsiyum silikat	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	25
Trikalsiyumalüminat	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	12
Tetrakalsiyumalüminoferrit	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	8
Kalsiyumsülfatdihidrat (Jips)	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	CSH <sub>2</sub>	3,5

Tablodan görüleceği üzere çimento ana bileşenlerinin oluşmasında görev alan kireç, çimento bileşiminde en fazla miktarda bulunan maddedir. Ana bileşenlerin oluşması için gerekli kireç miktarı dışındaki serbest kirecin fazla olmaması istenir. Çünkü fazla kireç su ile birleştiği zaman genleştirici etkisi olan CaCO<sub>3</sub>'ün oluşmasına yol açar. Çimentodaki serbest kireç miktarının çokluğu klinkerleşmenin yeterince yapılmadığını gösterir. Çizelgede gösterilen SO<sub>3</sub> klinkere katılan alçı taşından kaynaklanır. Fazla miktarda olması durumunda C<sub>3</sub>A ve su ile reaksiyona girerek genleştirici etkisi olan monohidrat ürünlerinin meydana gelmesine neden olur. MgO ve alkaliler de çimento için zararlı bileşiklerdir. MgO genleştirici etkisi olan MgCO<sub>3</sub>'ün oluşmasına neden olurken, sodyum, potasyum alkalileri ise agrega içerisinde bulunabilecek reaktif silis ile tepkimeye girerek genleştirici etkisi olan alkali silis jellerinin meydana gelmesine neden olur. Açıklamalardan anlaşılacağı gibi çimento

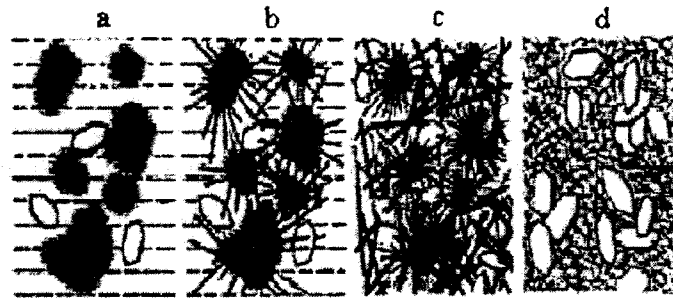
hammadelerinin kompozisyonu ve miktarı çimentonun kimyasal yapısını etkileyen en önemli faktördür.

#### 2.1.4.2 Çimentonun hidrasyonu

Çimento su ile temas ettiğinde reaksiyona girerek önce katılaşır (piriz) sonra da sertleşerek yeni ürünler meydana getirir. Çimento ve suyun birleşerek kimyasal reaksiyonların ortaya çıkması olayına çimentonun hidrasyonu denir. Çimentonun hidrasyon yapabilmesi için öncelikle çok ince öğütülmüş olması gerekmektedir. Çimento hidrasyonu, yaklaşık 100 saatte tamamlanmış gözükse de yıllarca devam eden bir olaydır. Hidrasyonun bir başka özelliği ise bunun ekzotermik bir reaksiyon oluşudur. Yani hidrasyon sırasında dışarıya bir ısı yayınımlı olur. Çimento ve bileşenlerinin hidrasyonu ile ilgili çok geniş literatür bulunmasına karşın, reaksiyonlarının çok kompleks oluşu, hidrasyon sırasında bileşenlerin birbirleriyle etkileşimi, alçı, alkaliler, serbest MgO'in vb bu etkileşimlerdeki payları ve rolleri gibi bir çok konu hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Bütün bunlara karşın, çimento hidrasyonunun mekanizması şöyle açıklanabilir: Su ile çimentonun teması sonucu çimentonun tüm reaktif fazlarında çeşitli iyonlar suya geçerek düşük hidrate bileşenler oluştururlar. Bu bileşenler daha önce su ile dolu olan boşluklarda çökerek, önce kıvamda daha sonra da porozitede azalmaya yol açarlar (AK, 2001).

Şekil 2.2' de hidrasyon prosesinin şematik gösterimi verilmiş olup proses basamakları;

a- Su ile karıştırıldıktan hemen sonra çimento hamuru akışkan haldedir. Çimento taneleri karışım suyunun içinde askıdadır. Aralarındaki mesafe su / çimento oranına bağlı olarak değişir.



Şekil 2.2 Çimento hidrasyonunun şematik gösterimi

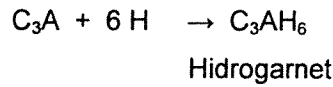
b- Birkaç saat sonra, çimento hamurunun akışkanlığı azalmıştır. Ancak, hala işlenebilir durumdadır. Çimento tanelerinin yüzeyinde etringit ve C-S-H gözlemlenebilir. Bu sırada, karışım suyu kireçle doymun hale gelir ve çimento taneleri arasında da yer yer C-S-H görülür.

c- En geç birinci günün sonunda çimento hamuru artık tamamıyla pirizini almış ve sertleşmiş çimento hamuruna dönüşmüştür.

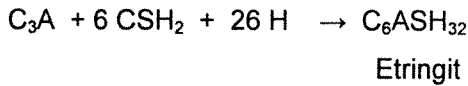
d- Üç günden sonra sertleşmiş çimento hamuru artık dikkate değer bir dayanım kazanmıştır. Ancak, hidrasyon daha uzun süre devam edecektir. Çimento hamurunun yapısı giderek daha yoğunlaşmaktadır. Yine de yer yer kapiler boşluklar bulunur (HANSSON, 1997).

#### 2.1.4.2.1 C<sub>3</sub>A'nın (selit) hidrasyonu

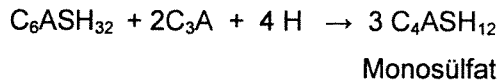
C<sub>3</sub>A ve su arasında çok hızlı bir reaksiyon olmaktadır. Reaksiyon sonunda hidrogarnet olarak adlandırılan kübik kristalli C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> meydana gelir.



C<sub>3</sub>A ile suyun birleşmesi çimentoda "ani sertleşme" meydana getirerek taze betonun kullanımını ve betonun bağlayıcılık kazanabilmesini engeller. Bu durumu önlemek için üretim esnasında çimentoya bir miktar alçı taşı katılmaktadır. Böylece C<sub>3</sub>A, su ve alçı ayrı bir reaksiyona girerek iğne şeklinde, hegzagonal kristal yapıya sahip etringit (C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>30-32</sub>) meydana gelir.



Zamanla ortamdaki sülfat azalıp C<sub>3</sub>A'nın devam eden hidrasyonu sonucu alüminatlar arttığında bu sefer etringit "monosülfat hidrat" a dönüşür.

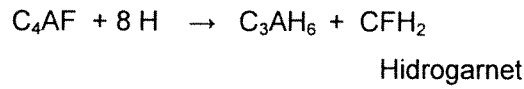


İleri yaşlarda çimento içinde monosülfat bulunur. Etringit oluşumu sırasındaki hacim genişlemesi çimento hamuru henüz plastik iken meydana geldiği için bir sakınca yaratmaz.

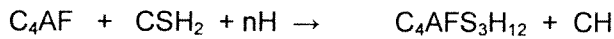
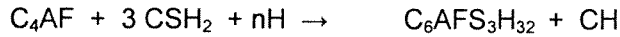
Ancak bu ürünler, özellikle  $C_6AS_3H_{30-32}$  sertleşmiş çimento ve betonda genişmeye neden olurlar ve çok miktarda oluştukları taktirde son derece zararlı hacim değişikliklerine yol açarlar. Ancak, küçük bir miktar alçı kullanılmasıyla zararlı olmayacak sonuçlar elde edilmekte ve  $C_3A$  bu reaksiyonları sürdürürken kalsiyum silikatların reaksiyonu ve C-S-H'nin oluşması da sıhhatli bir şekilde cereyan edebilmektedir. Ancak, beton sertleştikten sonra sülfatların ortama girmesi halinde monosülfat hidrat tekrar etringite dönüşür ve bu kez hacim genişmesi betonda çatlamalara yol açar. Bu nedenle sülfatlara dayanıklı olması istenen çimentolarda  $C_3A$  miktarının çok az olması (%4-5'den az) istenir.  $C_3A$  ana bileşeni ilk saatlerde ve ilk gün içerisinde çimentonun bağlayıcılık değerine küçük bir miktar katkıda bulunmakla birlikte çimento için en tehlikeli bileşen olabilmektedir (ERDOĞAN,1995 ve YEĞİNBOĞALI, 1999).

#### 2.1.4.2.2 $C_4AF$ 'nin (Brown-Millerit) hidrasyonu

Gerçekte  $C_2A-C_2F$  katı çözeltisinin ortalama bileşiği olan  $C_4AF$ 'nin hidrasyonu da  $C_3A$ 'ninkine benzeyen ürünlerle sonuçlanır. Ortamda alçı olmadığı halde hidrogarnet oluşur.



Alçılı ortamda ise etringit ve monosülfata benzer yapılar meydana gelir.

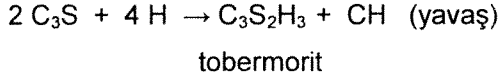
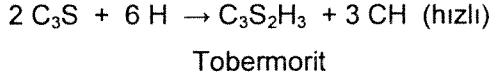


Çimento içerisinde  $C_4AF$ 'nin miktarı düşük olduğundan sonuç üzerindeki rolü önemli değildir.

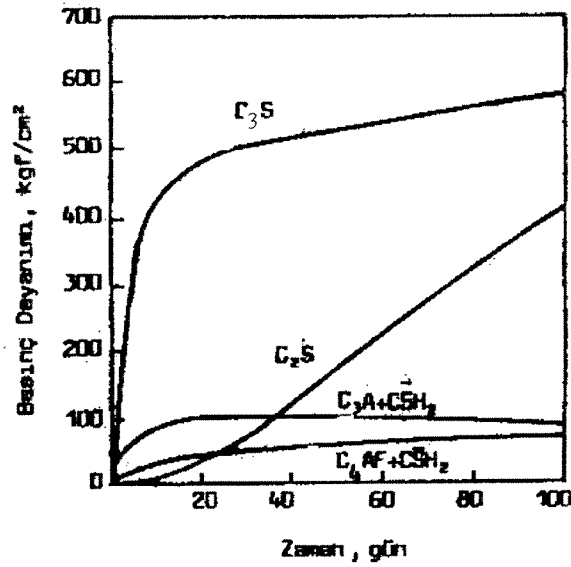
#### 2.1.4.2.3 $C_2S$ (belit) ve $C_3S$ 'nin (selit) hidrasyonları

Çimentonun yaklaşık %75'ini oluşturan kalsiyum silikatların hidratasyonu sonucu lifli düzensiz kristal yapı ile örgü yapı arasında değişen bir dizi hidrat meydana gelir. C/S oranları ve kristal suyu miktarları değişmekle beraber fiziki yapıları boşluklu bir rijit jel olarak birbirine benzeyen bu hidratlar "C-S-H" veya "tobermorit" jeli olarak adlandırılırlar. Çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran bu jelleridir. C-S-H ürününün büyüklüğü moleküler

mertebededir.  $C_2S$  ve  $C_3S$ 'in hidratasyonundan C-S-H jeline ilaveten  $Ca(OH)_2$  de oluşur. CH kristalleri genellikle hekzagonal tabakalıdır.  $C_2S$ , göreceli olarak daha sıkı yapıdadır ve  $C_3S$ 'ten daha yavaş hidrate olur.



$C_2S$  geç yaşlardaki dayanıma katkıda bulunurken  $C_3S$ 'e oranla daha fazla C-S-H jeli meydana gelir. Erken dayanım sağlayan  $C_3S$  ise  $C_2S$ 'e oranla daha fazla CH oluşturur. CH beton içinde istenmeyen maddedir. Suda çözünüp yıkanarak beton dışına çıkar ve yerine boşluk bırakır. Betonun zararlı kimyasal maddelere karşı direncini azaltır. Bu durumda  $C_2S$  miktarı fazla olan çimentoların uzun vadede daha yüksek dayanım potansiyeline ve dayanıklılığına sahip olacağı söylenebilir. Ancak, OPÇ'unda  $C_3S$ 'in  $C_2S$  miktarından yaklaşık iki katı olduğu ve çimentonun dayanımı üzerinde  $C_3S$ 'in en etkili bileşen olduğu dikkate alınmalıdır (EL – DIAMONY vd 1996) (Şekil 2.3).



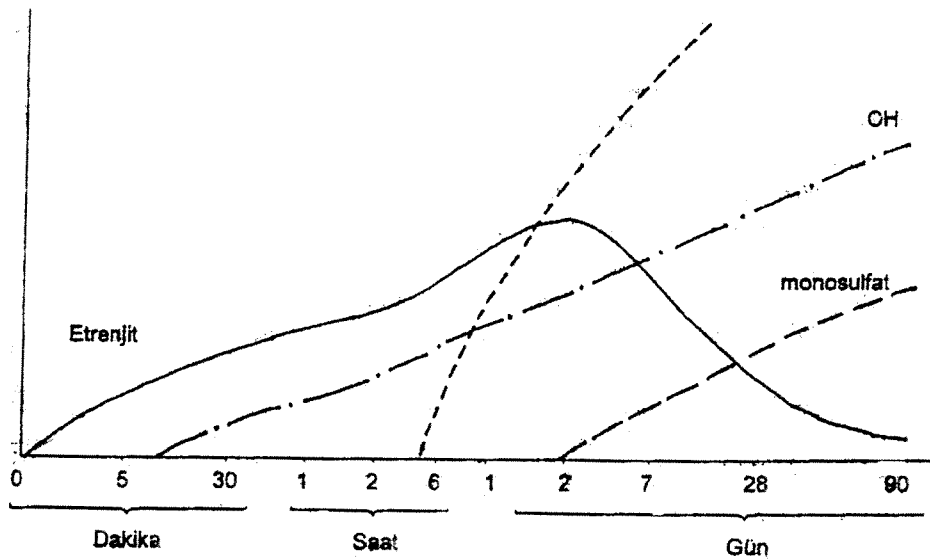
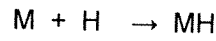
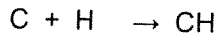
Şekil 2.3 Çimento bileşenlerinin basınç dayanımına katkıları.



Hidrasyonu tamamlamış bir OPÇ'nun boşluklar dışındaki çimento hamuru hacminin %58'ini C-S-H, %27'sini CH, %15'ini de diğer hidrasyon ürünleri oluşturur (HANSSON, 1997) (Şekil 2.4).

#### 2.1.4.2.4 Serbest oksitlerin hidrasyonu

Çimentoda karma oksitlerle bağlanmamış serbest kalan oksitler bilinen hidrasyon reaksiyonları sonucu hidroksitlerini meydana getirirler. Özellikle CaO ve MgO hidrasyonları ısı yayılımı, sıcaklık artışına bağlı olarak hacim genişmesi ile sonuçlanır:



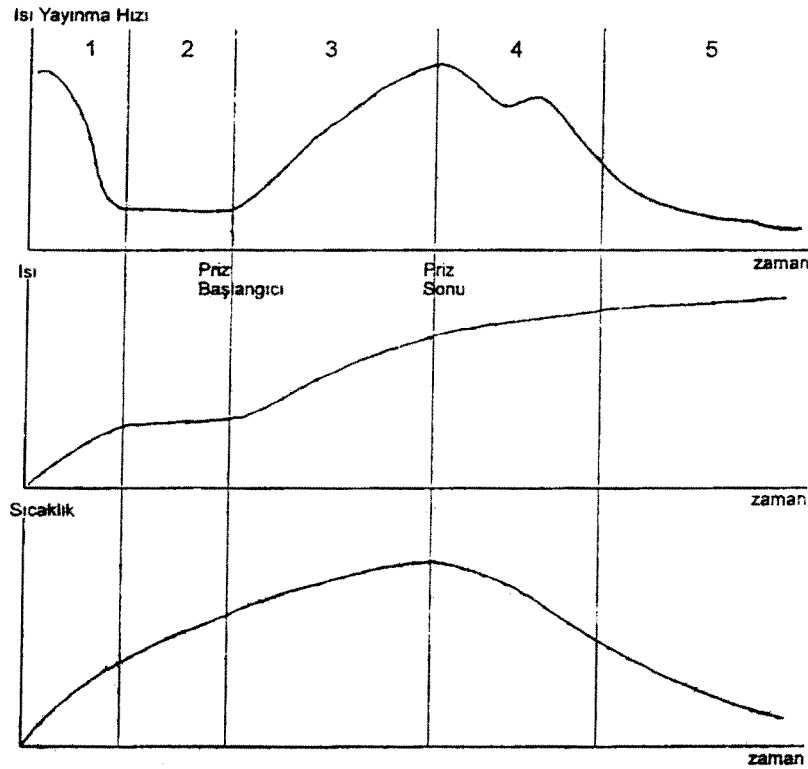
Şekil 2.4 Ana bileşen hidrasyon ürünlerinin oluşumu.

#### 2.1.4.3 Hidrasyon Isısı

Çimento ve suyun bir araya gelmesiyle hidrasyon başlar. Çimentoyu oluşturan ana bileşenlerin su ile birleşerek başlattıkları kimyasal reaksiyonlar ekzotermiktir. Kimyasal reaksiyonlar devam ettiği müddetçe (hidrasyon devam ettiği müddetçe) ısının açığa çıkması da devam eder. Ancak, bilindiği gibi, hidrasyon ilk saatlerde oldukça hızlı tempoda yer almakta ve zaman ilerledikçe hidrasyon hızı yavaşlamaktadır.

Normal bir OPÇ hamuru için hidrasyon süresinde ısı yayılımı ve sıcaklık aşamaları Şekil 2.5' de özetlenmiştir.

1. aşama: çimento taneleri su içinde asılı hale gelip ıslanmaya başlar. Alüminat ve sülfatların hidrasyonu ilk dakikalarda yüksek ısı açığa çıkarır, ortamda etringit kristalleri görülür. Daha sonra kalsiyum ve hidroksit iyonları serbest kalır, hidroliz başlar. Alüminatların çözünürlüğünün sülfatlı ortamda azalması ile açığa çıkan ısı da hızla azalır.
2. aşama: ısı yayınmasında bir durgunluk söz konusudur. Bu arada hidroliz devam eder ve iyon yoğunlukları kristalleşme için gerekli değere ulaşır. Taze çimento hamurunda plastikliğin ilk kaybedilişi yani piriz başlangıcı bu aşamanın sonunda meydana gelir.



Şekil 2.5 Çimento hidrasyon ısı yayılımı aşamaları.

3. aşama: ısı yayılımı hızlanır.  $C_3A$ 'dan etringit oluşmaya devam eder,  $C_3S$ 'den C-S-H kristalleşmeye başlar, çözelti içinde CH kristalleri görülür. Çimento jeli tamamen katılaşır ve sertleşmeye başlar. Buradaki pik priz sonu olarak kabul edilir.

4. aşama: gerek  $C_3A$  taneleri yüzeyindeki etringit gerekse  $C_3S$  taneleri yüzeyindeki C-S-H su ile tane arasında bir sınır oluşturarak hidrasyonu yavaşlatır ve ısı yayınması giderek azalır. Burada sadece ortamda sülfatın tükenip  $C_3A$ 'dan etringit yerine monosülfatın oluştuğunu gösteren küçük bir pik görülebilir. Çimentonun erken dayanım kazanma hızını bu aşama belirler.
5. aşama: çimento taneleri etrafındaki hidrasyon ürünlerinin (özellikle C-S-H tabakaları) gittikçe kalınlaşması hidrate olmamış tane bölgesine suyun ancak difüzyon ile ulaşabilmesine neden olur. Dolayısı ile hidrasyon ve ısı oluşumu giderek yavaşlar, ancak çok uzun süre devam edebilir (YEĞİNBOĞALI, 1999).

Hidrasyon ısısının etkisi ile betonun sıcaklığı artmakta ve genleşme meydana gelmektedir. Zamanla hava ile temas halinde olan betonun dış kısmı soğur ve büzülür. Ancak sıcaklığını henüz kaybetmeyen iç kısım aynı şekilde hareket edemez ve dış kısmın büzülmesini önler. Böylece sıcaklık farklarının yol açtığı değişik miktardaki büzülmeler nedeniyle beton çatlar ve su geçirimli bir malzeme ortaya çıkar. Öte yandan soğuk havalarda dökülen betonlar için kullanılan çimentoların hidrasyon hızlarının yüksek olması yararlı sonuçlar yaratmaktadır. Soğuk havanın hidrasyonu yavaşlatma etkisi bir ölçüde önlenmiş olmaktadır.

#### 2.1.4.4 Piriz (katılaşma)

Hidrasyon olayı gelişerek belli bir seviyeye ulaştınca bağlayıcı madde hamuru yavaş yavaş plastik özelliğini kaybetmeye başlar. Hamurun viskozitesinde belirli bir artış görülür. Bu olay pirizin başlangıcıdır. Hidrasyon ilerlemesi ile birlikte hamur plastikliğini tamamen kaybeder. Bu durum piriz sonu olarak tanımlanır.

Piriz, çimento ve dolayısıyla beton için önemli bir olaydır. Bu nedenle piriz süresi standartlarda "1 saatten önce başlamamalı 10 saati aşmamalı" şeklinde sınırlanmıştır (TS24, 1985). Çimentoya alçıtaşı katılmaması durumunda bu sürenin 8-15 dakika arası olacağı bilinir. Sıcaklık, yoğurma suyu miktarı, çimentoların nemli olup olmadığı, havalandırılıp havalandırılmadığı gibi hususlar pirize etki eden fiziksel nedenlerdendir. Bunlar içerisinde sadece sıcaklık prizi hızlandırır, diğerleri ise geciktirici nedenlerdir. Kimyasal katkı maddeleri ile de pirize müdahale etmek mümkündür. Çimento inceliği olarak tanımlanan çimento özgül yüzeyinin artması ile de priz süresi kısalmıştır.

Çimentonun pirizlenmesi ile ilgili bilinen iki teori vardır. Bunların birincisi ve en eski olanı kristalizasyon teorisidir. Le Chatelier tarafından geliştirilen bu teoriye göre piriz; susuz

çimento bileşenlerinin çözeltiye geçtikten sonra hidrasyon sonucu çökerek, geometrik bir düzene göre dizilip kenetlenmesi olayıdır. Bu teori çözünme-çökme teorisi olarak da bilinir. İkinci teori ise, 1893'te W. Michaelis tarafından geliştirilen kolloid teorisidir. Bu teoriye göre çimento kolloidal jeller oluşturarak çöker, sertleşir, kurur ve büzülür.

#### 2.1.4.5 Sertleşme

Hidrasyon ve katılaşma olayını izleyen, çimento hamuru içyapısının şekillenmesine neden olan sertleşme olayıdır. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde, çimento hamurunun içyapısında hidrasyon sonucu meydana gelen (jeller, jel boşlukları) gözlenmiştir. Hidrasyonun uzun zaman alması nedeniyle, bunların gelişmesini tamamlayamadıkları ve bu nedenle de düzenli bir kristal yapıya sahip olmadıkları tespit edilmiştir. Hidrasyon sonunda meydana gelen ürünler, aralarında çeşitli türlerde boşluklar bırakarak bir araya gelirler. Bunlar;

- Makro boşluklar	$10^4$ A°'den büyük boşluklar
- Kılcal boşluklar	$10^4$ - $10^3$ A° arası boşluklar
- Mikro boşluklar	$10^3$ - $10^2$ A° arası boşluklar
- Jel boşluklar	$10^2$ A°'dan küçük boşluklardır.

Hidrasyonun ilerlemesiyle birlikte makro ve kılcal boşluklar azalır buna karşılık mikro ve jel boşlukları artar

#### 2.2 Beton ve Özellikleri

Betonun tüm özellikleri, diğer malzemelerde olduğu gibi, iç yapısı ile yakından ilişkilidir. Çimento hamuru priz alıp sertleşirken içinde tane boyları genel olarak 20-30mm'den başlayan ve belirli bir dağılıma göre milimetrenin fraksiyonlarına kadar küçülen agrega taneleri tespit eder. İçinde bağlı olarak daha katı ve elastik olan agrega fazı (veya iskeleti) ile viskoz bir yapıya sahip olan sertleşmiş çimento hamuru fazı (veya matriks) bulunan beton "viskoelastik" bir malzeme olarak tanımlanır. Betonda sünme gibi zamana bağlı deformasyonlar, rötre gibi hacim değişimleri hamur fazından kaynaklanır. Diğer taraftan, agrega ve çimento hamurunun gerilme-birim deformasyon diyagramları başlangıçta oldukça doğrusal iken betonunki doğrusallıktan sapar. Bunun başlıca nedeni hamur-agrega arasındaki "ara yüzey" veya "geçiş bölgesi" ile daha priz sırasında oluşmaya başlayan kılcal çatlaklardır.

Gerçekte, özellikle iri agrega taneleri çevresindeki çimento hamurunun iç yapısı diğer bölgelerden farklıdır ve agrega- hamur arasındaki aderansla da ilişkilidir. Ara yüzey betonun yaşına da bağlı olarak dayanım ve dayanıklılığını önemli ölçüde etkiler. Sonuç olarak, betonun iç yapısını üç ayrı fazda incelemek yararlı olur Bu fazlar; sertleşmiş çimento hamuru, agrega ve ara yüzey olarak sınıflandırılabilir

### 2.2.1 Sertleşmiş çimento hamurunun yapısı

Çimento hamurunun sertleşirken oluşturduğu iç yapı heterojendir. Çimento tanelerinin yer yer kümelenmesi hamur içinde su/çimento oranının ve dolayısı ile gözenek ve hidrasyon ürün karakterlerinin değişken olmasına yol açar. Piriz bitişinden sonra çimento hamurunda hidrasyon devam eder. Ancak hamurun iç yapısı genel olarak şu kısımlardan meydana gelir:

**a) Kalsiyum sülfat hidratlar:** Başlangıçta iğne taneli etringit daha sonra hegzagonal tabakalı kristal monosülfhidrat en önemli türlerdir. Hamurdaki katıların yaklaşık %15-20' sini oluştururlar.

**b) Kalsiyum silikat hidratlar:** C-S-H jelleri hidrasyon sona erdiğinde hamurdaki katı hacminin yaklaşık yarısını meydana getirirler. Yapıları çok belirgin olmamakla beraber çok büyük özgül yüzeye sahip olan ve birbirlerinden ortalama 0,002  $\mu$  aralık ile rastgele dizilmiş tabakalar halindeki bu kristallerde Van der Waals kuvvetlerinin değeri yüksektir. Çimento hamurunun dayanımına en fazla C-S-H jelleri katkıda bulunur.

**c) Kalsiyum hidroksit (Portlandit) (CH):** Genellikle iri hegzagonal prizma şeklinde kristal yapıda olan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çimento hamurundaki katıların hacimce yaklaşık %20-25'ini teşkil eder. İri tanelerin toplam yüzey alanı küçük olacağından Van der Waals kuvvetleri zayıftır. Suda çözüldüğünden ve asitlere direnci olmadığından betonun dayanıklılığına etkisi olumsuzdur.

**d) Çimento taneleri:** Çimento tanelerinin boyu 50 $\mu$  gibi küçük bir aralık içinde değişir. Başlangıçta küçük taneler tamamen hidrate olurken büyük taneler de küçülmeye başlar. Ancak etraflarını saran ve gittikçe kalınlaşan jel tabakaları hidrasyonlarını yavaşlatır. İleri yaşlarda dahi çimento hamuru içinde hidrate olmamış çimento taneleri bulunabilir. Tane büyüklüğü kadar dozaj, su/çimento oranı ve sıcaklık gibi faktörler de bunların miktarını etkiler.

e) **Gözenek ve boşluklar:** Sertleşmiş çimento hamurunda, katılaşmış jelin içinde ve dışında mikro düzeyden makro düzeye değişen boyutlarda gözenek ve boşluklar bulunur. Toplam hacimleri C-S-H jelinin hacimce yaklaşık %28'ini meydana getiren jel gözeneklerinin boyutları 0,0010-0,0020 $\mu$  arasında değişir. Kılcal boşluklar ise sertleşmiş çimento hamurunda katılaşmış hacimlerden arta kalan hacmi oluştururlar. Boyutları 0,0010–5 $\mu$  arasında değişir.

Hidrasyon sırasında ortaya çıkan hacim genleşmeleri ve bazı hidrasyon ürünlerinin gözenekli yapıları nedeni ile çimentonun tam olarak hidrate olması halinde yaklaşık iki misli hacimde jel meydana getireceği kabul edilmektedir. Dolayısı ile kılcal boşlukların karakterleri hamurdaki çimento dozajı, su/çimento oranı çimento tanelerinin dağılımı ve hidrasyon derecesi gibi faktörlerden etkilenir.

f) **Hava Boşlukları:** Taze betonun yeterince sıkılaştırılmaması sonucu bir miktar hava, boyutları birkaç milimetreye ulaşabilen boşluklar içinde hapsedilmiş veya sıkışmış olarak kalır. Bu boşlukların karakterleri betonun sıkıştırılma derecesine ve dolaylı olarak en büyük tane boyutuna sahip agreganın özelliklerine de bağlıdır. Taze betonun kalıp içinde sertleşirken çeşitli nedenlerle oluşabilecek çatlakların çimento hamurunda katı fazı bölen hava boşlukları nedeniyle oluştuğu düşünülebilir.

Sertleşmiş çimento hamurunda ayrıca özel olarak sürüklenmiş hava bulunabilir. Hava sürükleyen çimentolar veya kimyasal katkılar yardımı ile taze beton içinde sürüklenen hava, boyutları 50 $\mu$  ile 1mm arasında değişen kapalı küresel boşluklar içinde yer alır ve betonun donma-çözülme direncini artırır (YEĞİNBOĞALI, 1999).

g) **Çimento hamurunda su:** Görüldüğü gibi sertleşmiş çimento hamuru içerdiği değişik boyut ve karakterlerdeki gözenek ve boşluklar nedeniyle süngerimsi bir yapıya sahiptir ve önemli miktarda su tutabilir. Bulunduğu yere göre hamur içindeki sular kimyasal olarak bağlanan su (kristal suyu), jel suyu, jel yüzey suyu ve kılcal boşluk suyu olarak isimlendirilir.

### 2.2.2 Agregas

Normal ağırlıktaki agregas, betonun içyapısındaki diğer iki faza, çimento hamuru ve ara yüzey bölgelerine oranla daha sabit ve daha yüksek dayanıma sahiptir. Beton hacminin yaklaşık %75'ini kaplar ve dolaylı veya doğrudan olmak üzere betonun birçok özelliğini etkileyebilir.

### 2.2.3 Arayüzey geçiş bölgesi

Betonda iri agrega ile çimento hamuru arasındaki ara yüzey betonun dayanımını, dayanıklılığını ve katılığını önemli ölçüde etkiler. Yine sertleşmiş çimento hamurundan oluşmakla beraber bu ara yüzey hamurun diğer bölgelerinden farklı bir içyapıya sahiptir. Bu farklılık taze betonun kalıplara yerleştirilip sıkıştırılması ile başlar. Terleme sırasında yüzeye yükselen su iri agrega tanelerinin altında hapis olur, bu bölgelerde su/çimento oranı artar. Sonuç olarak ara yüzeyde bağıl olarak daha fazla boşluk ile daha iri  $\text{Ca(OH)}_2$  ve ettringit kristalleri göze çarpar. Hidrasyon ürünlerinin iri taneli oluşu toplam yüzey alanlarının küçük ve bağlayıcı Van der Waals kuvvetlerinin zayıf olduğuna işaret eder. Ayrıca, taze beton içinde plastik rötreyle ilaveten sarsıntı vb. nedenlerle iri agrega tanelerinin yer çekimi ile hareketi bu tanelerin çevresinde kalıcı kılcal çatlaklar meydana getirir. Bütün bu nedenlerle betonda ara yüzeyleri çimento hamurunun diğer bölgelerine oranla, özellikle ilk yaşlarda, daha zayıftır (YEĞİNBOĞALI, 1999).

### 2.2.4 Betonun dayanıklılığı

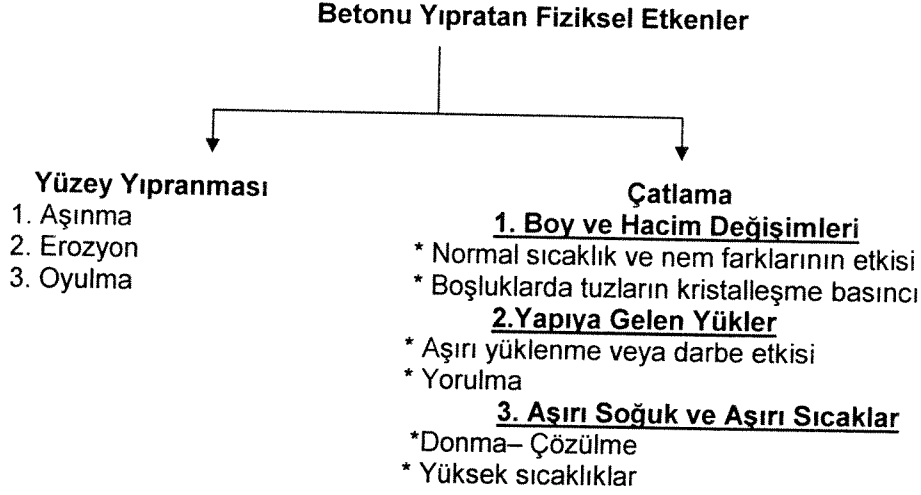
Betonun dayanıklılığı, diğer yapı malzemeleri içinde geçerli olduğu gibi, "başlangıçtaki özelliklerini ve tasarlandığı fonksiyonunu çevre ve hizmet şartları altında koruyarak devam ettirebilmesi" şeklinde tanımlanabilir. Beton bu şartlar altında yıpranarak özelliklerini yitirir, daha fazla kullanımı artık ekonomik olmaz veya güvenli kabul edilmezse faydalı ömrünü tamamlamış olur.

Betonla ilgili uygulamalarda basınç dayanımı en önemli özellik olarak kabul edilir. Gerçekten diğer özelliklerin birçoğu basınç dayanımı ile doğru orantılı olarak değişir. Aynı şeyi dayanıklılık için söylemek ise her zaman mümkün değildir. Zararlı kimyasal maddelere veya deniz suyuna maruz betonların dayanıklılığı dayanımın yeterli oluşu kadar kullanılmış olan bağlayıcı malzemenin bileşimine de bağlıdır.

Yapıdaki betonu zamanla yıpratın etkenler çoğu kez bir kaç birden olmak üzere etkilerini sürdürürler. Bu etkenler "fiziksel" ve "kimyasal" olarak iki ana grupta ele alınacaktır.

### 2.2.5 Betonu yıpratın etkenler

Betonu yıpratın fiziksel etkenler beton yüzeyinde yıpranma meydana getirenler ile betonda çatlama meydana getirenler olmak üzere Şekil 2.6'da gösterildiği gibi iki ana grupta sıralanabilir.



**Şekil 2.6** Betonı yıpratın fiziksel etkenler

### 2.2.5.1 Yüzey yıpranması

Beton yüzeylerinin yıpranması aşınma, erozyon ve oyulma olarak adlandıracağımız mekanizmalar sonucu yüzeyin çizilip bozularak geometrisini değiştirmesi, parçalanıp ufalanması ve ağırlık kaybına uğraması gibi olumsuzlukları içerir. Sonuç olarak yüzey kendisinden beklenen fonksiyonu tam olarak yerine getiremez hale gelir, iç bölgelerdeki betonun dayanıklılığı da tehlikeye girer.

### 2.2.5.2 Çatlama

Beton ve betonarmede sık rastlanan çatlaklar, kesme çatlağı ve eğilmede çekme çatlaklarıdır. Bu çatlakların nedenleri arasında aşırı soğuk ve sıcaklardan gelen donma çözünme etkisi en önemli nedenler arasındadır.

Çimento hamuru içindeki kılcal boşluklardaki su donmaya başlayınca %9 civarındaki hacim artışı nedeni ile boşluk çeperlerine baskı yapar veya kılcal kanal ve boşluklara sızarak rahatça genleşebileceği yer arar. Çimento hamurunun doymun olması ve donmakta olan



suyun kısa mesafede kaçacak yer bulamaması halinde hidrolik basıncın meydana getirdiği gerilmeler hamurda çatlamalara yol açabilir. Bu olay donma çözülme etkisi olarak adlandırılır.

Hidrolik basıncın kılcal boşluklarda genişleme ve çimento hamurunda çatlamlar meydana getirmesi, sıcaklığın yükselmesi durumunda, suyun buralara da sızmasına yol açar. Dolayısı ile takip edecek donma evresinin zararlı etkisi daha fazla olur. Donma-çözülme devrelerinin devamı halinde çimento hamurunun yıpranması hızlanır.

Donma çözülme etkisine dayanıklı beton üretmek için genel olarak izlenecek yöntem kendiliğinden ortaya çıkmaktadır. Çimento hamurundaki kılcal boşlukların miktarını ve sürekliliğini azaltmak için betonda düşük su/çimento oranı (en fazla 0,45-0,50) kullanılmalı, betonu iyi yerleştirip sıkıştırmalı ve etkin ıslak kür (en fazla 1 hafta) uygulanmalıdır. Kılcal boşluklarda donmakta olan suyun hidrolik basıncını azaltmak için sızabileceği hava kabarcıkları oluşturmak çok etkili bir yöntemdir (YEĞİNBOĞALI, 1999).

### 2.2.6 Betonu etkileyen kimyasal etkenler

Betonu yıpratıcı kimyasal reaksiyonlar:

- 1) Beton bileşenleri arasında
- 2) Dışarıdan gelen zararlı maddeler ile beton bileşenleri (özellikle çimento hamuru) arasında meydana gelebilir.

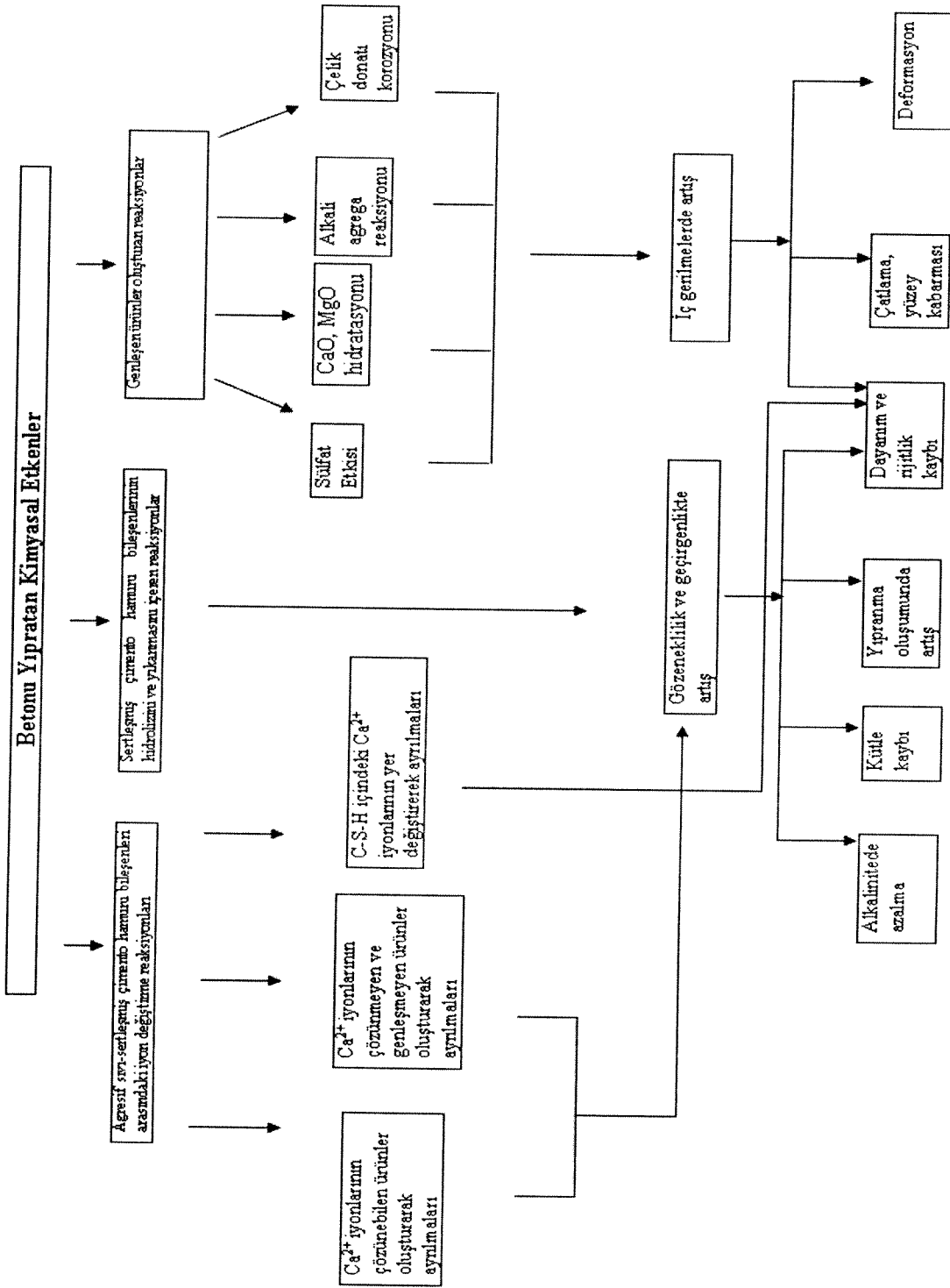
Bu reaksiyonlar meydana geliş şekillerine ve betonda neden oldukları yıpranma türüne bağlı olarak üç ana grupta toplanabilirler.

a) I. Grup Reaksiyonlar; sertleşmiş çimento hamurunda suda çözünebilir bileşenlerin çözünüp beton dışına çıkmaları,

b) II. Grup Reaksiyonlar; asitlerin, magnezyum tuzlarının ve alkalilerin etkisi ile, iyon değişimi sonucu, çimento hamuru bileşiminin değişmesi, bağlayıcı özelliği olmayan yeni ürünlerin oluşması ve kısmen çözünüp ayrılmaları,

c) III. Grup Reaksiyonlar; özellikle süfatların etkisi ile oluşan tuzların beton içindeki boşluklarda kristalleşerek hacmen genişmeleri ve çatlamalara yol açmaları.

Yukarıdaki reaksiyon grupları da dikkate alınarak betonu kimyasal olarak yıpratıcı etkenlerin biraz daha ayrıntılı bir sınıflandırması Şekil 2.7'de verilecektir. Beton bileşenleri arasında ve donatı çeliği ile olan reaksiyonlar III. gruba dahil edilmiştir. Bu sınıflandırmanın alt kısmında reaksiyonların beton bünyesinde ve özelliklerinde meydana getirdiği olumsuzluklar şematik olarak özetlenmektedir.



Şekil 2.7 Betonun yıpratan kimyasal etkenleri ve zararları

### 2.2.6.1 Betonda dayanımı etkileyen faktörler

Basınç dayanımı betonun en önemli özelliğidir. Betonun basınç dayanımı iç yapısını oluşturan fazların, sertleşmiş çimento hamuru, agregası ve ara yüzeyin özellik ve dayanımları ile ilişkilidir.

Çimento hamurunun dayanımı bileşimindeki malzemenin (çimento, mineral ve kimyasal katkıları, su ve hava) özellik, miktar ve bağıl oranlanmasına bağlıdır. Ayrıca hamurun sıkıştırılması ve bakım koşulları da dayanımı etkiler. Su/çimento oranı, mineral katkıları ve hidrasyon derecesi çimento hamurundaki gözeneklilik, sıkıştırılmış ise boşluk oranı (sıkıştırılmış hava) ile ilişkilidir. Hamurun hidrasyon derecesi veya olgunluğu ise yaşına, kür koşullarına (rutubet, sıcaklık) bağlıdır.

Agrega-çimento hamuru ara yüzey bölgesi çimento hamurunun diğer bölgelerinden farklı bir karaktere sahiptir. Yine de sertleşmiş çimento hamurunun dayanımını etkileyen gözeneklilikle ilgili faktörler (su/çimento oranı, mineral katkıları, hidrasyon derecesi) burada da rol oynar. Beton dayanımını etkileyen bu karmaşık faktörleri aşağıda verilmektedir.

#### 1 ) Agregası

- Agregası ( tane ) dayanım, gözeneklilik, mineroloji
- Agregası ( tane ) şekil, yüzey karakteri kirlilik, en büyük boy granülometri
- 

#### 2 ) Sertleşmiş hamur

- Dayanım, gözeneklilik
- Su / çimento oranı
- Çimento özellikleri
- Hidrasyon derecesi
- Bakım ( rutubet, süre, sıcaklık )
- Karışım suyu
- Hava
- Terleme

#### 3 ) Agregası - hamur ara yüzeyi

- Dayanım, Gözeneklilik
- Çimento hamurunu bölümündeki faktörler
- Agregası bölümündeki faktörler
- Agregası – hamur reaksiyonları

### 2.2.6.2 Su/çimento oranı

Su/çimento oranındaki artışın basınç dayanımı üzerindeki olumsuz etkisi, sertleşmiş çimento hamurundaki boşluk oranının artmasından, dolayısıyla hamur dayanımının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Bu artış ara yüzey bölgesindeki boşluk oranında artışa neden olur ve bu bölgedeki hamur dayanımı azalır. Ancak buradaki olumsuz etki terleme dolayısı ile daha büyük olabilir. Bağlı olarak artan su/çimento oranı bu bölgedeki  $\text{Ca(OH)}_2$  kristallerinin büyümesine ve hamur dayanımına olan katkılarının azalmasına neden olur.

### 2.2.6.3 Hidrasyon derecesi

Çimento hamuru, ara yüzey ve betonda dayanım çok anormal koşullar dışında zaman bağlı olarak artar. Bu artış teorik olarak uygun koşullarda çimento tanelerinin hidrasyonu %100'ü buluncaya kadar devam eder. Hidrasyonun artış hızını ve tamamlanma derecesini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar:

- Su/çimento oranı
- Çimento özellikleri ve türü
- Beton yaşı
- Bakım koşulları (rutubet, sıcaklık, süre) olarak sıralanabilir.

Çimento hamurunda su/çimento oranı 0,35 civarından az olduğunda jel için gerekli boşluk oluşmayacağından çimentonun tümünün hidrasyonu mümkün olmaz. Daha yüksek su çimento oranları düzeyinde ise %100 hidrasyon sağlansa bile artan su/çimento oranı betonda dayanım artışını yavaşlatmaktadır. Gerçekten artan su hacmi içinde çimento taneleri birbirlerinden daha uzakta hidrate olmakta ve sürekli bir jel yapısı oluşturmakta gecikmektedirler.

Çimento tanelerinin hidrasyonu devam ettikçe C-S-H jelleri ve hidrasyon ürünleri de oluşmaya devam eder. Gerek çimento hamurunda, gerekse ara yüzey bölgesinde dayanım zamana bağlı olarak artar.

Hidrasyon çimento hamuru boşluklarında su buldukça devam eder. Boşluklarda su bulunması için, yüzey gerilmesi sayesinde, iç bağıl nemin %80 civarında olması yeterlidir.

Havanın bağıl nemi mevsime, yöreye ve hava koşullarına bağlı olarak değişmekle beraber çoğunlukla %50 civarındadır. Dolayısı ile havada bırakıldıktan sonra yağışlı ve rutubetli günlere maruz kalan betonda bir miktar dayanım artışı görülecektir. Diğer taraftan,

kuru havalarda betonun rötreden dolayı özellikle ara yüzeyde oluşan çatlaklardan etkilenecek dayanım kaybına uğraması da mümkündür (YEĞİNBOĞALI, 2000).

#### 2.2.6.4 Pozzolan katkılı çimentolar

Pozzolan teriminin iki farklı anlamı vardır. Birincisi Pozzuoli (Napoli) civarında ve İtalya'nın diğer yörelerinde rastlanan camsı içeriği fazla olan piroklastik bir kayacı ifade eder. Diğer anlamı ise doğal veya yapay olup su ve sönmüş kireçle veya OPÇ klinkeri gibi kalsiyum hidroksiti serbest bırakabilen maddelerle karıştırıldıklarında sertleşen bütün inorganik maddeleri içerir. İkinci anlamı ile pozzolan terimi çok farklı orijin, bileşim ve mikro yapıya sahip olan ve bu nedenle kireç ile reaksiyona girmek gibi ortak davranışın dışında özgün özellikleri bulunan çok sayıda malzemeyi kapsar.

Doğal ve yapay pozzolanlar betonun kimyasal direncinin artırılmasında yararlı olabilirler. Normal OPÇ'ye oranla pozzolanlı çimentoların daha dayanıklı oluşu hamurlarında geçirgenliğin ve portlandit miktarının daha az oluşuna bağlanabilir. Bir başka neden de C-S-H jelinde  $\text{CaO/SiO}_2$  oranının daha küçük oluşudur. Pozzolanlı çimentolar kirecin saf ve asidik sularda çözünmesini azaltırlar. İçinde pozzolan bulunan betonlarda klor ve sülfat gibi çözünen iyonlar daha yavaş yayılırlar. Alkali-silika reaksiyonunun önlenmesi için pozzolan miktarının belirli bir miktarın üzerinde olması gerekir.

Pozzolanik çimentolar OPÇ ile pozzolan karışımı olup içlerindeki pozzolan miktarı hidrasyon sırasında klinkerdeki kalsiyumsilikatların serbest bıraktığı tüm kalsiyum hidroksiti bağlamaya yeterlidir.

#### 2.3 Çimentolarda krom

Krom, birçok mineralleri halinde yer kabuğunda geniş dağılımda bulunan bir elementtir. Krom ve onun önemli cevheri kromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ),  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$ 'nin üzerinde ve az bulunur minerallerinden olan krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ), diğer minerallerin üzerinde bulunur. Krom, dünyada bakır ve çinkodan daha fazla bulunur ve bolluk oranı olarak 21. sırada yer almaktadır. Kromun çevredeki dağılımı Tablo 2,4'de verilmektedir.

Hornain (1971) kromun klinkerde tercihli olarak (gittikçe azalan miktarda) belit fazında, ferrit fazında, alit fazında dağıldığını ve alüminat fazında hemen hemen hiç bulunmadığını saptamıştır (HORNAIN, 1971). Krom bir dereceye kadar uçucudur ve çimento baca tozlarında 100-1000ppm arasındaki konsantrasyonlarda ölçülmüştür.

Krom karbonatlar, klorürler ve sülfidler tipik olarak 1550°C'nin altındaki sıcaklıklarda uçucu hale geçer. Metalik krom ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ise 1550°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda buharlaşır. Üç değerlikli ve altı değerlikli oluşumların her ikisinde OPÇ'nda mevcut olabilir. Çimentodaki kromun %10'u kadarı altı değerlikli olarak bulunabilir (GÖĞÜŞ vd, 2002).

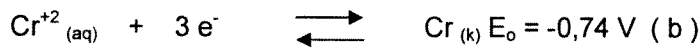
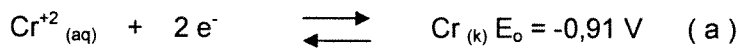
**Tablo 2.4** Kromun çevredeki dağılımı

Ortam	Aralık	Ortalama
Yerkabuğu	80–200 µg/g	125 µg/g
Kil	30–590 µg/g	120 µg/g
Topraklar	10–150 µg/g	40 µg/g
Kömürler	10–1000 µg/g	20–60 µg/g
Petrol	-	0,3 µg/g
Deniz suyu	1 µg/L	
Nehirler	1–10 µg/L	
Şehir suyu	0–35 µg/L	
Deniz kenarındaki havada	0,01–0,03 µg/L	
Kırsal istasyonlardaki havada	0,01 µg/L	

### 2.3.1 Kromun kimyasal özellikleri

Krom, metal yoğunluğu 7,2g/cm<sup>3</sup> olan 1860°C'de eriyen ve 2670°C'de kaynayan bir elementtir. Saf kromun yüzeyi ve alaşımları (krom çeliği), nitrik asit gibi önemli korozyona yol açan kuvvetli yükseltgen madde varlığında etkisiz olabilir. Krom, bazı elementlerle yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer. Bu elementler halojen, oksijen, kükürt, karbon, azot ve bordur. HCl ya da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde çözünür. Krom II ve VI arasındaki yükseltgenme basamaklarında bulunur. Doğada, Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde bulunur. Üç değerlikli krom çok karardır. Önemli üç değerlikli krom bileşikleri sadece düşük pH'larda çözünür. pH değeri 5'in üzerine çıktığı zaman Cr(III) hidroksiti halinde çöker. Cr(III) nispeten zararsız iken, Cr(VI) toksiktir.

Aşağıda kromun indirgenme potansiyelleri verilmiştir.



İnorganik bileşiklerde krom genellikle +2, +3 ve +6 yükseltgenme basamağında bulunur.

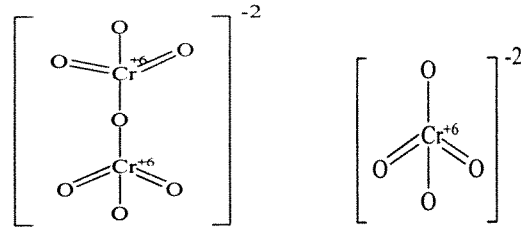
### 2.3.2 Krom bileşikleri

Krom, çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunabilir ve bileşikleri çeşitli geometrilere sahiptir. Cr(III),  $d^3$  elektron düzenine sahip olup ve bir çok bileşiğe oksijen ve azot üzerinden bağlanarak çok sayıda kompleks oluşturur. Kinetik olarak bu bileşikler inerttir ve  $d^3$  yapısında oktahedral geometri söz konusudur. Cr(III) hidroksi kompleksleri ( $[CrOH]^{2+}$ ,  $[Cr(OH)_2]^+$ ,  $[Cr(OH)_3]^0$  ve  $[Cr(OH)_4]^{-1}$ ), doğal sularda baskın olarak bulunmazlar. Önemli üç değerlikli krom bileşikleri sadece düşük pH değerlerinde suda çözünür. pH 5,00 -6,00 değerinin üstüne çıktığında genellikle  $Cr(OH)_3$  çöker. Bununla birlikte kararlı üç değerli krom kompleksleri oluşabilir. Örneğin sülfid ( $SO_3^{-2}$ ) iyonları ile oluşan kararlı kompleksleri pH 9,00 ve üstünde kararlıdır. Bu durum çözültide sülfid miktarları yeterli olduğunda sağlanır. Kromun heksamin kompleksleri de oldukça kararlıdır.  $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$  derişik amonyak çözültisinde  $Cr(OH)_3$  bulunmasıyla oluşurlar.

Cr(VI),  $d^0$  elektron konfigürasyonun da olup, kompleksleri okso veya hidrokso ligandları ile tetrahedral geometrik yapıya sahiptir. Cr(VI), sulu çözültelerde kromat  $[CrO_4]^{2-}$ , dikromat  $[Cr_2O_7]^{2-}$ , hidrojen kromat  $[HCrO_4]^-$ , dihidrojenkromat  $[H_2CrO_4]$ , kromik asit ve tetrakromat  $[Cr_4O_{13}]^{2-}$  halinde bulunabilir.

### 2.3.3 Kromun insan metabolizmasında kullanımı

Krom, 1950'li yıllarda memelilerde iz element olarak tanımlanmıştır. Eksikliği, insan ve diğer memelilerde benzer bir takım karşılaştırılabilir belirtilerin ortaya çıkmasına neden olur. Bunlar erişkinlerde diyabet ve kalp hastalıklarıdır. Bu hastalıkların belirtileri, glukoz sınırını ve dolaşan insülin konsantrasyonunu arttırmak, insülin alıcı numaralarını azaltmak, kolesterol ve trigliserid seviyelerini yükseltmek ve yüksek duyarlı lipoprotein (HDL) kolesterol seviyelerini azaltmak şeklindedir (SEZER 2002).



**Şekil 2.8** Dikromat  $[Cr_2O_7]^{2-}$  ve kromat  $[CrO_4]^{2-}$  iyonlarının yapısı.

Potasyumdikromatin 0,5-1,0g'lık oral dozu erkek için öldürücüdür ve deri yoluyla absorpsiyonu çok tehlikelidir. İshal, mide ve bağırsak kanaması, ciddi karaciğer ve böbrek hasarı, kramplar bunun sonucudur.

Üç değerlikli kromun daha az toksitede olduğu bilinmektedir. Lewis ve Tatkan, 35-350g krom sülfatın oral yoldan alındığında erkek için toksik etkilere sahip olmadığını bildirmişlerdir (LEWIS ve TATKAN, 1980). Ağız yoluyla maruz kalmalar, ayrıca absorpsiyon hızı için kromun kimyasal şekline bağlıdır. Ağız yoluyla maruz kalma ile, insanlarda yaklaşık olarak %0,4 Cr(III) ve %10,6 Cr(VI) vücuda absorbe edilir. Kromun tercihli olarak, biraz krom tortusuna maruz kalan dalak ve karaciğer gibi diğer dokular ile akciğer ve böbreklere dağıldığı bulunmuştur (GÖĞÜŞ vd, 2002).

Cr(VI), ciğerler üzerinde potansiyel olarak kansere sebep olan etkileri ihtiva eden Cr(III)'den daha tehlikelidirler. Cr(VI) bileşikleri hayvanlarda DNA ve kromozomal hasar ve teşekküldeki biçimsizlik ve anomalik etkilere sebep olur.

Cr(VI) tuzlarının solunumu, burun mukozasının iltihaplanmasına, tahrişine ve diğer solunum sistemi ile ilgili bölgelerin tahriş edilmesine neden olur. Bunlara ilave olarak solunum ve ağız yolu ile maruz kalmaların her ikisinde de, Cr(VI), böbrek tahribatı ve karaciğer anormalliği meydana getirir.

Kromik asit ve potasyum dikromat gibi çeşitli Cr(VI) bileşikleri kuvvetli deri tahriş edicileri ve bilinen aşındırıcı bileşiklerdir. Yarılmış cilt bu bileşiklere maruz kaldığı zaman, aylarca kalabilecek derinin içerisine işleyen iltihaplı yara (çıban)' lar oluşabilir.

Cr(VI) bileşikleri, deri ile temas haline gelirse ülser oluşturur. Genellikle Cr(VI) acıya neden olmaz, fakat yavaş iyileşir. İyileşme kalsiyum-EDTA uygulamasıyla hızlandırılır. Cr(VI)'nın alerjik deri reaksiyonlarına sahipken, Cr(III)'ün ise herhangi bir etkisi yoktur. Cr(VI)'ya duyarlık gösteren hastalarda Cr(III)'e karşıda duyarlılıklarının olduğu (MACDONALD, 1992); hastaların duyarlılıklarındaki farklılıkların hücrelerde Cr(III) ve Cr(VI)'nın farklı difüzyon hızlarından kaynaklandığını ileri sürülmüştür(SEZER, 2002).

Çimento ile temasın sebep olduğu alerji, çimentodaki Cr(VI) kirliliklerine karşı alerjik reaksiyonlar yüzündendir. İskandinavya da %3'ü kadın, %12'si erkek olan 5558 hasta ile yapılan çalışmada, potasyum dikromat ile yapılan testte, derilerin pozitif reaksiyon verdiği görülmüştür. Astımik bronşit, Cr(VI)'nın neden olduğu diğer bir alerjik reaksiyondur. Astımik kriz, krom içerikli atıklar solunduktan veya deri altına enjeksiyonundan 4-8 saat sonra meydana gelir (LEWIS ve TATKAN, 1980).





NAA	5000	+	-	+	+	++	+	-	++
XRF	500	++	+	+	+	++	++	++	-
F-AAS	20-200	-	+/-	++	+	-	-	++	-
DPP	10-50	+	-	++	-	-	-	++	-
Spektro	2-20	-	-	++	-	-	-	+	+
ICP-AAS	1-5	++	-	++	+	LA,arc ,ETV	+	+	++
TXRF	0,2-1,0	++	++	++	+	-	-	-	++
GC	0,1	+	++	++	-	-	-	++	+
ETAAS	0,05- 0,15	-	++	++	++	++	-	++	+
ICP-MS	0,02- 0,05	++	-	++	+	LA,arc ,ETV	+	-	++

\*Matriks içindeki ölçümlerde, tüm ölçümlerin ortalama tayin limitleri

Analitik tekniklerin sırası ve karakteri, ++ yüksek, + orta, - düşük

GC; Gaz Kromatografisi, NAA; Nötron Aktivasyon Analiz, XRF; X- ışınları Floresans Spektroskopisi.

DPP; Diferansiyel Puls Polarografi, ICP-AES; İndüktif Coupled Plazma, ETA-AAS; Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometre, ICP-MS; İndüktif Coupled Plazma – Kütle Spektrometresi, LA; Lazer, ETA; Elektrotermal Buharlaştırma, TXRF, Toplam Yansıma XRF Spektrometre.

#### 2.3.4.1 Nötron aktivasyon analizi (NAA)

Kromun termal nötron aktivasyonu için  $^{55}\text{Cr}$  ve  $^{51}\text{Cr}$  kullanılır.  $^{55}\text{Cr}$  izotopunun saptamada kullanım limiti düşüktür. Bu izotopun ömrü çok kısadır.  $^{51}\text{Cr}$ 'in yarı ömrü 27,8 gündür ki bu örnek ayarlama için yeterli süreyi oluşturur.  $^{51}\text{Cr}$ , NAA'da daha çok kullanılır. Biyolojik materyallerde krom tayini için her işlem mükemmel sonuçlar vermektedir. Ancak pahalı cihaz gereksinimi rutin analizler için bu metodun kullanımını imkânsızlaştırmaktadır (SEZER, 2002).

#### 2.3.4.2 X-ışını floresans spektroskopisi(XRF)

X-ışını floresans spektrometre (XRF), çok duyarlı değildir. Avantajı direkt katı örnek analizleri ile multi element tayinleri için uygun olmasıdır. XRF'nin ana kullanım sahası katı materyallerin analizi, metalurjik ve jeolojik örnekler gibi katı standartlar için kullanılabilir.

#### 2.3.4.3 Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)

AAS, büyük oranda iz elementlerin tayininde kullanılan bir teknik olup analitin atomlaştırılmasındaki farka göre iki grupta incelenir.

#### 2.3.4.3.1 Alevli AAS (FAAS)

Krom, hava-asetilen veya azotoksitül-asetilen kullanılarak FAAS ile tayin edilebilir. Bu gazların kullanılması uygulanan dalga boyu aralığında alev-zemin girişimleri oluşturmamalarıdır.

FAAS ile krom tayinlerinin dinamik aralığı ve duyarlılığı, kritik alev kondisyonuna ve gözlem bölgesine bağlıdır. Hava-asetilen kullanımı, alevin yüksek redüktif gücünün krom tuzlarının atomlaştırılması için gereklidir. Bu ortam 0,5-10mg/L konsantrasyon aralığında tam tayine olanak sağlamaktadır. FAAS' de Cr(III), Cr(VI) ya göre daha duyarlı sonuçlar verir. FAAS'de matriks girişimleri krom tayininde çok büyüktür. Burada demir ve nikelden kaynaklanan girişimler meydana gelir. Bu girişimleri elimine etmek için amonyum klorür ve florür, hidrosiamonyum klorür, sodyum sülfat gibi serbest bırakma ajanları kullanılmalıdır .

#### 2.3.4.3.2 Elektrotermal atomlaştırıcılı AAS (ETA-AAS)

Geniş kullanımına rağmen (ETA-AAS) ile kromun ultra iz tayininde bazı problemler olabilir. 357,9 nm'de döteryum lambanın düşük şiddetinden dolayı, matriks bileşenleri zemin absorpsiyonuna ve emisyonuna neden olur, zemin düzeltme bu tür atomlaştırıcılarda iyi sonuç vermez .

#### 2.3.4.4 Atomik emisyon spektroskopisi ( AES )

Krom tayininde kullanılan AES, özellikle metalurjik sahada kullanılan bir yöntemdir. Ark ve ışın gibi kaynakların geleneksel kullanımı ile İndüktif Coupled Plazma (ICP) geliştirilmiştir. ICP-AES'de multi element teknik, krom için  $1-5\mu\text{g/L}^{-1}$  aralığında saptama limitleri gösterir. Buna rağmen ICP-AES'de kimyasal girişimler genellikle ortak değildir. Metalurjik kullanım bir kısmında duyarlılık birçok çevresel örnek ve bazı biyolojik materyallerin (bitkiler, yiyecekler) analizi için yeterlidir.

### 2.3.4.5. UV-VİS spektroskopisi

Asidik şartlarda Cr(VI) ile 1,5 difenil karbazit reaksiyonu sonucu kırmızı-violet formda kompleksler oluşur. Bu kompleks spektrofotometrik olarak 540 nm'de tayin edilebilir. Molar absorptans aralıkları  $3,0 \cdot 10^4 - 8,0 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir. Bu değerler kurallara göre yüksektir ve  $5 \mu\text{g}^{-1}$  civarında tayin limiti olan şartlar için optimize edilmiştir. Bu kompleks çok kararlı olup, 90 dakikada %2 sinyal kaybı verir. Mo(VI) Cu(II), Mn(II), Fe(III) ve Hg gibi metallerin yüksek konsantrasyonları girişim yapar. Bu iyonlar, fosfat ve EDTA ile ya da kinetik farklılıklarla maskelendirilebilir. Difenil karbazit metodu yüksek duyarlılığı ve çok seçiciliğine rağmen çeşitli yükseltgenler varlığında ve düşük pH' larda girişim oluşturmaktadır. Asidik şartlar altında organik maddelerle indirgeme, doğal ve atık su analizlerinde dikkate alınmalıdır (SEZER, 2002).

Cr(III) ile kompleks oluşumuna dayandırılan tayin, diğer spektrofotometrik yöntemlere göre daha az seçici ve daha az duyarlıdır (TOWNSHEND, 1995).

## 2.4 Krom (VI) Gideriminde kullanılan maddeler

### 2.4.1 Lignin

Lignin, odunun yapısında bulunan ve selüloz yapısında olmayan önemli bir endüstriyel hammaddedir. Büyüyen bir ağaçta esas olarak yapıştırıcı bir madde veya odun dokusuna dayanıklılık ve sertlik veren bir yapı malzemesi görevi yapar. Kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretilen bir endüstride, lignin çok sayıda kimyasal maddenin elde edilebileceği bir kaynaktır. Sülfite yöntemi ile kağıt hamuru üretilen endüstride ise atık sülfite çözeltisinin katı madde olarak yaklaşık %65' ini lignin sülfonik asit oluşturur. Ligninin kağıt hamurundan yıkanıp uzaklaştırılması gerekir. Ancak son yıllarda, ligninin kağıt yapısında kullanılabilme olasılıkları üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmıştır.

Ligninler, kompleks ve odunun tanınması zor olan karbonhidrat olmayan kısımdır. Belli tekrarlanan basit bölümleri olmayan heterojen ve dallı bir ağ sisteminden oluşan bir aromatik maddedir. Bu sistem tamamen şekilsiz görünür. Bu yapıda hemiselüloz kimyasal bağların olabileceği düşünülmektedir, fakat kimyasal bir bağ bulmak için yapılan tüm çalışmalar sonuçsuz kalmıştır. Lignin, birçok bitki ve çayırdaki bulunmaktadır fakat hiç birinde aynı yapıda değildir. Doğal olarak, yumuşak odunlardan alınan ligninlerle, sert odunlardan alınan ligninlerin yapıları birbirinden çok farklıdır.

Pişirme çözeltilisinin asitlendirilmesi ile elde edilen lignin, ağaçtaki orijinal ligninden çok farklıdır. Lignin, fenil propan birimleri bağlanmış, aromatik yapıda, ileri derecede karmaşık bir polimerdir. Suda çözünmez ve kimyasal reaksiyonlara karşı çok dirençlidir. Molekül ağırlığı 2000 ile 15000 arasında olup molekül ağırlığı ve bileşimi molekül türüne göre değişir.

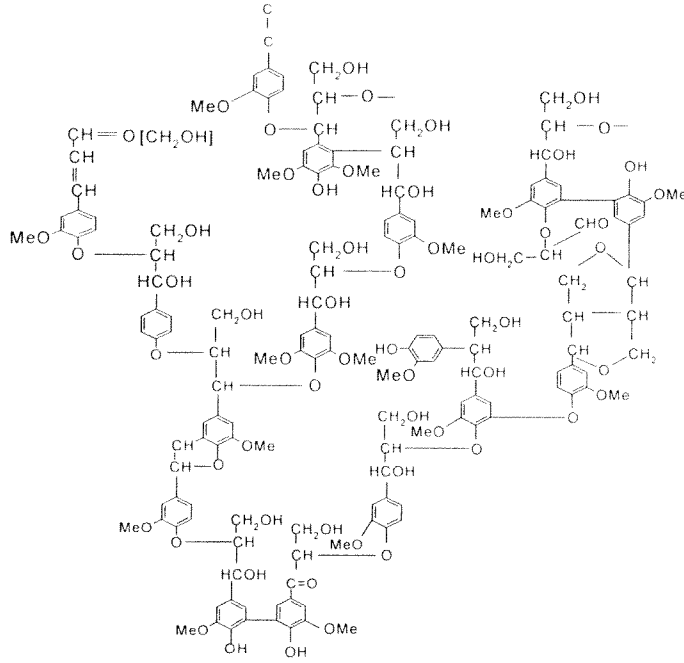
Lalvani, Wiltowski lignin kullanarak Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu çalışmıştır. Burada sulu çözeltilerde Cr(VI) 'nın  $[CrO_4]^{2-}$  anyonu olarak, Cr(III)'ün katyon olarak davranması göz önüne alınmıştır. Lignindeki hem anyonik hem de katyonik gruplardan dolayı, hem Cr(III) hem de Cr(VI) adsorplanır. Cr(VI) %63 adsorblanırken, Cr(III) %100 adsorblanmıştır. Lignin yapısındaki negatif yüklerin çok olmasından dolayı Cr(III)'ün tutulma yüzdesi daha yüksektir. Yapısındaki fenol grupları buna bir buna bir örnek olarak verilebilir (LALVANI vd, 2003).

Lalvani, Hübner, Wiltowski Cr(VI) ve Cr(III)'ün pH'a bağlı adsorpsiyonunu incelenmiş ve krom iyonun daha fazla adsorpsiyonuna neden olan daha çok pozitif ve daha az negatif yüklerin düşük pH'larda ortaya çıktığını ifade etmiştir. Düşük pH'larda Cr(VI) daha çok adsorplanır, çünkü lignin yüzeyindeki pozitif yüzey yükleri için kromat anyonları ile OH<sup>-</sup> iyonları bu pH'larda yarışır. Bunun sonucu olarak Cr(VI)'nin düşük pH'larda adsorpsiyonunun çok olduğu bulunmuştur. Yüksek pH' larda ise Cr(III)'ün adsorpsiyonu fazla çıkmıştır.

Lignin doğal bir polimer olup adsorpsiyon kapasitesi ağır metaller için çok yüksek iken kalsiyum, magnezyum ve sodyum için ise çok düşüktür (SEZER, 2002).

#### 2.4.1.1 Ligninin yapısı ve bağları

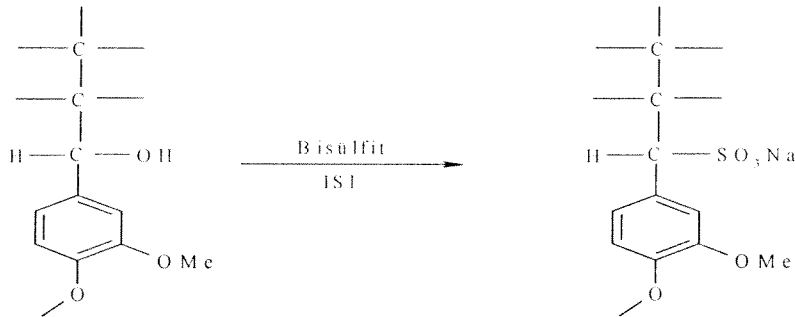
Ligninin yapısıyla ilgili çalışmalar, kesin ve tam bir araştırmadan uzak olmasına rağmen ligninin olası yapısını açıklamakta çok yararlı olmuştur. Çalışmalar sonucunda ligninin, koniferinin hidrolizi sonucu oluşan koniferil alkolün dehidrajenasyonu ile oluşan koniferin glukozidlerin polimerizasyonu sonucu oluştuğu görülmüştür. Serbest radikal tekrar birleşim ve toplama mekanizmalarının Şekil 2.10'de, (c), (d), (e) ve (f) rezonans yapılarının lignin polimeri oluşturmak üzere polimerize olduğu varsayılır. Sonuçtaki ligninin yapısı, eter ve karbon-karbon bağlarıyla birbirine bağlanan fenilpropan yapısındaki rastgele polimerdir (Şekil 2.9).



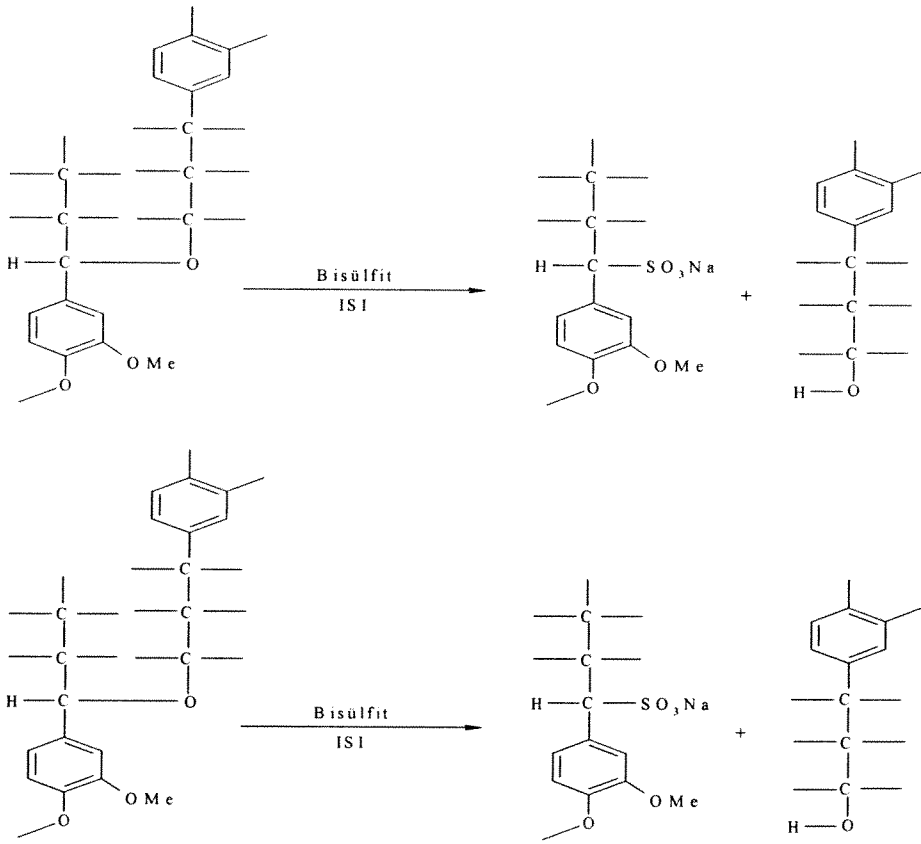
Şekil 2.9 Ligninin yapısı

#### 2.4.1.2 Ligninin fiziksel özellikleri

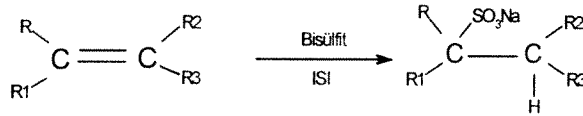
Ligninin fiziksel özellikleri genellikle direkt çalışılmaz bu yüzden izole edilmiş ligninden bir sonuca varmak zorunludur. X-ray difraksiyonuna dayanarak ligninin kristalik yapıda olmadığı bulunmuştur. Odundaki lignin jele benzer, kimyasallar ve gazlar için güçlü adsorptif özelliklerine ve 180m<sup>2</sup>/g kadar hesap edilen bir yüzey alanına sahiptir. Şekilsiz olmaları nedeniyle ligninlerin erime noktaları yoktur fakat katı görünürler. 70 ile 110°C aralığındaki sıcaklıkta yapışkan etkileri artar. İzole edilmiş ligninlerin, koloidal sistemler için dağıtım işlevleri vardır. Lignin suda çözünmez. Düşük molekül ağırlığına sahip olan ligninler, diokzan, pridin, aseton ve fenol gibi çözücülerde çözünür.



(a) Alifatik hidroksilin yer değiştirmesi



(b) Eter ayrılması



(c) Alifatik gruba katılma

Şekil 2.10 Lignosülfonatların oluşum mekanizması

### 2.4.1.3 Ligninin kimyasal özellikleri

Ligninin kimyasal reaksiyonları, ligninin yapısıyla ilgili çalışmalar kadar önemlidir. Aşağıda ligninin belirli kimyasal reaksiyonlar başlıklar halinde verilecektir.

#### 2.4.1.3.1 Sülfonasyon

Lignin sülfonasyonu tüm teorik ve pratik kağıt hamuru proseslerinde önemlidir. Sülfite prosesinde, odunun yapısındaki lignin, bisülfitler ve 130-140°C arasında sülfirik asit ile lignosülfonatlara dönüştürülür. Şekil 2.10'da lignosülfonatların oluşumu gösterilmiştir. Burada

(a) alifatik hidroksi gruplarının yerini almayı, (b) lignin moleküllerini parçalara ayırmak için eter gruplarının moleküllerinin ayrılmasını, (c) etilenik bağların eklenmesini gösterir.

#### 2.4.1.3.2 Asit hidrolizi

Sülfonasyon, lignin yapısının parçalanmasında hidroliz tarafından sağlanır. Asit tek başına  $\alpha$ - alkil eter bağlarının (benzil eter) hidrolizine neden olur, fakat bu lignini tek başına çözmek için uygun bir yöntem değildir. Lignin kondenzasyonu, lignin parçalanmasına rakip bir reaksiyon gibi oluşur.

#### 2.4.1.3.3 Kondenzasyon

Parahidroksil grubu içeren benzil alkol yapısı diğer lignin molekülleriyle veya diğer fenolik bileşiklerle asit kondenzasyonu reaksiyonuna girerler.

#### 2.4.1.3.4 Kraft kamuru reaksiyonları

Kraft prosesinde ligninle sülfür reaksiyonu tam olarak anlaşılammıştır ancak bunun

- a) Ligninin yoğunlaşmasını önleyen fenolik grupların kararlı hale gelmesi
- b) Boş fenolik hidroksil gruplara sahip olan fenil propan parçaları arasındaki eter bağlarının parçalanmasına yardımcı olmak gibi görevlerinin olduğu söylenebilir.  $HS^-$  iyonlarının ise kondenzasyonu önleyen fenolik eter bağlarının alkali parçalanmasıyla serbest kalan kondense edilebilir fenolik grupların bir kısmını korumak gibi görevleri vardır.

#### 2.4.1.3.5 Halojenasyon

Klor ve diğer halojenler, oda sıcaklığında lignin çözeltisi içindeki sulu alkaliler (su içinde) reaksiyon verirler. Asidik koşullar altında elementel klor, çözelti içinde aşağıda belirtilen basamaklarda kloro ligninleri oluşturur:

1. Aromatik halka içinde klor süstitüsüyonu
2. Alkali yan zincirin molekül parçalanması
3. Metoksil ve fenolik eter bağlarının hidrolizi.

Alkil yan zincirin ve eter bağlarının molekül parçalanması lignin ağının boyutunu küçültür ve lignine daha çok çözünürlük kazandırır. Aynı zamanda daha çok hidroksi grubunun oluşumu çözünürlüğü artırır.



#### 2.4.1.3.6 Oksidasyon

Nötr ve alkali pH'daki sulu çözeltilerdeki klor, selüloz için güçlü yükseltgen maddeler olan hipoklorik asit ve hipoklorit çözeltilerinde bulunur. Diğer yükseltgen maddeleri üniteleri, sodyum klorür, sodyum peroksit ve hidrojen peroksit hamuru beyazlatmak için kullanılır. Hipoklorit yükseltgenmesi, lignindeki eterlerin yükseltgenmesi sonucu oluşan yeni fenolik gruplar tarafından yapıldığı düşünülür.

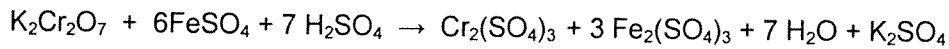
#### 2.4.1.3.7 Renk reaksiyonları

Doğadaki lignin renk olarak beyaz veya açık kahverengi renktedir, fakat birçok kromofor grup oluşturur gri görünürler. Ligninle renk reaksiyonu veren organik ve inorganik birçok bileşik

- 1) Etilenik çift bağlarla birleşen karbonil gruplarının
- 2) p-hidroksi benzil alkoller ve eterlerin ligninle bağlanmasına bağlı olarak renkli görünürler.
- 3) Lignin genellikle kondenzasyon reaksiyonları nedeniyle renk oluşturur. Renk demir ve tanninin varlığını gösterir ve yükseltgenmeye bağlı olarak şiddeti artar. Depolama sırasında saman içeren kağıtların sararması lignindeki fenolik grupların oksidasyonuna atfedilir. Kağıt hamurunun klorizasyonu sırasında oluşan koyu-kahverengi renk o-kinon yapılarının oluşumuna bağlı olarak düşünülür. Kağıt hamuru için önemli olan renk giderme için uygun olan farklı mekanizmalar tamamen karakterize edilememiştir (SEZER, 2002).

#### 2.4.2 Demir bileşikleriyle indirgeme

Cr(VI)'nın indirgenmesi için metalik demir ve Fe(II) tuzları indirgen reaktif olarak kullanılmaktadır. HH, başta metalurji endüstrileri olmak üzere birçok endüstriyel prosesin yan ürünü olup en ucuz indirgeyici reaktiftir. FeSO<sub>4</sub>'ün kromik asit ve kromatların krom sülfata indirgenmesi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Reaksiyonlar pH<3 ortamında hızlı bir şekilde olmaktadır. Ancak bu indirgenin tek dezavantajı indirgeme işlemini takiben çöktürme işleminde, ortamdaki demir iyonlarının

Fe(OH)<sub>3</sub> şeklinde koloidal ve hacimli bir çamur meydana getirmesidir. Bu çamur, çöktürme işlemi sonrasındaki süzme işlemini güçleştirdiği gibi ayrı bir kirlilik olarak da ortaya çıkmaktadır (ERDEM 1996).

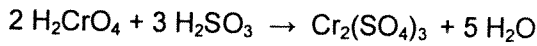
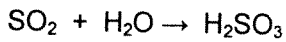
HH atık sularındaki Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeyebilmek için atık suların siyanür içermemeleri gerekmektedir. Çünkü siyanür, işlem esnasında ferrosiyanür komplekslerinin oluşmasına neden olarak demir(II)sülfatın indirgeyici özelliğini engellemektedir.

Soğutma kulesi blöf sularından Cr(VI)'yı uzaklaştırmak amacıyla HH kullanmış, pH'sı 6 olan 10mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerine nükleasyon sağlayıcı olarak manyetit ve stokiyometrik miktarda HH ilave ederek yapılan deneylerde Cr(VI)'nın 30 dakikalık bir periyot sonunda tamamen giderildiği belirlenmiştir. Manyetitin tek başına indirgen etkisinin çok az olduğu ancak, oluşan hidroksit floklarının manyetite adsorbe olarak az hacimli bir çamur şeklinde ve kolayca uzaklaştırılabileceği bulunmuştur(ERDEM 1996).

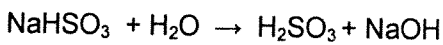
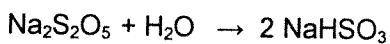
#### 2.4.3 Kükürtdioksit ve türevleri ile indirgeme

Serbest kükürt dioksit, sülfidler, bisülfidler ve metabisülfidler aktif indirgeme reaktifleridir. Bu reaktifler daha az miktarda atık oluşturduklarından ve süzülmesi daha kolay karışımlar oluşturduklarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kükürt dioksit ucuzluğu nedeniyle krom atıklarının arıtılmasında kullanılan en popüler reaktiflerden biridir. Kükürt dioksit indirgeme prosesinin yapıldığı sistemlere gaz difüzörleri yardımıyla beslenirken sülfidler, bisülfidler ve metabisülfidler çözelti halinde beslenirler.

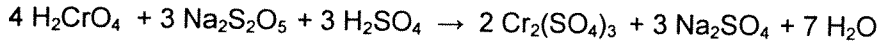
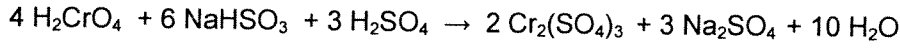
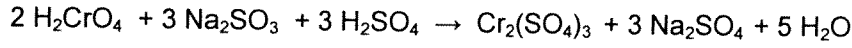
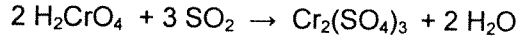
SO<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kullanıldığında, indirgeme işlemi reaksiyon süresince oluşan H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> yardımıyla meydana gelir (ERDEM 1996).



Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sulu ortamda NaHSO<sub>3</sub>'e dönüşür ve meydana gelen NaHSO<sub>3</sub> hidroliz olarak H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ü oluşturur (ŞENGÜL vd 1986).



İndirgemenin gerçekleştiği toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibi de ifade edilebilir.



140mg/L civarında Cr(VI) ihtiva eden krom kaplama atık suyunu arıtmak için indirgen reaktif olarak sodyumbisülfid kullanılmış ve işlem sonrasında konsantrasyonun 0,7-1,0 mg/l civarına düştüğünü bulunmuştur (ŞENGÜL vd 1986).

#### 2.4.4 Diğer maddelerle indirgeme

Cr(VI)'nın indirgenmesinde bazı organik maddelerin, hidrojen peroksitin ve bazı mikroorganizmaların etkileri de araştırılmıştır.

Cr(VI)'nın indirgenerek uzaklaştırılması için D-fruktoz, D-galaktoz, D-mannoz, D-glukoz ve L-sorboz gibi karbonhidratlar (sakkaritler) kullanılmıştır. Bunun için 0.5, 5 ve 50 mM'lık kromat çözeltileri ile karbonhidrat/kromat oranı 2:1 ile 24:1 arasında değiştirilerek incelenmiştir. İşlem sonrasında pH 0,35'de indirgeme kapasitesinin D-fruktoz > D-galaktoz > D-mannoz > L-sorboz > D-glukoz şeklinde, pH 1.65'de ise D-fruktoz > L-sorboz > D-galaktoz > D-mannoz > D-glukoz şeklinde arttığı belirtilmiştir (ERDEM, 1996).

Cr(VI)'yı indirgemek amacıyla hidrojen peroksitin kullanabilirliğini araştırılmış, bunun için 5360 mg/L Cr(VI) içeren atığın pH'ını 1.5'in altına ayarlayarak içerisine 0.5mL/dk ve 0.33 mL/dk gibi iki farklı hızda 5.62 N H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi ilave ederek Cr(VI) indirgenmesi incelenmiştir. 6 ve 7 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi sonucunda birinci hız için Cr(VI) konsantrasyonunun sırasıyla 80 ve 13 mg/L'ye, ikinci hızda ise 4 ve 2 mg/L'ye düştüğü belirtilmiştir (ERDEM, 1996).

### III. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

Çalışmada  $K_2Cr_2O_7$  (%99,5 Carlo Erba), 1-5 difenil karbohidrazid [ $CO(NHNHC_6H_5)_2$ ] (%99 Merck),  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (HH), (%99,5 Carlo Erba),  $Na_2S_2O_4$  (%98 Merck),  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (%98 Merck),  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (%98 Fluka), FeS (pirit, teknik) ve etil alkol (Tekel %95 w/w) kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan lignin, siyah lignin likörü halinde Türkiye Seka Kağıt Fabrikası Silifke Tesisinden alınmıştır. Çalışmada kullanılan çimentolar Denizli Çimento Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Portland (OPÇ), Portland Puzolanlı (PPÇ) ve Puzolanik (PÇ) tipi çimentolar sırasıyla 17, 11, ve 4 mg/kg çözünebilen Cr(VI) içermektedir ve kimyasal analiz neticeleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1** Analizlerde kullanılan çimentoların kimyasal analiz sonuçları

Çimento Tipi	Simge	Bileşen (Ağırlıkça %)									
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	Katkı
Portland CEM I 42,5R	OPÇ	18,89	4,33	4,48	64,49	1,9	3,11	0,24	0,63	0,0005	-
Portland Puzolanik CEM IIA-P 42,5N	PPÇ	25,4	5,94	4,24	56,85	1,9	1,64	1,26	1,29	0,03	19
Puzolanik CEM IV/B-P 32,5N	PÇ	34,23	9,12	4,3	37,39	2,0	1,45	1,37	2,37	0,05	46

#### 3.2 Kullanılan Cihazlar

Cr(VI) spektrofotometrik ölçümleri için Shimadzu 640 model UV-VIS spektrofotometre ve kuartz kuvvetler kullanıldı. Ayrıca spektrofotometrik olarak ölçülen Cr(VI) sonuçlarını karşılaştırmak için Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) kullanılmıştır. Etüvde kalsine edilen HH çeşitleri ve çimento örneklerinin termal analizleri (DTA-TG) 25 mL/dakika akış hızında N<sub>2</sub> atmosferinde ve 10°C/dakika ısıtma hızında DTG-60H Shimadzu model DTA-TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Çimentoların FTIR spektrumları Perkin Elmer 60X FTIR cihazı ile KBr hazırlanarak alındı. Hidrate çimento örneklerinin SEM ve X-Ray analizleri Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezinde (TEKMER) gerçekleştirildi.

Çimento karışımlarının basınç dayanımı, hacimce genişleme ve piriz süresi testleri Denizli Çimento Fabrikası Beton Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir (TS24, 1985).

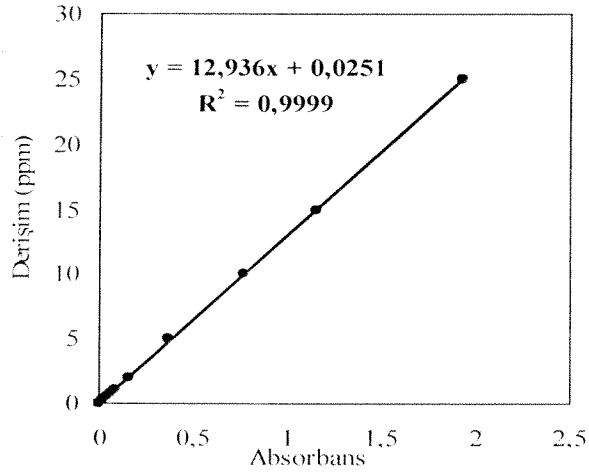
### 3.3 Deneysel Teknikler

#### Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması

Cr(VI) tayini için standart kalibrasyon grafiğini elde etmek amacıyla  $K_2Cr_2O_7$  bileşiği 140-145°C sıcaklıkta etüvde bekletilerek sabit tartıma getirildi. Sabit tartıma gelen  $K_2Cr_2O_7$  bileşiğinden 1,414g alındı saf su ile 1 L'ye tamamlanarak stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltisinden derişimi 0.5, 0.1, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0 ppm olan çözeltiler hazırlandı. Her birine 1,8 M'lık sülfürük asit çözeltisi ilavesiyle pH'ları 2,0-2,5 arasına ayarlandı ve 5'er mL indikatör çözeltisi eklenerek çözeltiler 50 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiler 15 dakika bekletildikten sonra UV-Vis spektrometrede  $\lambda_{max}$ :540nm'de absorbanları okundu. Absorbansa karşı derişimi gösteren kalibrasyon grafiği Şekil 3.1'de verilmiştir.

**İndikatör çözeltisi:** 0,125g 1,5-difenil karbazit 50 mL'lik balonjojede 25 mL etanol ile çözüldükten sonra saf su ile 50 mL' ye tamamlandı.

**Kromat çözeltisi:** Etüvde 140±5°C'de sabit tartıma gelene potasyumdikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,1414g alınıp balonjoje içine konularak saf su ile 1L'ye tamamlandı.



Şekil 3.1 Cr(VI) tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği

### 3.4 Fiziksel Testler

Hazırlanan çimento karışımlarının basınç dayanım, hacimce genişleme, piriz süresi testleri TS24'e göre ve kum kullanılarak Denizli Çimento Beton Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi (TS24, 1985).

### 3.4.1 Normal kıvam tayini

Normal kıvamın tayini  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ve bağıl nemi en az %90 olan bir odada gerçekleştirildi. 1g hassasiyetle 500g çimento tartılıp, karıştırma kabına su/çimento oranı 0,25 olacak kadar su ilave edildi. Sonra 5-10 sn içinde çimento eklenerek karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra en çok 1 dakika içerisinde çimento hamuru Vicat halkasının içine ilave edildi. Vicat aletinin silindirik şeklindeki sondası temizlenerek cam üzerine kadar indirildi ve sondanın sıfır ayarı yapıldı. Sonda serbestçe bırakıldığında kendi ağırlığı ile hamurun içine 30 sn'de cam levhaya 5–7 mm kalıncaya kadar indiğinde kullanılan suyun yeterli olduğu kabul edildi. Normal kıvam elde edilinceye kadar deneylere devam edildi ve su/çimento oranı belirlenmiş oldu.

### 3.4.2 Hacim genleşmesi tayini

Normal kıvam tayini sonucunda su/çimento oranı doğru olan hamur hafif yağlanmış cam zemin üzerindeki Le Chatelier cihazına yerleştirildi. Le Chatelier halkasının çubukları bir halka ile sabitlendi. Cihazının alt ve üzeri buharlaşmaya karşı hafif yağlanmış cam ile kapatıldı. Su banyosuna konularak sabitleme halkası çıkarıldı.  $20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de ve min. %98 rutubet içeren nem dolabına konuldu.  $24\pm 0,5$  saat bekletildi. Gösterge uç açıklığı ölçüldü (A). Le Chatelier kalıpları kaynatma cihazına konularak, cihaz  $30\pm 5$  dakika süreyle kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Kaynama sıcaklığında  $180\pm 5$  dakika bekletilip çıkarıldı. Kalıbın  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğuması beklendi. Gösterge uçlar mesafesi (C) ölçüldü. (C-A) farkı hacim genleşmesi değerini verdi. TS 19'a göre OPÇ için piriz sürelerinin maksimum 10 saati geçmemesi gerekir (TS19, 1992).

### 3.4.3 Piriz başlangıcı ve piriz sonu süresinin tayini

Normal kıvam tayini yapılan hamur bu defa Vicat cihazına yerleştirildi. Vicat iğnesi 10 dakika ara ile batma noktaları arası en az 10mm olacak şekilde ayarlandı. Vicat iğnesinin cam levhaya 3-5 mm uzaklık kaldığı an piriz başlamış, yüzeyden en çok 1-2mm battığında ise piriz sona ermiş sayılır. Piriz süreleri hamurun halkaya yerleşmesinden sonra iğne her 10 dakika bir batırılarak belirlendi.

### 3.4.4 Basınç dayanımı testleri

Deney numuneleri deney uygulanıncaya kadar ıslak bir bezle hava ile teması önlenmiştir. Basınç dayanımı ölçümleri pirizmaların 40x40 mm'lik alana sahip yarım pirizmaların kalıplanmış yan yüzeylerine yükleme yapılmak suretiyle deney gerçekleştirildi. Yarım

pirizmalar cihazın plakaları arasına  $\pm 0,5\text{mm}$  den fazla taşmayacak şekilde merkezlendi uzunlamasına yerleştirildi. Yük  $2400\pm 200\text{ N/s}$  hızda kırıldı.

#### 3.4.5.1 Harcın hazırlanması

$450\pm 2\text{g}$  çimento,  $1350\pm 5\text{g}$  standart kum ve  $225\pm 1\text{g}$  su hassasiyetli terazide tartıldı. Harç,  $20\pm 2^\circ\text{C}$ 'deki odada hazırlandı. Bu dengeyi sağlamak için çimento, kum, su minimum 12 saat önceden söz konusu odada bulunduruldu. Bağıl nemin min: %50 olduğu ortamda her bir karışım için belirlenen su miktarı kadar su ilave edilerek yukarıda bahsedilen işlemler gerçekleştirildi.

FTIR, XRD, SEM ve DTA-TG analizleri için kullanılacak hidrate çimento örnekleri su/çimento oranı 0,40 olacak şekilde ve kum kullanılmadan OPÇ'nun su ile karıştırılmasıyla hazırlandı ve plastik şişelere dolduruldu. Şişeler hava almayacak şekilde kapatıldı ve oda sıcaklığında su banyosunda ölçüm yapılacağı güne kadar saklandı. Ölçüm yapılacağı anda numuneler plastik şişeler kesilerek çıkarıldı. Küçük parçalara ayrılacak şekilde kırılan hidrate çimentoların hidrasyonları izopropil alkolle birkaç yıkanarak durduruldu. Tekrar farklı plastik şişelere konulan ve üzerlerine izopropil alkol ilave edilen örnekler hava almayacak şekilde kapatıldı. Ölçüm yapılacağı zaman geldiğinde şişe açıldı ve örnekler çıkarıldı. XRD ve SEM analizleri için küçük ve düzgün parçalar halindeki numuneler izopropil alkolden çıkarıldı ve etüvde  $80^\circ\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra ölçümleri alındı. FTIR analizleri için kullanılacak numuneler ise şişelerden çıkarıldıktan sonra izopropil alkol içinde öğütüldü ve etüvde  $80^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Her defasında eşit miktarda hidrate çimento ve KBr tartılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları hızla alındı. Termal analizler için yine etüvde kurutulmuş toz halindeki örnekler kullanıldı.

#### 3.4.5.2 Harcın karıştırılması

Karıştırma kabına  $225\pm 1\text{g}$  musluk suyu konuldu ve üzerine  $450\pm 2\text{g}$  çimento ilave edildi. Düşük hızla 15 sn. çalıştırıldı,  $1350\pm 5\text{g}$  standart kum ilave edildi. 30 sn yavaş devirde ( $140\pm 5$  devir/dak), 30 sn hızlı devirde ( $285\pm 10$  devir/dak) karıştırıldı. Karıştırıcı durdurulu ve yapışanlar temizlenip 60 sn beklendi. Yüksek hızla tekrar 60 sn daha çalıştırıldı. Harç temizlendikten sonra ince yağ ile yağlanmış kalıplara döküldü. Kalıplar  $20\pm 1^\circ\text{C}$ 'de %90 nispi nemli bir oda içinde 24 saat bekletildi. Üst yüzeyleri numaralandırıldı. Harç pirizmaları  $20\pm 1^\circ\text{C}$ 'lik içinde musluk suyu bulunan havuzlara yatay veya düşey olarak bırakıldı. Numuneler testten max.15 dakika önce çıkarılıp rutubetli bir bez ile örtüldü. 2 günlük beton numunesi 30 dakika, 7 günlük numune 2 saat ve 28 günlük numune 8 saat limitleri içinde kırıldı. Bekletme havuzlarındaki su her 15 günde bir değiştirildi.

### 3.5 Kimyasal Analizler

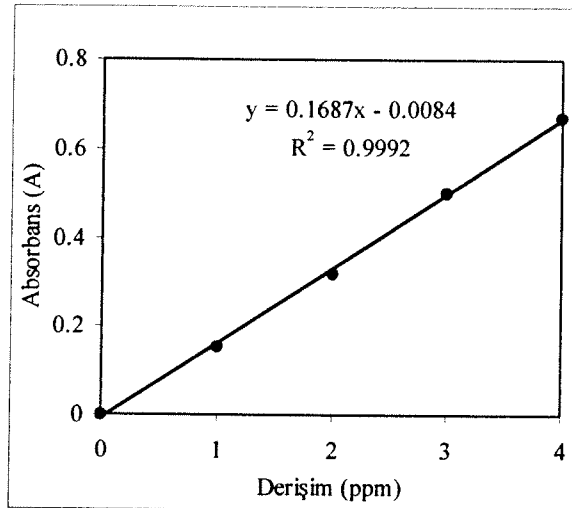
#### 3.5.1 Çimentolarda Cr(VI) tayini

Çimento numunesinden 25 g alındı ve 25 mL saf su ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda 15 dak. karıştırıldı. Beyaz band süzgeç kağıdı ile tromptan süzüldü. Süzütünün 5 mL' si 50 mL' lik balon jöjeye kondu, pH'sı sülfürük asit çözeltisiyle 2,0-2,5 aralığına ayarlandıktan sonra hazırlanan indikatör çözeltisinden 5 mL (0,125g 1,5 difenil karbazit 50 mL' lik balon jöjede 25 mL etanol ile çözüldükten sonra saf su ile 50 mL' ye tamamlandı) ilave edilip saf su ile 50 mL' ye tamamlandı. 15 dakika bekletilen çözeltilerin 540 nm' deki absorpsanları okundu ve çizilen kalibrasyon grafiği yardımıyla Cr(VI) miktarları belirlendi.

Aynı örneklerin Cr(VI) içerikleri AAS ile de ölçüldü. Ölçüm sonuçları arasında önemli bir farklılık olmadığı belirlendi. Daha pratik olduğu düşüncesiyle ölçümler ara sıra AAS ile karşılaştırmak kaydıyla spektrofotometrik yöntemle gerçekleştirildi.

#### 3.5.2 Kalsine demir sülfatlarda Fe(II) tayini

Fe(II) tayini için HH bileşiği kullanılarak 1, 2, 3 ve 4 ppm Fe(II) standart çözeltileri hazırlandı ve çözeltilerden 20 mL alınarak 1 mL %10'luk hidrokinon ve 1 mL o-fenantrolin çözeltisinden (0,12g 1,10 fenantrolin 100 mL saf suda çözümlenerek hazırlandı) ilave edildi. Numune pH' sı 3.5 olarak ayarlandı ve bir saat bekletildikten sonra  $\lambda_{max}$ :525nm'deki absorpsiyon değerleri ölçüldü. Şekil 3.2'de Fe(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiği verilmektedir (TINKILIÇ, 1987).



Şekil 3.2 Fe(II) tayini için kalibrasyon grafiği



### 3.6 Çimento Katkı Malzemelerinin Hazırlanması

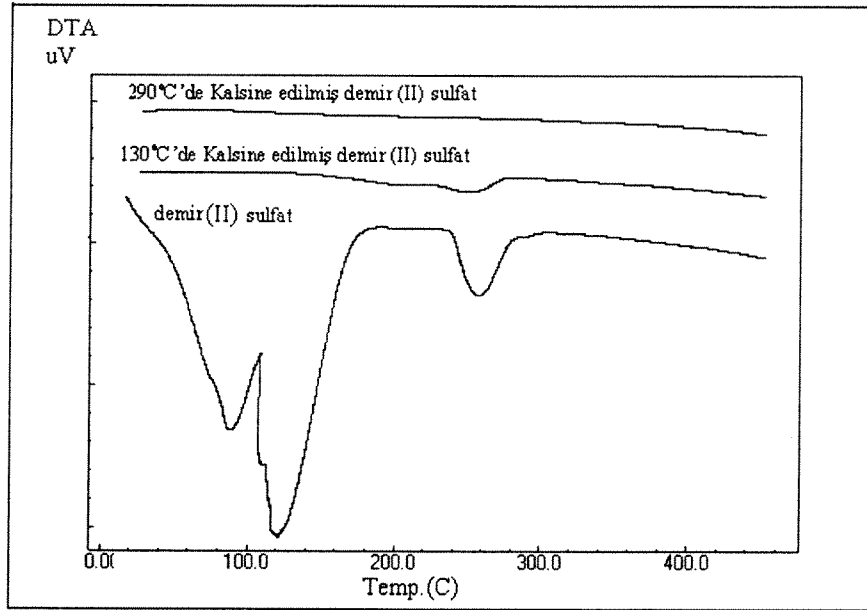
#### 3.6.1 Kalsine MH hazırlanması

Bu işlemde amaç HH' in kalsine edilerek MH' a dönüştürülmesidir. HH değişik sıcaklık ve sürelerde etüvde, hava atmosferinde ve inert ortamda ( $N_2$  atmosferi) otoklavda kalsine edildi. Kalsine örneklerin hidrat suyu içerikleri termal analiz teknikleri (TG-DTA ) ile belirlendi.

##### 3.6.1.1 Etüvde kalsinasyon

Çalışmada kullanacağımız MH bileşimini elde etmek için farklı sıcaklık ve sürelerde HH bileşiği etüvde kalsine edilmiş ve kalsine edilen her bir örneğin TG-DTA analizleri ile hidrat suyu yüzdelere bakılarak optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir. Elde edilen termogramlar Şekil 3.3-5'de verilmiştir.

DTA eğrilerinde  $125^\circ C$  civarında gözlenen endotermik pik HH'in bu sıcaklıkta uzaklaşan 6 mol kristal suyuna,  $250^\circ C$ 'deki ikinci endotermik pik ise daha zor uzaklaşan bir mol kristal suyuna ait endotermik piktir. (Şekil3.3)

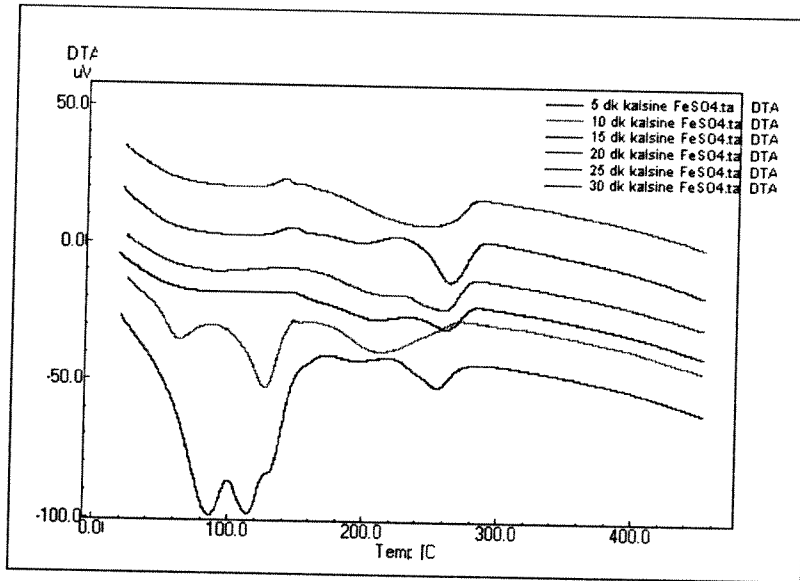


Şekil 3.3 Orijinal HH ve  $130^\circ C$  ve  $290^\circ C$ 'de 30 dakika kalsine HH'n DTA eğrileri

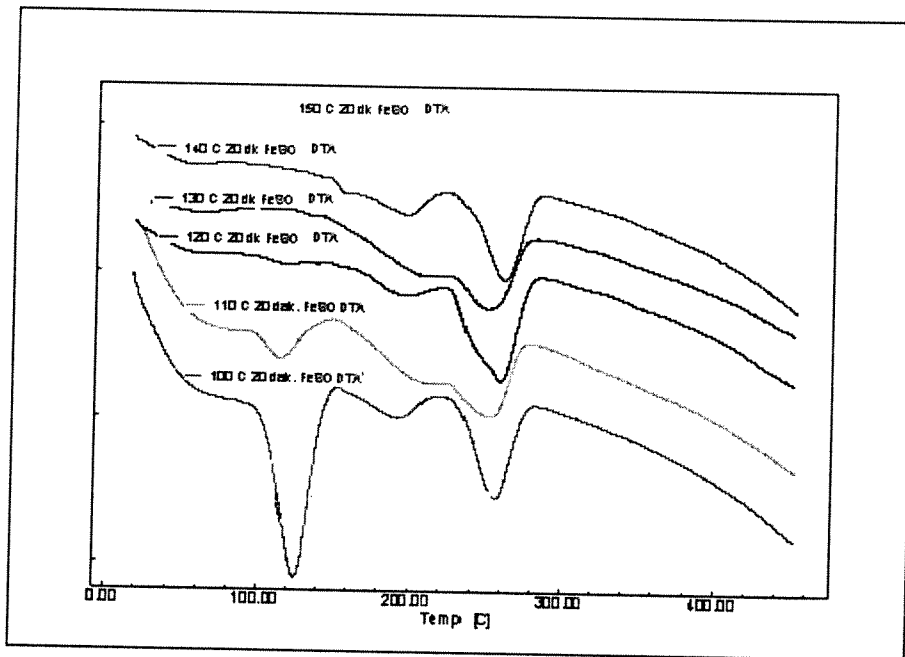
Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada  $110-150^\circ C$ 'de 20 dakika kalsine edilen HH örneklerinin termogramları Şekil 3.5'de verilmektedir.  $125^\circ C$ 'deki ilk pikin  $130^\circ C$ 'de tamamen kaybolması bu şekilde kalsine edilen örneklerin tamamen MH

şekline dönüştüğünü ve optimum kalsinasyon sıcaklığının 130°C olarak seçilebileceğini göstermiştir.

Şekil 3.4'de ise 130 °C'de 5-30 dakika arasında değişik süre kalsine edilen örneklerde 6 mol kristal suyunun 20 dakika sürede tamamen kaybolduğu gözlenmiştir ve bu nedenle optimum kalsinasyon süresi 20 dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 3.4 130°C'de 5-30 dakika arasında etüve kalsine edilen MH termogramları



Şekil 3.5 100-150°C arasında 20 dakika süreyle etüve kalsine edilen MH termogramları

### 3.6.1.2 N<sub>2</sub> atmosferinde otoklavda kalsinasyon

HH bileşiminin etüvdeki kalsinasyonu sırasında ortamdaki hava oksijeni, Fe(II) iyonlarının bir kısmını Fe(III) iyonlarına yükselttiği için HH bileşiği otoklavda azot atmosferinde 130°C'de 20 dakika süreyle kalsine edildi.

### 3.6.2 Siyah lignin liköründen katı lignin eldesi

Siyah lignin likörü su banyosunda suyunun önemli bir kısmı buharlaştırılıp viskoz bir kıvama getirilerek 100°C'ye ayarlı etüvde kuruyana kadar bekletildi. Kuruyan numune havanda partikül boyutu 200µm'den geçirilerek deneylerde kullanıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan katı lignin hava sızdırmaz kaplarda kullanıldığı güne kadar saklandı.

## IV. BULGULAR

### 4.1 Cr(VI) indirgemedede kullanılan maddeler

Çimentolara demir(II)sülfat heptahidrat (HH), havada kalsine (MH\*) ve inert atmosferde kalsine (MH) edilerek hazırlanan demir(II)sülfatmonohidrat bileşikleri ve katı lignin (KL) ayrı ayrı belirli miktarlarda ilave edilerek su ile standart metoda göre karıştırıldı (TÇMB, 2005). Süzüntüye geçen Cr(VI) miktarları tayin edildi. Eklenen indirgeyici madde miktarına karşı süzüntüye geçen çözünebilir krom türü olan Cr(VI) derişimi grafikleri Şekil 4.1a-c'de verilmiştir. Daha önce belirtilen yöntemlere göre yapılan deneyler sonucunda süzüntüye geçen Cr(VI) miktarını 2 ppm' in altına düşürebilmek için çimentolara kütlece eklenmesi gereken optimum HH, MH\*, MH ve KL miktarları Tablo 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmektedir

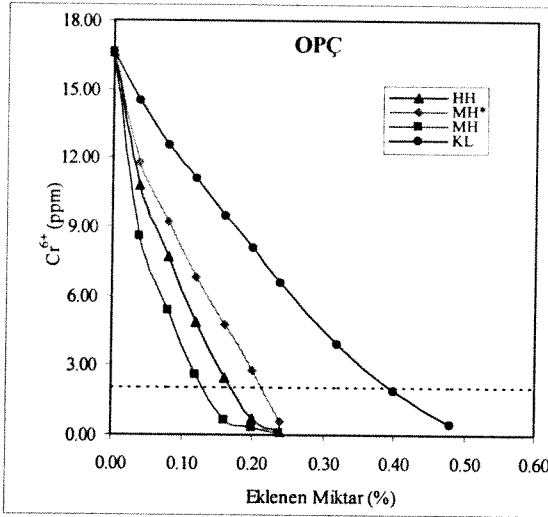
**Tablo 4.1** Çimentolardaki Cr(VI) içeriğini 2ppm'in altına düşürmek için eklenmesi gereken optimum HH, MH, MH\* ve KL miktarları

Çimento Tipi	Sembol	Eklenen Optimum İndirgen Miktarı(%)			
		HH	MH	MH*	KL
Portland CEM I 42,5R	OPÇ	0,16	0,14	0,23	0,44
Portland Puzolanik CEM IIA-P 42,5N	PPÇ	0,08	0,26	0,38	0,40
Puzolanik CEM IV/B-P 32,5N	PÇ	0,04	0,05	0,09	0,16

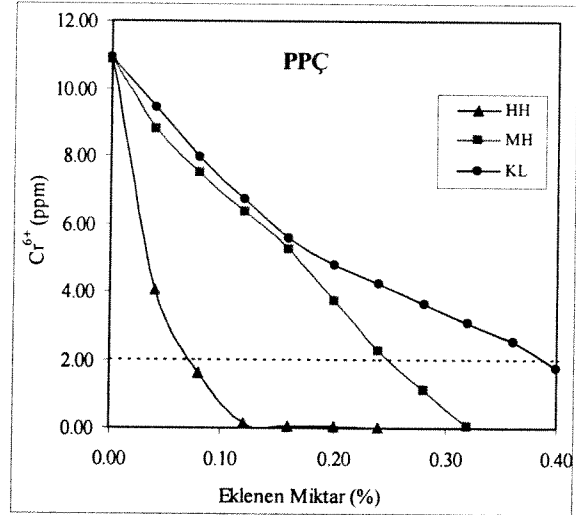
OPÇ için Cr(VI)'yı 2ppm altına düşürmek için eklenmesi gereken en düşük katkı miktarı MH ile (%0,14) elde edilirken; MH\* en yüksek değer (%0,23) bulunmuştur. Kalsine edildiği için HH'a oranla daha düşük oranda hidrat suyu içerdiği için az miktarda eklemekle indirgeme işleminin gerçekleşmesi beklenirken tam tersi bir durumla karşılaşmıştır. Bunun sebebi; kalsinasyon sırasında Fe(II) iyonlarının bir kısmı (yaklaşık %25'i) Fe(III)'e yükseltgenmiş olmasıdır. BU şekilde inaktif hale geçen demir (III) iyonları yerine fazladan MH\* eklendiğinden değerler yüksek çıkmıştır.

OPÇ için iyi sonuçlar veren HH ile MH değerleri karşılaştırıldığında; HH'in kalsinasyonu ile yaklaşık ağırlıkça % 40 oranında suyu uzaklaştırılarak hazırlanan MH'in çok daha düşük oranlarda eklenmesi beklenirken çok ciddi bir farkın olmaması; çimentoların suyla temasında gerçekleşen monohidrat- heptahidrat dönüşüm prosesi sırasında hidrate demir(II) iyonlarının çözünürlüğü ile ilişkilendirilebilir. Karmaşık ve çok sayıda iyon içeren ve karıştırmanın sınırlı olması nedeniyle çözeltilinin bütünü içinde iyonların hareketlerinin kısıtlanmış olmasıdır. Çimento hamuru içindeki çözeltide indirgen miktarı için net bir

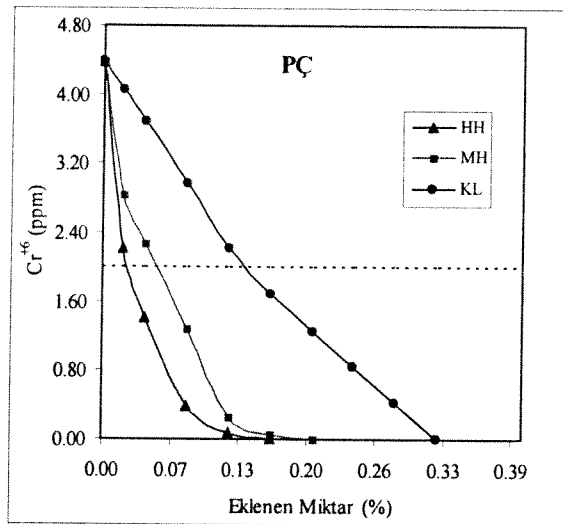
stokiyometrik hesap yapılamaz. Çünkü ortamın heterojen olması, başka indirgenebilecek iyonların varlığı, eklenen indirgen maddelerin heterojen ortamdaki tanecikler tarafından adsorplanması gibi pek çok faktör nedeniyle eklenen indirgen miktarı stokiyometrik orandan çok daha fazla olmaktadır.



(4.1.a)



(4.1.b)



(4.1.c)

Şekil 4.1 Eklenen HH, MH, MH\* ve KL miktarına karşı çimentoların Cr(VI) derişimleri

Cr(VI) miktarını 2ppm'in altına düşürmek için eklenmesi gereken optimum HH miktarı OPÇ, PPÇ ve PÇ tipi çimentolar için sırasıyla %0.16, %0.08 ve %0.04 olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde; çimentoların krom içeriklerinin azalmasına paralel eklenen HH

miktarları da düştüğü görülmektedir. OPÇ için gereken HH miktarının MH'a oranla yüksek çıkması HH'in daha fazla su içermesinden kaynaklanmaktadır.

PPÇ ve PÇ tipi çimentolar farklı oranlarda ve farklı tipte puzolanik katkı içerdikleri için bu çimentoların klinker içeriklerine paralel olarak krom içerikleri ve dolayısıyla indirgeme için gerekli demir(II)sülfat miktarları da düşmüştür. Katkı içeren bu iki tip çimentoda da MH'ın HH'a oranla OPÇ'den farklı olarak beklenenin tersine daha yüksek oranda eklenmesi; muhtemelen çözelti içinde hidrate olan Fe(II)'nin adsorplama gücü yüksek olan puzolanik katkı tarafından adsorplanmasından ileri gelir. Adsorbsiyon sonucu hareketliliği azalan hidrate demir (II) iyonları ilk hidrasyondan sonra puzolanik katkının gözeneklerine yerleşir ve bir kısmı orada kalır. Bu sebeple indirgeme etkisi azalan MH'ın daha yüksek miktarda eklenmesi gerekir. PPÇ için kullanılan katkı curuf olup oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir ve indirgen miktarı önemli derecede artmıştır. PÇ için ise tras kullanılmaktadır ve belirtilen etkisi curufa göre daha azdır. Muhtemelen trasın etkisi sadece seyreltme etkisinden kaynaklanmaktadır. Her ne kadar HH ve MH\* arasında indirgeme verimi yönünden çok büyük bir fark yoksa da; HH'in uzaklaştırılamayan kristal suyu öğütme sırasında sıcaklığın yükselmesiyle açığa çıkarak çimentonun kısmi hidrasyonuna neden olur ve buna bağlı olarak raf ömrünü azaltır. Bu durum dikkate alındığında HH'in yerine MH'ın kullanımı tercih edilmelidir.

Tüm çimento tiplerinde tüm demir(II)sülfat tiplerinin krom(VI) içeriğini hızlı bir şekilde düşürdüğü eğrilerden belirgin bir şekilde izlenmektedir.

Şekil 4.1a-c ve Tablo 4.1'den görüldüğü gibi Cr(VI) miktarını 2 ppm'in altına düşürmek için eklenmesi gereken optimum lignin (KL) miktarları OPÇ, PPÇ ve PÇ tipi çimentolar için sırasıyla %0,44, %0,40 ve %0.16 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi Cr(VI)'yı indirgemek için gerekli KL miktarı, heptahidrata ve monohidratlara oranla daha fazladır. Bu ilk bakışta bir dezavantaj gibi görünse de ligninin çimentolarda su azaltıcı-dayanım artırıcı etkisi göz önüne alındığında özellikle OPÇ tipi çimento için bir avantajdır. PÇ tipi çimentoda eklenmesi gereken optimum KL miktarı OPÇ'ye oranla beklendiği gibi düşük çıkarken (daha az Cr(VI) içerdiğinden) PPÇ tipi çimentolarda eklenen KL miktarının daha yüksek çıkması KL'nin puzolanik katkı tarafından adsorplanması ile açıklanabilir. Ayrıca PÇ ve PPÇ için kullanılan katkı tiplerinin farklılığı da bir başka faktördür. Deneylerde kullanılan Denizli Çimento Fabrikası'ndan temin edilen çimentolarda üretim sırasında puzolanik katkı olarak PÇ için tras, PPÇ için ise curuf kullanılmıştır.

Tüm çimento tiplerinde KL miktarı arttıkça Cr(VI) miktarının düşüş hızı başlangıçta hızlı iken düşük konsantrasyonlarda ise yavaşlamaktadır. Bu yavaşlama özellikle PPÇ için çok belirgindir.

#### 4.1.1 KL/MH karışımlarının ilavesi

Çimentolardaki Cr(VI)'yı indirgemede iyi sonuçlar veren MH ve KL ile belirli oranlarda karışımlar oluşturuldu. Bu karışımlar OPÇ 'na ilave edildi ve iyi sonuçlar veren KL/MH:1/3 ve KL/MH:3/1 karışımları diğer puzolanik çimentolar için de da denendi. Çimentoların Cr(VI) içeriklerini 2 ppm' in altına indirmek için eklenmesi gereken optimum KL/MH karışımı miktarına karşı Cr(VI) içerikleri Şekil 4.2a-c ve Tablo 4.2'de verilmektedir. Eklenmesi gereken optimum miktarların çimento tipine göre değişimi; indirgen maddelerin tek tek kullanımından elde edilen sonuçlara benzerdir. Özellikle PPÇ için eklenmesi gereken miktarların diğer çimento tiplerine göre yüksekliği burada da izlenmektedir.

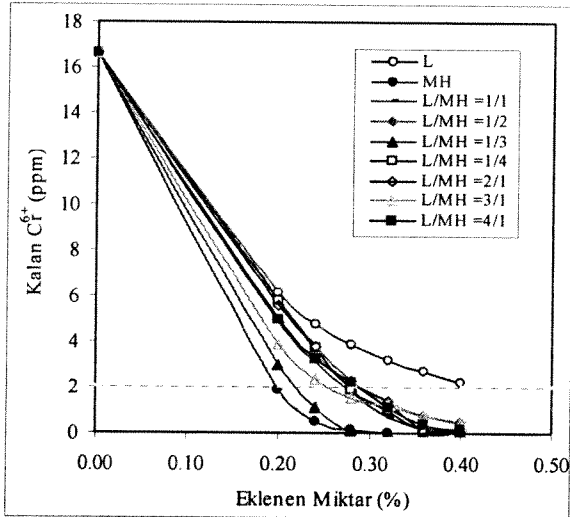
**Tablo 4.2** OPÇ'nun Cr(VI) içeriğinin eklenen KL/MH karışımları ile değişimi

Eklenen katkı(%)	KL	MH	KL/MH oranı-Cr(VI) içeriği							
			1/1	1/2	1/3	1/4	2/1	3/1	4/1	
0,00	16,64	16,64	16,64	16,64	16,64	16,64	16,64	16,64	16,64	16,64
0,20	6,11	1,86	4,84	5,87	2,96	5,82	5,57	3,85	4,95	
0,24	4,76	0,51	3,11	3,53	1,07	3,72	3,78	2,32	3,25	
0,28	3,89	0,11	1,78	2,18	0,08	1,87	2,29	1,54	2,21	
0,32	3,16	0,02	0,72	1,35	0,00	0,95	1,38	1,14	1,11	
0,36	2,69	0,00	0,24	0,75	0,00	0,12	0,085	0,77	0,32	
0,40	2,22	0,00	0,10	0,45	0,00	0,05	0,02	0,39	0,15	

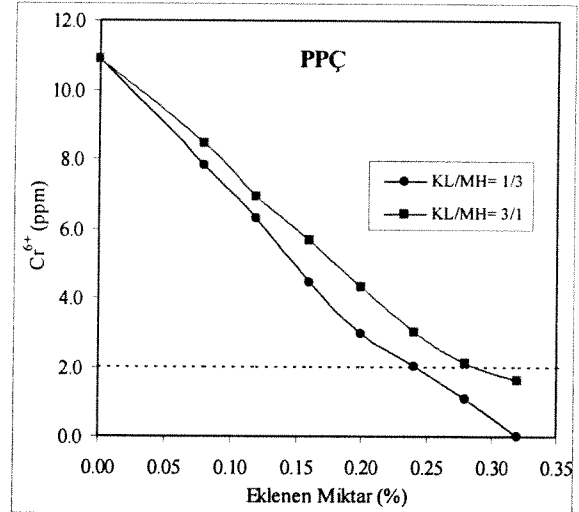
Şekil 4.2a'da OPÇ'na eklenen KL/MH karışımı miktarlarının çimentonun Cr(VI) içeriğine etkisi verilmektedir. En iyi sonuçlar KL/MH:1/3 karışımdan elde edilmekle birlikte KL/MH:3/1 karışımları da diğer karışımlara göre iyi sonuçlar vermiştir. KL/MH:1/2 karışımının iyi sonuç vermemesinin nedeni demir(II) iyonlarının bir kısmının KL tarafından adsorplanması ile ilişkili olabilir.

KL/MH:1/3 ve KL/MH:3/1 karışımlarından diğer karışım oranlarına göre daha iyi sonuçlar alınması ise her iki karışımda fazla olan bileşenin özelliğinin baskın olmasıyla ilgilidir. Diğer çimento tiplerinin hepsinde benzer şekilde KL/MH:1/3 karışımları KL/MH:3/1 karışımlarına göre daha iyi sonuçlar vermiştir. KL ve MH tek tek kullanıldıklarında yaptıkları etki birlikte kullanıldıklarında da aynıdır. Özellikle PÇ tipi çimentoda KL'nin eklenen miktarı çok düşük olduğu için bu tip çimentolarda KL/MH:3/1 karışımlarının da kullanılabileceği söylenebilir.

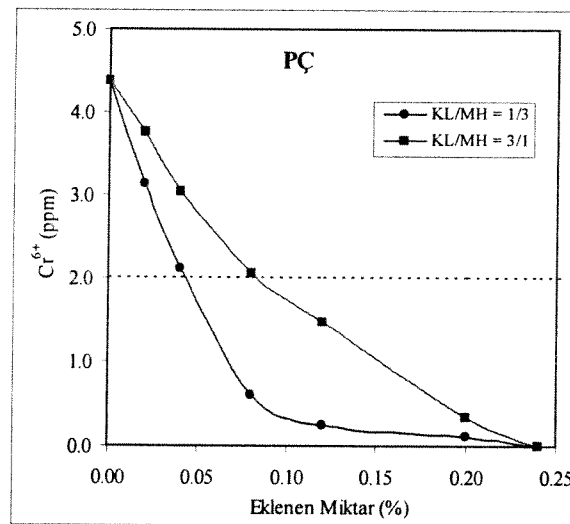
Tüm çimento tiplerinde olmakla birlikte özellikle yüksek Cr(VI) içerikli çimentolarda KL/MH:1/3 karışımları başarıyla kullanılabilir.



(4.2.a)



(4.2.b)



(4.2.c)

Şekil 4.2 Farklı tip çimentolara eklenen KL/MH karışımı miktarına karşı Cr(VI) içerikleri

Tablo 4.3 ve Şekil 4.2b-c'de diğer çimento tiplerine eklenen KL/MH karışımlarının Cr(VI) içeriklerine etkisi verilmektedir. Tüm karışımlarda MH /KL oranı arttıkça beklendiği gibi eklenmesi gereken karışım miktarı azalırken tersi durumda KL miktarındaki artış eklenmesi gereken karışımın miktarını da artırmaktadır. Genel etki mekanizması daha önce açıklandığı gibidir.



**Tablo 4.3** Farklı tip çimentolarda Cr(VI) içeriğini 2ppm'in altına düşürmek için eklenmesi gereken optimum KL/MH karışımları miktarları

Çimento Tipi	Sembol	Eklenen KL/MH karışımı (%)	
		KL/MH: 1/3	KL/MH:3/1
Portland CEM I 42,5R	OPÇ	0,24	0,27
Portland Puzolanik CEM IIA-P 42,5N	PPÇ	0,24	0,28
Puzolanik CEM IV/B-P 32,5N	PÇ	0,04	0,05

#### 4.1.2 Diğer indirgenlerin ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NaHSO}_3$ , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeS}$ ) ilavesi

Çimentolara Cr(VI)'yı indirgemek amacıyla eklenen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{FeS}$  maddelerinin çimentoların Cr(VI) içeriklerine etkileri Şekil 4.3a-c ve Tablo 4.4'de verilmektedir.

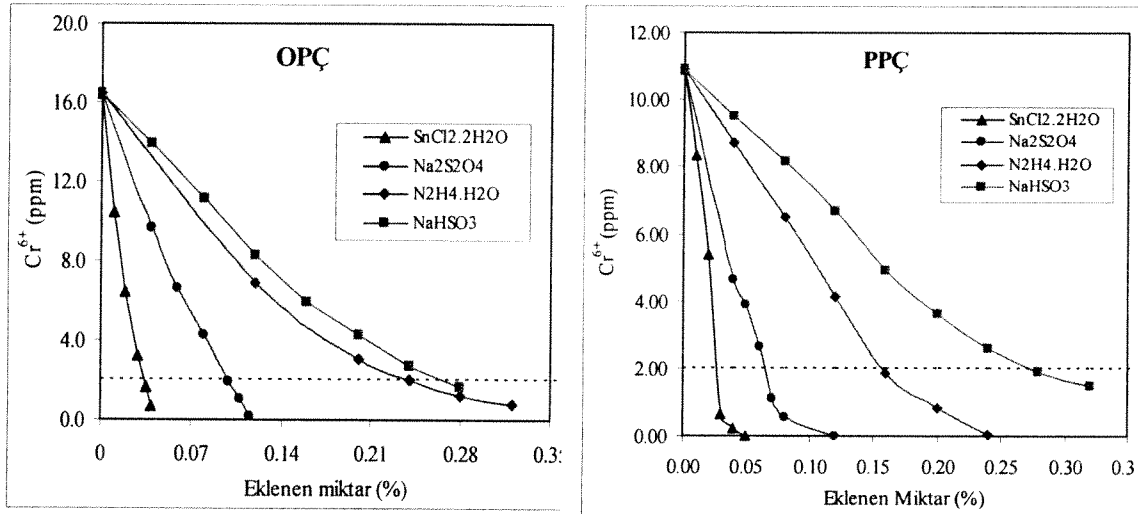
Görüldüğü gibi üç tip çimento için de en iyi sonuçlar  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile elde edilmiştir. Ancak iyi sonuçlar vermesine rağmen ağır metal içermesi yüzünden bu madde çimentolar için uygun değildir. Sadece karşılaştırma amacıyla denenmiştir.

**Tablo 4.4** Farklı tip çimentoların Cr(VI) içeriklerini 2ppm'in altına düşürmek için eklenmesi gereken optimum indirgeyici madde miktarları

Çimento Tipi	Sembol	Eklenen optimum indirgen miktarı (%)			
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaHSO}_3$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Portland	OPÇ	0,1	0,036	0,28	0,24
Portland Puzolanik	PPÇ	0,07	0,025	0,27	0,16
Puzolanik	PÇ	0,04	0,01	0,12	0,09

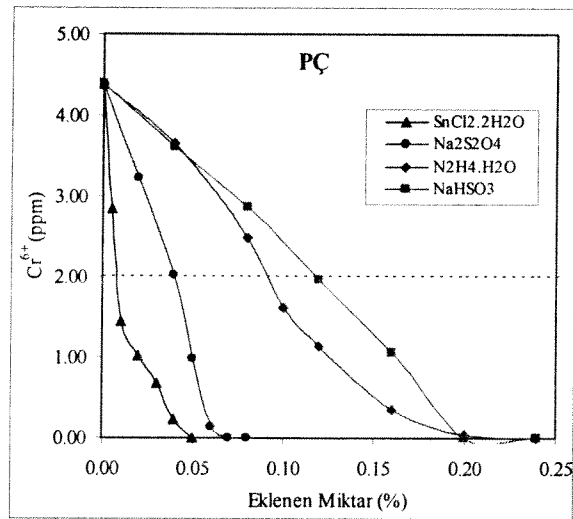
Sodyumditiyonit ve sodyumbisülfitten iyi sonuçlar elde edilmiştir ancak bu maddeler gerek çimento hidrasyonunda riskli etkiye sahip sodyum iyonu içermeleri ve gerekse kararsızlıkları nedeniyle çimentoda kullanımları bazı sınırlamalar getirebilir. Sodyum iyonu, çimento hidrasyonunun ilerleyen safhalarında alkali silika reaksiyonları olarak bilinen reaksiyonlar sonucu betonun genleşerek bozulmasına neden olduğundan çimentolarda yüksek miktarda bulunması istenmez (BEN HAHA, 2007, URHAN,1987, MAJUMDAR ve STUCKE, 1981, LARBI ve HUDEC, 1990). Bu nedenle sodyumditiyonit ve sodyumbisülfit ancak düşük sodyum içeren çimentolarda Cr(VI) indirgeyici olarak kullanılabilir. Ancak

öğütme sırasında özellikle yüksek sıcaklıkla birlikte bozunma riski ve kötü kokusu da dikkate alınmalıdır.



(4.3.a)

(4.3.b)



(4.3.c)

**Şekil 4.3a-c** Farklı tip çimentolar için eklenen indirgeyici madde miktarlarına karşı Cr(VI) içerikleri

Hidrazin iyi sonuçlar vermesine rağmen sıvı halde olması, çimentolarda priz geciktirici etkisi ve ayrıca bünyesindeki suyun çimentonun kısmi hidrasyonuna neden olması gibi olumsuz etkileri nedeniyle çimentolarda Cr(VI) indirgemede tercih edilmemelidir. Ancak özellikle hazır beton üretiminde kullanılan çimentolarda Cr(VI) içeriğini düşürmede harcın hazırlanması aşamasında eklenmek kaydıyla kullanılabilir.

Denemelerde FeS de kullanılmış ancak Cr(VI) değerini hiç düşürmediği belirlenmiştir. Buna sebep olarak piritin yüksek bazik ortamda kısa sürede çözünmemesi olarak açıklanabilir.

Üç tip çimento için tüm indirgeyici maddelerin etkisi ve eklenmesi gerekli optimum indirgeyici miktarı- Cr(VI) içeriği ilişkisi benzerdir. İndirgen miktarlarının çimentoların Cr(VI) içeriklerinin artışına paralel arttığı gözlenmiştir.

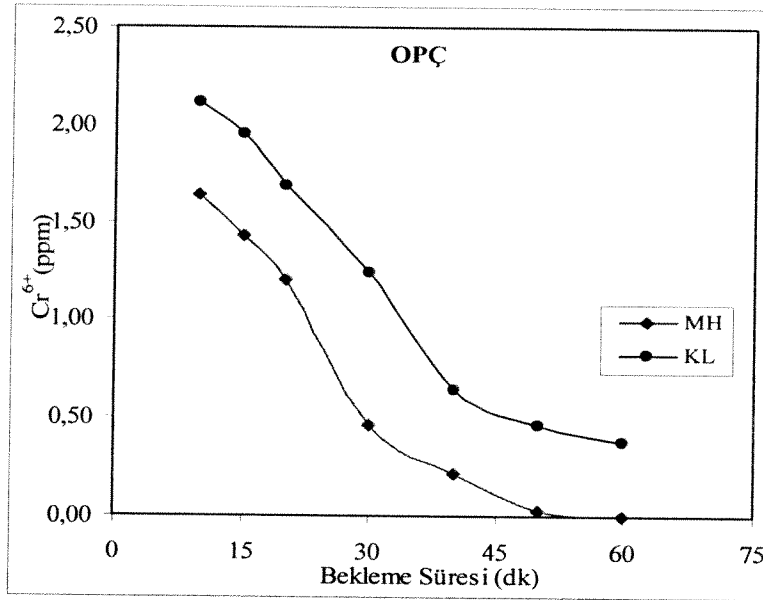
#### 4.2 Karıştırma süresinin çözünebilir Cr(VI) içeriğine etkisi

Şekil 4.4 ve Tablo 4.5'de, OPÇ 'na tek tek optimum miktarlarda KL ve MH eklenip standart metoda göre 10 dakika karıştırıldıktan sonra çimento harcının değişik sürelerde karıştırılmadan bekletilmesiyle Cr(VI) içeriklerinin değişimi görülmektedir. Görüldüğü üzere bekleme ile çimento harcındaki indirgenme devam etmektedir. Bu da, Cr(VI) indirgemede eklenen indirgeyici madde miktarlarının daha da düşürülmesiyle bile Cr(VI) içeriklerinin düşmeye devam edeceğini göstermektedir. Yüksek Cr(VI) içeriklerinde bu etkinin çok daha etkili olacağı açıktır. Geçen süreye paralel çözünebilir Cr(VI) içeriğindeki değişim her iki indirgeyici madde (KL ve MH) için benzerdir. Bir başka dikkati çeken husus da 60. dakikada MH kullanıldığında çimento harcındaki Cr(VI)'nın tamamen sıfırlanmış olmasıdır. Bu süre içinde KL kullanıldığında ise Cr(VI) miktarı sıfırlanmamakla birlikte 0,38ppm gibi çok düşük bir değere inmektedir. Bu sonuç çözelti içinde daha büyük bir molekül olan KL'nin hareketliliğinin hidrate demir (II) iyonuna oranla daha düşük olmasıyla açıklanabilir.

Standart metotla verilen değere uymak amaçlandığı için daha düşük miktarlarda indirgen kullanılarak Cr(VI) içeriğini daha uzun sürede standart değer altına çekmek için ayrıca deney yapılmamıştır.

**Tablo 4.5** KL ve MH eklenmiş OPÇ'nda bekleme ile çözünebilir Cr(VI) derişimleri

Zaman (dk) (karıştırma+bekleme)	MH (%0,20)	KL (%0,44)
	Krom(VI), (ppm)	Krom(VI), (ppm)
10	1,64	2,11
15	1,43	1,95
20	1,20	1,69
30	0,46	1,24
40	0,22	0,64
50	0,03	0,46
60	0,00	0,38



Şekil 4.4 KL ve MH eklenmiş OPÇ’nda bekleme ile çözünebilir Cr(VI) derişimi değişimi

#### 4.3. Çimentoların piriz süreleri

Deneylerde kullanılan üç tip çimentonun piriz sürelerine kullanılan indirgeyici maddelerin etkileri Tablo 4.6-8’de verilmiştir. Tüm karışımlarda KL’nin piriz sonu süresini önemli ölçüde uzattığı, piriz başlangıç süresini ise kısalttığı; HH, MH\* ve MH, katkılı çimentolarda ise piriz başlangıç süresinin hafifçe kısaltıldığı piriz sonu süresinin ise uzadığı gözlenmektedir. Tüm çimento karışımlarının piriz süreleri TS 24 sınır değerleri içindedir (TS 24, 1985).

Tablo 4.6’da OPÇ tipi çimentolarda eklenen KL’nin (su/çimento oranı:0,40) piriz başlangıç süresini önemli ölçüde kısalttığı, piriz sonu süresini ise yine ciddi şekilde uzattığı belirlenmiştir. Bu sonuç KL’nin karıştırma kolaylığı sağlaması nedeniyle ilk hidrasyon ürünlerinin oluşumunu kolaylaştırması ve dolayısıyla pirizlenme reaksiyonlarının erken başlamasına neden olmasıyla açıklanabilir. Diğer yandan piriz sonu süresinin uzaması ise çözelti fazında yoğun olarak bulunan KL’nin çimento taneciklerinin çözünmesini onları kuşatarak geciktirmesiyle açıklanabilir. Süreye bağlı olarak Cr(VI) giderme deneylerinde KL’nin etkisinin geç ortaya çıkması da bu düşüncüyü doğrulamaktadır. Kısaca KL’nin piriz sonu süresine etkisi çimento taneciklerinin çözünmesini yavaşlatarak çözelti fazında gerçekleşecek hidrasyon reaksiyonlarını yavaşlatması şeklinde yorumlanabilir. KL miktarının artışına paralel olarak piriz başlangıç sürelerinin ciddi şekilde kısaltıldığı piriz sonu sürelerinin

ise belirgin bir şekilde arttığı net olarak gözlenmektedir. Diğer bir dikkat çeken sonuç ise toplam priz süresinin çok fazla değişmemiş olmasıdır. Diğer bir ifadeyle KL etkisiyle prizlenme süreci büyük ölçüde erkene kaymış yani priz başlangıcı ve sonu arasındaki zaman kısalmıştır.

**Tablo 4.6** OPÇ ile hazırlanmış karışımların priz süreleri (su/çimento oranı:0,40)

OPÇ'na eklenen		Priz başlangıcı (dk)	Priz Sonu (dk)	Toplam (dk)
Katkı	Ağırlıkça %			
katkısız	-	145	115	260
KL	%0,30	37	250	287
KL	%0,40	34	254	288
KL	%0,50	30	264	294
KL	%0,60	24	281	305
MH	%0,20	103	152	255
MH	%0,30	105	154	259
MH	%0,40	106	162	268
HH	%0,26	111	146	257
KL/MH=1/3	%0,22	103	158	261
KL/MH=3/1	%0,26	49	216	265
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	%0,10	71	262	283
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	%0,036	91	150	241

Diğer tip çimentolardan PPÇ'de OPÇ'una benzer etkiler gözlenmiştir. PÇ'da ise eklenen katkının priz süresini etkilemekle birlikte etkinin diğer iki tip çimentoya oranla daha düşük olduğu izlenmektedir. Bunun iki nedeni vardır. Birinci neden; PÇ tipi çimentolar için eklenen katkının az oluşu (düşük Cr(VI) içeriği nedeniyle) ikinci neden ise daha az miktarda klinker içeren ve özellikle prizlenme aşamasında puzzolanik katkının inert olarak davranması ve seyreltici etkisidir.

**Tablo 4.7** PPÇ ile hazırlanmış karışımların priz süreleri (su/çimento oranı:0,40)

Numune	Priz başlangıcı (dk)	Priz Sonu (dk)	Toplam
Saf çimento (PPÇ)	102	160	262
KL	13	282	295
MH	73	225	298
HH	75	220	295
KL/MH=1/3	61	203	264
KL/MH=3/1	23	231	254
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	84	210	294
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	89	215	304

OPÇ tipi çimentolarda eklenen MH'in priz başlangıç süresini hafifçe kısalttığı, priz sonu süresini ise çok fazla etkilemediği görülmektedir. OPÇ tipi çimentoda MH miktarının artışına

paralel olarak piriz başlangıç ve piriz sonu süreleri pek fazla değişmemiştir. PPÇ tipi çimentolarda ise piriz başlangıç süreleri daha etkili şekilde kısılırken piriz sonu süreleri daha belirgin şekilde uzamıştır, ancak etkiler OPÇ'na benzerdir. PÇ tipi çimentolarda ise piriz süreleri MH ilavesinden çok fazla etkilenmemiştir.

**Tablo 4.8** PÇ ile hazırlanmış karışımların piriz süreleri (su/çimento oranı:0,40)

Numune	Priz başlangıcı (dk)	Priz Sonu (dk)	Toplam
Saf çimento (PÇ)	120	180	300
KL	80	240	320
MH	116	168	284
HH	105	185	290
KL/MH=1/3	100	194	294
KL/MH=3/1	95	215	310
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	102	198	300
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	103	187	290

İkili KL/MH karışımlarında özellikle KL'nin piriz başlangıç süresini kısaltıcı ve piriz sonunu geciktirici etkisi bariz şekilde ortaya çıkarken MH'in etkisi tek başına kullanıldığındaki etkisi ile benzerlik göstermiştir. Elde edilen sonuçlardan KL miktarındaki artışın piriz başlangıç süresini belirgin şekilde kısalttığı, piriz sonu süresini çok fazla olmamakla birlikte hafifçe uzattığı söylenebilir. Farklı tip çimentolarda etkinin büyüklüğü eklenen indirgeyici katkı miktarının artışıyla artmaktadır. Diğer bir ifadeyle katkıların etkisi en yüksek Cr(VI) içeriğine sahip OPÇ'de en yüksek, en az Cr(VI) içeriğine sahip PÇ'de en düşüktür. Çimentolarda Cr(VI) indirgeyici olarak kullanılacak bu iki indirgen maddenin istenen piriz süresine paralel olarak değişik ikili karışımlarının hazırlanıp kullanılabileceği söylenebilir.

Sodyum ditiyonit ve kalay klorür ile yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde bu iki indirgenin de KL'e benzer sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

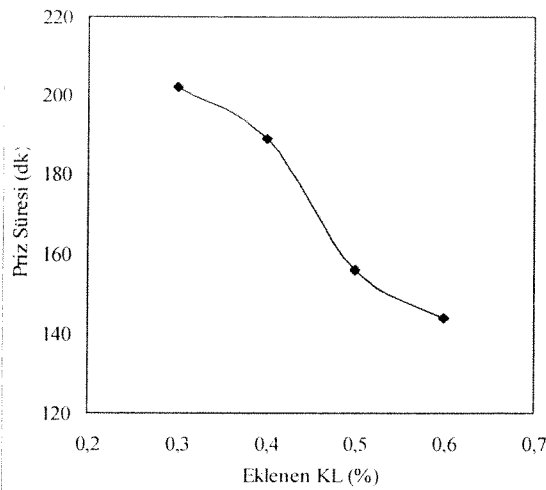
Tüm indirgeyici katkılar çimento tiplerinin hepsinde benzer etkiler göstermiştir. Diğer iki tip çimentoda klinker miktarlarının daha düşük olması nedeniyle özellikle piriz başlangıç sürelerinin daha az kısaldığı ve piriz sonu sürelerinin çok fazla uzamadığı gözlenmiştir. Pirizlenme reaksiyonundan özellikle klinkerdeki C<sub>3</sub>A, C<sub>2</sub>S sorumlu olduğu, puzolanik katkının bu aşamada devreye girmediği düşünüldüğünde bu beklenen bir durumdur. Az miktardaki klinkerin daha çabuk çözünmesi ve pirizlenme reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesi nedeniyle piriz başlangıç süresi kısalmaktadır.

Bir başka denemede OPÇ'ye eklenen KL ve eklenen karışım suyu miktarı (su/çimento oranı) değiştirilerek çimentonun priz süresine etkisi araştırılmıştır. Standartlara göre normal kıvam elde etmek için gerekli su miktarı eklenerek hazırlanan harçlarda KL miktarı değişimine paralel elde edilen priz süresi değerleri Tablo 4.9 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.

**Tablo 4.9** Değişen KL ve su/çimento oranlarında priz süresi değişimi

Çimento karışımı	Su/çimento oranı	Priz başlangıcı, dk	Priz sonu, dk	Toplam süre, dk
Saf çimento (OPÇ)	0,40	145	115	260
OPÇ+ %0,30 KL	0,25	11	191	202
OPÇ+ %0,40 KL	0,24	9	180	189
OPÇ+ %0,50 KL	0,23	16	140	156
OPÇ+ %0,60 KL	0,22	17	127	144

Görüldüğü gibi çimentoya eklenen KL miktarı arttıkça su/çimento oranının düşmesiyle çimentonun priz başlangıç süresi etkili bir şekilde azalmakta, priz sonu süresi ise uzamaktadır. %0,50 KL katkılı çimentolarda priz sonu süresi tekrar kısalmaktadır ancak bu oran oldukça yüksek olduğu için değerlendirmenin dışında tutulmuştur. Ayrıca çok daha önemli bir faktör olarak çimentoya eklenen KL miktarı arttıkça su/çimento oranının neredeyse yarı yarıya azaldığı gözlenmektedir. Bu sonuç KL'nin çimentolarda çok etkili bir su azaltıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bilindiği gibi çimentolar ne kadar az su ile iyi bir şekilde karıştırılırsa o kadar yüksek dayanım gösterirler. İlerde de tartışılacağı üzere KL bir yandan çimentoların Cr(VI) içeriklerini düşürürken diğer yandan da su/çimento oranını düşürerek dayanım artışına katkı sağlamış olacaktır.



**Şekil 4.5** Optimum su/çimento oranları kullanılarak hazırlanan OPÇ karışımlarında KL miktarına karşı priz sonu süresinin değişimi

#### 4.4 Basınç dayanımları

Çimentoların basınç dayanımları Şekil 4.6-10 ve Tablo 4.10-13'de verilmektedir. İlk dayanımlardan  $C_3A$ 'nın hidrasyonu ile oluşan etringit ve  $C_2S$ 'in hidrasyonundan açığa çıkan kalsiyum silikat hidratlar sorumludur. Son dayanımlarından ise  $C_3S$ 'in hidrasyonu ile oluşan kalsiyum silikat hidratlar sorumludur. Bunun yanında çimento dayanımına  $Ca(OH)_2$  ve  $C_4AF$  ikinci derecede katkı yapar. Çimentoların basınç dayanımları özellikle bağlayıcı özellik taşıyan kalsiyum silikat hidratlar gibi hidrasyon ürünlerin gelişimi ve miktarları hakkında kalitatif bilgiler verir.

Tablo 4.10 ve Şekil 4.6'da OPÇ tipi çimentoya eklenen çeşitli  $Cr(VI)$  indirgeyici katkıların dayanımlara etkisi katkısız orijinal OPÇ ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Tablo ve şekilden görüldüğü gibi eklenen katkıların çimento dayanımlarına önemli bir etkisi olmamıştır. Özellikle MH,  $MH^*$  ve MH/KL karışımlarından elde edilen sonuçlar az da olsa kontrol karışımından yüksektir. MH/KL karışımı içeren OPÇ'nde piriz sonu sürelerinin uzaması nedeniyle daha yavaş gerçekleşen ilk hidrasyon ürünlerinin oluşumu yapının daha stabil olmasını sağlamış ve dayanımlar buna bağlı olarak az da olsa artmıştır. Tek başına ve yoğun oranda KL içeren karışımlarda ise basınç dayanımları hafifçe düşük çıkmıştır, ancak bu fark önemli değildir. Aşırı KL içeren karışımlarda KL çözelti fazında çok yoğun bulunduğu için hidrasyon ürünlerinin çökme hızını ve başka faktörleri etkilemiş çimento dayanımları beklendiği ölçüde artırmamıştır. Bir başka ifade ile bu karışımlarda KL'nin su azaltıcı-dayanım artırıcı etkisi aşırı doygun lignin çözeltisinin hidrasyon ürünlerinin çökelemesine yaptığı olumsuz etki nedeniyle kısmen bastırılmıştır. KL/MH karışımlarının dayanımlarının katkısız OPÇ'una göre daha yüksek oluşu  $Cr(VI)$  giderici olarak bu katkıların güvenle kullanılabilceğini gösterir.

Burada detayları belirtilmemekle beraber yapılan denemelerde KL içeren çimento karışımlarına normal kıvamdan daha fazla su eklendiğinde çimentoların dayanımlarının oldukça ciddi şekilde düştüğü tespit edilmiştir. Bu tüm çimentolar için su/çimento oranının artmasıyla beklenen bir durumdur ancak KL içeren çimentolarda bu etki çok daha aşırı olmaktadır. Bu sonuç yukarıda bahsedildiği gibi oluşan hidrasyon ürünlerinin çözeltide yoğun lignin molekülleri tarafından engellenmesi ve kalsiyum silikat hidrat jelinin yeterince büyümemesinden ileri gelmektedir. Bu nedenle yüksek oranda KL içeren çimentolarda su/çimento oranına çok dikkat edilmelidir.

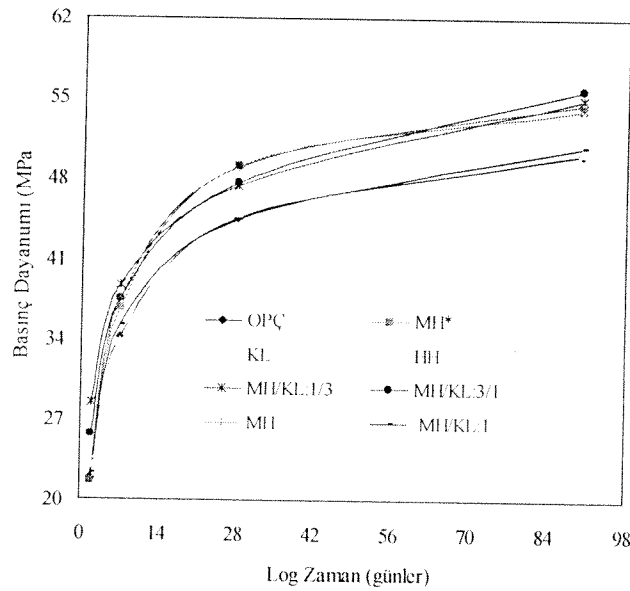
Tablo 4.11 ve Şekil 4.7'de OPÇ'ye eklenen diğer indirgeyici maddeler olan  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2S_2O_4$ ,  $NaHSO_3$ ,  $N_2H_4 \cdot H_2O$  ve  $NaHSO_3$ 'ün çimentoların basınç dayanımlarına etkileri



verilmektedir. Görüldüğü gibi hidrazin hariç diğer maddelerin OPÇ'nun dayanımlarına önemli bir etki yapmadığı görülmektedir. Hidrazinin basınç dayanım değerleri kontrol karışımından çok fazla olmamakla biraz düşük çıkmasının nedeni, diğer indirgeyicilere oranla kuvvetli bazikliğe sahip olması ve çimento taneciklerinin çözünürlük dengesini etkilemesiyle ilişkili olabilir.

**Tablo 4.10** OPÇ'na eklenen HH, MH, MH\*, KL, MH/KL karışımlarının basınç dayanımlarına etkisi

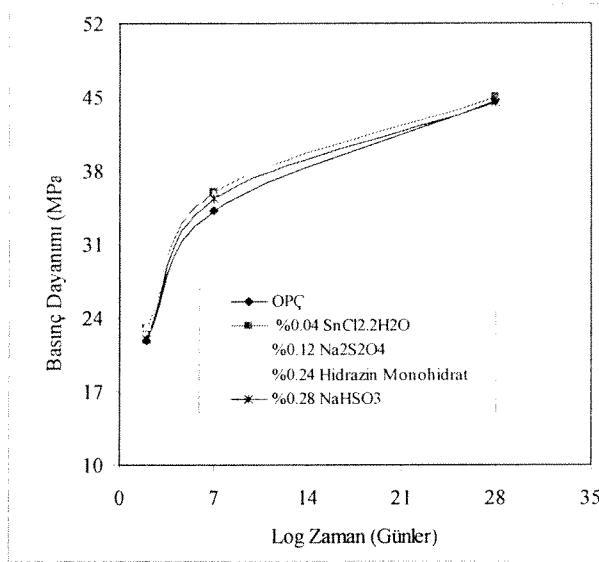
Günler	Basınç Dayanımı MPa (N/m <sup>2</sup> )							
	OPÇ	MH*	MH	KL	HH	MH/KL:1/3	MH/KL:3/1	MH/KL:1
2	21,8	21,6	21,7	23,1	23,4	28,5	25,7	22,3
7	34,2	36,7	37,5	33,8	33,8	38,8	37,5	35,2
28	44,6	49,1	48,9	45,0	48,5	47,4	47,6	44,5
90	50,1	54,0	54,5	50,4	53,8	54,8	55,7	50,7



**Şekil 4.6** OPÇ'na eklenen HH, MH, MH\*, KL ve KL/MH karışımlarının basınç dayanımlarına etkisi

**Tablo 4.11** OPÇ'na eklenen çeşitli indirgen maddelerin basınç dayanımlarına etkisi

Günler	Eklenen % miktar-basınç dayanımı MPa (N/m <sup>2</sup> )				
	OPÇ	%0,28 NaHSO <sub>3</sub>	%0,04 SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	%0,12 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	%0,24 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
2	21,8	22,0	23,0	23,2	20,2
7	34,2	35,3	36,0	35,7	32,0
28	44,6	44,5	45,0	46,6	40,9

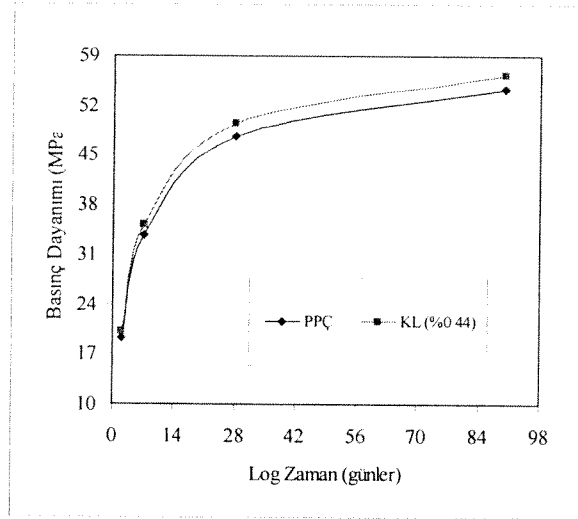


Şekil 4.7 OPÇ'na eklenen çeşitli indirgen maddelerin basınç dayanımlarına etkisi

Tablo 4.12-13 ve Şekil 4.8-9'da PPÇ ve PÇ tipi çimentolara eklenen KL'nin çimentoların basınç dayanımlarına etkisi orijinal PPÇ ve PÇ ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Görüldüğü gibi KL eklenmesiyle PPÇ tipi çimentonun dayanımlarında çok hafif bir artış gözlenirken PÇ tipi çimentoda tüm hidrasyon periyodu boyunca bir düşüş izlenmiştir. PÇ tipi çimentoda gözlenen bu farklı davranış çimentonun yüksek oranda katkı içermesi ve dayanım artış sürecinin etkili olarak puzzolanik reaksiyonların başladığı 14. günden sonra gerçekleşmesi ile ilgilidir. Ancak bu dayanım değerlerinin birbirinden çok farklı olmadığı ve Cr(VI) gideriminde bu tip çimentoda KL'nin başarıyla kullanılabileceği söylenebilir. Bu iki tip çimento için HH, MH, MH\* ve MH/KL karışımları OPÇ ile elde edilen sonuçlara benzer olacağı için denenmemiştir.

Tablo 4.12 PPÇ'na eklenen KL'nin basınç dayanımlarına etkisi

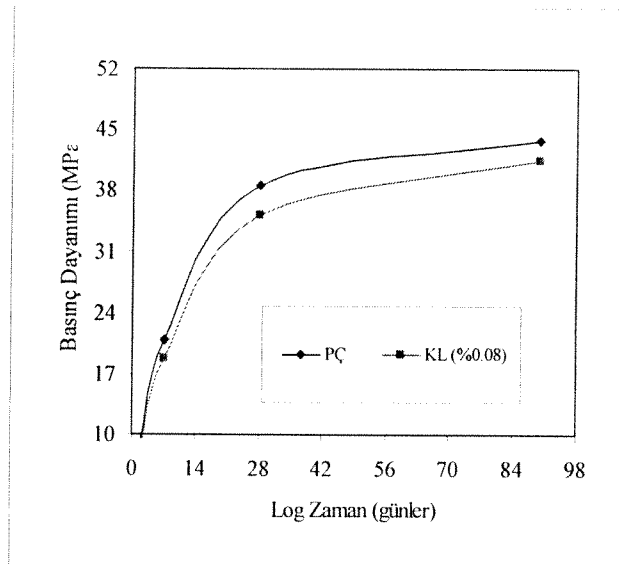
Günler	PPÇ	KL
2	19,3	20,2
7	33,6	35,2
28	47,6	49,5
90	54,3	56,2



Şekil 4.8 PPÇ'una eklenen KL'nin basınç dayanımlarına etkisi

Tablo 4.13 PÇ'ya eklenen KL'nin basınç dayanımlarına etkisi

Günler	PÇ	KL (%0.08)
2	9,2	8,3
7	20,9	18,8
28	38,6	35,2
90	43,7	41,5



Şekil 4.9 PÇ'ya eklenen KL'nin basınç dayanımlarına etkisi

#### 4.5 Hacimce genleşme testleri

Tüm çimentolarda hacimce genleşme değerleri Tablo 4.14'de verilmektedir. OPÇ tipi çimentolarda TS24 değerleri çimentoların maksimum hacimce genleşme miktarlarının 10mm olarak sınırlanmaktadır(TS24, 1985 ). Tablo incelendiğinde gerek orijinal çimentoların gerekse katkı eklenmiş çimentoların hiçbirinin genleşme miktarı hemen hemen hiç değişmemiş olup TS24 sınır değerlerine uygundur. Dolayısıyla eklenen katkıların çimentoların hacimce genleşme değerlerine olumsuz etki yapmadığı ve başarıyla kullanılabileceği söylenebilir.

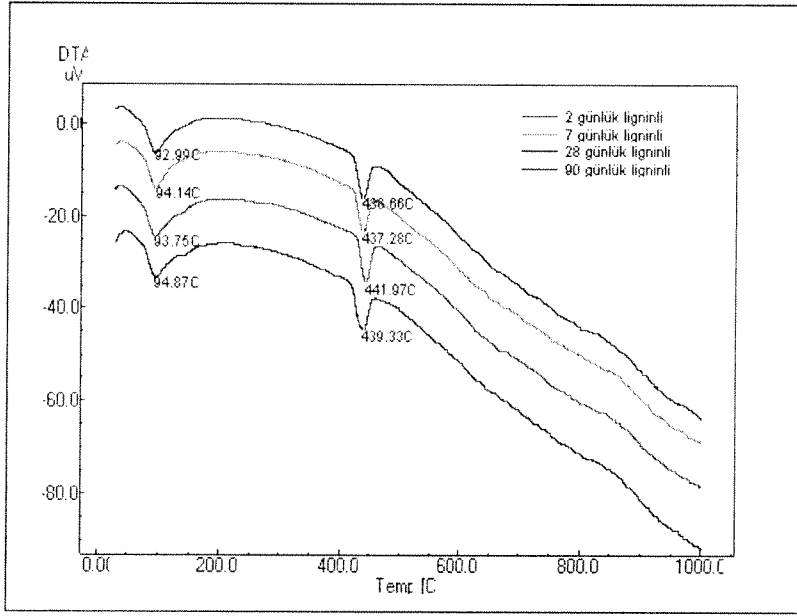
**Tablo 4.14** Katkı içeren OPÇ tipi çimentonun hacimce genleşme değerleri

Eklenen madde	Toplam hacimce genleşme miktarı(mm)	Eklenen madde	Toplam hacimce genleşme miktarı (mm)
Saf OPÇ	1	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1
HH	2	SnCl <sub>2</sub>	0
MH	1	MH/KL:1/3	1
MH*	1	MH/KL:3/1	1
KL	1		

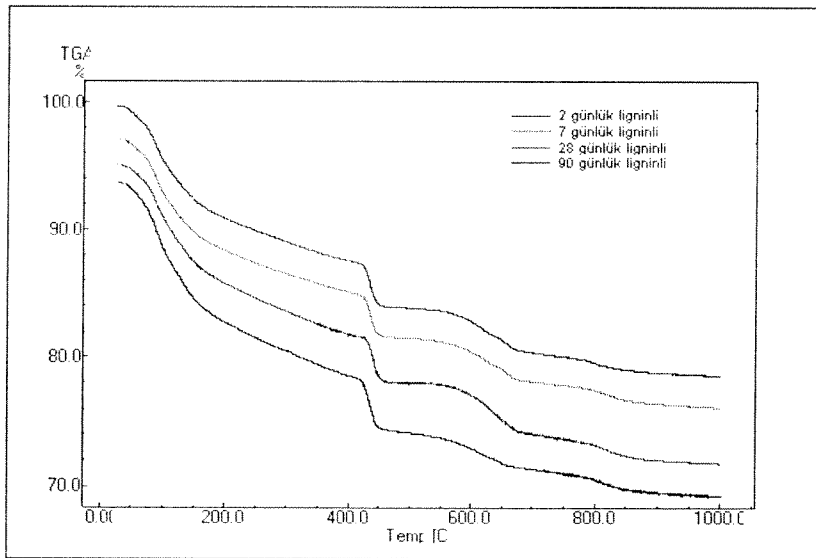
#### 4.6. Termal analizler

Şekil 4.10-12'de KL ve MH içeren hidrate OPÇ karışımlarının, hidrasyonu durdurularak 2-7-28 ve 90 gün sonunda çekilen DTA-TG termogramları verilmektedir. Termal analiz eğrilerinde 120-200°C aralığındaki endotermik pikler etringite ve kalsiyum silikat hidratlara, 440°C civarındaki pikler Ca(OH)<sub>2</sub>'in dehidrasyonuna aittir. 650-800°C aralığındaki DTA eğrilerinde çok belirgin olmayan ancak TG eğrilerinde net bir kütle kaybıyla ortaya çıkan endotermik pikler kalsiyum silikat hidratlara ait bozunma piklerdir (El JAZAIRİ, 1977).

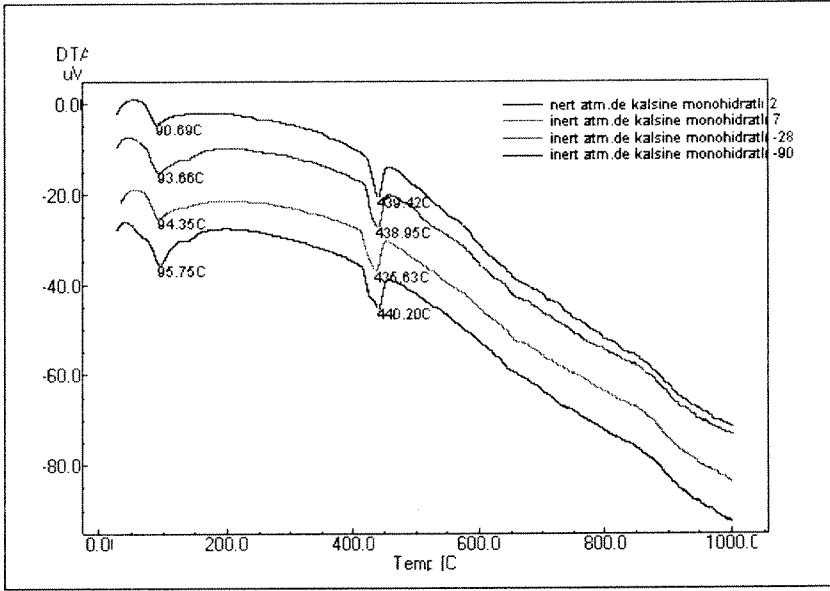
DTA eğrilerinde 140°C civarındaki etringit piklerinin, 200, 650 ve 800°C'deki kalsiyum silikat hidrat ve 440°C civarındaki Ca(OH)<sub>2</sub> piklerinin 2 günlük örneklerden başlayarak 90 günlük eğrilere kadar hidrasyonun ilerlemesine paralel büyüdüğü gözlenmektedir. Aynı gözlemler TG eğrilerinde de kütle kaybı şeklinde gözlenmektedir. Tüm piklerde hidrasyonun ilerlemesine paralel kütle kaybı oranının artışı özellikle TG eğrilerinden kolayca izlenebilmektedir. MH ve KL içeren her iki tip çimento karışımında hidrasyon ürünleri yönünden belirgin bir fark yoktur. Termal analiz tekniğiyle ısı ile hidrasyon suyunun uzaklaşması ve faz dönüşümü sırasında oluşan endotermik veya ekzotermik piklerden yararlanılarak hidrasyon ürünleri hakkında bilgi sahibi olunmaktadır.



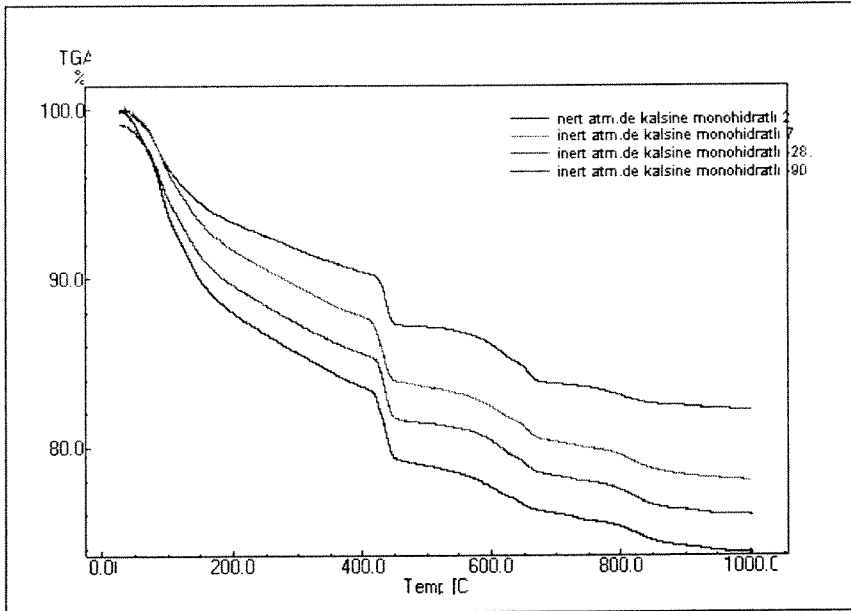
Şekil 4.10 KL içeren hidrate OPÇ'nun 2, 7, 28 ve 90 günlük DTA eğrileri



Şekil 4.11 KL içeren hidrate OPÇ'nun 2, 7, 28 ve 90 günlük TG eğrileri



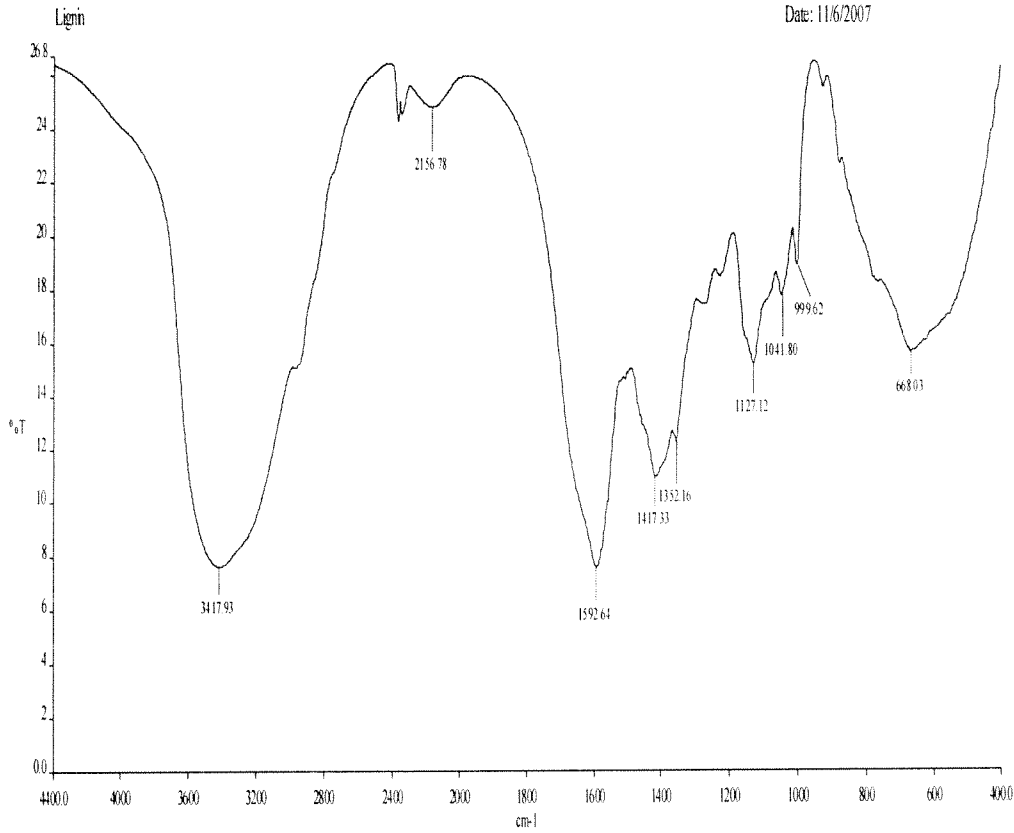
Şekil 4.12 MH içeren hidrate OPÇ'nun 2, 7, 28 ve 90 günlük DTA eğrileri



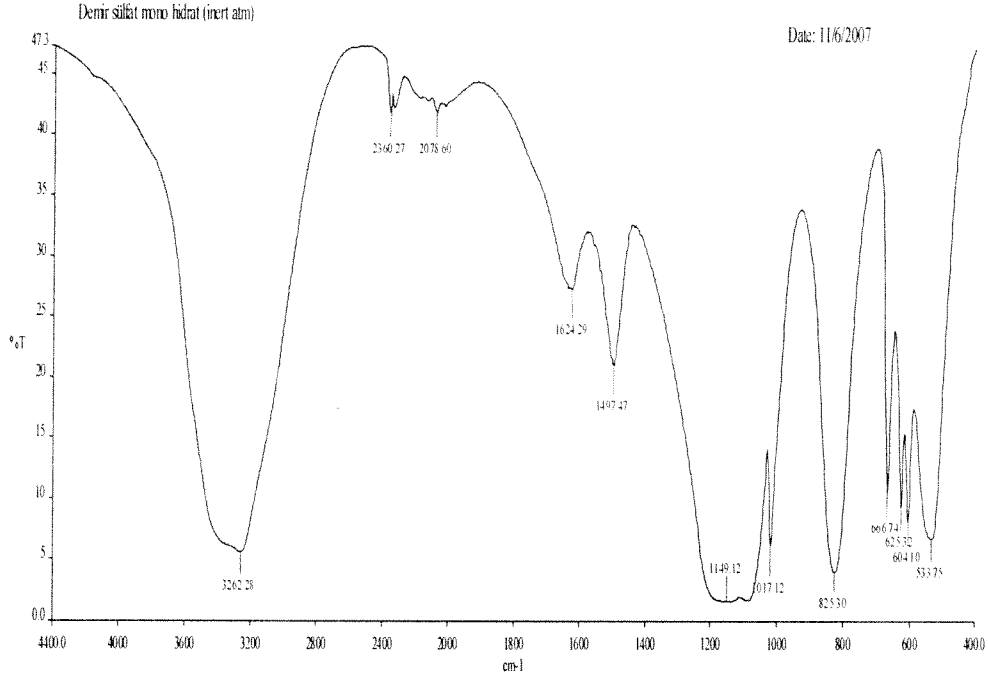
Şekil 4.13 MH içeren hidrate OPÇ'nun 2, 7, 28 ve 90 günlük DTA eğrileri

#### 4.7 FTIR analizleri

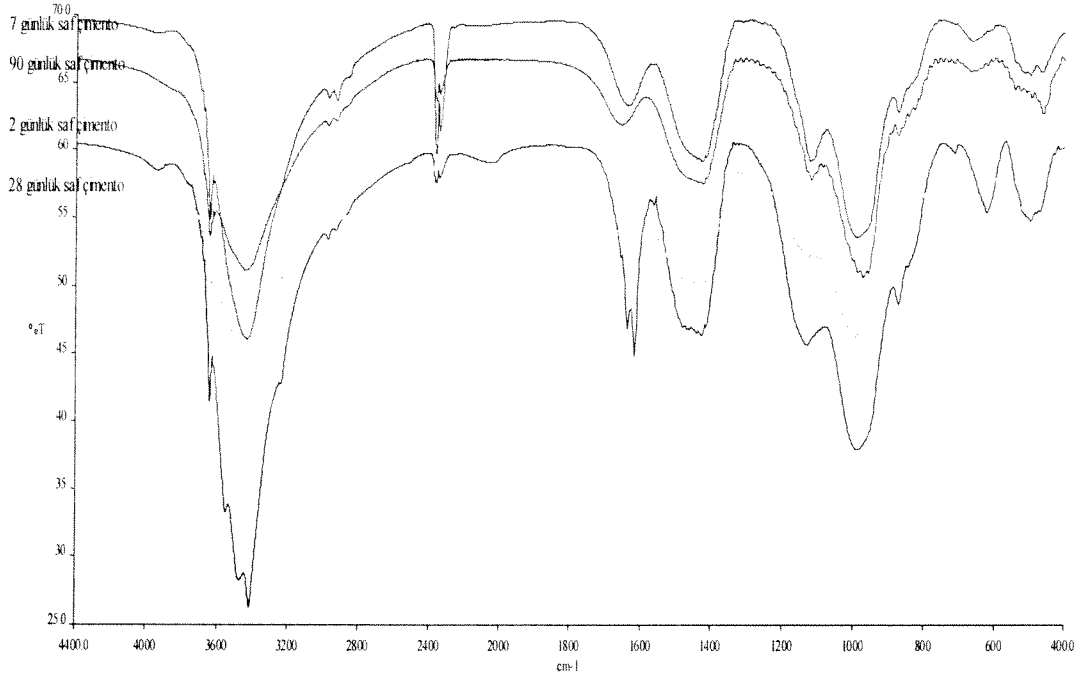
Şekil 4.14-15'de Cr(VI) indirgemedede kullanılan MH ve KL'in, Şekil 4.16-18'de ise hidrate OPÇ örneklerinin FTIR spektrumları verilmektedir. Hidrate örneklerde 1420, 1428-1500, 1620-1650 ve  $3500\text{cm}^{-1}$  deki pikler bağlı hidrasyon sularına aittir ve hidrasyonun ilerlemesiyle birlikte büyümektedirler ( HENNİNG, 1974 ). 2 günlük hidrate örneklerde  $622\text{cm}^{-1}$ deki sülfat grubuna ait pikler özellikle hidrasyonun 7. gününden sonra büyük ölçüde kaybolmaktadır. MH ve KL içeren çimentolarda etki aynıdır. Sadece MH ve KL'nin karakteristik kendi pikleri çok küçük miktarlarda eklendikleri için çok belirgin olmamakla birlikte gözlenmektedir. FTIR spektrumlarından alınan hidrate çimento örneklerinin homojen olmaması ve gerekse miktar olarak aynı miktarların hassas bir şekilde tartılıp pellet hazırlanmasındaki zorluklar nedeniyle çok ileri yorumlar yapılamamıştır.



Şekil 4.14 KL'nin FTIR spektrumu

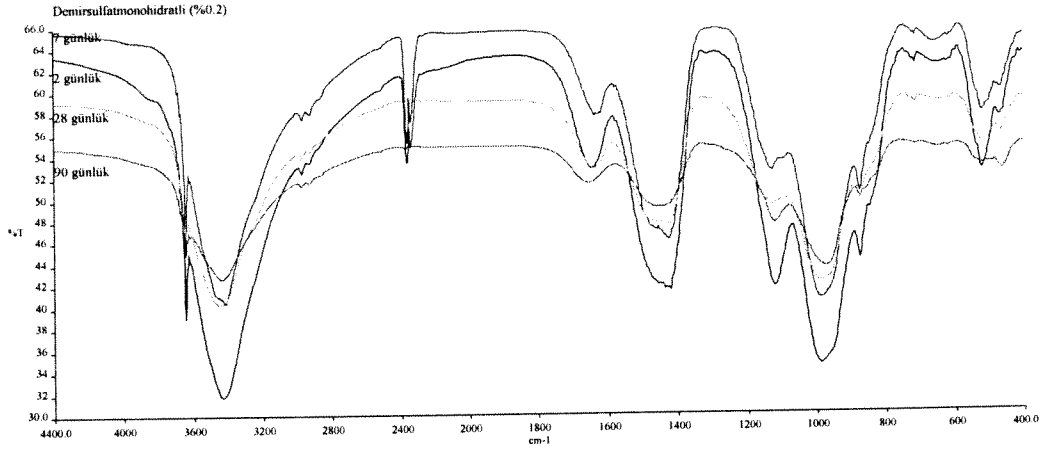


Şekil 4.15 MH'in FTIR spektrumu

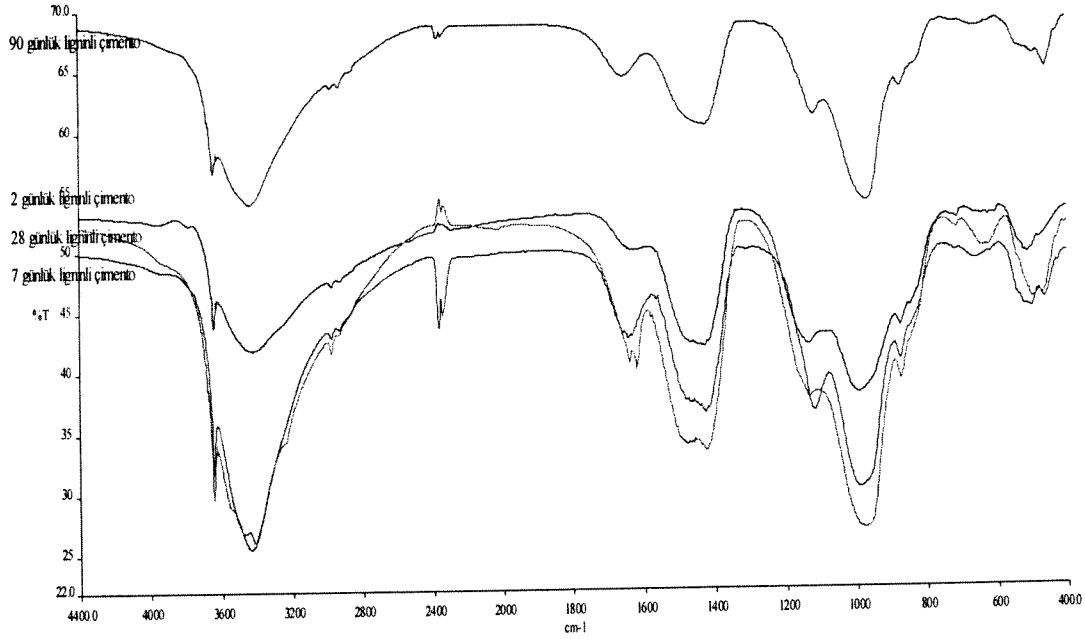


Şekil 4.16 OPC'nin 2, 7, 28 ve 90 günlük hidrate örneklerinin FTIR spektrumları





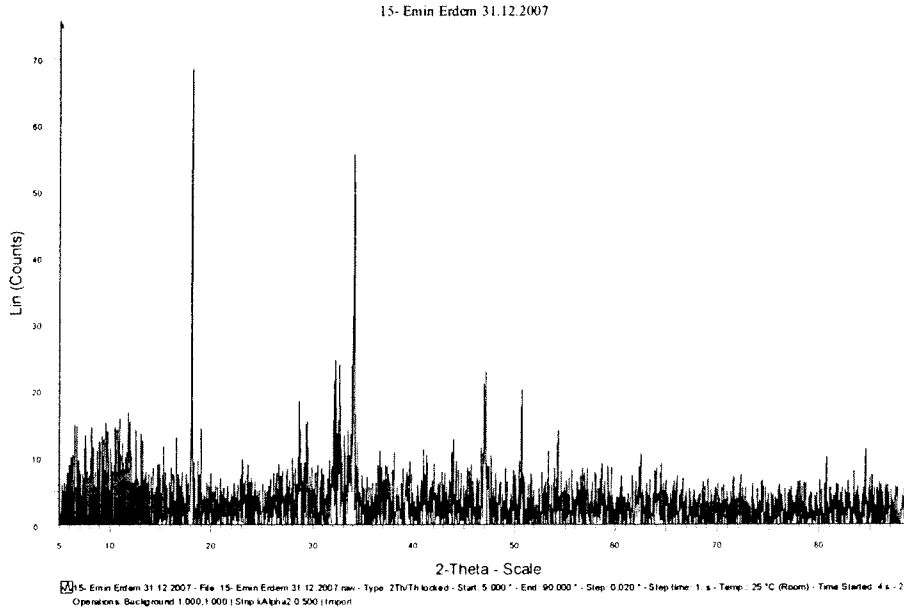
**Şekil 4.17** %0,20 MH içeren OPÇ'nin 2, 7, 28 ve 90 günlük hidrate örneklerinin FTIR spektrumları



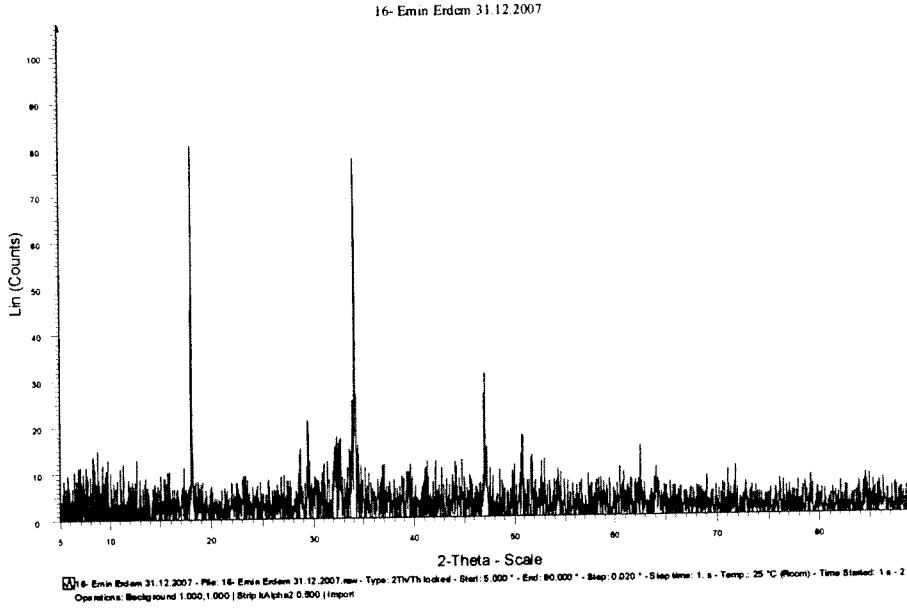
**Şekil 4.18** %0,40 KL içeren OPÇ'nin 2, 7, 28 ve 90 günlük hidrate örneklerinin FTIR spektrumları

#### 4.8 X-ışınları kırınımı analizleri

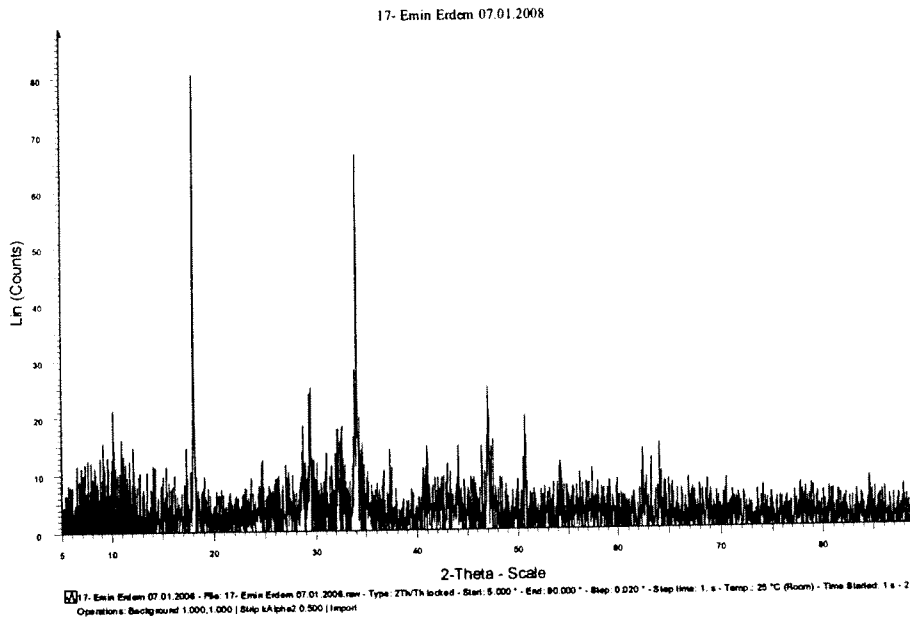
Şekil 4.19-39'de OPÇ'nun 2,7 ve 28 gün sonunda hidrasyonu durdurulduktan sonra çekilen X-ray difraktogramları verilmektedir. Numunelerin 90 günlük difraktogramları hidrasyon ürünlerinin 28. günden sonra çok fazla değişmediğinden verilmemiştir. Difraktogramlarda 9, 15, 23 ve 41°deki pikler etringite, 12, 21° deki pikler jipse (hidrasyon hızını kontrol etmek amacıyla OPÇ'ye eklenmiş  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 18, 34, 47, 51° deki pikler  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'e 29-32° deki pikler ise kalsiyum silikat hidratlara aittir (WANG, 1999). Difraktogramlardan anlaşılacağı üzere diğer sonuçları destekler nitelikte hidrasyonun ilerlemesine paralel kalsiyum silikat hidrat ve kalsiyum hidroksit piklerinin büyüdüğü, jipse ait piklerin hidrasyonun ilerlemesiyle kaybolduğu, yine etringit piklerinin 2 günlük örneklerde belirgin bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmektedir.



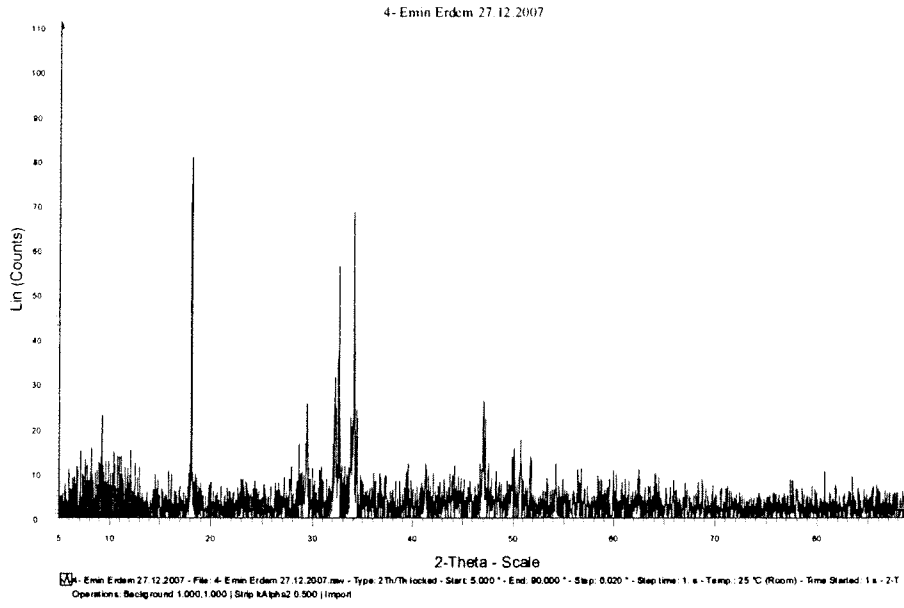
Şekil 4.19 Saf hidrate OPÇ'nin 2 günlük X-ray difraktoğramı



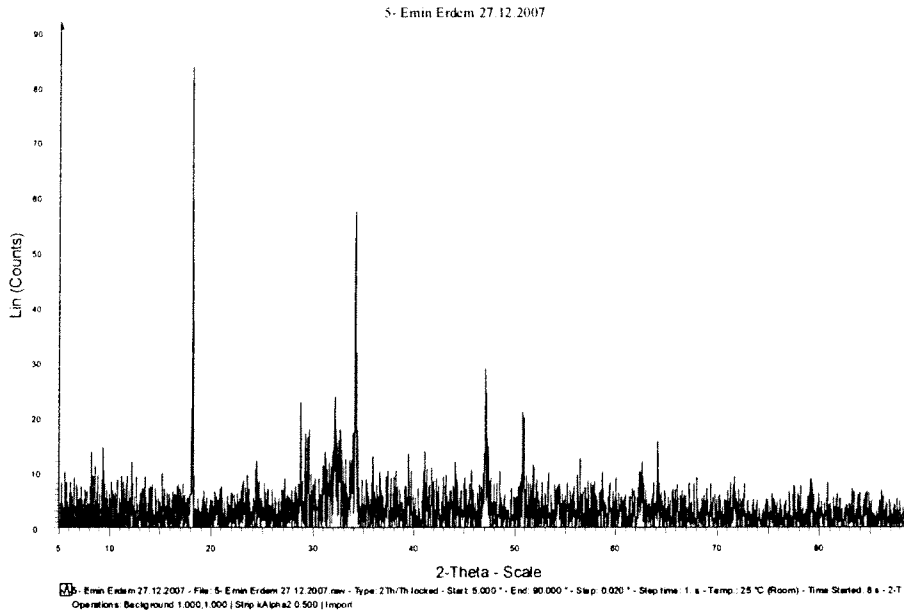
Şekil 4.20 Saf hidrate OPÇ'nin 7 günlük X-ray difraktoğramı



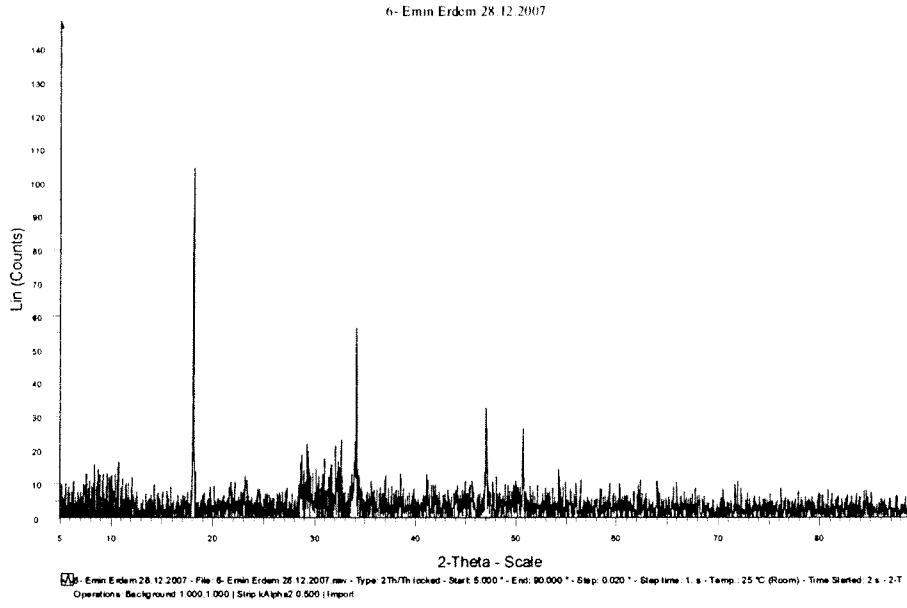
Şekil 4.21 Saf hidrate OPÇ'nin 28 günlük X-ray difraktoğramı



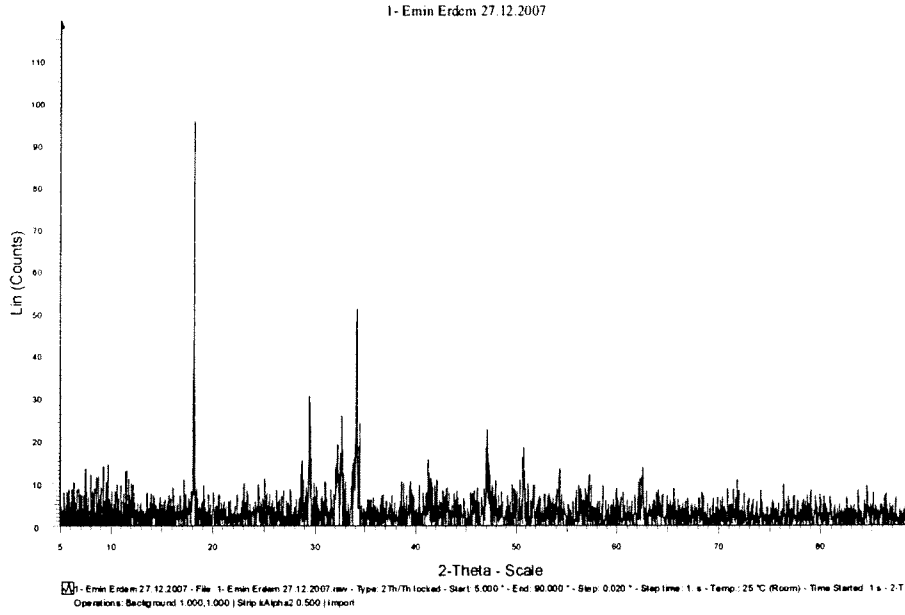
Şekil 4. 22 MH içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



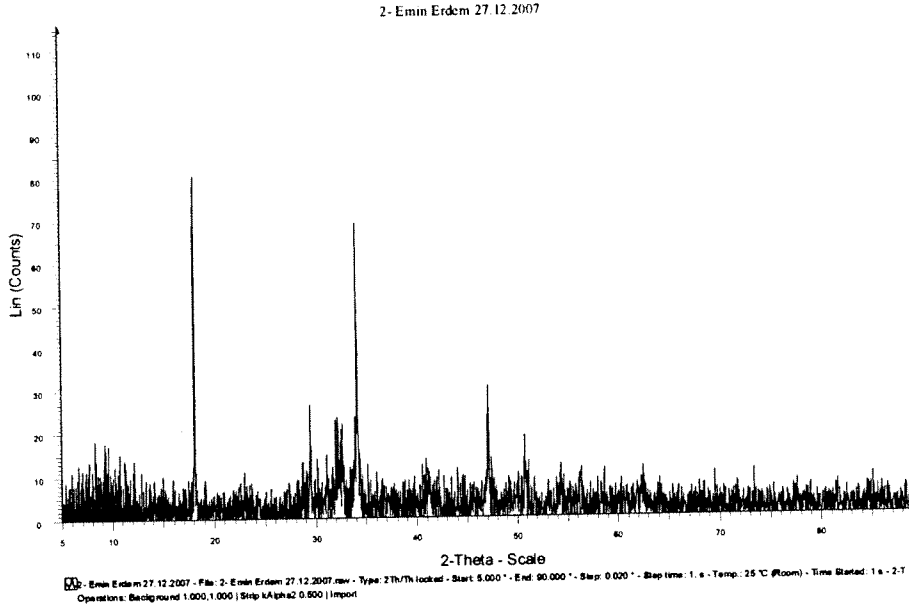
Şekil 4. 23 MH içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



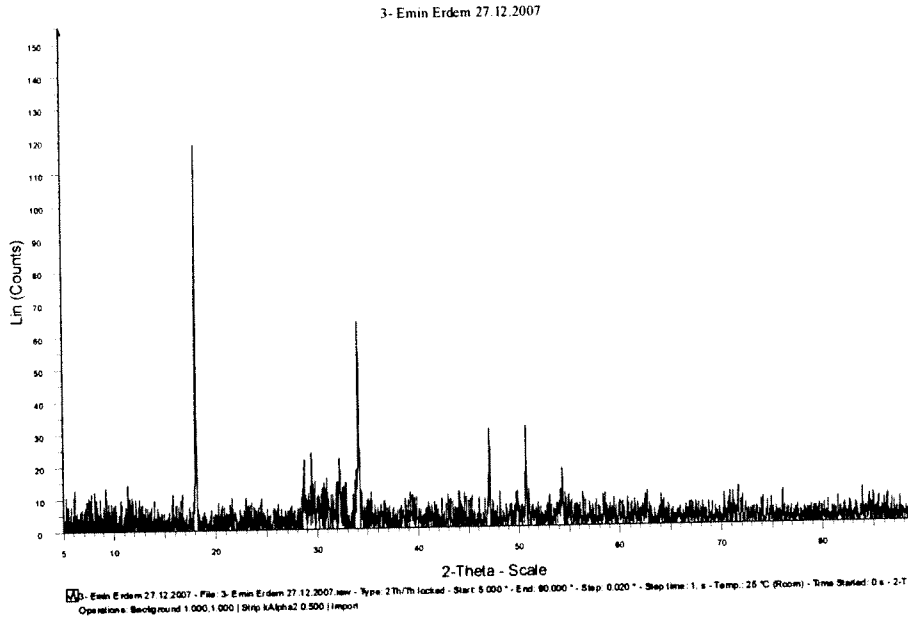
Şekil 4.24 MH içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



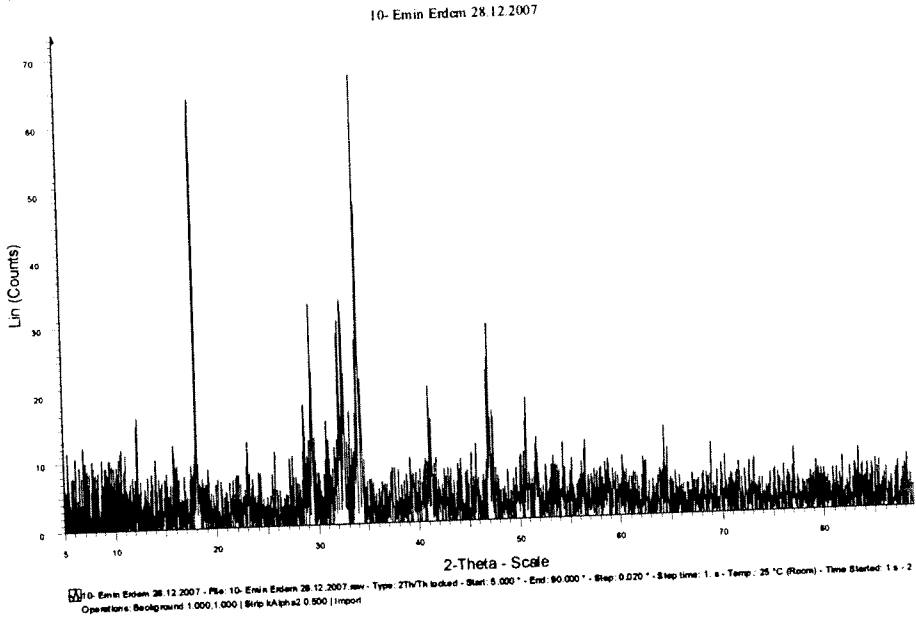
Şekil 4.25 KL içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



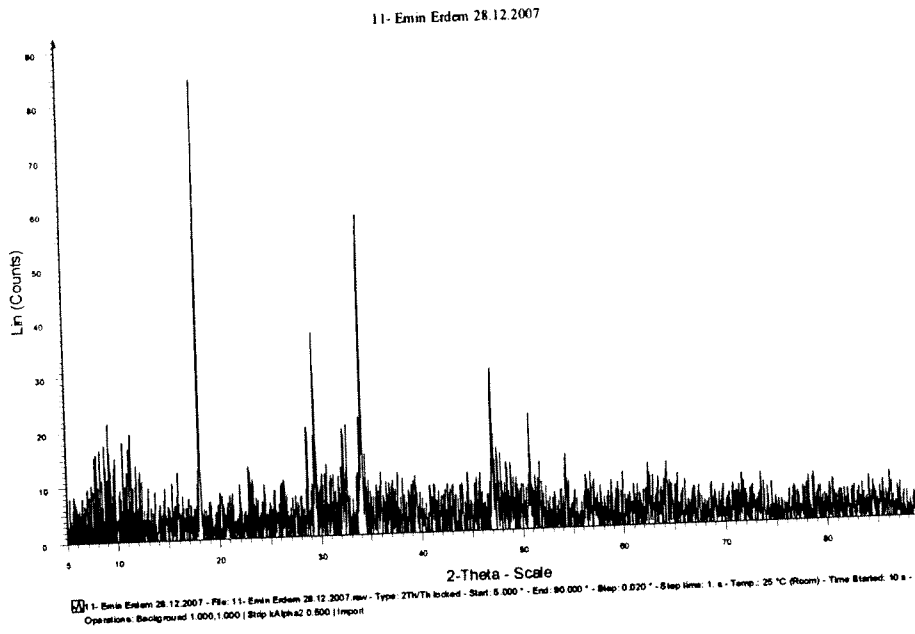
Şekil 4.26 KL içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



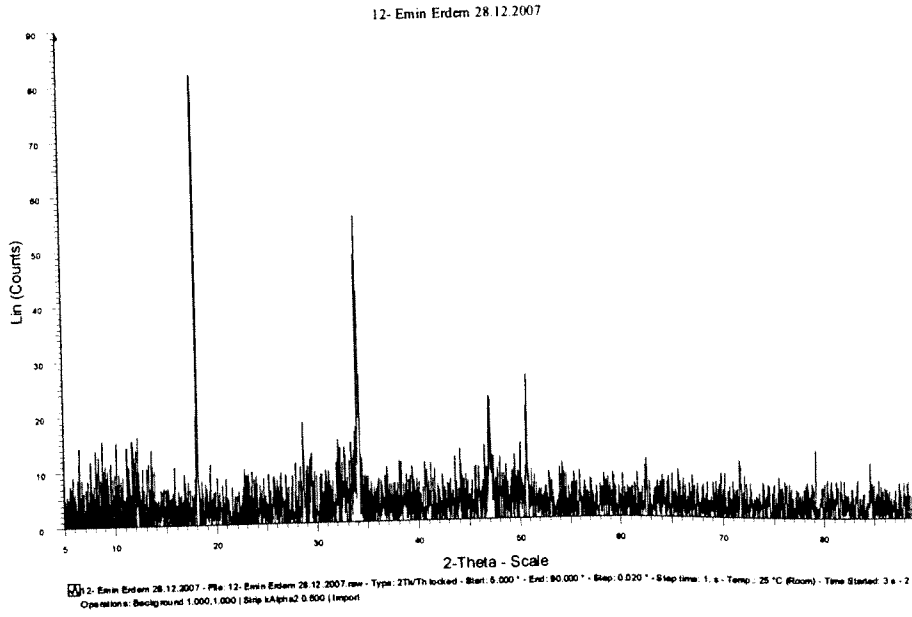
Şekil 4.27 KL içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



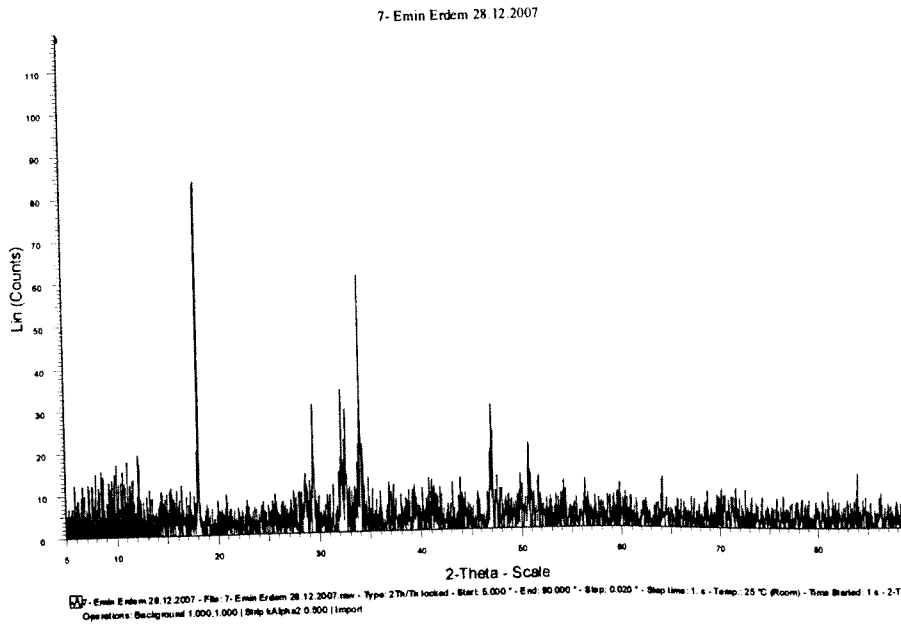
Şekil 4.28 MH/KL: 1/3 içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



Şekil 4.29 MH/KL: 1/3 içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı

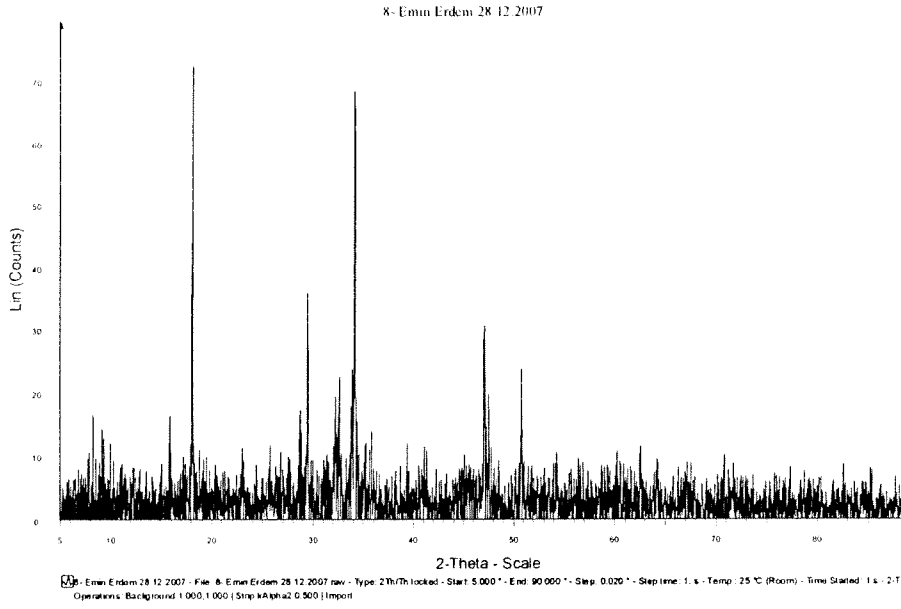


Şekil 4.30 MH/KL: 1/3 içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı

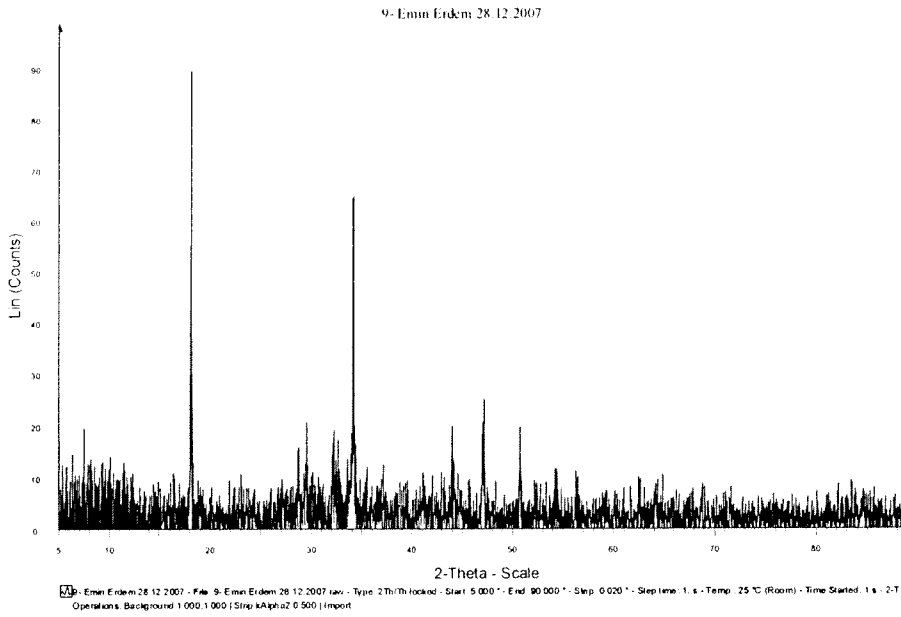


Şekil 4.31 MH/KL: 3/1 içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı

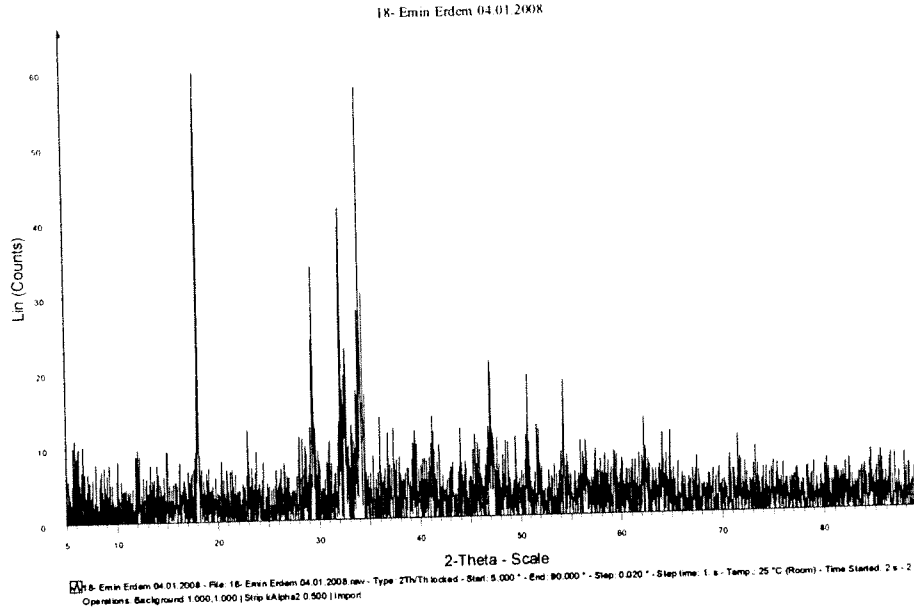




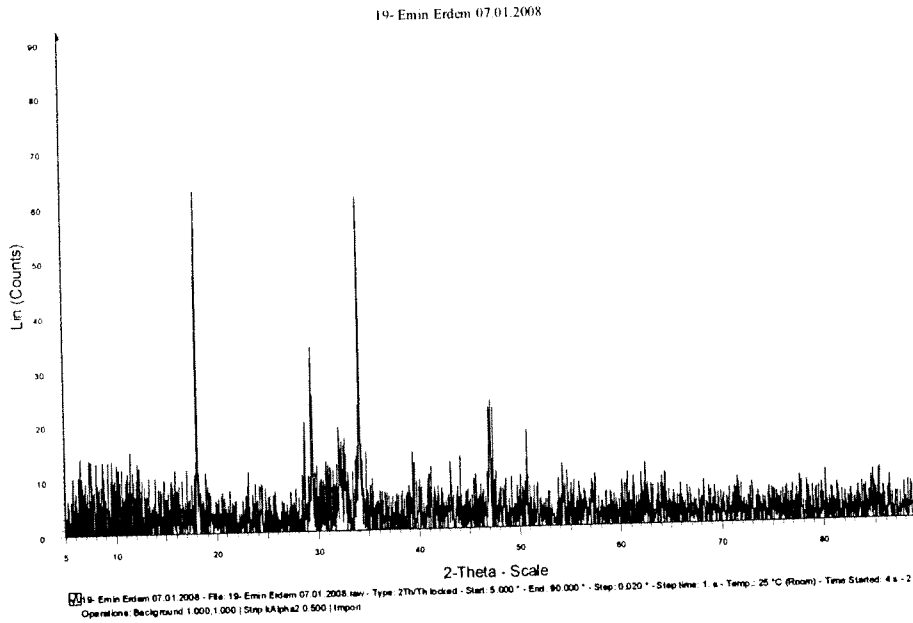
Şekil 4.32 ML/KL: 3/1 içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



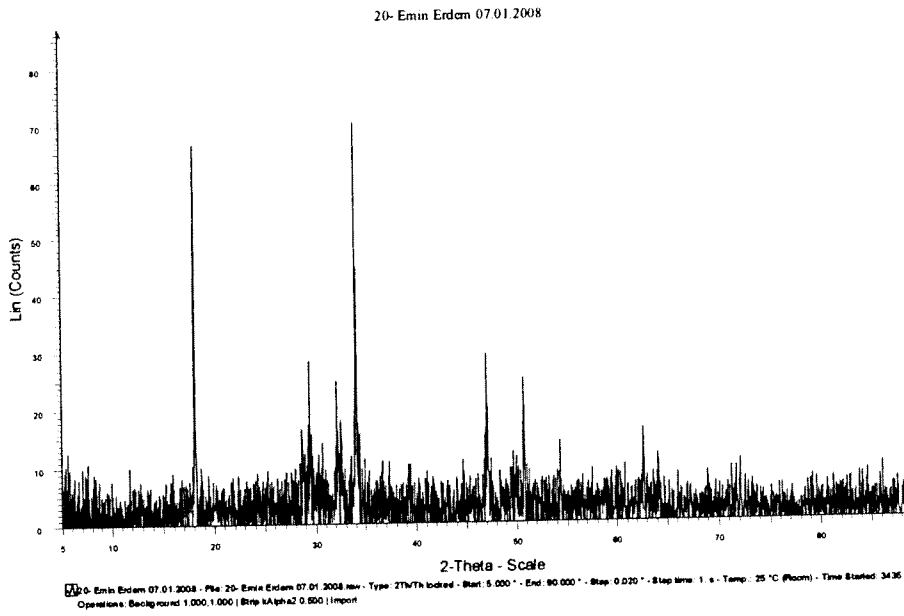
Şekil 4.33 ML/KL: 3/1 içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



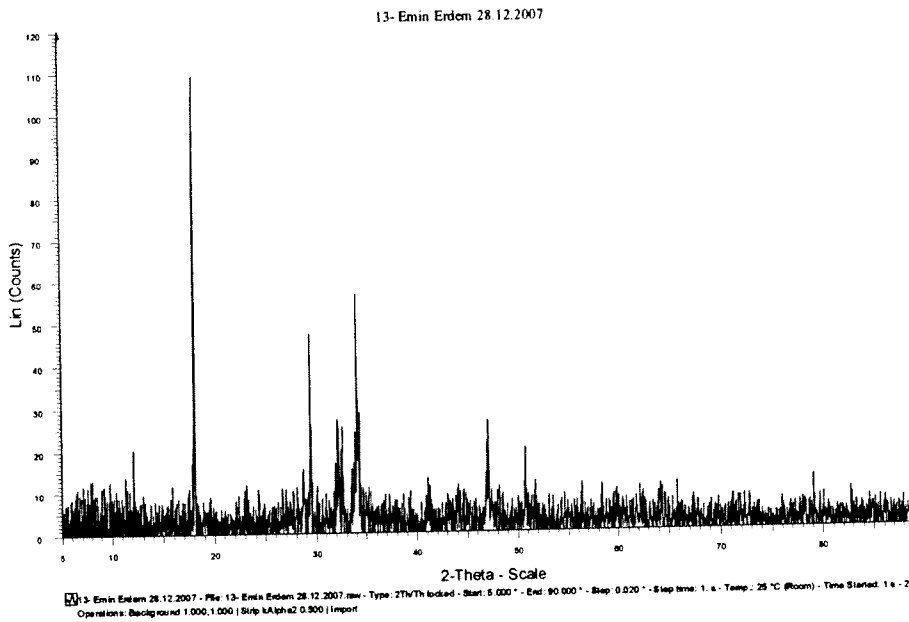
Şekil 4.34 HH içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



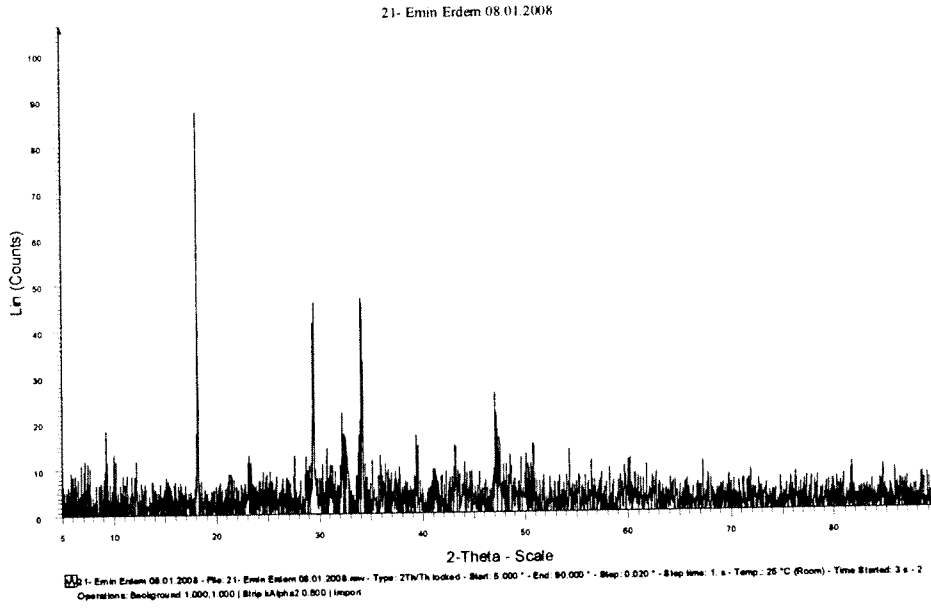
Şekil 4.35 HH içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



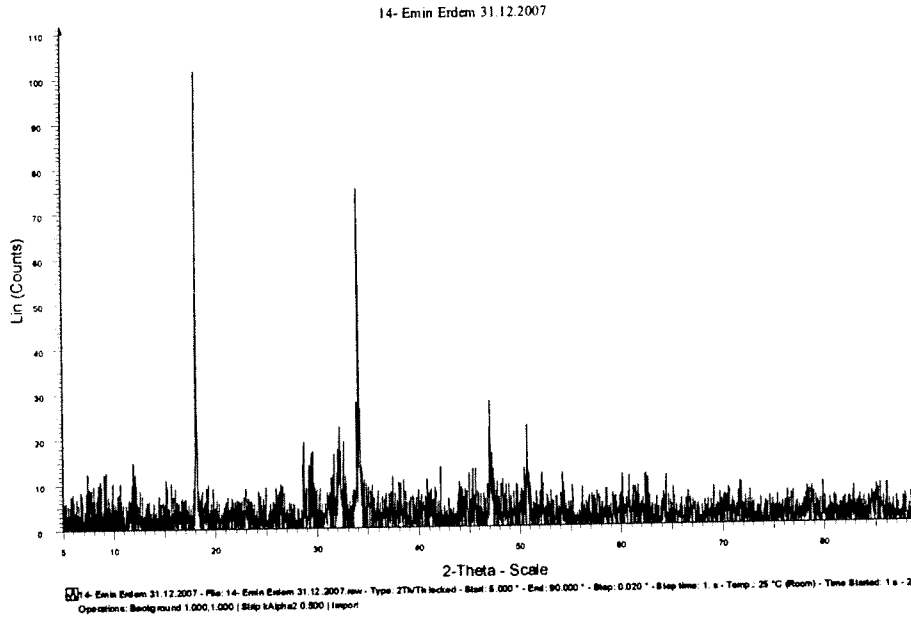
Şekil 4.36 HH içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



Şekil 4.37  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  içeren 2 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı



Şekil 4.38  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  içeren 7 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı

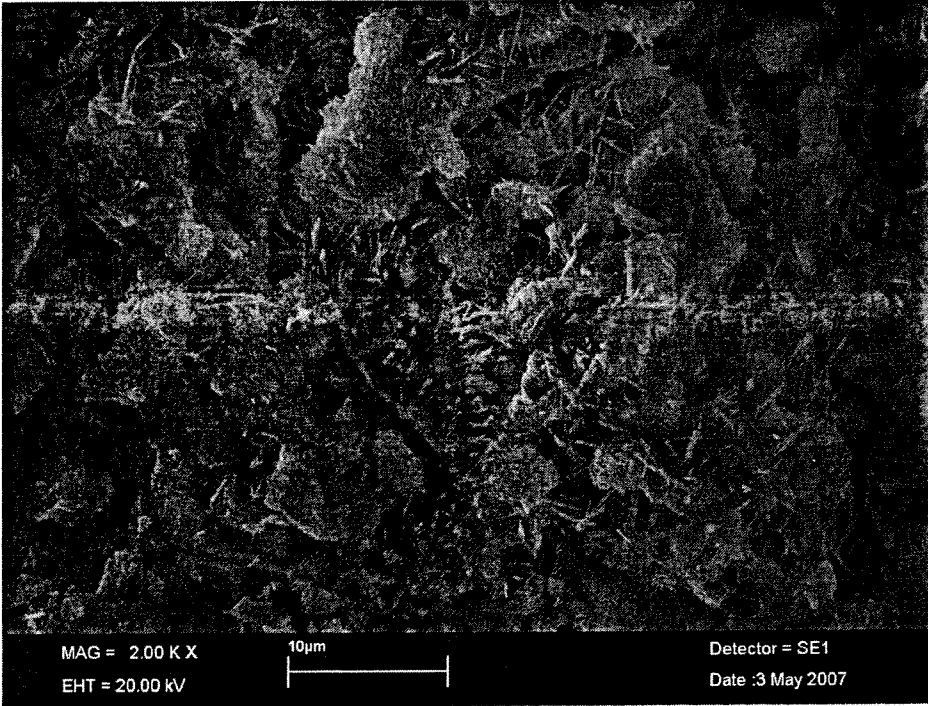


Şekil 4.39  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  Sodyum ditiyonit içeren 28 günlük hidrate OPÇ'nin X-ray difraktoğramı

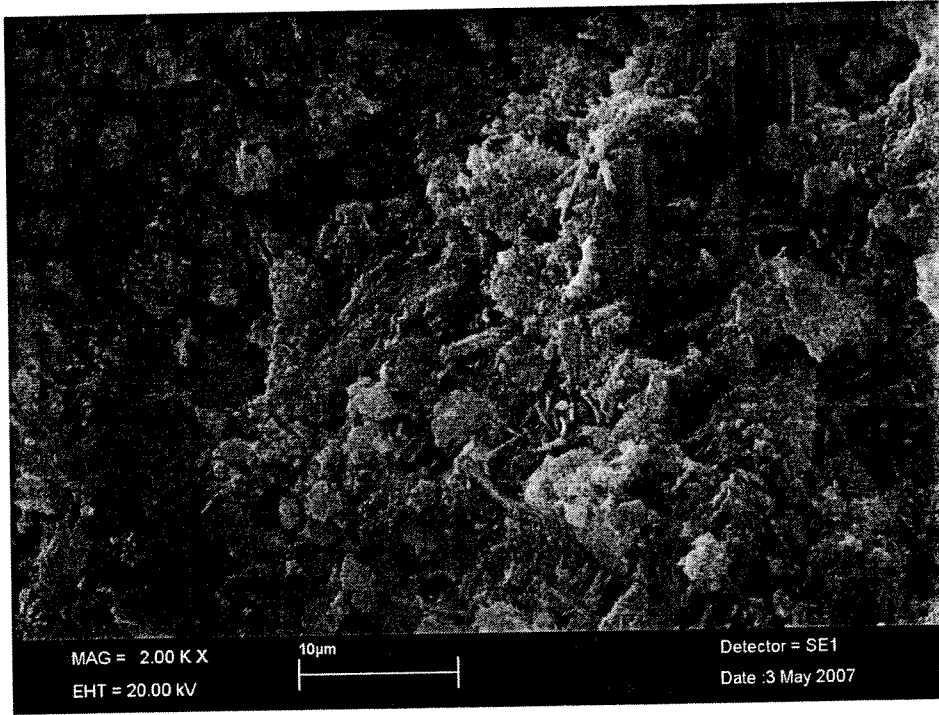
#### 4.9 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Hidrate örneklerin SEM mikroğrafları Resim 4.1-21'de verilmektedir. Mikrograflarda iğne şeklindeki kristaller etringite, hemen hemen her tarafa yayılmış çiçeği andıran lifli yapılar kalsiyum silikat hidratlara, koyu renkli hegzagonal plaka şeklindeki kristaller kalsiyum hidroksite ait yapılardır ( BENTUR ve COHEN,1991). Görüldüğü gibi tüm OPÇ karışımlarının aynı yaştaki hidrasyon ürünlerinin gelişimlerinde göze çarpan bir farklılık yoktur.

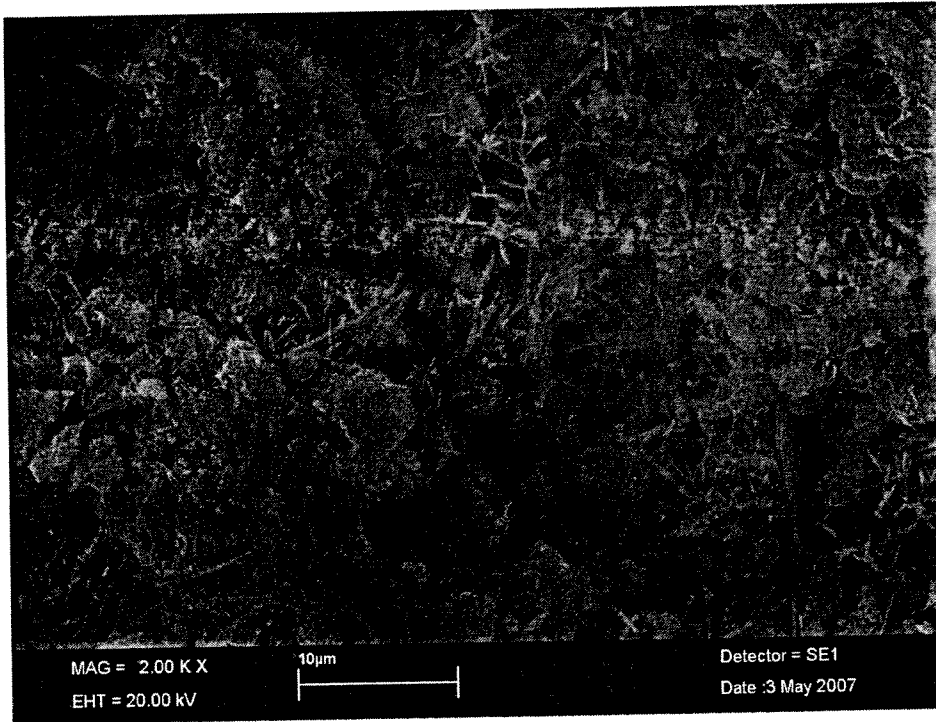
Mikroğraflara bakıldığında hidrasyonun ilerlemesine paralel çimento tanecikleri yüzeyinde öncelikle iğne şeklindeki etringit kristallerinin ve yaygın olarak ve kademeli şekilde büyüyen kalsiyum silikat hidrat jellerinin geliştiği gözlenmektedir. İlerleyen hidrasyon periyodunda etringit ve kalsiyum silikat hidrat fazlarına ilave olarak kalsiyum hidroksit ve hidrogarnet fazları da izlenmektedir. 28 günlük hidrate örneklerde 2 ve 7 günlük pastalara oranla kalsiyum silikat hidratların daha yoğun olarak gözleendiği, kalsiyum hidroksit yapısının oluşumunu tamamladığı ve belirginleştiği, etringit kristallerinin ise diğer hidrasyon ürünleri yanında daha az gözleendiği izlenmektedir.



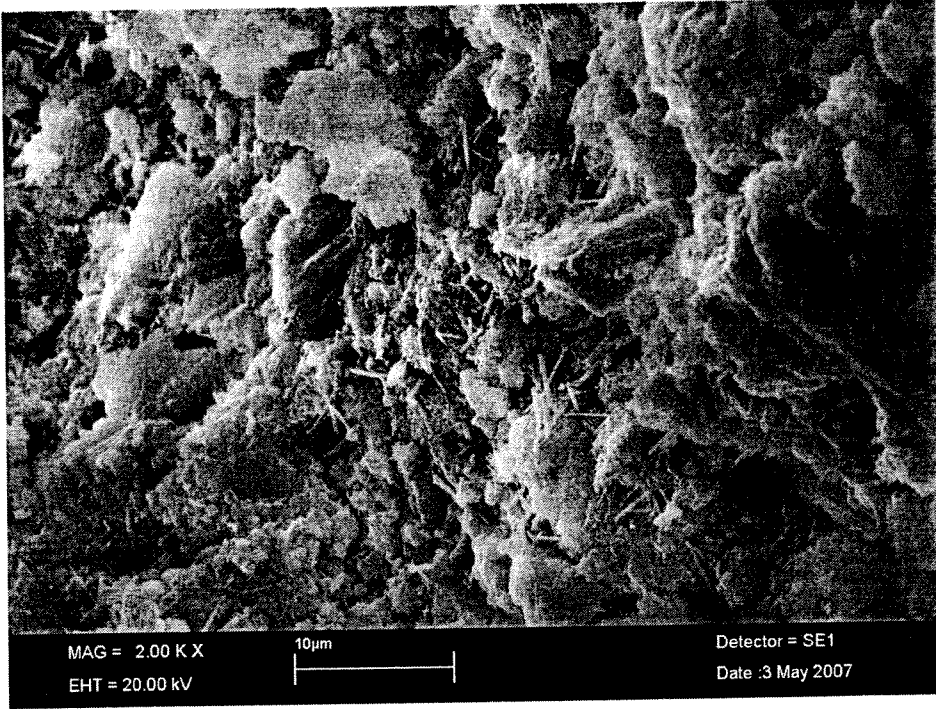
**Resim 4.1** Orijinal hidrate OPÇ örneklerinin 2 günlük SEM mikroğrafları



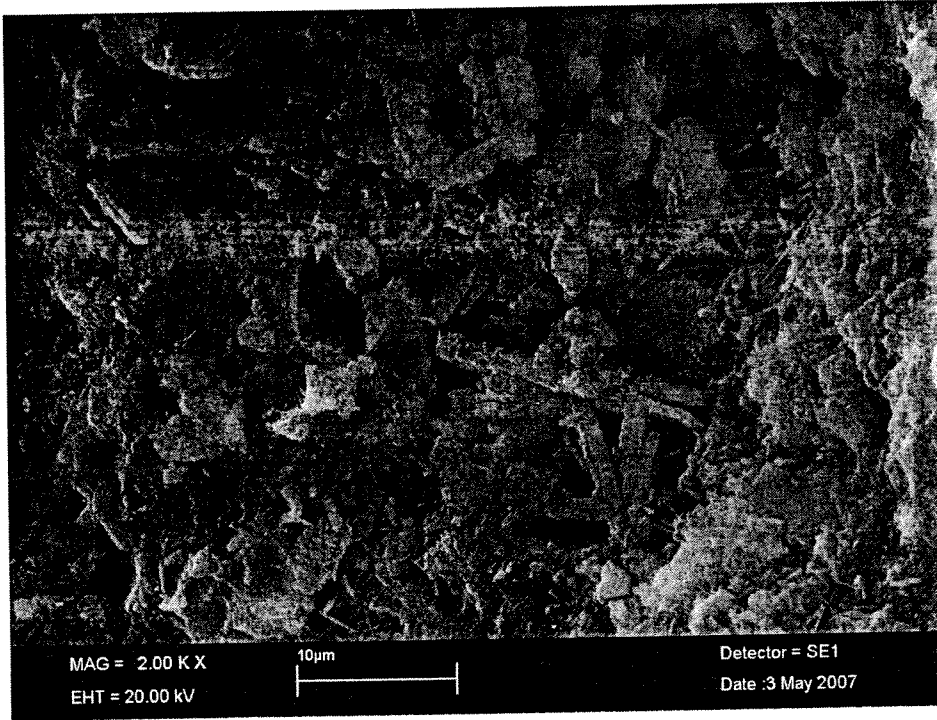
**Resim 4.2** Orijinal hidrate OPÇ örneklerinin 7 günlük SEM mikroğrafları



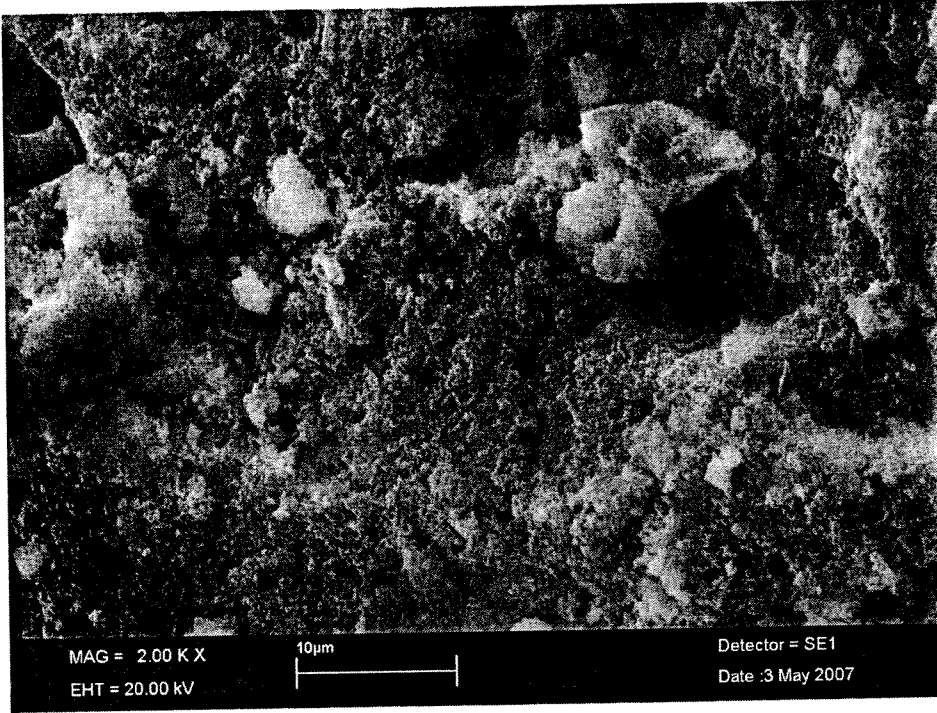
**Resim 4.3** Orijinal hidrate OPÇ örneklerinin 28 günlük SEM mikroğrafları



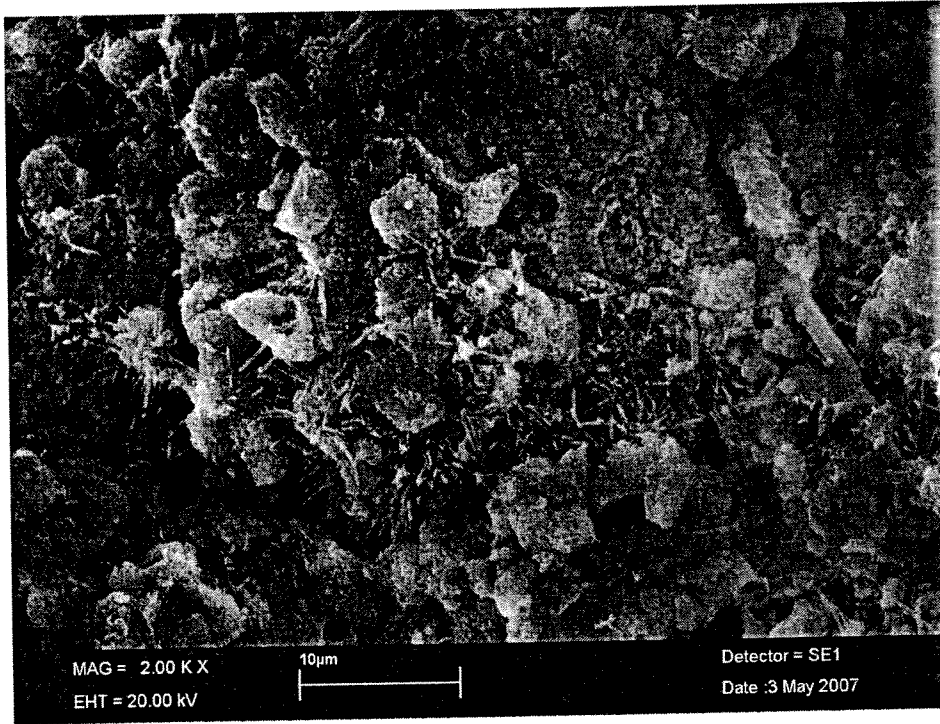
Resim 4.4 KL içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



Resim 4.5 KL içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları

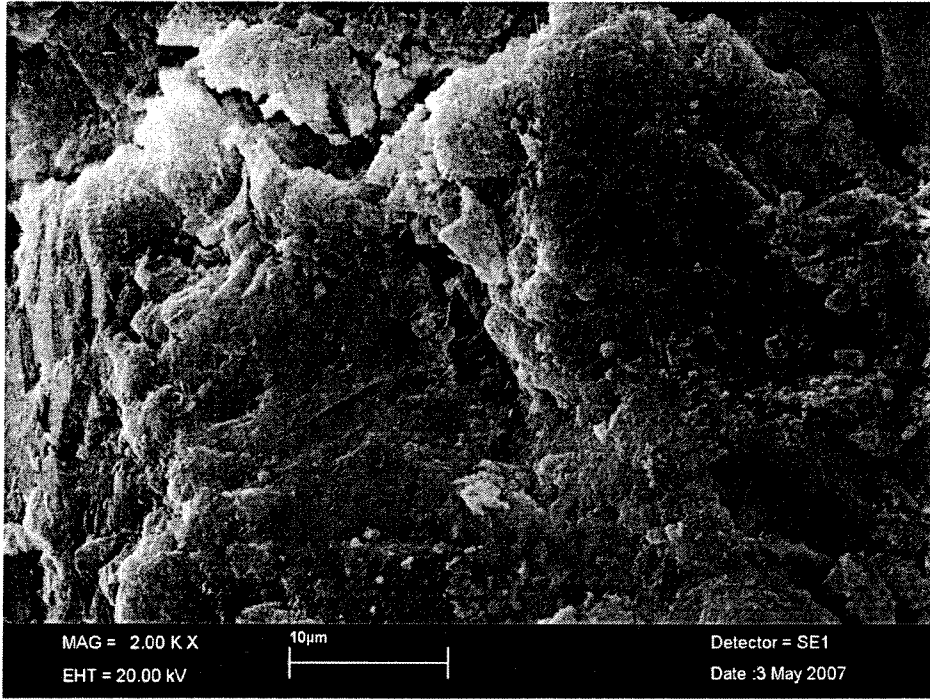


**Resim 4.6** KL içeren 28 günlük hidrate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları

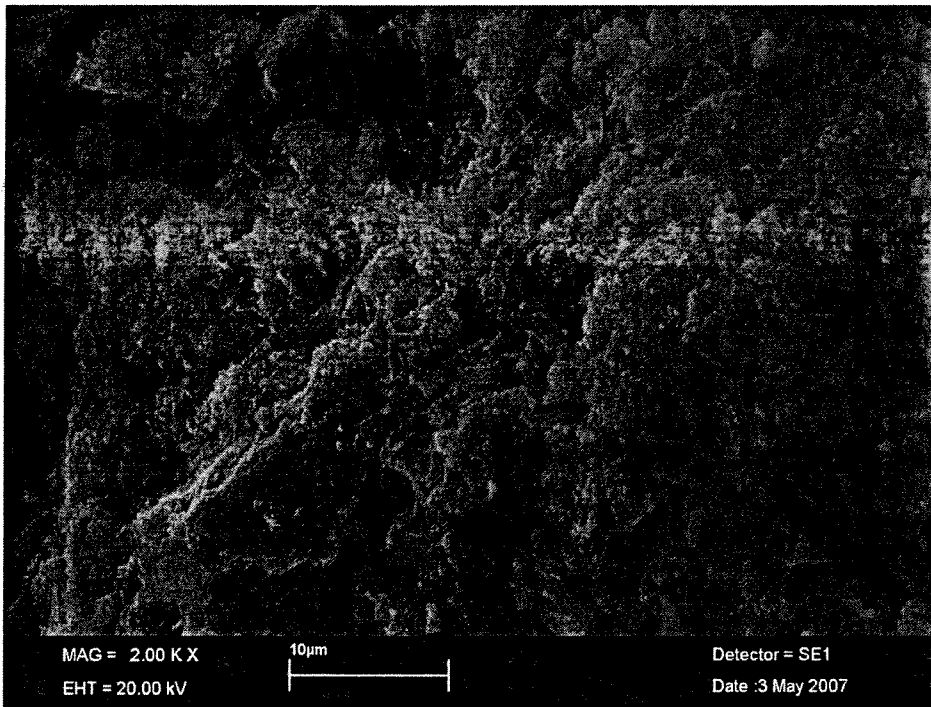


**Resim 4.7** MH içeren 2 günlük hidrate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları

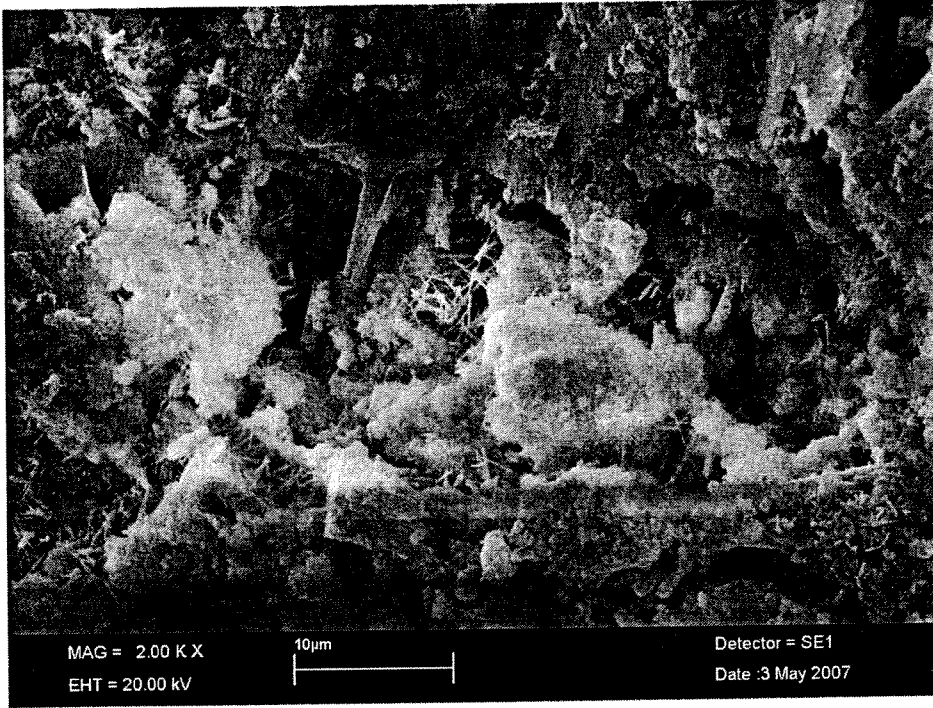




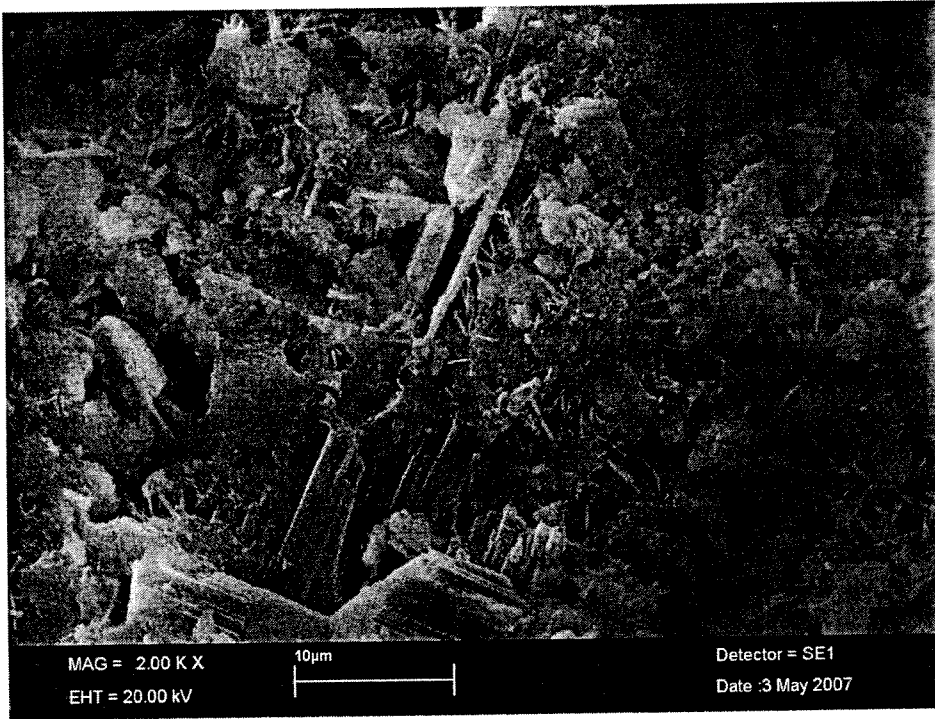
Resim 4.8 MH içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



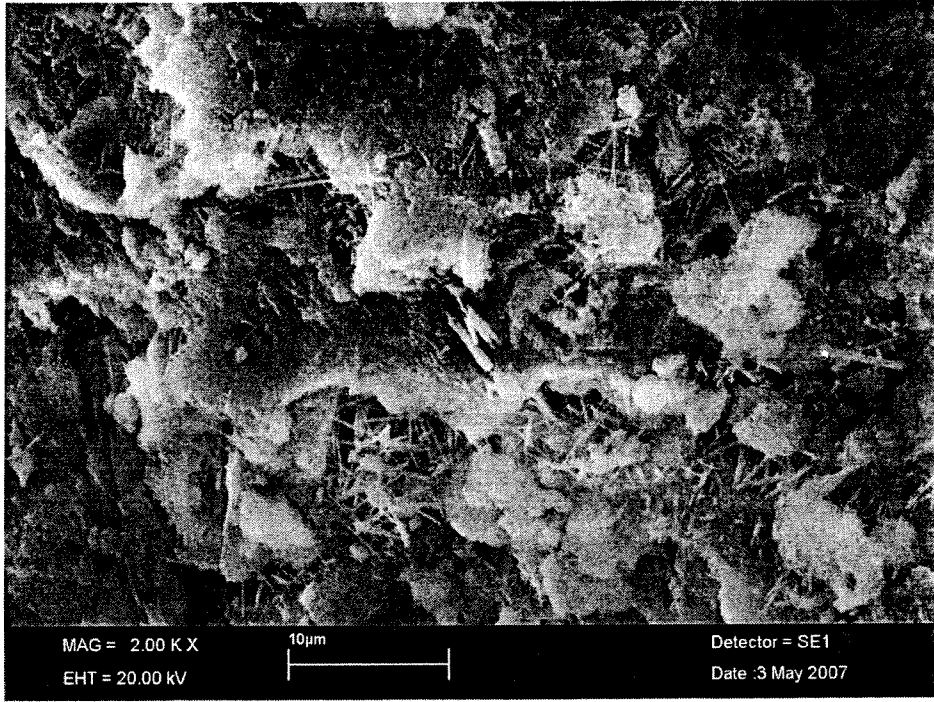
Resim 4.9 MH içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



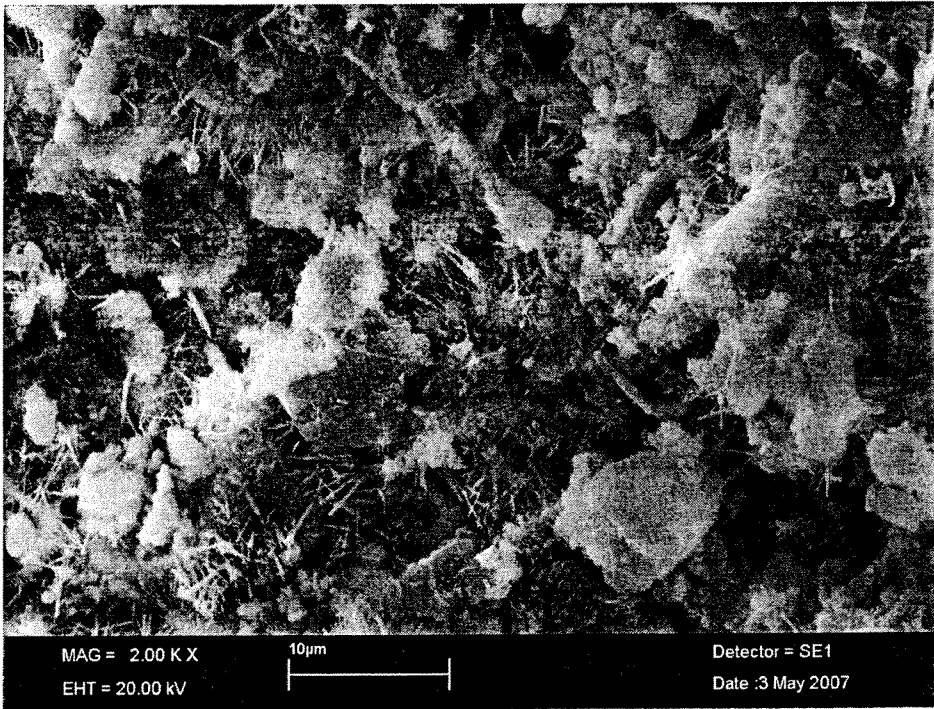
Resim 4.10 HH içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



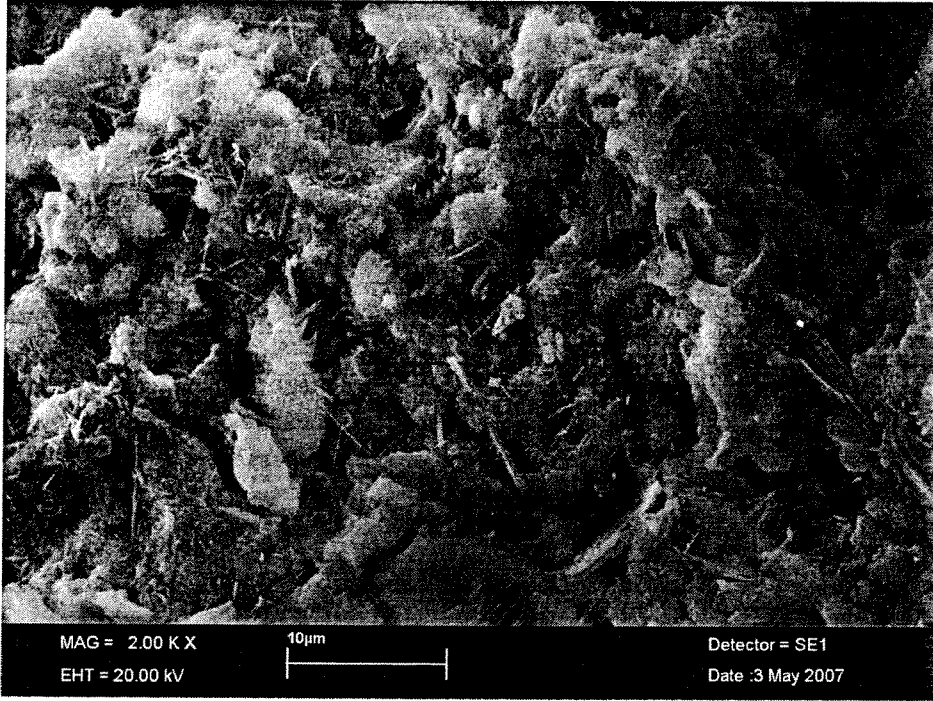
Resim 4.11 HH içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



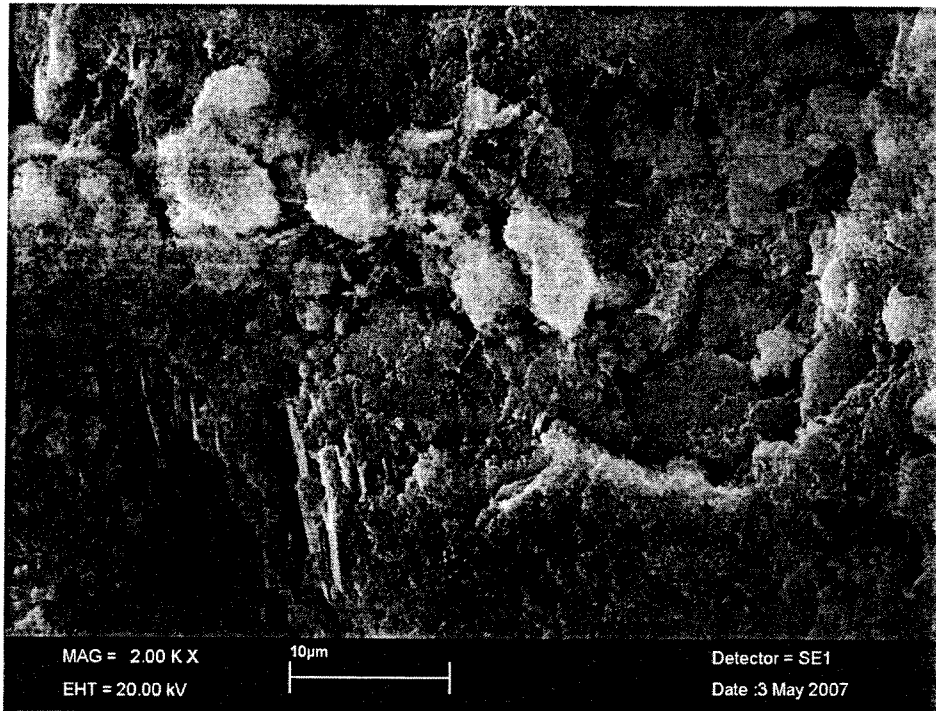
**Resim 4.12** HH içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



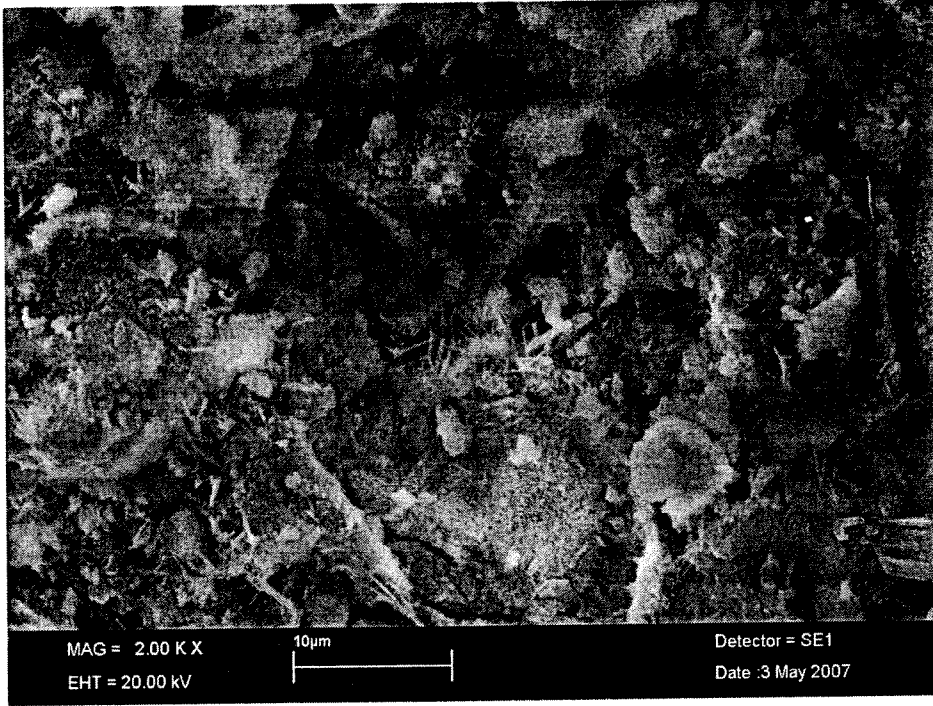
**Resim 4.13** MH/KL: 3/1 içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



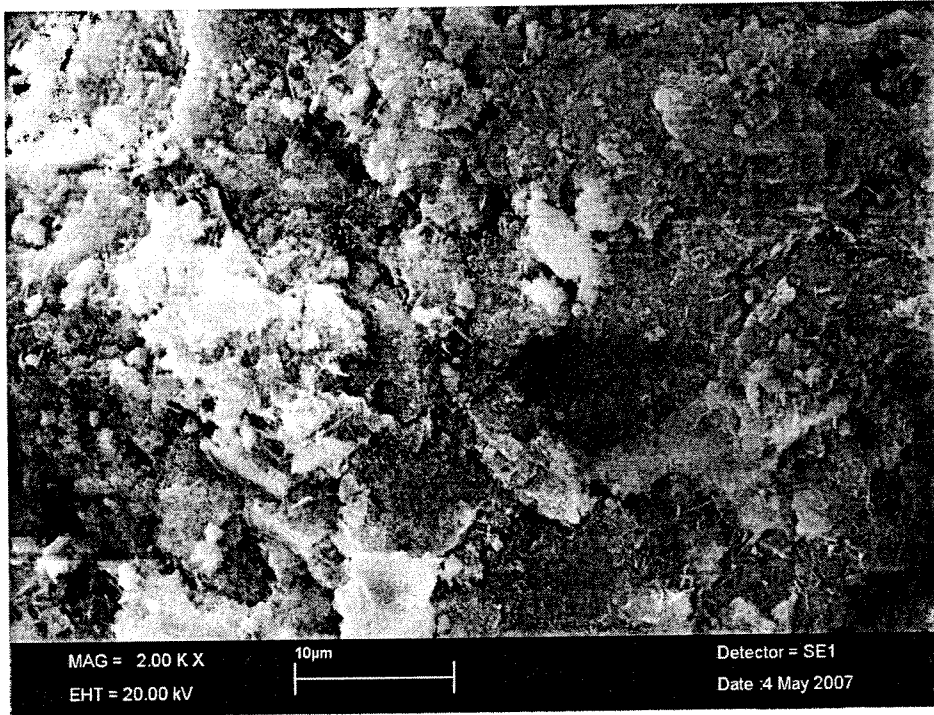
**Resim 4.14** MH/KL: 3/1 içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



**Resim 4.15** MH/KL: 3/1 içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları

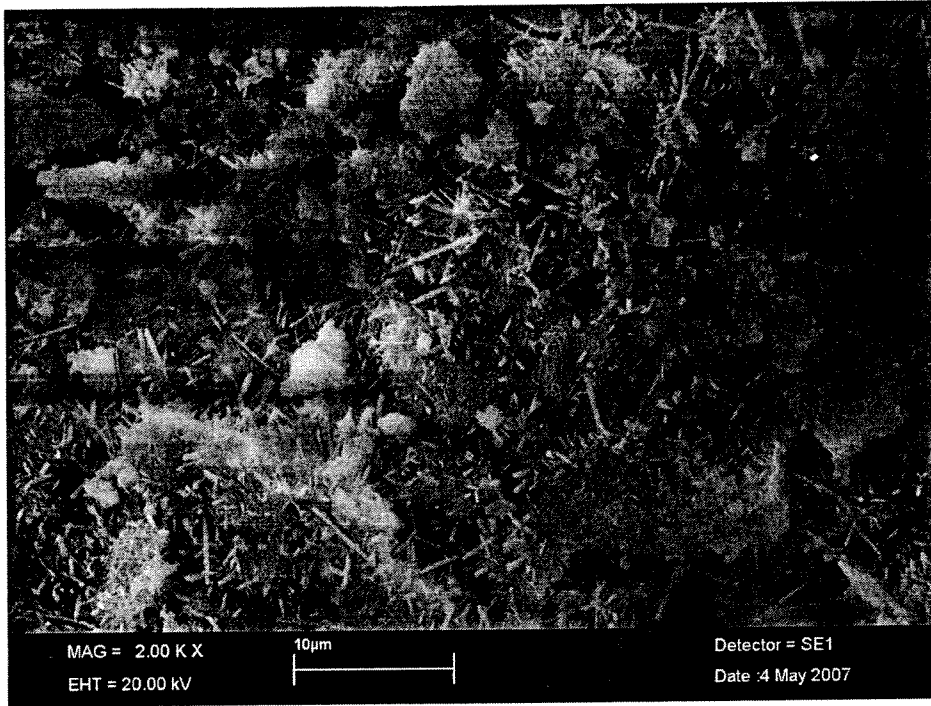


Resim 4.16 MH/KL: 1/3 içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları

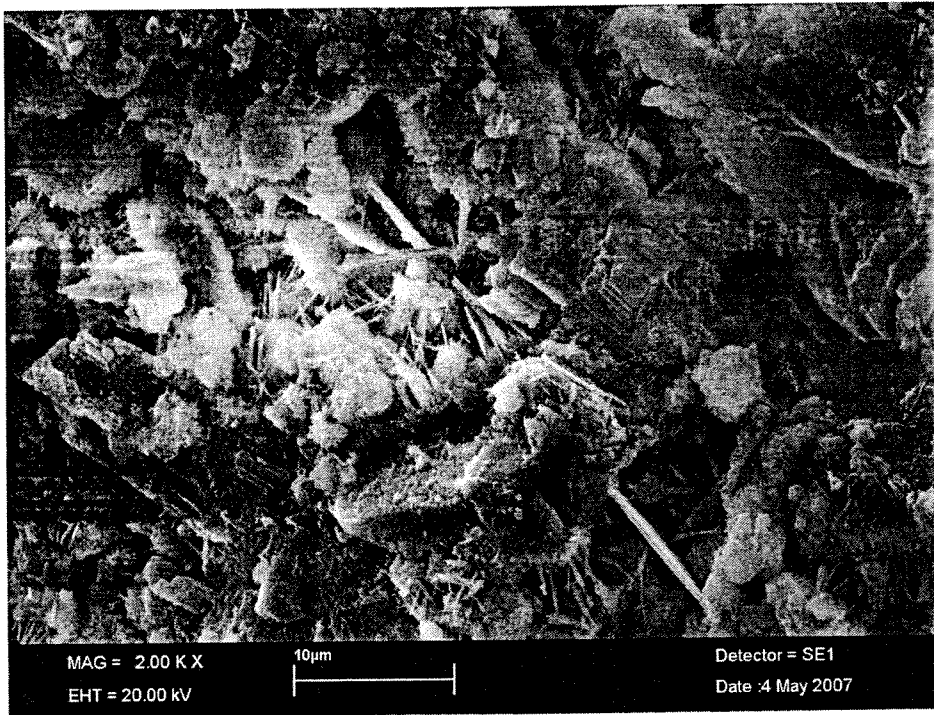


Resim 4.17 MH/KL: 1/3 içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları

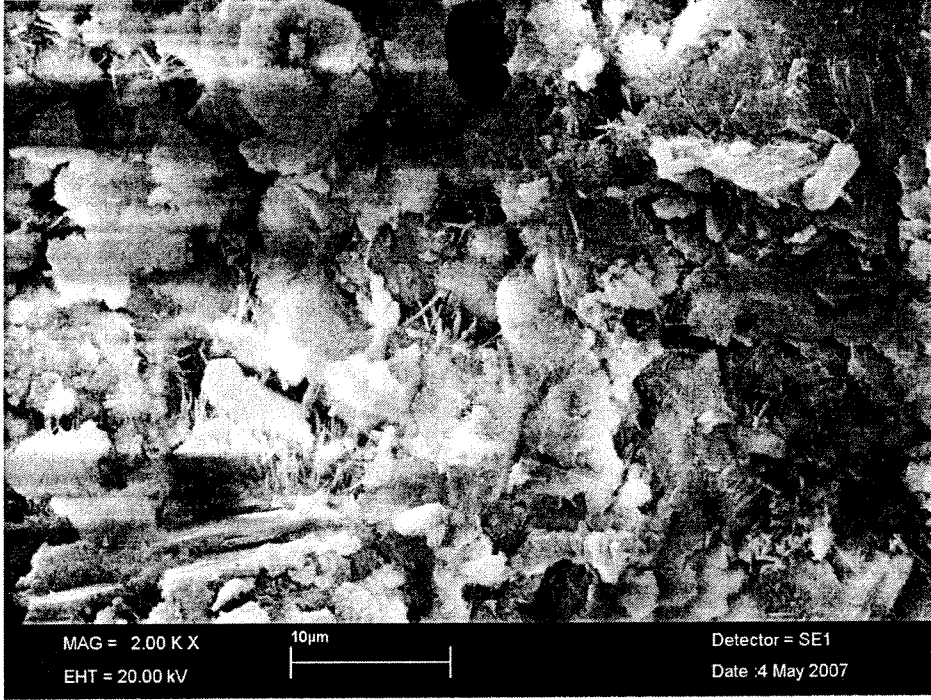




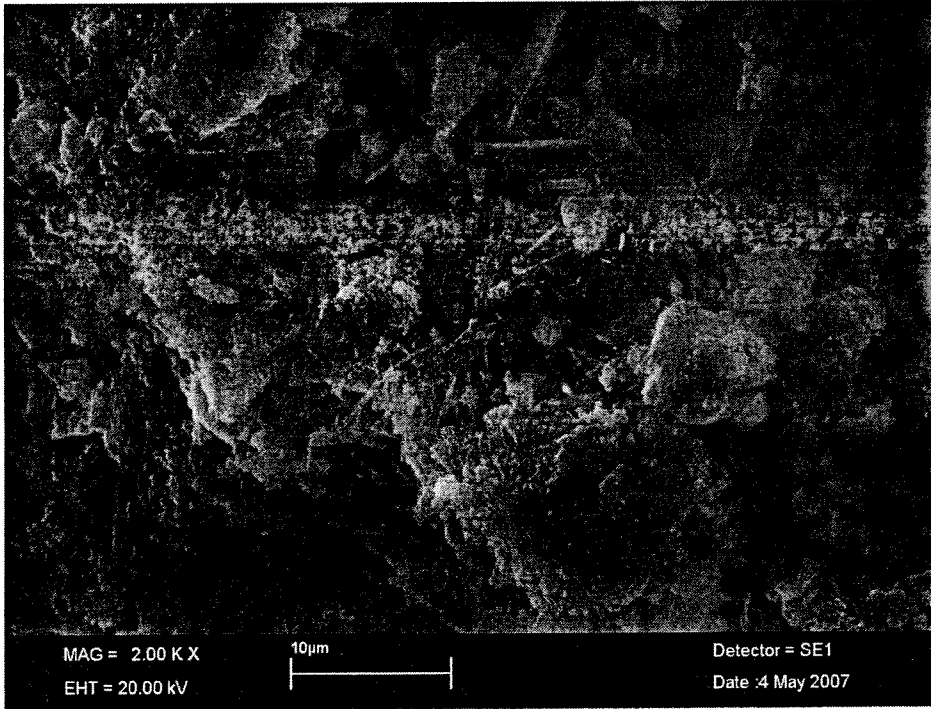
Resim 4.18 MH/KL: 1/3 içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



Resim 4.19  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  içeren 2 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



Resim 4.20  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  içeren 7 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları



Resim 4.21  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  içeren 28 günlük hidarate OPÇ örneklerinin SEM mikroğrafları

## V. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1 Demir(II)sülfatmonohidratın hazırlanması

Çalışmada çimentolardaki Cr(VI)'yı indirmek amacıyla üç tip demir(II)sülfat kullanıldı. Bunlar orijinal HH, HH'ın etüvde hava atmosferinde kalsine edilmesiyle ele geçen MH\* ve inert atmosferde kalsine edilmesiyle elde edilen MH şeklindedir. Hepta hidratın monohidrata dönüşümü için optimum sıcaklık ve kalsinasyon süresi olarak 130°C ve 20 dakika bulunmuştur. Bu değer hem inert ortamda hem de atmosferik ortamda kalsine edilen HH için aynıdır.

Cr(VI) indirgemedede en iyi sonuçlar HH'ın optimum şartlarda inert ortamda kalsine edilmesiyle elde edilen MH ile elde edilmiştir. Dolayısıyla çimentolar için en iyi indirgen olarak önerilebilir. Ancak etüvde kalsine edilmiş MH\* bileşiği de kullanılabilir. Etüvde kalsinasyon sırasında Fe(II)'nin yaklaşık %20-25 oranında Fe(III)'e yükseltgenmesiyle bir kayıp gerçekleştiği için MH\* bir miktar daha fazla eklenmiştir. Fazla MH\* eklemenin çimento özelliklerine çimento renginin yeşile kaydırması dışında önemli bir olumsuz etkisi yoktur. Özellikle inert ortamda kalsinasyon sırasında harcanan inert gaz ve diğer işletme zorluklarının getireceği ekstra maliyetler dikkate alındığında Cr(VI) içeriği çok yüksek olmayan çimentolarda havada kalsine MH\* bileşiğinin de başarıyla kullanılabileceği söylenebilir. Çok aşırı oranda Cr(VI) içeren çimentolara MH\* daha fazla ekleneceği için renk değişimi ve aşırı demirin çimento içinde bazik ortamda çökmesiyle oluşacak Fe(OH)<sub>3</sub>'in hidrolik (bağlayıcı) özelliği olmaması nedeniyle bir miktar dayanım kaybı da söz konusu olabileceği de dikkate alınmalıdır.

Heptahidrat ve monohidratlar ile yapılan deneylerde Cr(VI) içeriğini 2ppm altına çekecek optimum karışım oranları sırasıyla OPÇ, PPÇ ve PÇ için MH (%0,14 - 0,26 - 0,05), HH (% 0,16 - 0,08 - 0,04), MH\* (%0.23 - 0,38 - 0,09) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre;

a) her üç tip çimento için başarılı sonuçlar vermesine rağmen; çimentonun raf ömrünü öğütme sırasında açığa çıkan hidrasyon suyu nedeniyle düşüren hepta hidratın kullanılmaması veya hemen harcanacak çimentolar için tercih edilmesi gerektiği,



b) Özellikle yüksek Cr(VI) içeriğine sahip çimentolarda (genellikle OPÇ ve PPÇ) inert ortamda kalsine edilmiş MH'ın kullanılması gerektiği,

c) Cr(VI) içeriği çok yüksek olmayan OPÇ, PPÇ ve genellikle her zaman düşük Cr(VI) içeriğine sahip PÇ tipi çimentolar için hava atmosferinde kalsine edilmiş MH\*'ın da başarıyla kullanılabilceği,

d) Denemelerde kullanılan üç tip demir sülfatın çimentonun hidrolik özelliklerine olumsuz bir katkısının izlenmediği, sadece çok aşırı MH\* kullanımında harç renginin hafifçe yeşile kaydığı,

e) Tüm demir(II)sülfat tiplerinde basınç dayanımlarında ve hacimce genleşme testlerinde bir olumsuzluk izlenmediği, sadece piriz sürelerinde küçük sayılabilecek değişimler olduğu,

f) Mikro yapı analizlerinde orijinal OPÇ'ye oranla demir sülfat eklenmiş karışımların hidrasyon ürünlerinde bariz bir fark izlenmediği ve başarıyla kullanılabilceği söylenebilir..

## 5.2 Katı lignin (KL)

KL ile yapılan denemelerde Cr(VI) içeriğini 2ppm altına çekecek optimum karışım oranları sırasıyla OPÇ, PPÇ ve PÇ için KL (% 0,44 - 0,40 - 0,16) olarak bulunmuştur.

Denemelerde kullanılan KL suda çözünebilir lignosülfat benzeri yapıdadır ve bazik ortamdaki çözünürlüğü yüksektir. Yapılan ön denemelerde asit eklenip çöktürülerek elde edilen katı ligninin Cr(VI) aktivitesinin sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğundan yeterli olmadığı belirlenmiştir. Bu şekilde elde edilen KL kuvvetli bazik ortamda yavaş yavaş çözünmeye başlamış olsa bile test metoduna göre 15 dakikada Cr(VI) indirgeme işlemini tam olarak gerçekleştirilememiştir.

KL çimentonun suyla karıştırılması sırasında çimento partikülleri arasındaki sürtünme kuvvetlerini azaltarak daha az miktarda su ile harcın karıştırılabilmesini sağlar. Bir başka ifade ile su azaltıcı etki yapar. Çimento harcı içindeki karıştırma suyu ne kadar fazla olursa hidrasyonun tamamlanmasından sonra fazla suyun çimento fazı içinde oluşturduğu boşlukların sayısı ve hacmi o denli artar. Betonun geçirimsizliği azalır ve buna bağlı olarak dayanım düşer. Bu nedenle çimentolara eklenen KL'nin iki temel avantajı vardır. Birincisi

Cr(VI) giderimini sağlar ikincisi ise su/çimento oranını düşürerek dayanım artışı ve betonun geçirimsizliğinde iyileşme sağlar.

Denemelerde Cr(VI) gidermede kullanılacak KL için optimum oran olarak OPÇ için %0,44 bulunmuştur. Çimentolara tek başına eklenen KL çimentoların piriz sürelerini, su/çimento oranlarını ve dayanımlarını etkilemiştir. KL eklenmesi ile çimentolarda;

a) Eklenen KL miktarı arttıkça su/çimento oranının azaldığı net olarak izlenmektedir. Çimento dayanım testlerinde normal kıvamın gerektirdiği miktardan daha fazla su eklendiğinde KL içeren çimentoların dayanımlarının önemli ölçüde düştüğü, normal kıvam tayini için gerekli miktarda su eklendiğinde ise çimento dayanımlarının çok fazla değişmediği hatta bazen daha yüksek çıktığı,

b) Çimentolara eklen KL miktarı arttıkça piriz başlangıç süresi ciddi derecede kısılırken, piriz sonu süresinin uzadığı ancak tüm değerlerin TS24 sınır değerleri içinde kaldığı;

c) Eklenen KL miktarı diğer katkılara göre bir miktar daha yüksek olduğu ve bu nedenle pirizlenme sürecinin çözümlü fazında yoğun şekilde bulunan KL nedeniyle etkilendiği, ancak çimentonun daha ince öğütülmesiyle bu dezavantajın ortadan kalkacağı dayanımların biraz daha yükselebileceği,

d) Yüksek oranda KL içeren karışımlarda bile hidrasyon ürünlerinin daha yavaş ve dengeli büyümesi nedeniyle çimentoların dayanımlarında önemli bir düşme gerçekleşmediği, piriz süresinin uzaması dışında bir olumsuzluk olmadığı;

e) KL kullanılarak hazırlanan hidrate çimentoların mikro yapı analizlerinde hidrasyon ürünleri yönünden orijinal OPÇ karışımına göre bir farklılık olmadığı;

f) KL katkısının OPÇ ve PPÇ için benzer olduğu ve dayanımları hafif yükseltmekle birlikte çok fazla etkilemediği, ancak PÇ tipi çimentoda dayanımların yüksek orandaki KL katkısı nedeniyle çok hafifçe düştüğü;

g) KL'nin çimentolardaki Cr(VI) gideriminde kullanımıyla önemli bir atık madde olan ligninin endüstriyel değerlendirilmesinin gerçekleştirilebileceği söylenebilir.

### 5.3 KL-MH karışımları

Cr(VI) içeriğini 2ppm altına çekecek optimum karışım oranları sırasıyla OPÇ, PPÇ ve PÇ için KL/MH:3/1 karışımları için (%0,24 - 0,24 - 0,04), KL/MH:1/3 karışımları için (%0,27 - 0,28 - 0,05) değerleri bulunmuştur.

Denemelerde olumlu sonuçlar elde edilen KL ve MH'in değişik oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan MH/KL:1/3 ve MH/KL:1: 3/1 karışımlarından diğer karışımlara oranla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle MH/KL: 3/1 olan karışımla elde edilen sonuçlar çok iyidir. Bu şekilde hazırlanan karışımların piriz süreleri kontrol karışımına daha yakındır ve hem de dayanımları daha yüksektir.

MH/KL:3/1 karışımı biraz daha fazla katkı eklemek gerekmele birlikte dayanım yönünden oldukça iyidir. Bu karışımın veriminin fazla MH içeren karışıma göre düşük olması MH'daki Fe(II) iyonlarının bir kısmının ortamda daha yoğun olarak bulunan KL tarafından adsorbe edilmesiyle ilgilidir. Ancak bu haliyle bile çimentolar için başarıyla kullanılabilir.

En iyi sonucun MH/KL:3/1 oranındaki karışımdan elde edildiği söylenilebilir. Bu karışımın kullanımı ile Cr(VI) gidermede daha etkin olan MH'dan yararlanılırken diğer yandan KL'nin Cr(VI) giderme etkisi yanında su azaltıcı etkisinden de yararlanılmış olur. Bir başka avantaj olarak yüksek oranda KL içeren karışımlarda piriz süresinin aşırı değişiminin önüne de geçilmiş olur.

Hidrate çimento örneklerinin mikro yapı analizlerinde hidrasyon ürünleri yönünden orijinal kontrol karışımına göre bir farklılık izlenmediği ve KL/MH: 3/1 ve 1/3 karışımlarının çimentolar için Cr(VI) gidermede güvenle kullanılabilceği söylenebilir.

### 5.4 Diğer indirgeyiciler

Denemelerde kullanılan diğer indirgeyici maddelerin tümü Cr(VI) indirgemede iyi sonuçlar vermiş sadece FeS ile başarılı olunamamıştır. Cr(VI) içeriğini 2ppm altına çekecek optimum karışım oranları sırasıyla OPÇ, PPÇ ve PÇ için SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (%0,036 - 0,025-0,010) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (%0,10 - 0,07 -0,04), NaHSO<sub>3</sub> (%0,28 - 0,27-0,12), N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (%0,24 - 0,16-0,09) olarak bulunmuştur.

En iyi sonuçlar  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile elde edilmekle birlikte  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NaHSO}_3$  de düşük miktarlarda eklendiklerinde etkili indirgeme yapabilmektedir. Ancak  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ağır metal içermesi,  $\text{N}_2\text{H}_4$   $\text{H}_2\text{O}$  çözelti halinde bulunması,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NaHSO}_3$  ise aşırı kullanıldıklarında çimento hidrasyonunda alkali-silika reaksiyonuna neden olduğu için riskli olan sodyum iyonlarını içermesi nedeniyle çimentolarda Cr(VI) gideriminde kullanımlarında bazı sınırlamalar vardır. Özellikle yüksek oranda sodyum içermeyen çimentolarda  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ve  $\text{NaHSO}_3$  başarıyla kullanılabilir. Ancak bu iki bileşiğin kararsız oluşu ve kötü kokulu olması dikkate alınmalıdır. FeS ise Cr(VI) gidermede bazik ortamda çözünmemesi nedeniyle çimentolarda Cr(VI) gideriminde kullanılamaz.

### 5.5 Sonuç ve öneriler

Sonuç olarak çimentolarda Cr(VI) gideriminde MH, MH/KL:3/1 karışımları, yüksek miktarlarda kullanılmadıkları takdirde MH\*, KL ve MH/KL:1/3 karışımlarının ise son derece başarıyla kullanılabileceği, kullanılan katkıların çimento hidrasyonunu kesinlikle olumsuz etkilemeyeceği söylenebilir. KL'nin kullanımı ile bir yandan önemli toksik etkileri olan Cr(VI) iyonu bertaraf edilirken diğer yandan endüstriyel bir atık olan siyah lignin likörünün endüstriyel değerlendirilmesi gerçekleştirilmiş olacaktır.

Önerilen katkı maddelerinin kullanımı ile çimento sektörünün en önemli problemlerinden biri olan çimentolardaki Cr(VI) içeriklerini dünyaca kabul edilen standartlara daha ekonomik olarak düşürmek ve çimento ihracatının önünü açmak mümkün olabilecektir.

Çalışma sırasında özellikle fiziksel testler Denizli Çimento Fabrikası Laboratuvarları'nda kısıtlı zaman ve fabrika rutini dışına çıkıldığı için bir takım zorluklarla gerçekleştirilmiştir. İleride yapılacak çalışmalarda özellikle ligninin çeşitli şekillerde modifiye edilip kullanımı araştırılabilir.

## VI. REFERANSLAR

1. AK, M., *Çimento Bileşenlerinin Çözündürme Kinetiği*, (Yüksek Lisans Tezi), Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2001).
2. BEN HAHA M. Gallucci E, Guio-Doum A, Scrivener, KL., Relation of Expansion Due to Alkali Silica Reaction to The Degree of Reaction Measured by SEM Image Analysis, *Cement and Concrete Research*, 37, 1206-1214, (2007).
3. BENTUR A and Cohen M.D., Microstructure and Properties of Expansive Cement Mortar with Silica Fume, *Advances in Cement Research*, 14, 47-55, (1991).
4. ÇELİK A., and Demirbaş A., Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions via Adsorption Onto Modified Lignin From Pulping Wastes, *Energy Sources*, 27, 1167-77, (2005).
5. (CSTEE), Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and The Environment Risks To Health From Chromium VI In Cement, Opinion Expressed at The 32th CSTEE Plenary Meeting, Brussels, (2002), pp:11.
6. DEMİRBAŞ A., Adsorption of Cr(VI) and Cr(III) ions From Aqueous Solutions on The Modified Lignin, *Energy Sources*, 27, 1449-1455, (2005).
7. EL-JAZAIRI B. and J.M. Illson, A Simultaneous Semi-isothermal Method of Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry and Its Application to Cement Pastes, *Cement and Concrete Research*, 7, 247-258, (1977).
8. EI-DIAMONY, H., Shara, A., M., Helmy, I., and Add-el-Alem, S., Hydration Characteristics of C<sub>2</sub>S in The Presence of Some Accelerators, *Cement and Concrete Research*, 26 (8), 1179-1187, (1996).
9. ERDEM, E., *Fosfojipsten Süpersülfatlı Çimento Üretimi ve Özelliklerinin Araştırılması*, (Doktora Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (1992).
10. ERDEM, M., *Kromun Sulu Ortamdan Ferritleştirmeye Giderilmesi ve Stabilizasyonu*, (Doktora Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2001).
11. ERDEM, M., *Pirit Kullanarak Atık Sularda Cr(VI) İndirgenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (1996).

12. ERDOĞAN, Y. T., *Çimentolar; Beton Oluşturan Malzemeler*, Türkiye Hazır Çimento Birliği Yayını, Ankara, (1995), Pp:6.
13. FREGERT, S., Gruvberger, B., Sandahl, E., Reduction of Chromate in Cement by Iron Sulfate, *Contact Dermatitis*, 5, 39-42, (1979).
14. GÖĞÜŞ, G., Türker, P., Erkan, K., , Portland Çimentosunda Bulunan Eser Elementlerin Kabul Edilebilir Seviyelerinin Değerlendirilmesi, *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği*, 132 s. (2002)
15. GUPTA, G.S., Sharma, Y.C., Environmental Management of Textile and Metallic Industrial Effluents, *J. Colloid Interf. Sci.*, 168, 118-120. (1994).
16. HANSSON, C., Nonconventional Concrete Technologies, *National Academy Press*, 110, (1997)
17. HENNING O., *Cements; Hydrate Silicates and Aluminates, The Infrared Spectra of Minerals*, ed: V.C. Farmer, Mineralogical Society, London, (1974). Pp:445-461.
18. HORNAIN., ,Distribution of The Transition Elements and Their Influence on Some Clinker and Cement Properties: *Revue des Materiaux de Construction et de Travaux Publics*, Nos. 671 – 672, 203 – 218, (1971).
19. IŞIKLI B., Demir T.A., Ürer S.M., Berber A., Akar T., and Kalyoncu C., Effects of Chromium exposure from a Cement Factory, *Environmental Research*, 91, Issue 2, (2003).
20. KLEMN, W.A., Hexavalent Chromium in Portland Cement, *Cement Concrete and Aggregates*, 16, 43-47, (1994).
21. KÖKÇÜ, L., *Çimento Kimyasalları*, (Yüksek Lisans Tezi), Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2004).
22. LALVANI B., Hübner A., Witoewski, Chromium Adsorption by Lignin, *Energy Sources*, 22, 44-56, (2003).
23. LARBI, J.A. and Hudec, P.P. " A Study of Alkali-Aggregate Reaction in Concrete: Measurement and Prevention" Part II: Ar in Saturated hot and cold NaCl Solutions, *Cement and Concrete Research* , 20, 73-78, (1990).

24. LASKOWSKI, C., Iron(II)Sulphate as concrete admixture for chromium (VI) reduction, *Otto-Graf-Journal.*, 7, (1996).
25. LEWIS, R.,J., Tatkan, R.,L., Registry of Toxic Effect of Chemical Substances, National Institute for Occupational Safety and Death, Washington, (1980), Pp:426-428.
26. MAJUMDAR, A.J and Stucke M.S. " Microstructure of Glass Fibre Reinforced Supersulphated Cement, *Cement and Concrete Research* , 11, 781-788, (1981).
27. MULLET M., Colloid and Surfaces, A. Physicochemical Eng. Aspecets, 244, 77-85, (2004).
28. ÖNEY, N., Çimento İşletmeciliği El Kitabı, *Bolu Çimento Sanayi A.Ş.*, Ankara, (1999), Pp:20.
29. PERÇİN, M., Çimento Üretiminde Kullanılan Hammaddeler, *Türkiye Çimento Sanayi T.A.Ş. Genel Müdürlüğü*, Ankara, (1984), Pp:24.
30. SEZER, H., *Kağıt Endüstrisi Atığı Ligninin Krom ( VI ) Adsorpsiyonunda Kullanılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, (2002).
31. ŞENGÜL, F., Türkman, A. Filibeli, A., A Case Study on Chromium Wastes Treatment, Environmental Management for Developing Countries, Perprints of the Third Symp, Envitek, İstanbul. (1986), pp:..
32. TÇMB, Teknik İhtisas Komitesi, (Pr EN 196-10:2004): Çimento Deney Metotları, Bölüm 10, Çimentoda Çözünebilen Krom(VI) Tayini, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara, (2005), Pp:5-22.
33. TINKILIÇ, N., *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Gölet ve İçmesuyunda Kirlilik Araştırılması ve Klorlu Organik Bileşiklerden TCE (Trikloroetilen)'nin Gaz Kromatografisi ile Tayini*, (Yüksek Lisans Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, (1987).
34. TOWNSHEND, A., *Encyclopedia of Analytical Science*, United States Edition Published by Academic Pres, Inc., San Diego, (1995), Pp:92101.
35. TS19, Çimento-Portland Çimentoları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, (1992).
36. TS24, Çimentoların Fiziki ve Mekanik Deney Metotları, Ankara, (1985).

37. UNGAN, S., *Çimento Döner Fırınında Meydana Gelen Reaksiyonlar*, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, (1984) Pp:19
38. URHAN S., Alkali Silica and Pozzolan reactions in Concrete, Part I: Interpretation of Published Results and Hypothesis Concerning the Mechanism, *Cement and Concrete Research*, 17, 141-152, (1987).
39. VALVERDE, J., L., Lobato, J., Fernandez, I., Maríjuan, L., Ferrous Sulphate Mono and Heptahydrate Reduction of Hexavalent Chromium in Cement: Effectiveness and Storability, *Materiales de Construcción*, 55 (279), 39-52, (2005).
40. YEĞİNBOĞALI, A., *Portland Çimentosu ( Bazı Temel Bilgiler )*, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Çimento ve Araştırma – Geliştirme Enstitüsü Seminer Notları, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara, (1999 a), Pp:18.
41. YEĞİNBOĞALI, A., *Betonda Dayanımı Etkileyen Faktörler*, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Çimento ve Araştırma – Geliştirme Enstitüsü Seminer Notları, Ankara, (2000), Pp:24.
42. WANG S., Viapulanandan C., Solidification / stabilization of Cr(VI) With Cement Leachability and XRD Analysis, *Cement and Concrete Research*, 30, 385-389, (2000).



**TÜBİTAK  
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> TBAG 106T129
<b>Proje Başlığı:</b> Çimentolarda Çözünebilen Cr(VI) Giderimi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Prof. Dr. Emin ERDEM, Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT, Kadriye ESEN, Turgay TUNÇ
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> <b>Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kınıklı/DENİZLİ</b>
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> TÜBİTAK-TBAG, ANKARA
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01.05.2006 - 01.05.2008
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b>  Bu çalışmada; Portland, Portland Puzzolanik ve Puzzolanik çimentolarda Cr(VI) gidermede kağıt endüstrisi atığı lignin liköründen hazırlanan katı lignin (KL), FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O'nun (HH) optimum şartlarda (130°C'de 20 dakika) etüvde hava atmosferinde (MH*) ve inert atmosferde (MH) kalsine edilmesiyle hazırlanan monohidratlar, MH/KL karışımları, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NaHSO <sub>3</sub> , SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O, ve FeS kullanıldı ve Cr(VI) içeriğini 2 ppm altına düşürecek eklenmesi gereken optimum katkı oranları belirlendi.  Kullanılan katkıların çimentoların hidrasyonuna etkileri, fiziksel testler, DTA-TG, XRD, SEM ve FTIR teknikleriyle izlendi. KL, MH, MH* ve MH/KL karışımlarının çimentolarda Cr(VI) gideriminde son derece başarılı olarak kullanılabileceği belirlendi.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> demir(II)sülfatheptahidrat, demir(II)sülfatmonohidrat, krom(VI), çimento, lignin likörü.
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> <b>T. Tunç, E. Erdem, R. Donat, "Çimentolarda çözünebilen Cr(VI) giderimi", XX Ulusal Kimya Kongresi, 04-08 Eylül, Erciyes Üniversitesi, ANP-189, 2006.</b> <b>E. Erdem, R. Donat, K. Esen, T. Tunç, Reduction of Soluble Chromium (VI) in Cements by Lignin, Iron(II) sulphate monohydrate and Other Materials, Journal of Environmental Engineering and Science, Submitted</b>