TÜBİTAK

Soda Sanayii Atık Çamuruyla Düşük Enerjili Çimento Üretilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 114M263

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Mustafa TOKYAY

Araştırmacı:
Prof. Dr. İsmail Özgür YAMAN

Bursiyerler:
Gültekin Ozan UÇAL
Mahdi MAHYAR

KASIM 2016
ANKARA

Önsöz

Giderek artmakta olan çevre bilinci ve sürdürülebilir kalkınma anlayışı bir çok alanda olduğu gibi çimento endüstrisinde de yankı bulmaktadır. Enerji yoğun bir işlem olan portland çimentosu üretimine alternatif olabilecek çeşitli yöntemler üzerinde bir çok araştırma-geliştirme çalışmaları yapılmış ve yapılmaktadır. Bunlardan günümüzde en yaygın kullanım alanı bulanları uçucu kül, yüksek fırın cürufu, vb endüstriyel atıkların ve doğal puzolanlar, kalker tozu vb malzemelerin mineral katkı olarak portland çimentosunun bir kısmını ikame edecek şekilde kullanılmasıdır. Bu suretle portland çimentosu klinkeri üretimi azaltılarak enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Öte yandan, 1970lerdeki enerji krizi döneminden itibaren düşük enerjili alternatif çimentoların üretimi konusunda da çeşitli araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Bugün gelinen aşamada, çok yaygın kullanılmamakla birlikte, jeopolimerik bağlayıcılar, kalsiyum sülfoaluminat-belit çimentoları, magnezyum oksit esaslı çimentolar, vb olası alternatifler olarak ortaya çıkmıştır. Bunların yanı sıra, 1970lerde Sovyetler Birliği'nde geliştirilen ve 1977'de patenti alınmış olan alinit çimentosu bir diğer alternatif inorganik bağlayıcıdır. Alinit çimentosu klinkeri kalker, kil, magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum klorür ($CaCl_2$)'den oluşan bir hammadde karışımından elde edilmektedir. Portland çimentosuna kıyasla üretiminde daha düşük enerji gerektirir.

Cam ve cam ürünleri imalatında ve deterjan, tekstil ve kağıt endüstrilerinde kullanılan soda külü üretimi Solvay işlemi olarak adlandırılan bir endüstriyel işlemle gerçekleştirilmektedir. Bu işlemin atığı olarak ortaya çıkan çamur esas itibariyle $CaCO_3$, su ve klordan oluşmaktadır. Bunların yanı sıra az miktarda $Mg(OH)_2$, SiO_2, Al_2O_3, $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$ de bulunur. 1 ton soda külü üretiminden yaklaşık 300 kg atık çamur çıkmaktadır. Soda sanayii atık çamurunun kompozisyonu göz önünde bulundurulduğunda, alinit çimentosu için uygun bir hammadde niteliği taşıdığı anlaşılmaktadır.

TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olan bu araştırma projesinin amacı soda sanayii atık çamurunun 1) katkılı çimentolarda mineral katkı olarak, 2) portland çimentosu klinkerinde ham madde olarak ve 3) alinit çimentosu klinkerinde ham madde olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Böylece, halen kullanılmayan ve depolanan bir atık malzeme durumunda olan soda sanayii atık çamurunu değerlendirme imkanı doğabileceği gibi gerek enerji tasarrufu gerekse CO_2 salınımı bakımından olumlu sonuçlar verebilecek çimentoların elde edilmesi mümkün olabilecektir. Belirtilen ana amaçlar doğrultusunda laboratuvar ölçeğinde, portland çimentolarına göre çok daha düşük sıcaklıklarda üretilen klinker ve çimentoların kimyasal ve mineralojik kompozisyonları, XRD, SEM, kalörimetri yöntemleri kullanılarak hidratasyon ürünleri ve çeşitli yaşlarda dayanımları saptanmıştır.

Yapılan bu deneysel çalışmaların sonucunda soda atık çamurunun portland çimentosu üretiminde gerek bir katkı maddesi olarak gerekse bir ham madde bileşeni olarak kullanılabilirliğine ilişkin kısıtlar saptanmış, alinit çimentosu üretimindeyse bir ham madde olarak, kalkerin önemli bir kısmını ikame etmek üzere kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Bu araştırma projesinde kullanılan soda atık çamurunu sağlayan Şişecam Mersin Soda Sanayii A.Ş. ve diğer ham maddeleri ve portland çimentosunu sağlayan Votorantim Hasanoğlan Çimento Fabrikası yetkililerine teşekkür ederiz. Araştırma projesini destekleyen TÜBİTAK'a şükranlarımızı sunarız.

İçindekiler

Önsöz i
İçindekiler iii
Çizelge Listesi v
Şekil Listesi vii
Özet x
Abstract xi
1 GİRİŞ 1
1.1 Genel 1
1.2 Amaç, Kapsam ve Araştırmanın Önemi 8
2 KAYNAK ÖZETİ 9
2.1 Düşük Enerjili Çimentolar 9
2.1.1 Belitik Çimentolar 11
2.1.2 Sülfoaluminat Belit Çimentoları 13
2.1.3 Alkali-Aktive Bağlayıcılar 14
2.2 Alinit Çimentoları 15
2.2.1 Alinit Çimentosu Sentezlenmesine Yönelik Araştırmalar 17
2.2.2 Singh ve Arakadaşlarının Araştırması (2008) 21
2.3 Soda Atık Çamurunun Alinit Çimentosu Ham Maddesi Olarak Kullanılabilirliği ile İlgili Araştırmalar 24
3 DENEYSEL ÇALIŞMA 28
3.1 Kullanılan Malzemeler 28
3.2 Kullanılan Malzeme Oranlarının Belirlenmesi 32
3.2.1 Soda Atık Çamurunun Portland Çimentosunun Bir Kısmını İkame Edecek Şekilde Kullanılabilirliği Bölümünde Kullanılan Karışım Oranları 32
3.2.2 Soda Atık Çamurunun Portland Çimentosu Üretiminde Kalker Ham Maddesinin Bir Kısmını İkame Edecek Şekilde Kullanılabilirliği Bölümünde Kullanılan Karışım Oranları 33
3.2.3 Soda Atık Çamurunun Alinit Çimentosu Üretiminde Kullanılabilirliği Bölümünde Kullanılan Karışım Oranları 37
3.2.3.1 Farinlere Uygulanan Pişirme Rejimleri 39

3.2 Elde Edilen Alinit Klinkerlerinin Mineralojik Kompozisyonları 41
3.3 Araştırmada Kullanılan Alinit Klinkerlerinin Öğütülebilirlikleri 47
3.4 Test ve Analizler 49
4 DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME 51
4.1 KSAÇ'nin Portland Çimentosunun Bir Kısmını İkame Etmek Üzere Kullanılması 51
4.1.1 KSAÇ'nin Portland Çimentosunun Priz Sürelerine Etkisi 51
4.1.2 KSAÇ'nin Portland Çimentosunun Erken Hidratasyon Isısına Etkisi 52
4.1.3 KSAÇ'nin Portland Çimentosunun Dayanımına Etkisi 55
4.2 KSAÇ'nin Portland Çimentosu Klinkeri Üretilmesinde Kalkerin Bir Kısmını İkame Etmek Üzere Kullanılması 57
4.3 KSAÇ'nin Alinit Çimentosu Üretiminde Kullanılması 59
4.3.1 Normal Kıvam Suyu ve Priz Süreleri 59
4.3.2 Hidratasyon Isısı ve Isı Açığa Çıkma Hızı 60
4.3.3 Basınç Dayanımları 64
4.3.3.1 İnceliğin Etkisi 64
4.3.3.2 Klinker Kalsinasyon Süresinin Etkisi 65
4.3.3.3 Su-Çimento Oranının Etkisi 66
4.3.3.4 Kullanılan Alçı Miktarının Etkisi 66
4.3.4 Alinit Çimentolarının Hidratasyon Ürünleri 68
4.3.4.1 XRD Analizleri 68
4.3.4.2 SEM Analizleri 75
5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER 79
KAYNAKLAR 83

Çizelge Listesi

Çizelge 1.1. Alinit Klinkerindeki Ana Fazlar …… 3
Çizelge 1.2. Alinit ve Alitin Hidratasyon Hızlarının Karşılaştırılması 4
Çizelge 1.3. Tipik bir Soda Atık Çamurunun Kuru Bazda Kimyasal Kompozisyonu 7
Çizelge 1.4. Tipik bir Soda Atık Çamurunun Kuru Bazda Mineralojik Kompozisyonu …… 7
Çizelge 2.1. Alinitin Kimyasal Kompozisyonu İçin Önerilen Formüller 16
Çizelge 2.2. Neubauer ve Pöllmann (1994)'ın Sentezlediği Alinit Klinkerleriyle İlgili Özet . 18
Çizelge 2.3. Sharma ve Arkadaşlarınca Kullanılan Soda Atık Çamurunun Kimyasal Kompozisyonu 25
Çizelge 2.4. Sharma ve Arkadaşlarınca Hazırlanan Klinker Ham Madde Karışımlarının Bileşen Oranları ve Kimyasal Kompozisyonları 26
Çizelge 2.5. Sharma ve Arkadaşlarınca Hazırlanan Klinkerlerin Kimyasal ve Mineralojik Kompozisyonları 26
Çizelge 3.1. Araştırmada Kullanılan Malzemelerin Kimyasal Kompozisyonları 31
Çizelge 3.2. Araştırmada Klinker Üretiminde Hammadde Olarak Kullanılan Malzemelerin İçerdiği Mineral Fazlar 32
Çizelge 3.3. KSAÇ'ın PÇ İkamesinde Kullanıldığı Miktarları 33
Çizelge 3.4. Kontrol Farininin Klinkerizasyonu Sırasında Serbest CaO Miktarının Sıcaklıkla Değişimi 34
Çizelge 3.5. Kontrol Farininin ve Kontrol Klinkerinin Hesaplanan ve Ölçülen Kompozisyonları 35
Çizelge 3.6. KSAÇ İçeren Farinlerin ve Bunlardan Elde Edilen Klinkerlerin Kompozisyonları 36
Çizelge 3.7. Kontrol ve Alinit Çimentosu Farinlerinin Hammadde Karışım Oranları 39
Çizelge 3.8. Kontrol ve Alinit Çimentosu Farinlerinin Kimyasal Kompozisyonları 39
Çizelge 3.9. Kontrol ve Alinit Çimentosu Klinkerlerinin Kompozisyonları 40
Çizelge 3.10. Pişirme İşleminde Maksimum Sıcaklık Uygulama Süresinin Alinit Klinkerlerinin Kompozisyonuna Etkileri 41
Çizelge 3.11. Farklı Maksimum Sıcaklık ve Uygulama Sürelerinde Elde Edilen Alinit Klinkerlerinin İçerdiği Mineral Fazlar 46
Çizelge 3.12. Öğütme İşlemlerinde Kullanılan Değirmen Şarj Dizaynı 47
Çizelge 3.13. Klinkerlerin Öğütme Süreleri 47
Çizelge 4.1. Farklı Miktarlarda KSAÇ İçeren Portland Çimentolarının 2, 7, 28 ve 90 Gün Yaşlarındaki Basınç Dayanımları 56

Çizelge 4.2. $PÇ_k$ ve $PÇ_{ksaç}$ Çimentolarının Basınç Dayanım Değerleri ve EN 197-1'le Karşılaştırılması 59
Çizelge 4.3. Alinit Çimentolarının Normal Kıvam Suyu Gereksinimi ve Priz Sürelerinin PÇ'yle Karşılaştırılması 60
Çizelge 4.4. A3 Çimentolarının Farklı Yaşlardaki Hidratasyon Isı Değerleri 64
Çizelge 4.5. Alinit Çimentosu İnceliğinin Basınç Dayanımına Etkisi 65
Çizelge 4.6. Klinker Kalsinasyon Süresinin Alinit Çimentosunun Dayanımına Etkisi 65
Çizelge 4.7. Su-Çimento Oranının Harçların Akışkanlığına Etkisi 66
Çizelge 4.8. Su-Çimento Oranının Alinit Çimentosunun Dayanımına Etkisi 66
Çizelge 4.9. 350 m^2/kg Blaine İnceliğindeki A3 Çimentosundaki Alçı Miktarının Basınç Dayanımına Etkisi (su-çimento oranı: 0.50) 67
Çizelge 4.10. 500 m^2/kg Blaine İnceliğindeki A3 Çimentosundaki Alçı Miktarının Basınç Dayanımına Etkisi ve (su-çimento oranı 0.40) 67

Şekil Listesi

Şekil 1.1. Solvay işleminin kimyasal tepkimeleri 5
Şekil 1.2. Solvay işlemi akım şeması 6
Şekil 2.1. Ham madde kireç indeksinin (LI) alinit çimentolarının dayanımlarına etkisi 22
Şekil 2.2. Ham madde silika modülünün (SM) alinit çimentolarının dayanımlarına etkisi ... 23
Şekil 2.3. Alçı kullanımının alinit çimentosunun dayanımına etkisi 24
Şekil 3.1. Kurutulmuş soda atık çamurunun (KSAÇ) X-ışını difraktogramı 29
Şekil 3.2. Kalkerin X-ışını difraktogramı 29
Şekil 3.3. Kilin X-ışını difraktogramı 30
Şekil 3.4. Demir cevherinin X-ışını difraktogramı 30
Şekil 3.5. Alçıtaşının X-ışını difraktogramı 31
Şekil 3.6. KSAÇ kullanılarak hazırlanan 1 numaralı PÇ klinkerinin X-ışınları difraktogramı 36
Şekil 3.7. KSAÇ kullanılarak hazırlanan 2 numaralı PÇ klinkerinin X-ışınları difraktogramı 37
Şekil 3.8. KSAÇ kullanılarak hazırlanan 3 numaralı PÇ klinkerinin X-ışınları difraktogramı 37
Şekil 3.9. A1 farininden (a) 1050ºC ve (b) 1150ºC'de elde edilen klinkerin X-ışını difraktogramları 42
Şekil 3.10. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1050ºC maksimum sıcaklıkta elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları 43
Şekil 3.11. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1150ºC maksimum sıcaklıkta 1 saat bekletilerek elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları 44
Şekil 3.12. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1150ºC maksimum sıcaklıkta 2 saat bekletilerek elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları 45
Şekil 3.13. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1150ºC maksimum sıcaklıkta 4 saat bekletilerek elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları 46
Şekil 3.14. Laboratuvarda üretilen alinit ve portland çimentosu klinkerlerinin öğütülebilirliklerinin karşılaştırılması 49
Şekil 3.15. Araştırmanın üç bölümünde yapılan test ve analizlerin özeti 50
Şekil 4.1. KSAÇ'nin çimentonun priz süresine etkisi 52
Şekil 4.2. Farklı miktarlarda KSAÇ içeren çimentoların 3 günlük hidratasyon ısılarının kontrol çimentosuyla karşılaştırılması 53
Şekil 4.3. Farklı miktarlarda KSAÇ içeren çimentoların ilk 24 saat içinde hidratasyon ısısı açığa çıkma hızlarının kontrol çimentosuyla karşılaştırılması 54
Şekil 4.4. $CaCl_2$'nin C-S-H jelinin flokülasyonuna yol açan etkisinin şematik gösterimi 55
Şekil 4.5. KSAÇ'nin çimento basınç dayanımlarına etkisi 56
Şekil 4.6. KSAÇ'nin değişik yaşlardaki dayanımlara etkisi 57

Şekil 4.7. PÇk ve PÇksaç çimentolarının ilk 24 saat içinde hidratasyon ısısı açığa çıkma hızlarının karşılaştırılması 59
Şekil 4.8. Farklı miktarlarda alçı içeren A3 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki ısı akışı eğrilerinin PÇ'yle karşılaştırılması 61
Şekil 4.9. Farklı miktarlarda alçı içeren A2 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki ısı akışı eğrileri 62
Şekil 4.10. Farklı miktarlarda alçı içeren A3 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki hidratasyon ısısı eğrilerinin PÇ'yle karşılaştırılması 63
Şekil 4.11. Farklı miktarlarda alçı içeren A2 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki hidratasyon ısısı eğrileri 64
Şekil 4.12. A2 çimentosunun 2 saatlik hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 69
Şekil 4.13. A2 çimentosunun 6 saatlik hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 69
Şekil 4.14. A2 çimentosunun 2 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 70
Şekil 4.15. A2 çimentosunun 28 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 70
Şekil 4.16. A3 çimentosunun 2 saatlik hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 72
Şekil 4.17. A3 çimentosunun 6 saatlik hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 72
Şekil 4.18. A3 çimentosunun 2 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 73
Şekil 4.19. A3 çimentosunun 28 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 73
Şekil 4.20. %6 alçı içeren A3 çimentosunun 90 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 74
Şekil 4.21. %12 alçı içeren A3 çimentosunun 90 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı 74
Şekil 4.22. Bakım suyundan alınan kurutulmuş süzüntünün X-ışını difraktogramı 75
Şekil 4.23. (a) Altı saatlik hidratasyon ve (b) 90 günlük hidratsyon sonucunda A3 çimento hamurlarındaki kübik yapıdaki tuz kristalleri 76
Şekil 4.24. İki saatlik hidratasyon sonunda (a) ağsı yapıdaki C-S-H jeli ve (b) plaka şeklinde, tabakalaşmış Friedel tuzu benzeri bileşen 76
Şekil 4.25. 2 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki peteksi C-S-H jeli yapısı 77
Şekil 4.26. 28 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki yoğun C-S-H jeli yapısı 77
Şekil 4.27. 90 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki yoğun C-S-H jeli yapısı 78
Şekil 4.28. 90 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki Friedel tuzu benzeri bileşen ve tuz kristalleri 78

Şekil 4.29. 28 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki kalsiyum karbonat kristalleri 79

Özet

Bu araştırma projesinde soda atık çamurunun (1) portland çimentosunda katkı, (2) portland çimentosu klinkeri üretiminde ham madde bileşeni olarak kullanılma olanağı ve (3) soda atık çamuru kullanılarak alinit çimentosu sentezi ve alinit çimentosunun özelliklerinin optimizasyonu üzerine çalışılmıştır.

İlk iki bölümde soda atık çamurunun, içerdiği yüksek miktarda klor nedeniyle, çok az miktarlarda kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu miktarlarda kullanıldığında, gerek çimento gerekse klinker özelliklerinde kontrol çimentolarıyla araslarında çok büyük farklılıklara neden olmadığı belirlenmiştir.

Üçüncü bölümde, soda atık çamuru farklı oranlarda kalker, kil ve demir cevheri ile karıştırılmıştır. Alinit çimentosu üretmek için bütün karışımlar 1050^{o}C ve 1150^{o}C yanma sıcaklığında pişirilmiştir. Yanma süresi olarak 1, 2 ve 4 saat uygulanmış olup elde edilen klinkerler kimyasal ve mineralojik analize tabi tutulmuş, böylece en uygun yanma sıcaklığı ve yanma süresi belirlenmiştir. Kimyasal analizler X-Işını Floresans spektroskopisi yöntemi ve kimyasal yaş analizle, mineralojik analizler X-Işını Difraktometri yöntemi ile yapılmıştır.

Kimyasal ve mineralojik analiz sonuçlarına dayanarak uygun bulunan klinkerler seçilmiş ve öğütülüp alçı taşı ile karıştırmak için daha büyük miktarlarda üretilmiştir. Alçı taşı katkısı oranının basınç dayanımı ve kalorimetre sonuçlarına olan etkisi araştırılmış ve sonuçlar piyasada satılan bir portland çimentosuyla mukayese edilmiştir. Hidratasyon süresince ortaya çıkan ürünler toz X-Işını difraksiyonu yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, farklı yaşlardaki numunelerde bulunan kristal yapılar taramalı elektron mikroskopu ile görüntülenmiştir.

Deneysel çalışma ve irdelemeler sonucunda soda atık çamurunun yeterli özelliğe sahip düşük enerjili ve düşük CO_2 değerli alinit çimentosu üretiminde kullanılabileceği gösterilmiştir. Kuru karışımdaki kalkerin soda atık çamuruyla kısmi ikamesi sonucunda normal portland çimentosuyla kıyaslanabilir basınç dayanımı sonuçları elde edilmiştir. Alinit çimentosunun yüksek erken reaksiyon hızına bağlı olarak hızlı priz aldığı kaydedilmiştir.

Abstract

In this experimental investigation, possibilities of using soda waste sludge as (1) an admizture in portland cement and (b) a constituent of the raw mix for portland cement clinker were determined and (3) synthesis and optimization of the properties of alinite cement produced by using soda waste sludge as a raw material were carried out.

In the first two parts of the investigation, it was determined that soda waste sludge can be used in very small quantities due to its high chlorine content. When used in those small amounts, soda waste sludge was not found to result in significant changes in the properties of neither the portland cement nor the clinker.

In the third part of the study, soda waste sludge was mixed with limestone, clay, and iron ore in different proportions. All mixes were burned at 1050^{o}C or 1150^{o}C to produce alinite cement clinker. 1, 2, and 4 hours of calcination times were applied and the clinkers were examined by chemical and mineralogical analysis. Optimal burning temperature and calcination time were determined. Chemical analyses were carried out by X-Ray Fluorescence spectroscopy and by wet chemical analysis. Mineralogical analyses were performed by X-Ray Diffraction (XRD) technique.

Based on chemical and mineralogical analyses, suitable clinkers were selected and produced in larger quantities. They were ground and mixed with gypsum. Effects of gypsum content on compressive strength and calorimetry values were investigated and compared to a commercially available portland cement. Mineral phases present in the course of hydration were determined by powder XRD. Observation of crystal structures at different hydration ages was also carried out, by scanning electron microscopy (SEM).

It was shown that soda waste sludge can be used to produce low-energy and low-CO_2 alinite cement with sufficient properties. Compressive strengths comparable to ordinary portland cement can be achieved with partial replacement of limestone with soda waste sludge in the raw mix. Short setting time of alinite cement associated with fast initial rate of reaction was also noted.

1 GİRİŞ

1.1 Genel

Portland esaslı çimentolar beton üretiminde en yaygın olarak kullanılan inorganik bağlayıcılardır. Avrupa Çimento Birliği (CEMBUREAU) verilerine göre dünyadaki portland esaslı çimento üretimi 2014 yılı için 4.3 milyar ton olarak gerçekleşmiştir (CEMBUREAU, 2015). 20. Yüzyılın sonundaki verilerle karşılaştırıldığında, geçen 15 yılda çimento üretiminde %130 varan bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum, görünen gelecekte de portland esaslı çimentoların anahtar yapı malzemelerinden birisi olmaya devam edeceğinin göstergesidir. Öte yandan, çimento endüstrisi ciddi enerji ve emisyon sorunlarıyla karşı karşıyadır. Çimento üretimi metalik olmayan mineral malzemelerin üretiminde kullanılan toplam enerjinin yaklaşık %75'ini harcarken ortaya çıkan toplam CO_2 emisyonunun yaklaşık %25'inden sorumludur (IEA, 2007). Belirtilen enerji tüketimi toplam küresel enerji tüketiminin ve toplam küresel endüstriyel enerji tüketiminin, sırasıyla, %2sine ve %5'ine karşı gelmektedir (Placet and Fowler, 2002). Enerji tüketimi toplam çimento maliyetinin yaklaşık %30'una karşı gelmektedir. Bu tüketimin en önemli bileşeni ise döner fırınlarda gerçekleştirilen pişirme işlemidir. Tipik bir döner fırın 1 ton klinker üretimi için 3.1 GJ ısı enerjisi kullanır. Bu miktar, verimliliği daha düşük olan döner fırınlarda veya hammaddelerin rutubet oranının yüksek olduğu durumlarda 6.5 GJ/ton'a kadar yükselebilir. Bunun yanı sıra toplam elektrik enerjisi tüketimiyse 0.38 GJ/ton olarak belirtilmektedir. Çimento üretiminde, modern döner fırınlarda, ısıl enerji temin etmek için kullanılan karbon esaslı yakıt kullanımından kaynaklanan CO_2 emisyonu yaklaşık 0.3 kg/kg klinker'dir. Bu miktar daha düşük verimlilikteki döner fırınlarda 0.6 kg/kg klinker'e kadar yükselebilir. Yakıt kaynaklı CO_2'nin yanı sıra hammaddelerin (özellikle kalkerin) pişirilmesi sırasında yaklaşık 0.57 kg/kg klinker CO_2 de açığa çıkmaktadır (Gartner, 2004; CSI, 2005; Damtoft et al, 2008). Bu nedenle, çimento üretiminde enerji etkinliğinin artırılması ve CO_2 emisyonunun azaltılması yönünde sürekli çaba harcanmaktadır. Ancak, özellikle gelişmekte olan ülkelerdeki hızla artan nüfus ve büyüyen endüstrileşme nedeniyle emisyonlar artmaya devam etmektedir (Imbabi et al, 2012). Günümüzde çimentonun karbon ayak izini azaltmak maksadıyla beş ana yol izlenmesi gerektiği öngörülmektedir (CEMBUREAU, 2013):

1. Kaynak kullanımında verimliliğin artırılması;
2. Enerji verimliliğinin artırılması;
3. Karbon sekestrasyonu ve yeniden kullanımı;
4. Ürün verimliliğinin artırılması;
5. Sürdürülebilir yapım faaliyetlerinin uygulanması.

Belirtilen bu maddelerden ilk üçü doğrudan çimento endüstrisince alınabilecek önlemleri içermektedir. Bunlardan birincisi bu araştırma projesinin içeriğiyle ilişkili olduğundan biraz daha ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır.

Kaynak kullanımında verimliliğin artırılması (a) alternatif yakıtların kullanılması, (b) hammadde ikamesi, (c) klinker ikamesi ve (d) yeni çimentolar üretilmesi gibi seçenekleri gündeme getirmektedir. Biyokütle, arıtma çamuru, kullanılmış otomobil lastiği, atık yağ ve solventler, talaş, vb atıkların alternatif yakıt olarak kullanılması fosil yakıtların kısmen ikamesine yarayabileceği gibi bunların diğer yollarla bertaraf edilmesinin neden olabileceği depolama sorunları ve/ya da sera gazı emisyonlarının da azalmasına yol açabilecektir.
Çimento endüstrisinde CO_2 emisyonunun yaklaşık %65'i hammaddelerin pişirme işlemi sırasında dekarbonatlaşmasından kaynaklanmakta ve bu miktarın çok büyük bir bölümü kalkerin ayrışmasıyla ortaya çıkmaktadır. Kireç (CaO), silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) içeren yüksek fırın cürufu, uçucu kül, yıkım atıkları gibi çeşitli atık veya yan ürünlerin çimento hammaddelerini kısmen ikame etmek üzere kullanılması bir çok teknik, ekonomik ve ekolojik avantajlar sağlayabilecek seçeneklerdir.

Portland çimentosunu uygun puzolanlar, gizil hidrolik malzemeler ve kalker tozu gibi çeşitli alternatif malzemelerle harmanlamak klinker-çimento oranını azaltmak bakımından günümüzde artık yaygın olarak kullanılmakta olan bir yöntemdir. Bu suretle daha az klinker üretilmesi hem enerji verimliliği hem de sera gazı emisyonları bakımından bir çok avantaj sağlamaktadır.

Yukarıda belirtilen hususların yanı sıra portland esaslı olmayan yeni düşük enerjili ve düşük CO_2'li klinker ve çimentoların geliştirilmesi için çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Bu tür yeni çimentoların mevcut kullanımı, geçerliklerinin onaylanması, piyasada kabul görme, kolay elde edilebilirlik ve standartlarının bulunmaması gibi gerekçelerle, oldukça sınırlıdır. Buna karşın, günümüzde bir çoğu yalnızca bilimsel merak düzeyinde kalsa da düşük enerjili düşük CO_2'li çimentolar hakkında yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları çimento sektöründe yankı bulmaktadır.

Giderek artmakta olan çevre bilinci ve sürdürülebilir kalkınma anlayışı bir çok alanda olduğu gibi çimento endüstrisinde de önem kazanmıştır. Enerji yoğun bir işlem olan portland çimentosu üretimine alternatif olabilecek çeşitli yöntemler üzerinde bir çok araştırma-geliştirme çalışmaları yapılmış ve yapılmaktadır. Bunlardan günümüzde en yaygın kullanım alanı bulanları uçucu kül, yüksek fırın cürufu, vb endüstriyel atıkların ve doğal puzolanlar, kalker tozu vb malzemelerin mineral katkı olarak portland çimentosunun bir kısmını ikame edecek şekilde kullanılmasıdır. Bu suretle portland çimentosu klinkeri üretimi azaltılarak enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Öte yandan, 1970lerdeki enerji krizi döneminden itibaren düşük enerjili

alternatif çimentoların üretimi konusunda da çeşitli araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Bugün gelinen aşamada, çok yaygın kullanılmamakla birlikte, jeopolimerik bağlayıcılar, kalsiyum sülfoaluminat-belit çimentoları, magnezyum oksit esaslı çimentolar, vb olası alternatifler olarak ortaya çıkmıştır. Bunların yanı sıra, 1970lerde Sovyetler Birliği'nde geliştirilen ve 1977'de patenti alınmış olan alinit çimentosu günümüzde Rusya, Japonya ve Hindistan gibi ülkelerde ticari olarak üretilmektedir [Gür et al, 2010]. Alinit çimentosu klinkeri kalker, kil, magnezyum oksit ve kalsiyum klorür (%6-18) içeren hammadde karışımının 1000-1300°C'de pişirilmesiyle elde edilir [Pradip et al, 1990]. Üretiminde, portland çimentosu klinkerine göre, yaklaşık 1250 kJ/kg daha az enerji kullanılır. Bu değer yaklaşık olarak, yine portland çimentosu kilnkerine oranla, %30'luk bir enerji tasarrufuna tekabül eder [Locher, 1986; Benstend and Barnes, 1994]. Öte yandan, alinit klinkeri daha yumuşak ve kolay ufalanabilir bir niteliktedir. Dolayısıyla, öğütme enerjisi bakımından da önemli tasarruflar sağlar [Pradip et al, 1990]. Alinit çimentosu klinkerinin içerdiği fazlar Çizelge 1.1'de belirtilmiştir. İçerdiği alinit fazı portland çimentolarının en önemli ana bileşenlerinden olan alit (C_3S) fazıyla benzeşir. Alit fazında C^{2+} katyonları SiO_4^{4-} ve O^{2-} anyonlarıyla dengelenirken, alinit fazında Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonları SiO_4^{4-} AlO_4^{5-}, O^{2-} ve Cl^- anyonlarıyla dengelenir [Noudelman and Gadaev, 1986]. Öte yandan, alinit fazının kompozisyonu için farklı araştırmacılar farklı formüller önermektedirler. Bunun temel nedeni, SiO_4/AlO_4 oranının 3,35/0,65 ile 3,45/0,55 arasında değişmesi ve alinitin kristal yapısının Fe^{3+}, P^{5+}, T^{4+}, Na^+ ve K^+ gibi iyonları içerebilmesinden kaynaklanmaktadır [Noudelman et al., 1980]. Alinit fazının suyla reaktivitesi alit fazına göre daha fazladır. Alinit ve alitin erken yaslardaki hidratasyon dereceleri Çizelge 1.2'de gösterilmiştir. Ancak, alinitin reaktivitesi içerdiği klor miktarı ve diğer safsızlıklarla değişmektedir [Odler, 2000].

Çizelge 1.1. Alinit Klinkerindeki Ana Fazlar [Odler, 2000].

Faz	%
Alinit $\{Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}O_2Cl\}$	55-65
Belit (Ca_2SiO_4)	25-35
Kalsiyum kloroaluminat ($Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$)	3-5
Dikalsiyum ferrit ($Ca_2Fe_2O_5$)	3-5
Alit (Ca_3SiO_5)	5-7
Serbest CaO	< 0,5

Çizelge 1.2. Alinit ve Alitin Hidratasyon Hızlarının Karşılaştırılması

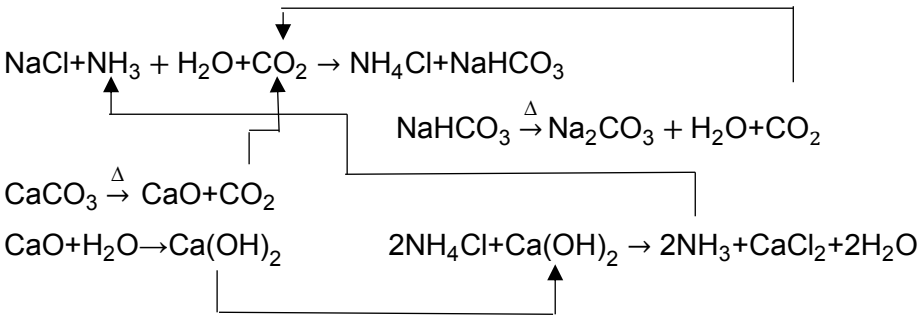
Hidratasyon süresi	Hidratasyon Derecesi (%)		
	C_3S	Alinit [Boikova, A.I., et.al, 1986]	Alinit [Ji, L., et.al., 1997]
15 dakika			9
1 saat	10	22	
6 saat	15	64	36
12 saat	20	70	
24 saat	25	80	43
3 gün	40	85	53
28 gün			62

Hidratasyon ürünleri bakımından alinit çimentosuyla portland çimentosunun benzerlikleri olduğu gibi bazı farklılıklar da gösterirler [Odler, 2000]. Alinit çimentolarında, portland çimentolarında olduğu gibi, C-S-H jeli ve CH oluşur. Bu iki ürün alinit ve belit fazlarının hidratasyonundan kaynaklanır. Kalsiyum kloroaluminat fazının hidratasyonuyla Friedel tuzu ($C_3A{\cdot}CaCl_2{\cdot}10H_2O$) meydana gelir. Alinit çimentolarına alçı ilave edildiğinde, portland çimentolarındaki gibi, etrenjit ve monosülfat fazları oluşur. Alinit çimentolarına alçı ilave edilmesinin nedeni, portland çimentolarında olduğu gibi C_3A'nın suyla ani tepkimesini yavaşlatmak değildir. Alçı, alinit çimentolarının dayanım kazanma hızını artırıcı özelliğe sahiptir [Hewlett, 2004]. Yukarıda belirtilenlerin yanı sıra, az miktarlarda CAH_{10}, C_3AH_6 gibi diğer hidratasyon ürünleri de oluşabilir.

Alinit çimentolarının, içerdikleri Cl nedeniyle, donatı paslanması açısından sorun yaratabileceği kuşkusu bulunmaktadır. Doğrudan bu konuda yapılmış bir araştırma olmamakla birlikte, hidratasyon neticesinde klor iyonlarının önemli bir kısmının Friedel tuzunda bağlandığı, bir kısmının da C-S-H fazı tarafından adzorbe edildiği belirlenmiştir [Hewlett, 2004; Odler, 2000].

Cam ve cam ürünleri imalatında ve deterjan, tekstil ve kağıt endüstrilerinde kullanılan soda külü üretimi Amonyak-Soda işlemi olarak da bilinen Solvay işlemiyle gerçekleştirilmektedir. Solvay işlemi, esas itibariyle, kalsiyum karbonat ve tuzlu su kullanılarak soda külü (Na_2CO_3) elde edilmesidir. Bu işlem Şekil 1.1'de verilen kimyasal tepkimelerle özetlenebilir. Şekil 1.2'de

de işlemin akım şeması ana hatlarıyla belirtilmiştir. Bu araştırma projesinde kullanılan atık çamur Şekil 1.2'de gri elipsle gösterilmiş olan malzemedir.



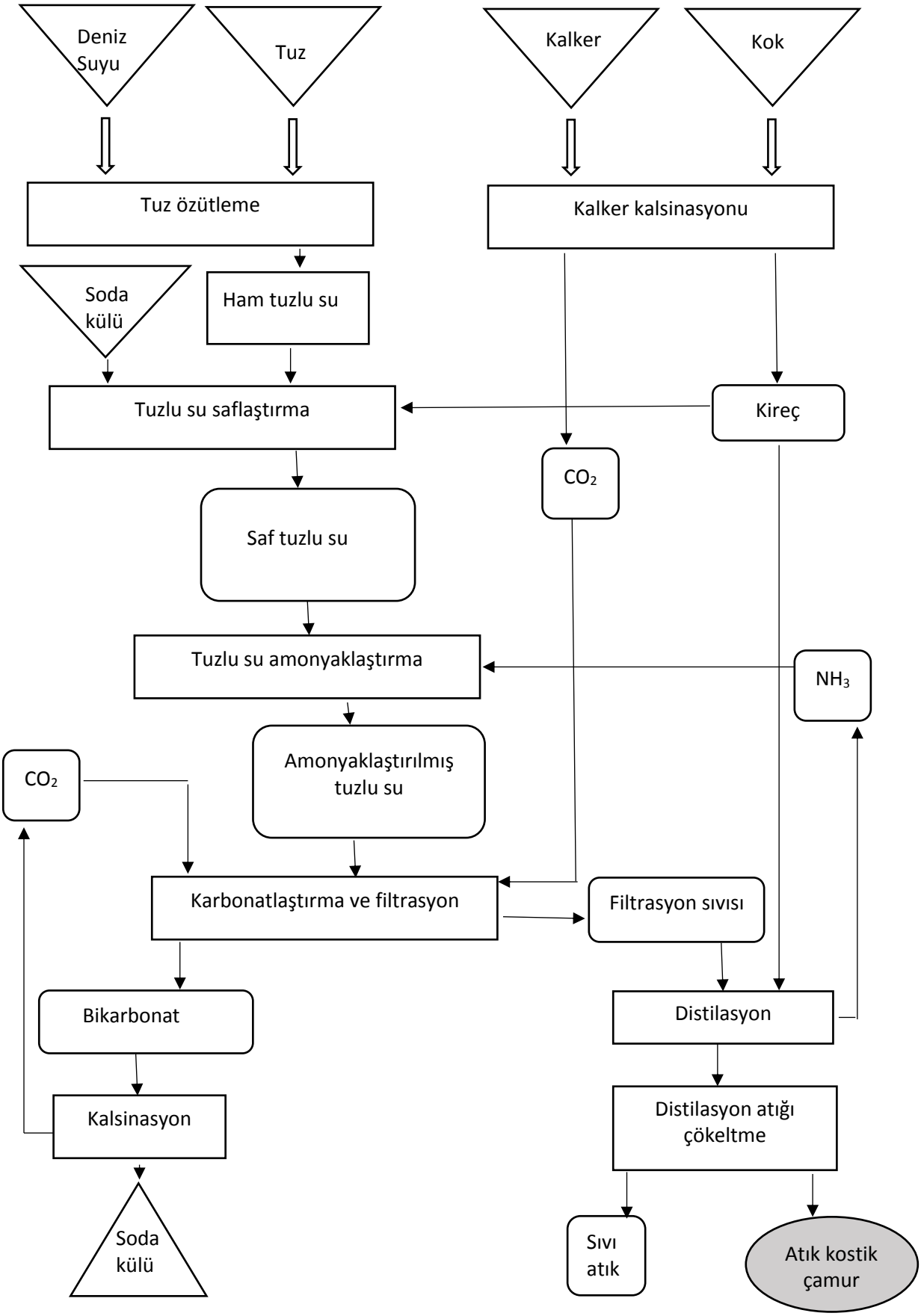
Şekil 1.1. Solvay işleminin kimyasal tepkimeleri [Gao, et al, 2004].

Bu işlemin atığı olarak ortaya çıkan kostik çamur esas itibariyle $CaCO_3$, su ve kalsiyum klorürde oluşmaktadır. Bunların yanı sıra az miktarda $Mg(OH)_2$, SiO_2, Al_2O_3, $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$ de bulunur. 1 ton soda külü üretiminden yaklaşık 300 kg atık çamur çıkmaktadır [Sharma et al, 2004]. Atık çamurun katı madde içeriğinin yeniden veya başka alanlarda kullanımı konularında 1940ların başından bu yana gerek işletme içi gerekse akademik olarak, çok sayıda olmamakla birlikte, çeşitli çalışmalar yapılmıştır [ESAPA, 2004; Shatov, et.al., 2004]. Bu çalışmaların karşı karşıya kaldığı temel sorun atık çamurun tuz miktarının azaltılmasıyla ilgilidir. Çok yüksek miktarlarda (2-4:1) su gerektiren bu işlem sonunda çıkan atık tuzlu suyun bertarafı da başka bir sorun oluşturmaktadır [ESAPA, 2004]. Çalışmalardaki ikinci sorun ise atık çamurun kurutulmasıdır. Kurutma işlemi çökeltme-dehidratasyon yöntemiyle yapılabilmektedir. Ancak, bu hem uzun zaman hem de uygun alan gerektirdiğinden her koşulda mümkün olamamaktadır. Öte yandan fırında yapılacak bir kurutma işlemi de mali değeri düşük bir son ürün için fazla masraflıdır.

Dolayısıyla, halen soda atık çamurunun tekrar kullanımına yönelik bir yöntem bulunmamaktadır. Sözkonusu atığın bertarafı için iki temel uygulama vardır:

1. Denize veya yüksek debili bir nehire deşarj edilerek dağıtılması veya
2. Katı maddenin çökeltilmesi ve sıvının deniz veya nehire deşarjı.

Her iki yöntem de gerek ekolojik gerekse ekonomik sorunlara neden olmaktadır [ESAPA, 2004].



Şekil 1.2. Solvay işlemi akım şeması (Gao et al, 2007).

Öte yandan, sırasıyla, Çizelge 1.3 ve 1.4'de verilen tipik bir soda atık çamurunun kimyasal ve mineralojik kompozisyonlarına bakıldığında bu atığın çimento ve/ya da beton endüstrisinde kullanılma olasılığı gerek çevresel gerekse teknik ve ekonomik bakımdan dikkate alınmaya değer olmaktadır.

Çizelge 1.3. Tipik bir Soda Atık Çamurunun Kuru Bazda Kimyasal Kompozisyonu [Shatov, et.al].

Oksit	Miktar (%)
SiO_2	3.35
Al_2O_3	1.40
Fe_2O_3	1.24
CaO	33.00
MgO	1.60
SO_3	2.40
Na_2O	7.78
K_2O	0.12
Cl^-	20.69
KK	30.70

Çizelge 1.4. Tipik bir Soda Atık Çamurunun Kuru Bazda Mineralojik Kompozisyonu [Shatov, et.al].

Bileşen	Miktar (%)
$CaCO_3$	50.4
$CaSO_4$	12.8
$Ca(OH)_2$	8.9
$Mg(OH)_2$	12.5
$CaCl_2$	5.2
NaCl	2.7
SiO_2	2.1
Fe_2O_3+Al_2O_3	2.4

Soda sanayii atık çamurunun kompozisyonu göz önünde bulundurulduğunda, alinit çimentosu için uygun bir hammadde niteliği taşıdığı anlaşılmaktadır.

1.2 Amaç, Kapsam ve Araştırmanın Önemi

Bu çalışmanın ana amacını soda sanayii atık çamurunun alinit çimentosu üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, söz konusu atık çamurun katkılı çimentolarda mineral katkı ve portland çimentosu klinkeri hammaddesi olarak kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Bu amaçla Mersin Soda Sanayii atık çamurunun, kurutulduktan sonra 1) portland çimentosuna belirli oranlarda karıştırılmak suretiyle mineral katkı olarak, 2) portland çimentosu hammadde karışımındaki kalker bileşenine belirli oranlarda karıştırılarak portland çimentosu hammaddesi olarak ve 3) kille uygun oranlarda karıştırılarak alinit çimentosu hammaddesi olarak kullanılabilirliği standart çimento özellikleri, içyapı özellikleri ve hidratasyon ürünleri ve dayanım özellikleri bakımından portland çimentosuyla karşılaştırmalı olarak belirlenmiştir.

Soda atık çamuru adı verilen süspansiyon haldeki distilasyon atığı Solvay işleminin bugüne kadar endüstriyel kullanım olanağı bulamamış olan tek atığıdır [Shatov, et.al, 2004]. Atık çamurun katı madde içeriğinin kompozisyonu işlemde kullanılan hammaddeler olan kireçtaşı ve tuzlu su ile doğrudan ilişkilidir. Atık çamurun katı kısmı esas olarak $CaCO_3$'ten oluşur. Bunun yanısıra, $CaSO_4$, $Mg(OH)_2$, SiO_2, Al_2O_3 ve $Ca(OH)_2$ de hammaddelerin kompozisyonlarına göre değişen oranlarda bulunur [ESAPA, 2004].

Atık çamurun katı madde içeriğinin yeniden veya başka alanlarda kullanımı konularında 1940ların başından bu yana gerek işletme içi gerekse akademik olarak, çok sayıda olmamakla birlikte, çeşitli çalışmalar yapılmıştır [ESAPA, 2004; Shatov, et.al., 2004]. Bu çalışmaların karşı karşıya kaldığı temel sorun atık çamurun tuz miktarının azaltılmasıyla ilgilidir. Çok yüksek miktarlarda (2-4:1) su gerektiren bu işlem sonunda çıkan atık tuzlu suyun bertarafı da başka bir sorun oluşturmaktadır [ESAPA, 2004]. Çalışmalardaki ikinci sorun ise atık çamurun kurutulmasıdır. Kurutma işlemi çökeltme-dehidratasyon yöntemiyle yapılabilmektedir. Ancak, bu hem uzun zaman hem de uygun alan gerektirdiğinden her koşulda mümkün olamamaktadır. Öte yandan fırında yapılacak bir kurutma işlemi de mali değeri düşük bir son ürün için fazla masraflıdır.

Dolayısıyla, halen soda atık çamurunun tekrar kullanımına yönelik bir yöntem bulunmamaktadır. Sözkonusu atığın bertarafı için iki temel uygulama vardır:

1. Denize veya yüksek debili bir nehire deşarj edilerek dağıtılması veya
2. Katı maddenin çökeltilmesi ve sıvının deniz veya nehire deşarjı.

Her iki yöntem de gerek ekolojik gerekse ekonomik sorunlara neden olmaktadır [ESAPA, 2004].

Solvay işlemi atığı olan soda atık çamurunun bugüne kadar bilinen bir geri dönüşüm olanağı yoktur. Daha önce betonda mineral katkı olarak kullanım olanakları bazı araştırmacılar tarafından araştırılmış olmakla birlikte elde edilen sonuçların yeterince tatmin edici olmaması ve atık çamurun yüksek ve değişken su muhtevası nedeniyle umulan başarıyı elde etmek mümkün olmamıştır. Oysa yüksek miktardaki kalsiyum karbonat içeriği ve ince tane boyutu nedeniyle uygun miktarlarda kullanıldığı taktirde, gerek portland çimentosu hammaddesi gerekse düşük enerjili alinit çimentosu hammaddesi olarak bu atığı kullanmak mümkün görülmüştür. Ayrıca, portland çimentosunun işlenebilme, dayanım ve dayanıklılık özelliklerini olumsuz etkilemeyecek oranlarda mineral katkı olarak kullanılması olasılığı da bulunmaktadır. Her üç kullanım olasılığında da çimento üretimi için gerekli yakma ve öğütme enerjilerinde tasarruf sağlayabileceği gibi, çimentolu sistemlerin (hamur, harç ve beton) taze ve sertleşmiş haldeki özelliklerini, uygun oranlarda kullanıldığı taktirde, olumsuz etkilemeyeceği öngörülmüştür.

Böylece, bir yandan henüz her hangi bir kullanım olanağı bulamayan, kurutulmuş halde yılda yaklaşık 200000 ton çıkmakta olan ve çeşitli depolama ve olası çevresel sorunlara yol açabilecek bir atığın değerlendirilmesi olanağı elde edilebileceği diğer yandan da portland çimentosuna oranla daha düşük enerjili çimentoların üretilebilmesi olanağı ortaya çıkabileceği ve gerek akademik açıdan gerekse endüstriyel açıdan yenilikler getirmek mümkün olacağı düşüncesiyle bu araştırma çalışması planlanmıştır.

2 KAYNAK ÖZETİ

Bu araştırma projesinin konusunu teşkil eden soda sanayii atık çamuruyla düşük enerjili çimento üretilmesi hususundaki kaynak taraması üç ana bölümde yapılmıştır: (1) Düşük enerjili çimentoların üretimi, (2) soda sanayii atık çamurunun potansiyel kullanım olanakları ve (3) söz konusu atığın çimento ve beton endüstrisinde kullanılabilirliği. Aşağıdaki alt bölümlerde bu üç hususa ilişkin olarak literatürdeki mevcut bilgi birikimi aktarılmıştır.

2.1 Düşük Enerjili Çimentolar

Beton üretiminde kullanılan inorganik bağlayıcıların neredeyse tamamı portland esaslı çimentolardır. Avrupa Çimento Birliği (CEMBUREAU)'ne göre dünyadaki çimento üretimi 4.3 milyar ton/yıl olarak tahmin edilmektedir (CEMBUREAU, 2015). 2014 yılı verilerine dayanan bu değer 20. yüzyılın sonundaki değerle karşılaştırıldığında, geçen ondört yıllık süre zarfında çimento üretiminde yaklaşık olarak %130'luk bir artışın söz konusu olduğu görülmektedir. Bu durum, görünen gelecekte de portland esaslı çimentoların en önemli yapı malzemelerinden birisi olmaya devam edeceğini göstermektedir. Öte yandan, çimento endüstrisinin çok ciddi enerji ve emisyon sorunları bulunduğu da bir gerçektir. Metalik olmayan mineral maddelerin üretiminde tüketilen toplam enerjinin %75'i çimento endüstrisi tarafından kullanılmakta, toplam endüstriyel CO_2 emisyonunun da yaklaşık %25'i çimento endüstrisi kaynaklıdır. Bu değerler küresel toplam enerji tüketimin %2'sine ve küresel toplam endüstriyel enerji tüketiminin de %5'ine tekabül etmektedir (IEA, 2007).

Çimento üretim maliyetinin yaklaşık %30'unu enerji tüketimi oluşturmaktadır. Enerji tüketiminin de en önemli bileşeni döner fırındaki yakma işlemidir. Tipik bir modern döner fırında 1 ton klinker üretilmesi için harcanan ısıl enerji 3.1 GJ civarındadır. Randımanı daha düşük döner fırınlarda ve kullanılan ham maddelerin rutubetli olması halinde bu değerin 6.5 GJ/ton'a ulaşabileceği belirtilmektedir. Döner fırınlarda tüketilen ısıl enerjinin dünya ortalaması 3.8 GJ/ton'dur. Bunun yanısıra, üretilen bir ton klinker başına yaklaşık 0.38GJ elektrik enerjisi de harcanmaktadır. 1 kg klinker üretiminde fosil yakıtlardan kaynaklanan CO_2 emisyonu 0.3 kg'dır. Bu miktar daha düşük randımanlı ve eski döner fırınlar için 0.6 kg'a kadar çıkabilmektedir. Öte yandan, klinker ham maddelerinin (esas olarak kalkerin) kalsinasyonu sonucunda 1 kg klinker üretimi 0.57 kg CO_2 emisyonuna yol açmaktadır (Gartner, 2004; CSI, 2005; Damtoft et al, 2008). Bu nedenlerle çimento endüstrisinde enerji etkinliğini artırıcı ve CO_2 emisyonlarını azaltıcı önlemler için arayışlar ve çabalar sürmektedir. Bütün bu çabalar ve

önlemlere karşın nüfus artışı ve büyüyen endüstrileşme nedeniyle emisyonlar artmaya devam etmektedir (Imbabi et al, 2012).

Çimentonun karbon ayak izinin azaltılabilmesi için alınabilecek önlemler beş ana pakette toplanmaktadır: (1) Kaynak verimliliğinin ve (2) enerji verimliliğinin artırılması; (3) karbon sekestrasyonu ve yeniden kullanımı; (4) ürün verimliliğinin artırılması ve (5) inşaat teknik ve yöntemlerine ilişkin önlemler (CEMBUREAU, 2013). Sözü edilen paketler çimento üretiminde alternatif yakıtlar kullanılmasından klinker-çimento oranının azaltılmasına; çimento fabrikalarının modernizasyonundan karbon dioksit depolamaya; eski betonların geri dönüşümünden akıllı binalara kadar bir çok önlemi içermektedir. Bunların bir çoğu bu araştırma projesinin konusuyla doğrudan ilişkili değildir. Ancak, birinci ve ikinci paketlerdeki önlemler arasında yer alan düşük enerjili ve düşük CO_2'li çimentolarla ilgili özet bilgiler aşağıda verilmiştir.

Çeşitli Mineral katkıların klinkerin bir kısmını ikame etmek üzere kullanılması bu açıdan en yaygın olarak kullanılmakta olan bir yöntemdir. Kalsinasyon ve öğütme çimento üretiminde harcanan toplam enerjide en büyük paya sahip iki işlemdir. Yüksek fırın cürufu dışında, çimento üretiminde kullanılan mineral katkıların tümü klinkere göre daha yumuşak ve dolayısıyla daha kolay öğütülebilir olduğundan hatta bir kısmının hiç öğütmeye ihtiyaç göstermeyecek kadar ince taneciklerden oluşması nedeniyle öğütme enerjisinde azalmaya yol açarlar. Bir çok mineral katkının kalsinasyon gereksinimi bulunmaz metakaolin gibi bir kısmının da kalsinasyonu klinkere göre çok daha düşük enerjiyle gerçekleştirilir. İstatistiksel verilerde bir takım belirsizlikler olmakla birlikte, 2000li yılların başlarında dünya çimento üretiminde ortalama klinker-çimento oranının 0.77-0.85 arasında olduğu tahmin edilmektedir (IEA, 2007; Damtoft et al, 2008).

Çimentoda mineral katkı kullanımının yanı sıra portland çimentolarından daha düşük enerjiyle üretilebilecek bağlayıcılarla ilgili olarak bir çok araştırma faaliyeti yürütülmektedir. Bu tür bağlayıcıların hiçbiri henüz portland esaslı çimentolara rakip olacak alternatifler olmamasına karşın bunlardan belitik çimentolar, sülfo aluminat belit çimentoları ve alkali-aktive bağlayıcılar gibi bir kaçına değinmekte yarar bulunmaktadır. Yine bu kapsamda olan ve bu araştırma projesinin ana konusuyla doğrudan ilgili bulunan alinit çimentoları hususundaki literatür özeti bir sonraki alt bölümde daha ayrıntılı olarak verilecektir. Söz konusu çimentolara değinmeden önce, binlerce yıldır kullanılmakta olan kireç-puzolan karışımlarının ilk düşük enerjili ve düşük CO_2'li inorganik bağlayıcılar olduğunu ve kili veya silisli kalkerlerin yaklaşık 1300ºC'de

kalsinasyonuyla elde edilen hidrolik kirecin portland çimentosunun bulunuşundan çok önceleri bağlayıcı olarak kullanıldığını belirtmek gerekmektedir.

2.1.1 Belitik Çimentolar

Alit (C_3S) ve belit (C_2S) portland çimentolarının en önemli iki bileşenidir. Bu iki bileşenin sentezlenmesi için için gereken enerji, sırasıyla, 1170 kJ/kg ve 1268 kJ/kg'dır (Odler, 2000). Bunun yanı sıra, C_3S sentezlenmesi C_2S'e göre daha fazla CaO'ya ihtiyaç gösterir. Bu da aşağıda verilen denklemlerden anlaşılacağı gibi, klinker ham maddesinde daha fazla $CaCO_3$ bulunmasını gerektirir ve dolayısıyla kalsinasyon işlemi sırasında daha fazla CO_2 emisyonuna yol açar.

$$\underbrace{CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2}_{\text{kalkerin ayrışması}} \quad (2.1)$$

$$\underbrace{2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4}_{C_2S \text{ oluşumu}} \quad (2.2)$$

$$\underbrace{3CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_3SiO_5}_{C_3S \text{ oluşumu}} \quad (2.3)$$

Dolayısıyla, çimento üretimi sırasında enrji tüketimini ve CO_2 emisyonunu azaltmanın bir yolu C_2S miktarını artırıp C_3S miktarını azaltmaktır. Bilindiği gibi, normal portland çimentolarında C_3S kütlece, %50-70 C_2S ise %15-30 civarında bulunur ve her ikisinin toplamı %70'in üstündedir. Portland çimentosu üretiminde, genel olarak, C_3S miktarının yüksek tutulması istenir. Bu nedenle de ham madde karışımının (2.4)'de verilmiş olan Kireç Doygunluk Faktörünün (KDF) 100 olması amaçlanır.

$$\text{KDF} = \frac{100(CaO)}{2.8(SiO_2) + 1.2(Al_2O_3) + 0.65(Fe_2O_3)} \quad (2.4)$$

Ham madde karışımı hesaplamaları yapılırken KDF değeri 100 yerine 75 olarak alındığı taktirde klinker üretimi için gerekli ısıl enerji ihtiyacı %12, CO_2 emisyonuysa %6 azalır. Böyle bir klinker C_3S içermez. Ancak, bilindiği gibi, C_3S'e nazaran C_2S yeterince reaktif bir bileşen olmadığından KDF<80 olan çimentolarda önemli erken dayanım düşüşleri olur ve bu dayanım kayıplarını, çimento ne kadar ince öğütülürse öğütülsün karşılamak mümkün değildir. Öte yandan, belitik çimentoların reaktivitesini artırmak için klinkerin hızlı soğutulmasının veya C_2S kristal yapısı içine alkali ve sülfat iyonlarının yerleştirilmesinin erken dayanım sorununa bir ölçüde çözüm getirebileceği belirtilmiştir (Lawrence, 1988).

Reaktif belit çimentolarını, laboratuvar koşullarında, mekanik aktivasyon (çok ince öğütme), kireç-silika karışımının 100-275ºC'de bir ön basınçlı hidrotermal uygulamaya tabi tutulmasından sonra 850-1300º'de kalsinasyonu veya kolloidal boyutlardaki silka-kalsiyum nitrat eriyiğinin 70ºC'de kurutulmasının ardından 760ºC'de kalsinasyonu gibi yöntemlerle elde etmek mümkün olmuştur (Odler, 2000; Chatterjee, 1996a, 1996b). Bütün bunlara rağmen, bu çimentoların 28 günlük dayanımları 5.0-9.5 MPa olmuştur (Pimraska et al, 2009).

2.1.2 Sülfoaluminat Belit Çimentoları

Sülfoaluminat belit (SAB) çimentolarının esasını oluşturan iki faz belit (C_2S) ve kalsiyum sülfoaluminattır ($C_4A_3\bar{S}$). Bu iki ana fazın miktarları, sırasıyla, %25-65 ve %10-20 civarındadır. Bunların yanı sıra, SAB çimentolarında C_4AF, CA, $C_{12}A_7$, C_2AS ve $C_5S_2\bar{S}$ gibi fazlar da bulunur. Bu fazların genellikle az miktarlarda olmalarına karşın, bazı SAB çimentolarında %40 civarında C_4AF bulunduğu saptanmıştır (Odler, 2000).

SAB çimentolarının ham madde karışımı uygun oranlarda kalker, kil, boksit ve alçıtaşı içerir. Ham madde karışımı 1200-1300ºC'de kalsine edilerek SAB çimentosu elde edilir. Bu çimentoların üretimindeki düşük enerji ihtiyacı ve düşük CO_2 emisyonu yalnızca kalsinasyon sıcaklığının az olmasından değil, aynı zamanda klinkerin içerdiği CaO miktarının da az olmasından kaynaklanır. Öte yandan, ham madde karışımında yer alan alçıtaşı nedeniyle olası SO_2 emisyonu için ilave önlemler almak gereklidir.

SAB çimentolarının ana hidratasyon ürünleri C-S-H jeli ve etrenjittir. Etrenjit erken dayanımı sağlarken, C_2S hidratasyonuyla oluşan C-S-H jeli geç dayanıma katkıda bulunur. Dayanımın optimize edilmesi amacıyla SO_3-Al_2O_3 molar oranının 1.3-1.9 olması önerilmektedir (Odler, 2000).

Çeşitli endüstriyel atıklar ve doğal ham maddeler kullanılarak SAB çimentosu üretmek amaçlı araştırmalarda portland çimentolarıyla eşdeğer veya daha yüksek dayanımlar elde etmek mümkün olmuştur (Arjunan et al, 1999; Duvallet et al, 2009; Marroccoli et al, 2010; Ukrainczyk et al, 2013; Ma et al, 2013).

2.1.3 Alkali-Aktive Bağlayıcılar

Alkali-aktive bağlayıcılar (AAB) toz haldeki alumino silikatların alkali aktivatör eriyikleriyle karıştırılması sonucunda elde edilirler. Bu maksatla alkali sülfatlar, alkali aluminatlar ve alkali karbonatlar gibi aktivatörler kullanılabileceği belirtilmiş olmakla birlikte (Pachego-Torgal, 2008), en yaygın aktivatörler sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikattır (Na_2SiO_3).

AAB'ler konusunda çok sayıda araştırma yapılmış ve yapılmakta olmakla birlikte, alkali-aktivasyonunun kimyasının henüz tam olarak anlaşıldığı söylenemez (Pachego-Torgal et al, 2008; Juenger et al, 2011). Alkali aktivasyonunun reaksiyon mekanizması hem aluminosilikatın hem de aktivatörün özelliklerine ve miktarlarına bağlı olmaktadır. Reaksiyon ürünlerinin niteliğiyse ortamdaki kalsiyum iyonlarının miktarı ve reaksiyona girebilme özelliğiyle ilişkilidir. Yüksek miktarda kalsiyum içeren bir sistemde $CaO\text{-}SiO_2$ oranı düşük, amorf veya kriptokristal C-(A)-S-H jeli oluşurken düşük kalsiyum içeren bir sistemde zeolit benzeri bir yapıya sahip N-A-S-H jeli oluşmaktadır. Bunların yanı sıra statlingit, hidroksisodalit, xonotlit, vb fazlar da ikincil hidratasyon ürünleri olarak ortaya çıkabilmektedir (Pachego-Torgal et al, 2008; Juenger et al, 2011).

AABlerin araştırmacılar tarafından ilgi çekici bulunmasının temelinde yüksek fırın cürufu, uçucu kül gibi atık malzemelerden her hangi bir kalsinasyon işlemine gerek duyulmadan elde edilebilmeleri yatmaktadır. Konuya ilişkin çok sayıda araştırma bulunmasına karşın yukarıda belirtilen genel çerçeveyi açıklayabilmek bakımından, son yıllarda yapılan bir kaç araştırmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

Altan ve Erdoğan (2012) alkali hidroksit ve sodyum silikat eriyiği ile aktive edilmiş ve 5º, 23º ve 80ºC'de bakımı yapılmış olan yüksek fırın cürufu harçlarının dayanım gelişimini takip etmişlerdir. 80ºC'de bakımı yapılan numuneler birinci günün sonunda 70MPa'a varan dayanımlar gösterirken 5ºC'de bakımı yapılanlar 28 günde 20MPa dayanıma erişebilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan bakım altında KOH'in NaOH'a göre daha etkili olduğu; oda sıcaklığında yapılan bakım altındaysa KOH daha yüksek erken dayanımlara yol açmasına karşın NaOH geç dayanımlar bakımından daha olumlu sonuçlar vermiştir. Sodyum silikatın kullanımının yüksek sıcaklıktaki bakım için gerekli olduğu saptanmıştır.

Aydın ve Baradan (2014) yüksek fırın cüruflarının aktivasyonu için $SiO_2\text{-}Na_2O$ (M_s) oranları farklı $NaOH\text{-}Na_2SiO_3$ eriyikleri kullanmışlardır. Hazırlanan harçların 2 günlük dayanımları çok

düşük çıkmış ancak Ms≥0.8 ve Na_2O≥%4 olan aktivatör kullanıldığından 7 günden sonra portland çimentosuyla eşdeğer dayanımlar elde edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları düşük kireçli uçucu kül aktivasyonu için NaOH ve $Na_2O{\cdot}1.5SiO_2$ aktivatörlerini ayrı ayrı kullanmışlar ve 12M NaOH ile 90 günde 4 MPa dayanım elde ederken $Na_2O{\cdot}1.5SiO_2$ kullanarak 53.2 MPa'a ulaşmışlardır. 80:20 uçucu kül:yüksek fırın cürufu karışımını sodyum silikatla aktive ettiklerindeyse 77.4 MPa dayanıma ulaşmışlardır (Zhang et al, 2014).

2.2. Alinit Çimentoları

Bu araştırma projesinin ana konusunu teşkil ettiğinden düşük enerjili çimentolar kapsamında bulunan alinit çimentolarıyla ilgili kaynak özeti bu bölümde daha ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Portland çimentosu klinkerine göre daha düşük enerji kullanılarak klinker üretilmesine yönelik araştırmalar ilk olarak eski Sovyetler Birliği'nde 1970lerde başlatılmıştır (Ilyukhin et al, 1977; Noudelman et al, 1980). Alinit $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3, MgO ve $CaCl_2$'den oluşan bir ham madde karışımının 1000-1300ºC'de kalsinasyonuyla elde edilir. Söz konusu karışım kalker, kil, magnezyum oksit ve kalsiyum klorürden oluşur. Kalsiyum klorür miktarı toplam ham maddenin, kütlece, %6-18'i arasındadır. Alinitin kristal yapısı portland çimentosunun en önemli ana bileşeni olan alitinkine benzemekle birlikte, alitteki bir kısım oksijen iyonlarını klor iyonları, bir kısım silika iyonlarını da alumina iyonları ikame eder. Alit fazında C^{2+} katyonları SiO_4^{4-} ve O^{2-} anyonlarıyla dengelenirken, alinit fazında Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonları SiO_4^{4-} AlO_4^{5-}, O^{2-} ve Cl^- anyonlarıyla dengelenir (Noudelman and Gadaev, 1986). Bunların yanı sıra, alinitin kristal yapısında sınırlı miktarlarda da olsa Fe^{3+}, P^{5+}, Ti^{4+} ve K^+ iyonları da bulunabilir (Odler, 2000; Güneş, 2010).

Bir kalsiyum oksi-kloro-aluminasilikat olan alinitin kimyasal kompozisyonu için çeşitli araştırmacıların önerdiği formüller Çizelge 2.1'de verilmiştir (Neubauer and Pöllmann, 1994; Singh and Kapur, 2008).
Günümüzde genel kabul görmüş olan formül Neubauer ve Pöllmann'ın 1994'te yayımlanan çalışmasında önerdikleridir:

$$Ca_{10}Mg_{1-\frac{x}{2}}\square_{\frac{x}{2}}[(SiO_4)_{3+x}(AlO_4)_{1-x}O_2Cl] \qquad 0.35<x<0.45 \qquad (2.5)$$

Yukarıdaki formülde, □ kristal yapıdaki boşluğu temsil etmektedir.

Buna göre, alinit aslında kompozisyonu

$$Ca_{10}Mg_{0.775}\square_{0.225}[(SiO_4)_{3.45}(AlO_4)_{0.55}O_2Cl] \quad (2.6)$$

ve

$$Ca_{10}Mg_{0.825}\square_{0.175}[(SiO_4)_{3.35}(AlO_4)_{0.65}O_2Cl] \quad (2.7)$$

arasında değişen bir katı eriyiktir.

Çizelge 2.1. Alinitin Kimyasal Kompozisyonu İçin Önerilen Formüller (Neubauer and Pöllmann, 1994; Singh and Kapur, 2008).

Araştırmacılar (yıl)	Formül
Ilyukhin ve ark. (1977)	$Ca_{11}(Si_{0.75}Al_{0.25})_4O_{18}Cl$
Noudelman ve ark. (1980)	$Ca_{11}(Si, Al)_4O_{18}Cl$
Massazza ve Gilioli (1983)	$3[(CaO)_{0.875}(MgO)_{0.070}(CaCl_2)_{0.055}][(SiO_2)_{0.885}(Al_2O_3)_{0.115}]$
Bikbou (1984)	$Ca_{21}Mg[(Si_{0.75}Al_{0.25})O_4]_8O_4Cl_2$
von Lampe ve ark. (1986)	$Ca_{9.9}Mg_{0.8}\square_{0.3}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}O_{1.9}Cl]$
Von Lampe (1988)	$Ca_{10}Mg_{1-z}\square_z[(SiO_4)_{3+x}(AlO_4)_{1-x}O_{2-y}Cl]$; $y=\left(z+\frac{x}{2}\right)$
Neubauer ve Pöllmann (1994)	$Ca_{10}Mg_{1-\frac{x}{2}}\square_{\frac{x}{2}}[(SiO_4)_{3+x}(AlO_4)_{1-x}O_2Cl]$; $0.35<x<0.45$

Esas itibariyle, alinit çimentolarının üretimi portland çimentolarında kullanılan ham maddelere bir miktar kalsiyum klorür ilavesiyle gerçekleştirilebilir. Kullanılan ham madde tür ve oranlarına ve kalsinasyon koşullarına göre, elde edilen alinit çimentosunun bileşenleri ve oranları farklılıklar gösterebilir. Ancak, tipik bir alinit çimentosunda, kütlece, %60-80 alinit, %10-30 belit, %5-10 kalsiyum kloro aluminat ve %2-10 kalsiyum aluminoferrit ana fazlar olarak ortaya çıkar. Bunların yanı sıra, daha az miktarlarda, kalsiyum ortosilikat, kalsiyum aluminatlar ve kalsiyum kloro ferrit de bulunabilir (Singh and Kapur, 2008).

Alinit çimentosu klinkerinde alinit fazının oluşmasında önemli etkisi olan iki parametre önerilmiştir. Bunlardan bir tanesi Pradip ve arkadaşları (Pradip et al, 1990) tarafından önerilen ve (2.8)'de verilen Kireç İndeksi (LI) diğeri de Ftikos ve arkadaşları (Ftikos et al, 1993) tarafından önerilen ve (2.9)'da verilen Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)'dür.

$$LI=\frac{\%CaO}{\%SiO_2+\%Al_2O_3+\%Fe_2O_3} \quad (2.8)$$

$$LSF = \frac{\%CaO - 0.789\%Cl}{2.80\%SiO_2 + 1.18\%Al_2O_3 + 0.65\%Fe_2O_3} \quad (2.9)$$

Pradip ve arkadaşlarına göre, klinkerin LI değeri 1.5-1.8 olduğu taktirde, elde edilen alinit çimentosunun dayanımları portland çimentosuyla eşdeğer düzeyde olmaktadır (Pradip et al, 1990). Öte yandan, Ftikos ve arkadaşlarına göre ise, ham madde karışımının LSF>80 olduğu durumlarda alinit çimentosu klinkerinin pişebilirliği ve alinit oluşumu olumsuz etkilenmektedir (Ftikos et al, 1993).

Alinit çimentosu klinkeri için hazırlanan ham madde karışımında klor iyonlarının bulunması klinkerin pişebilirliğini kolaylaştırarak alinit ve belit fazların daha düşük sıcaklıklarda elde edilmesini sağlarken diğer yandan da klinkerin serbest CaO miktarının azalmasına yol açmaktadır. Ham madde karışımındaki $CaCl_2$ miktarının optimum değeri için (kütlece) yaklaşık %7 önerilmektedir (Singh et al, 2008). Klorun yanı sıra ham maddenin MgO içeriği de elde edilen klinkerin özellikleri ve alinit fazının stabilitesi bakımından önemlidir. Agrawal ve arkadaşları ham madde karışımın MgO içeriği için %1.4-2.2 değerlerini önerirken (Agrawal et al, 1984), Ftikos ve arkadaşları MgO miktarının %3-4 olması gerektiğini belirtmişlerdir (Ftikos et al, 1993). Her iki araştırmacı grubunun belirttiği üzere, ham madde karışımında magnezyum tuzlarının ($MgCO_3$ ve $MgCl_2$) bulunması $CaCl_2$'nin yalnız başına yarattığı etkiden daha olumlu olmaktadır. Diğer bir deyişle, MgO ve klor miktarı arttıkça daha fazla alinit fazı oluşmaktadır.

2.2.1 Alinit Çimentosu Sentezlenmesine Yönelik Araştırmalar

Alinit çimentolarının sentezlenmesi hakkında yapılan araştırmalar iki grupta ele alınabilir. Birinci grupta saf analitik kimyasallar kullanılarak yapılan çalışmalar, ikinci grupta ise doğal hammaddeler ve/ya da atıklar kullanılarak yapılan çalışmalar yer alır.

Saf Ham Maddeler Kullanılarak Yapılan Araştırmalar:

Saf analitik kimyasallar kullanılarak yapılan sentezlerin öncüsü sayılabilecek çalışma Neubauer ve Pöllman (1994) tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmada farklı miktarlarda CaO, MgO,α-SiO_2, γ-Al_2O_3 ve $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ kullanılarak hazırlanan ham madde karışımlarının 1100ºC'de kalsinasyonuyla farklı alinit çimentoları elde edilmiştir. Neubauer ve Pöllman araştırmalarını dört aşamada gerçekleştirmişlerdir. Bunlardan ilk üçü farklı parametrelerin alinit çimentosu sentezlenmesine etkilerine yönelik olarak yapılmış, son aşamada da seçilen alinit çimentolarının hidratasyon ürünleri belirlenmiştir. İlk olarak, Çizelge 5'de verilen von

Lampe tarafından önerilmiş olan alinit formülü esas alınarak, dört farklı MgO miktarı kullanılmak suretiyle alinit sentezlenmiştir. Si/Al (molar) oranı 7 olarak sabit tutulmuş ve MgO miktarı 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0 mol olarak seçilen dört alinit üretilmiştir. İkinci aşamada, MgO miktarı 0.75 olarak sabit tutulmuş ve Si/Al molar oranı 4.71, 5.15, 5.67, 6.27 ve 7 olan beş farklı alinit üretilmiştir. Bu suretle, Si^{4+} iyonlarının kısmen Al^{3+} iyonlarıyla yer değiştirmesi amaçlanmıştır. Üçüncü aşamadaysa, ilk olarak bu çalışmanın sonucunda önerilen ve günümüzde genel kabul gören denklem (2.5)'de verilmiş olan alinit formülü esas alınarak x=0.3-0.5 olacak şekilde, MgO miktarı 0.75, 0.775, 0.8, 0.825 ve 0.85 mol ve bunlara tekabül eden Si/Al molar oranları, sırasıyla, 7.00, 6.27, 5.67, 5.15 ve 4.71 olan beş farklı alinit üretilmiştir. Bu suretle, Si^{4+} iyonlarının kısmen Al^{3+} ve formülde □ olarak gösterilen kafes boşluklarının kısmen Mg^{2+} iyonlarıyla yer değiştirmesi amaçlanmıştır. Söz konusu üç farklı seride üretilen alinit klinkerlerinin içerdikleri fazlar XRD yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar toplu olarak Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Neubauer ve Pöllmann (1994)'ın Sentezlediği Alinit Klinkerleriyle İlgili Özet.

1 Aşama: MgO miktarının etkileri					
MgO (mol)	0.25	0.50	0.75	1.00	
Si/Al (mol)	7	7	7	7	
Al_2O_3 (%)	3.0	3.0	3.0	3.0	
SiO_2 (%)	24.4	24.5	24.6	24.7	
MgO (%)	1.1	2.4	3.4	4.7	
Fazlar	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	
	CaO	CaO	CaO	C_2S	
	C_2S	C_2S	C_2S		
	$C_{11}A_7{\cdot}CaCl_2$				
2 Aşama: Si/Al oranının etkileri					
MgO (mol)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Si/Al (mol)	4.71	5.15	5.67	6.27	7.00
Al_2O_3 (%)	4.2	3.9	3.6	3.3	3.0
SiO_2 (%)	23.3	23.6	23.9	24.3	24.6
MgO (%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.4
Fazlar	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit
	CaO	CaO	C_2S		CaO
	C_2S	C_2S			C_2S
	$C_{11}A_7{\cdot}CaCl_2$				

3 Aşama: MgO miktarı ve Si/Al oranın birlikte etkileri					
MgO (mol)	0.75	0.775	0.80	0.825	0.85
Si/Al (mol)	7.00	6.27	5.67	5.15	4.71
Al_2O_3 (%)	3.0	3.3	3.6	3.9	4.2
SiO_2 (%)	24.6	24.2	23.9	23.5	23.2
MgO (%)	3.5	3.7	3.8	3.9	4.0
Fazlar	Alinit C_2S CaO	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$

Araştırmanın son aşamasında (2.5)'de verilen formüldeki x değeri 0.35, 0.40 ve 0.45 (Si/Al molar oranları, sırasıyla, 5.15, 5.67 ve 6.27) olan üç alinitin erken hidratasyon ısısı açığa çıkma hızı izotermal kalorimetri yöntemiyle belirlenmiş ve davranışlarının hemen hemen aynı olduğu saptanmıştır. Daha sonra bunlardan x=0.4 olanının 72 saatlik hidratasyonu sonucunda ortaya çıkan fazların $Ca(OH)_2$, C-S-H jeli, hidrate olmamış alinit ve $C_3A \cdot CaY_2 \cdot 10H_2O$ olduğu XRD ve SEM yöntemleriyle tespit edilmiştir. Belirtilen son hidratasyon ürünü Friedel tuzu ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) benzemekle birlikte, yapısında $Ca(OH)_2$ ve $CaCO_3$ de bulundurmaktadır. İçerdiği $CaCO_3$ bir miktar $Ca(OH)_2$'in karbonatlaşması sonucu oluşmaktadır. Neubauer ve Pöllman, bu Fridel tuzu benzeri hidratasyon ürününün formülünü

$$C_3A \cdot (1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2 \cdot xCaCO_3 \cdot yCa(OH)_2 \cdot 10H_2O \qquad (2.10)$$

olarak önermişlerdir.

Neubauer ve Pöllmann'ın çalışmasına benzer bir araştırma Kim ve arkadaşları tarafından 2002 yılında gerçekleştirilmiştir. (2.5)'de verilen alinit formülünde x=0.4 olacak şekilde, (kütlece %62.2 CaO, %23.9 SiO_2, %3.6 Al_2O_3, %3.8 MgO ve %6.5 $CaCl_2$) bir karışım esas alınmış, MgO miktarının etkisini belirlemek maksadıyla, 0-0.8 mol arasında değişen MgO kullanılarak, 800-1400ºC kalsinasyon sıcaklıklarda alinit klinkerleri sentezlenmiştir. Klinker fazlarının belirlenmesinde XRD ve MAS-NMR yöntemleri kullanılmıştır (Kim et al, 2002). $CaCl_2$'nin ergime sıcaklığı olan 774ºC'nin üstündeki kalsinasyon sıcaklıklarında oluşan sıvı faz ham madde bileşenleri arasındaki ion taşınımını ve dolayısıyla klinker fazlarının meydana gelmesini kolaylaştırıcı bir etki yaratmıştır. 800ºC'de β-C_2S ve $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ fazları oluşmuştur. β-C_2S fazının oluşumu Mg^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının stabilize edici etkisine bağlanmıştır. Alinit fazının oluşumu yaklaşık 1000ºC'de başlamıştır. Alinit 1000-1300ºC kalsinasyon sıcaklıklarında ana faz olarak belirlenmiştir. Belirtilen aralıkta, sıcaklık artışıyla β-C_2S ve $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ fazları

azalmış alinit fazı artmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı 1400ºC'ye çıktığında ise γ-C_2S ana faz durumunu almıştır. Öte yandan, alinit fazı MgO içermeyen ham madde karışımında da elde edilmiş olmasına karşın, klinkerin ana fazı halinde olması için ham maddede MgO miktarının 0.6-0.8 mol arasında olması gerektiği saptanmıştır.

Aynı çalışmada 1-100 gün arasında oluşan alinit hidratasyon ürünlerinin $Ca(OH)_2$, C-S-H jeli, $C_3A{\cdot}CaY_2{\cdot}10H_2O$ olduğu tespit edilmiştir (Kim et al, 2002).

Chang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da 1250-1375ºC kalsinasyon sıcaklıkları ve 2 saatlik kalsinasyon süresi kullanılarak, daha önceki çalışmalara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Klinkerlerin serbest CaO miktarının azaltılmasının sıcaklığın artırılmasıyla mümkün olduğu ve bu bakımdan 1375ºC kalsinasyon sıcaklığının en uygun olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada alinitin hidratasyon ürünleri olarak $Ca(OH)_2$ ve C-S-H jelinin yanı sıra $Ca_3Al_2(SiO_4)_{1.25}(OH)_7$ ve $Ca_5Al_2(SiO_4)_3(OH)_4$ belirlenmiş ancak Friedel tuzu benzeri bir oluşuma rastlanmamıştır (Chang et al, 2005).

Saf analitik kimyasallar kullanılarak alinit sentezlenmesi konusundaki bir başka ilginç çalışma da Mg^{2+} iyonlarının kısmen Zn^{2+} iyonlarıyla ve Al^{3+} iyonlarının kısmen Fe^{3+} iyonlarıyla ikame edildiği bir araştırmadır (Kim et al, 2003). Bu araştırmada Neubauer ve Pöllmann tarafından önerilen alinit formülü esas alınmış ve CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO ve $CaCl_2$'nin yanı sıra MgO ikamesi için ZnO, Al_2O_3 ikamesi için de Fe_2O_3 kullanılmıştır. Önce hiç MgO içermeyen ham madde karışımlarında 0.2-0.8 mol Zn kullanılarak kalsinasyon yapılmış ve β-C_2S, $C_{11}A_7CaCl_2$, alinit ve serbest CaO içeren klinkerler elde edilmiştir. Karışımdaki çinko miktarı arttıkça diğer fazlar azalmış ve 0.8 mol Zn içeren ham madde karışımıyla tamamen alinitten oluşan bir klinker elde edilmiştir. Daha sonra, 0.4 mol Mg ve 0.4 mol Zn kullanılarak yine yalnızca alinit fazı içeren klinker oluşturmak mümkün olmuştur. Öte yandan, demirin aluminyumu ikame ettiği durumlarda β-C_2S, $C_{11}A_7CaCl_2$, serbest CaO ve $Ca_2Fe_2O_5$ ana fazlar olarak ortaya çıkmış, alinit minör faz olarak kalmıştır. Ancak, demirin aluminyumu, çinkonun da magnezyumu yarı yarıya ikame ettiği durumda yine saf alinit fazı elde etmek mümkün olmuştur. Çinko içeren alinit alinit klinkerlerinin daha kolay öğütülebildiği ve daha iyi hidratasyon özellikleri gösterdiği saptanmıştır.

Doğal Ham Maddeler ve Atıklar Kullanılarak Yapılan Araştırmalar:

Mowla ve arkadaşları kalker, kil, kuvars, boksit, MgO ve $CaCl_2$'den oluşan ham madde karışımları kullanarak 1050-1450ºC kalsinasyon sıcaklıklarında alinit klinkerleri elde

etmişlerdir. Yaptıkları optimizasyon çalışması sonucunda %5-6 $CaCl_2$ kullanımının ve 1150ºC kalsinasyon sıcaklığının uygun olduğunu belirlemişlerdir (Mowla et al, 1999). Bu çalışma daha önce yapılan bir başka araştırmayla oldukça benzerlik göstermektedir (Ftikos et al, 1991).

Singh ve Kapur (2008) ve Wu ve arkadaşları (Wu et al, 2012) insineratör külleri; Pradip ve Kapur (1990) ise çelikhane cürufu kullanarak alinit çimentosu üretmişlerdir.

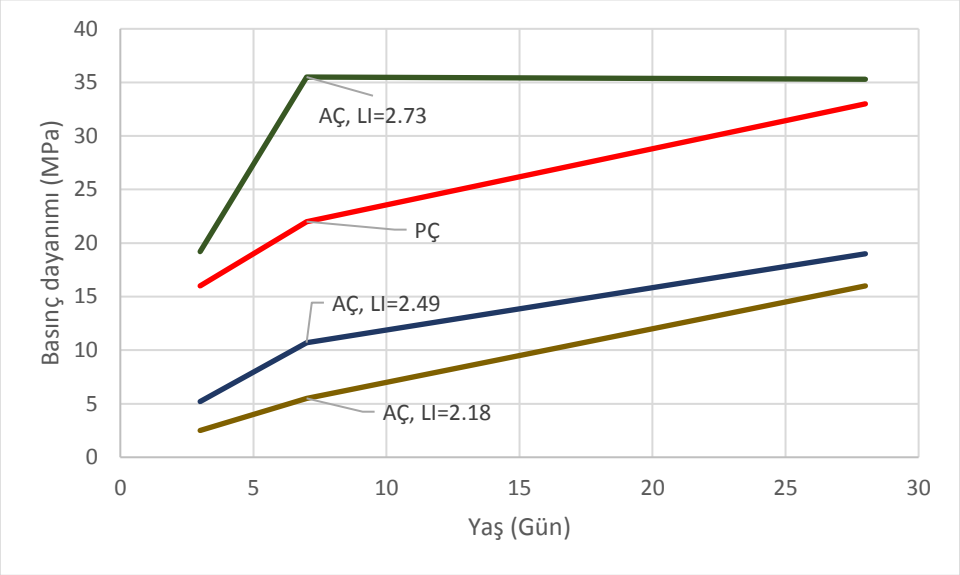
Soda atık çamuru kullanılarak alinit çimentosu üretimi hakkındaki tek çalışma 2012 yılında gerçekleştirilmiştir (Güneş et al, 2012). Bu çalışmaya Bölüm 2.3'de daha ayrıntılı olarak değinilecektir.

2.2.2 Singh ve Arkadaşlarının Araştırması (2008)

Alinit çimentolarıyla ilgili olarak yakın geçmişte yapılan önemli ve kapsamlı bir çalışma olması bakımından Singh ve arkadaşlarının yapmış olduğu araştırma ayrıntılı olarak ele alınmıştır:

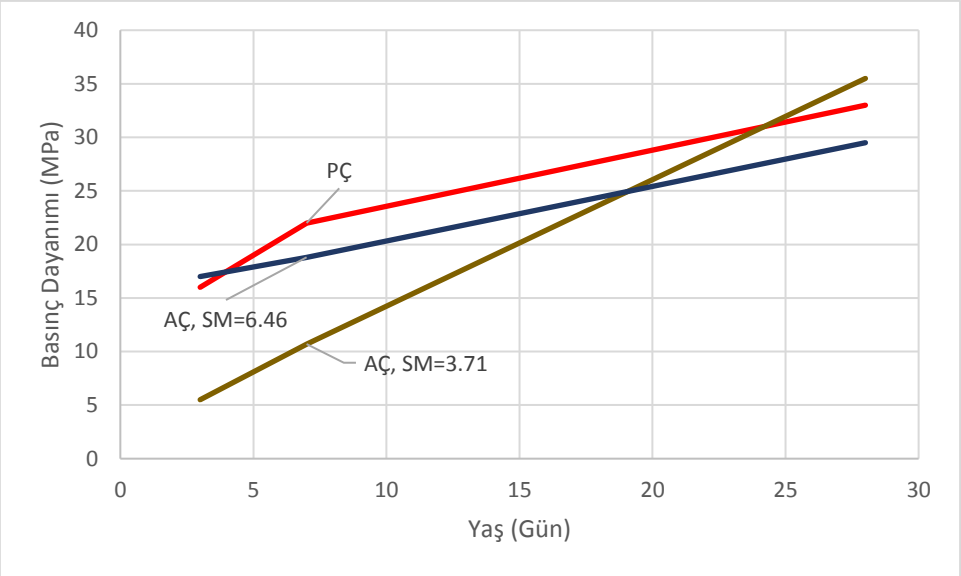
Singh ve arkadaşları değişik oranlarda kalker, insineratör uçucu külü, insineratör taban külü, $CaCl_2$ ve $MgCO_3$ kullanarak çok sayıda alinit çimentosu klinkeri üretmişler ve bunların özelliklerine çeşitli parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Oldukça kapsamlı olan söz konusu araştırmada (a) kireç indeksi, (b) silika modülü, (c) kalsiyum klorür miktarı, (d) magnezyum oksit miktarı, (e) kalsinasyon rejimi ve (f) alçı kullanımının etkileri çalışılmıştır (Singh et al, 2008).

(a) Denklem (2.8)'de tanımlanan kireç indeksi 1.27-2.73 arasında değişen altı karışım hazırlanmış ve 1150ºC'de 4 saat pişirilmiştir. Karışımların $CaCl_2$ ve $MgCO_3$ miktarları, sırasıyla, %3 ve %2 olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen klinkerlerin içerdiği fazlar X-ışını kırınımıyla (XRD) belirlenmiştir. LI değerinin artmasıyla (i) daha fazla alinit fazı, (ii) daha az $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ ve belit fazları oluşmaktadır. LI>1.80 olduğunda belit fazı oluşmamaktadır. Hazırlanan altı klinker öğütülerek hazırlanan alinit çimentolarının ilk üçünde (sırasıyla, LI=1.27, 1.50, 1.79) her hangi bir dayanım elde edilmemiştir. Bu durumun sebebi olarak klinkerlerin $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ içeriğinin çok yüksek olması belirtilmiştir. LI değerleri daha yüksek olan diğer üç çimentoyla elde edilen dayanımlar Şekil 2.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, LI değerinin 2.00'nin üstünde olduğu durumlarda, artan LI değeriyle dayanımlar da artmaktadır. Kireç indeksinin 2.73 olduğu alinit çimentosu, kontrol portland çimentosuna göre, her yaşta daha yüksek dayanım göstermiştir.



Şekil. 2.1. Ham madde kireç indeksinin (LI) alinit çimentolarının dayanımlarına etkisi.

(b) Silika Modülü (SM) olarak tanımlanan silika-alumina (%SiO_2/%Al_2O_3) oranı 2.61-4.85 arasında değişen ve LI≈2.50 olan ve SM=3.97-8.21 arasında değişen ve LI≈2.00 olan iki seri ham madde karışımı hazırlanmış ve 1150ºC'de 4 saat pişirilmiştir. Karışımların $CaCl_2$ ve $MgCO_3$ miktarları, sırasıyla, %3 ve %2 olarak sabit tutulmuştur. Birinci seride hazırlanan yedi ham madde karışımından elde edilen alinit çimentolarının dördünde bir dayanım söz konusu olmamıştır. Ancak, dayanım gelişimiyle SM arasında anlamlı bir ilişki söz konusu değildir. Her iki seride de klinker fazlarından belit ve $C_{11}A_7{\cdot}CaCl_2$ miktarları hemen hemen sabit kalırken, alinit miktarı artan SM değeriyle artmıştır. SM değeri 8.21 olan numunede alinit temel faz durumdayken belit ve $C_{11}A_7{\cdot}CaCl_2$ fazları çok düşük miktarlarda oluşmuştur. Araştırma çalışmasının raporlandığı makalede SM=3.71 ve SM=6.46 olan iki alinit çimentosunun dayanım gelişmesi kontrol amaçlı kullanılan portland çimentosuyla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 2.2'deki karşılaştırmadan görüleceği üzere, SM değeri yüksek olan numune daha yüksek erken dayanım elde ederken, SM değeri daha düşük olan numunenin geç dayanımı daha yüksek çıkmıştır.



Şekil. 2.2. Ham madde silika modülünün (SM) alinit çimentolarının dayanımlarına etkisi.

(c) Kalsiyum klorür miktarının etkisini saptamak üzere yine iki seri numune hazırlanmıştır. Birinci seride $CaCl_2$ kullanılmamıştır. Bu seride üretilen çimentoların hiçbirinde dayanım elde edilmemiştir. İkinci seride ise LI=2.18 ve SM=3.53 olarak sabit tutulmuş, $MgCO_3$ miktarı %2.00 civarında tutulurken $CaCl_2$ miktarı %0, 2, 4, 6, 8 ve 10 olan altı karışım hazırlanmıştır. Yapılan XRD analizleri sonucunda %4'e kadar olan $CaCl_2$ miktarlarında $CaCl_2$ arttıkça alinit fazında artış görülmüş %4'ün üstündeyse daha fazla alinit fazının oluşmadığı saptanmıştır. Belirtilen optimum $CaCl_2$ değeri daha önce yapılan araştırmaların sonuçlarına göre oldukça düşüktür. Ham madde karışımında uygun $CaCl_2$ miktarı için Noudelman ve arkadaşları %6-20 (Noudelman et al, 1980), Pradip ve arkadaşları %8 (Pradip et al, 1990) değerlerini önermişlerdir.

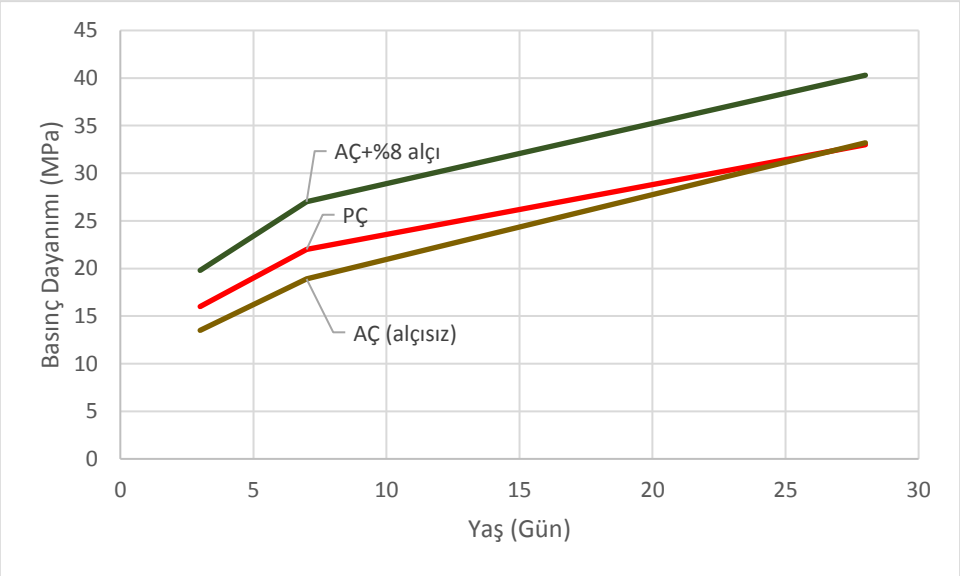
(d) MgO miktarının etkilerini belirlemek amacıyla, LI=2.18 ve SM=3.53 olarak sabit tutulan ve $CaCl_2$ miktarı 5.64-5.94 arasında olan ham madde karışımlarında %0-5 arasında $MgCO_3$ kullanılmıştır. Söz konusu karışımların MgO içeriği %1.07-3.40 arasında olmuştur. Yapılan XRD analizleri sonucunda, $MgCO_3$ içermeyen karışımdan elde edilen klinkerde ana faz belit olmuş, alinit ve $C_{11}A_7{\cdot}CaCl_2$ fazları minör faz olarak meydana gelmiştir. %4 $MgCO_3$ miktarına kadar, $MgCO_3$ arttıkça, alinit fazı artmış, belit fazı azalmış, ancak $C_{11}A_7{\cdot}CaCl_2$ fazında bir değişiklik olmamıştır.

(e) Kalsinasyon rejiminin etkilerini saptamak üzere daha önceki bölümlerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda uygun bir ham madde karışım kullanılmış ve 1100º, 1150º, 1200ºC sıcaklıklar 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ve 4.0 saat uygulanarak kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kısa kalsinasyon süresinde (0.5 saat) alinit fazının miktarı artan

kalsinasyon sıcaklığıyla artmış, belit fazının miktarında bir değişiklik gözlenmemiştir. Öte yandan, uzun kalsinasyon süresinde (4 saat) artan sıcaklıkla alinit fazı miktarı azalmış, belit fazı miktarı artmıştır.

1100ºC sıcaklıkta, kalsinasyon süresi uzadıkça alinit miktarı artmış, belit miktarı azalmış; 1150ºC sıcaklıkta kalsinasyon süresi uzadıkça alinit miktarı artmış ancak belit miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır. 1200ºC sıcaklıktaysa kalsinasyon süresinin bu fazların miktarları üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

(f) Alçının alinit çimentolarının bir bileşeni olması gerektiği daha önceki araştırmalarda belirtilmiştir. Bu çalışmada da alçı kullanımının etkisini görmek bakımından iki alinit çimentosuna kütlece %8 alçı eklenmiştir. Şekil 2.3'de birinci karışımın dayanımları alçısız alinit çimentosu ve portland çimentosuyla karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. İkici karışımın yalnızca 28 günlük dayanımı belirlenmiş ve alçı içermeyen duruma göre %20 civarında bir artış olduğu saptanmıştır. Bu çalışma da alçının gerek erken gerekse geç dayanımlar için alinit çimentolarının kaçınılmaz bir bileşeni olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.3. Alçı kullanımının alinit çimentosunun dayanımına etkisi.

2.3 Soda Atık Çamurunun Alinit Çimentosu Ham Maddesi Olarak Kullanılabilirliği ile İlgili Araştırmalar

Soda atık çamurunun çimento endüstrisinde kullanımına yönelik olarak yapılan çalışmalar sayıca azdır. Bunlardan [Kasikowski, T., et.al., 2004 a ve b] atık çamurdan çökeltme yoluyla alçı elde edilmesine yönelik araştırmalardır. [Gao, C., et.al, 2006] makalelerinde atık

çamurdan yine çökeltme yoluyla $CaCO_3$ elde edilmesi amacıyla yaptıkları bir araştırmanın sonuçlarına yer vermişlerdir.

Portland çimentosu klinkeri üretiminde soda atık çamurunun kullanılmasına yönelik üç çalışmaya [Sharma et.al, 1996; Kuznetsova et.al., 2005 ve Shatov et.al, 2004] aşağıda daha ayrıntılı olarak yer verilmiştir.

Sharma ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada KDF = 0.89 olacak şekilde, soda atık çamuru, boksit, kireçtaşı ve kumtaşı kullanılarak dört ayrı ham madde karışımı hazırlanmıştır. Kullanılan soda atık çamurunun kimyasal analizi Çizelge 2.3'de, ham madde karışımlarının bileşen oranları ve kimyasal kompozisyonları Çizelge 2.4'de verilmiştir. Hazırlanan ham madde karışımları laboratuvar fırınında 1400°C'de kalsine edilmiş ve Çizelge 2.5'de kimyasal ve mineralojik kompozisyonları verilen klinkerler elde edilmiştir.

Çizelge 2.3. Sharma ve Arkadaşlarınca Kullanılan Soda Atık Çamurunun Kimyasal Kompozisyonu

Oksit (%)	Yıkanmamış halde	Yıkanmış halde
SiO_2	3.35	9.16
Al_2O_3	1.40	4.08
Fe_2O_3	1.24	3.18
CaO	33.00	42.47
MgO	1.60	3.02
SO_3	2.40	3.30
Na_2O	7.78	0.42
K_2O	0.12	0.23
Cl	20.69	0.13
Kızdırma Kaybı	30.70	33.74

Çizelge 2.4. Sharma ve Arkadaşlarınca Hazırlanan Klinker Ham Madde Karışımlarının Bileşen Oranları ve Kimyasal Kompozisyonları

Bileşen Oranları (%)				
Bileşen	HM1	HM2	HM3	HM4
Soda atık çamuru	55.17	45.03	40.09	35.12
Boksit	0.29	0.67	1.10	1.41
Kireçtaşı	40.59	49.43	53.57	58.33
Kumtaşı	3.95	4.87	5.24	5.12
Kimyasal Analiz (%)				
SiO_2	11.39	11.94	12.17	12.00
Al_2O_3	3.11	3.00	3.03	3.00
Fe_2O_3	2.55	2.50	2.54	2.56
CaO	43.06	43.04	42.94	43.12
MgO	2.38	2.24	2.16	2.10
K_2O+Na_2O	0.40	0.36	0.34	0.32

Çizelge 2.5. Sharma ve Arkadaşlarınca Hazırlanan Klinkerlerin Kimyasal ve Mineralojik Kompozisyonları

Kimyasal Kompozisyon (%)				
Oksit	K1	K2	K3	K4
SiO_2	20.47	21.08	21.19	21.23
Al_2O_3	5.90	5.66	5.62	5.68
Fe_2O_3	4.10	4.01	4.07	4.12
CaO	62.00	62.42	62.64	62.82
MgO	3.49	3.30	3.20	3.11
K_2O+Na_2O	0.65	0.59	0.56	0.53
Ana Bileşen Kompozisyonu (%)				
C_3S	51.30	50.09	50.38	50.29
C_2S	20.03	22.69	22.78	22.98
C_3A	8.71	8.22	8.01	8.10
C_4AF	12.41	12.16	12.33	12.47

Çizelge 2.5'de kimyasal kompozisyonları verilen klinkerlerden K4, diğerlerine göre daha düşük (%0.035) klor içeriği nedeniyle seçilmiş ve ağırlıkça %5 alçıtaşıyla birlikte 3000 cm^2/g inceliğe öğütülerek bir portland çimentosu hazırlanmıştır. Söz konusu çimento priz süresi tayini, basınç dayanımı ve hacim sabitliği gibi bazı standart çimento testlerine tabi tutulmuş ve performansı standartlara uygun bulunmuştur. Araştırma sonucunda, yüksek maliyetli olmasına karşın, soda atık çamurunun klor ve sülfat içeriğini en aza indirgemek maksadıyla, mutlaka yıkanarak kullanılması önerilmiştir.

Kuznetsova ve arkadaşlarının çalışmasında soda atık çamuru kalker, kil, cüruf ve alçıyla birlikte kullanılarak üç sülfoferrit klinker elde edilmiş ve bunların petrol kuyusu çimentoları için büzülmeyi önleyici bileşen olarak kullanılabileceği saptanmıştır (Kuznetsova et.al., 2005). Shatov ve arkadaşlarının araştırması da bu araştırmaya benzer niteliktedir (Shatov et.al, 2004).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmanın ana amacını soda sanayii atık çamurunun bir düşük enerjili çimento olan alinit çimentosu üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, söz konusu atık çamurun katkılı çimentolarda mineral katkı ve portland çimentosu klinkeri hammaddesi olarak kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar üç bölümde gerçekleştirilmiştir.

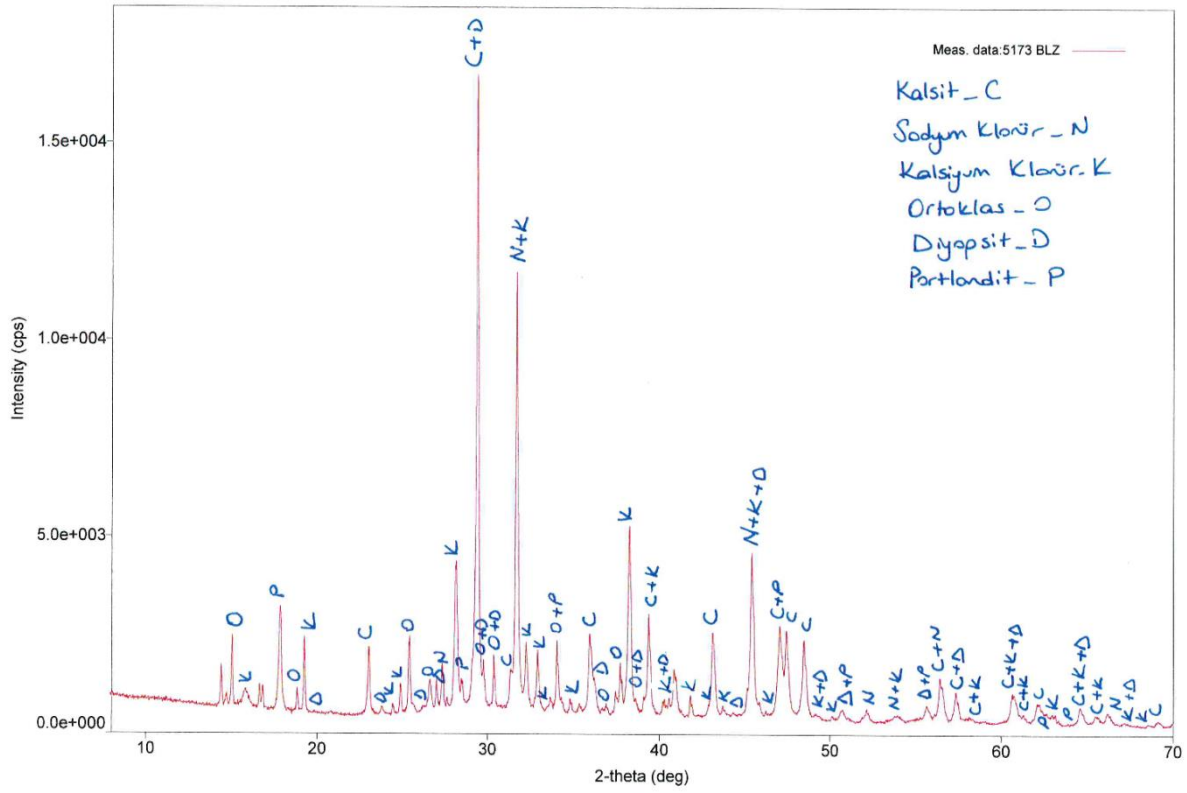
Mersin Soda Sanayii atık çamurunun, kurutulduktan sonra 1) portland çimentosuna belirli oranlarda karıştırılmak suretiyle mineral katkı olarak, 2) portland çimentosu hammadde karışımındaki kalker bileşenine belirli oranlarda karıştırılarak portland çimentosu hammaddesi olarak ve 3) kalker ve kille uygun oranlarda karıştırılarak alinit çimentosu hammaddesi olarak kullanılabilirliği çeşitli standart çimento özellikleri, içyapı özellikleri ve hidratasyon ürünleri ve dayanım özellikleri bakımından portland çimentosuyla karşılaştırmalı olarak belirlenmiştir.

3.1. Kullanılan Malzemeler

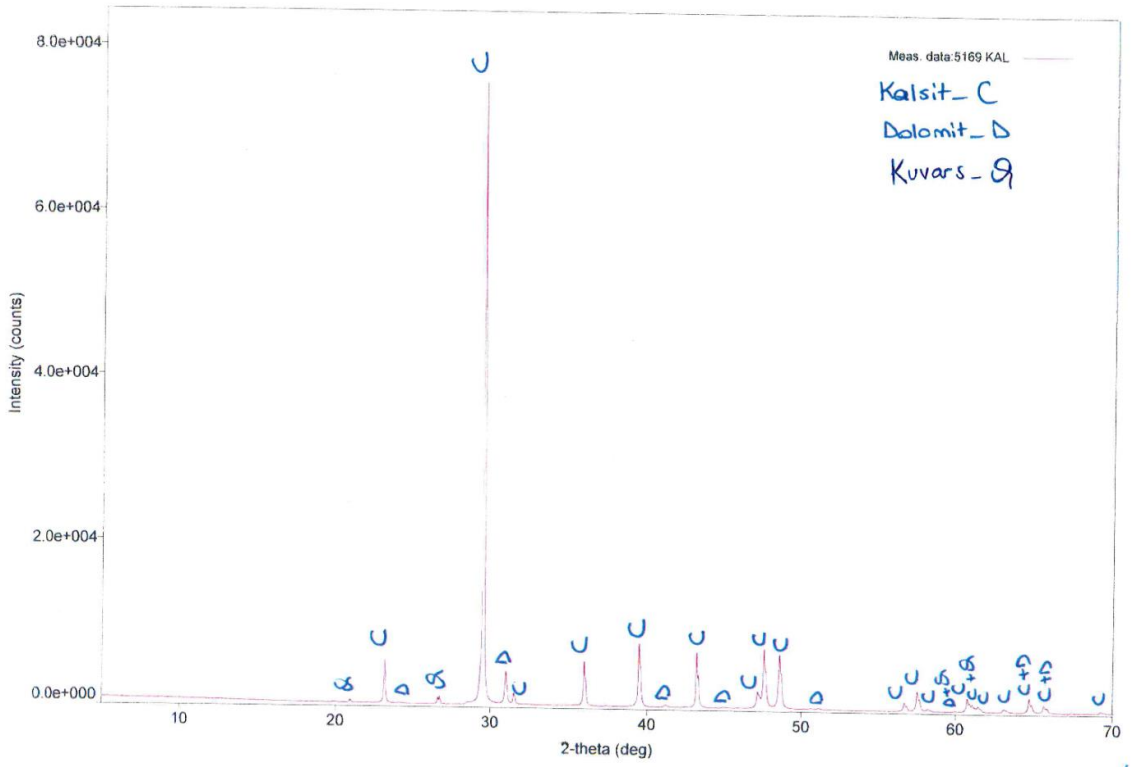
İlk olarak, söz konusu üç ana bölüm için gerekli olan malzemeler temin edildikten sonra, kimyasal kompozisyonları belirlenmiş ve mineralojik analizleri yapılmıştır. Araştırmada kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Araştırmanın 2. ve 3. Bölümlerinde portland çimentosu ve alinit klinkerleri elde edilmesinde hammadde olarak kullanılan malzemelerin XRD analizleri yapılmış ve içerdikleri mineral fazlar Çizelge 3.2'de, kurutulmuş soda atık çamuru (KSAÇ), kalker, kil, demir oksit ve alçıtaşının X-ışını difraktogramları, sırasıyla, Şekil 3.1.-3.5'de verilmiştir. Gerek Çizelge 3.2 gerekse Şekil 3.1-3.5'den anlaşılacağı üzere, ana mineral fazlar, KSAÇ'da kalsit, sodyum klorür ve kalsiyum klorür; kalkerde kalsit, kilde illit ve klorit; demir cevherinde götit ve hematit, alçıtaşındaysa jipstir.

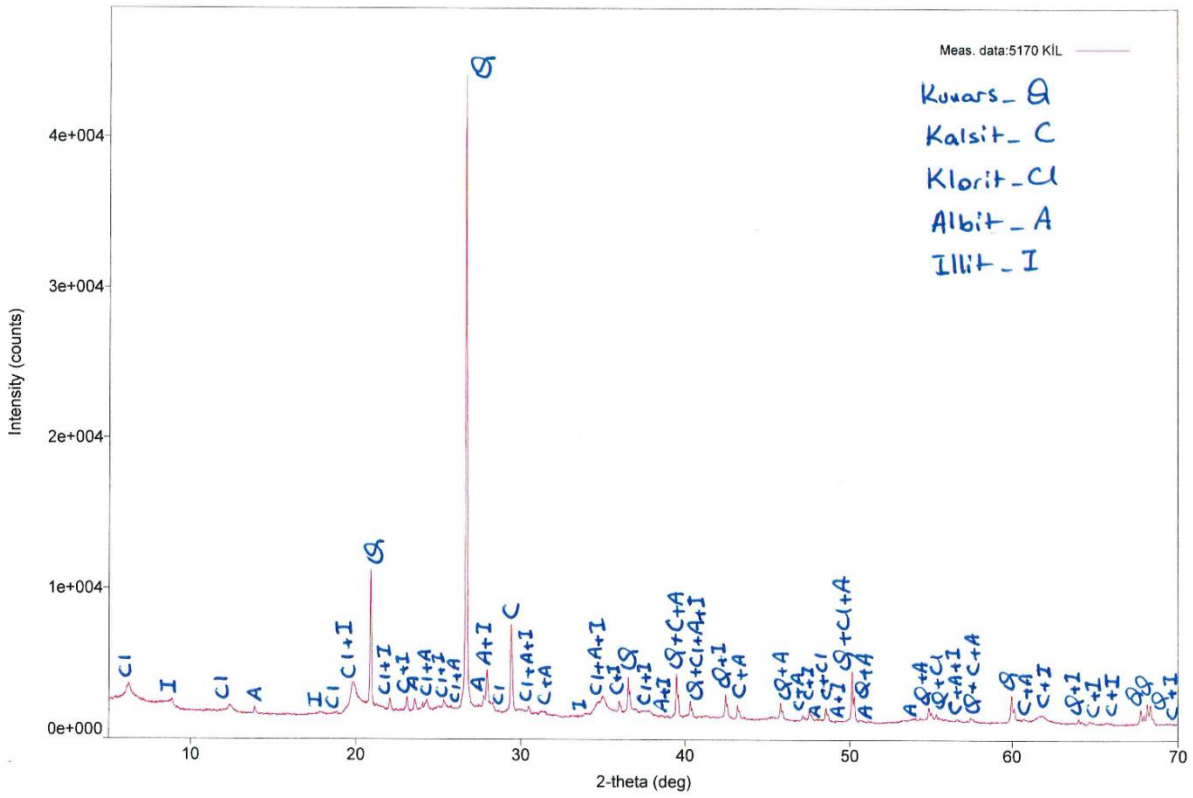
Yukarıda belirtilen malzemelerin yanı sıra dayanım deneyleri için hazırlanan numunelerin üretiminde Rilem-Cembureau standart kumu kullanılmıştır.



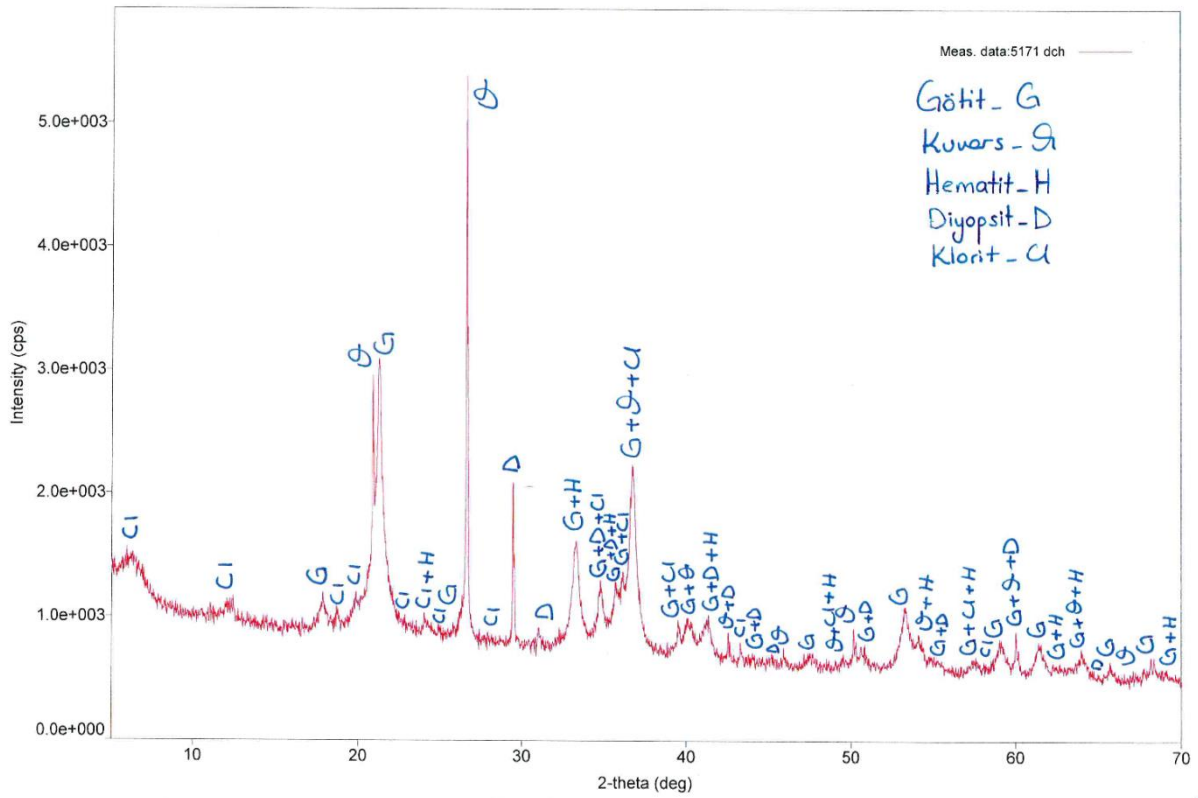
Şekil 3.1. Kurutulmuş soda atık çamurunun (KSAÇ) X-ışını difraktogramı.



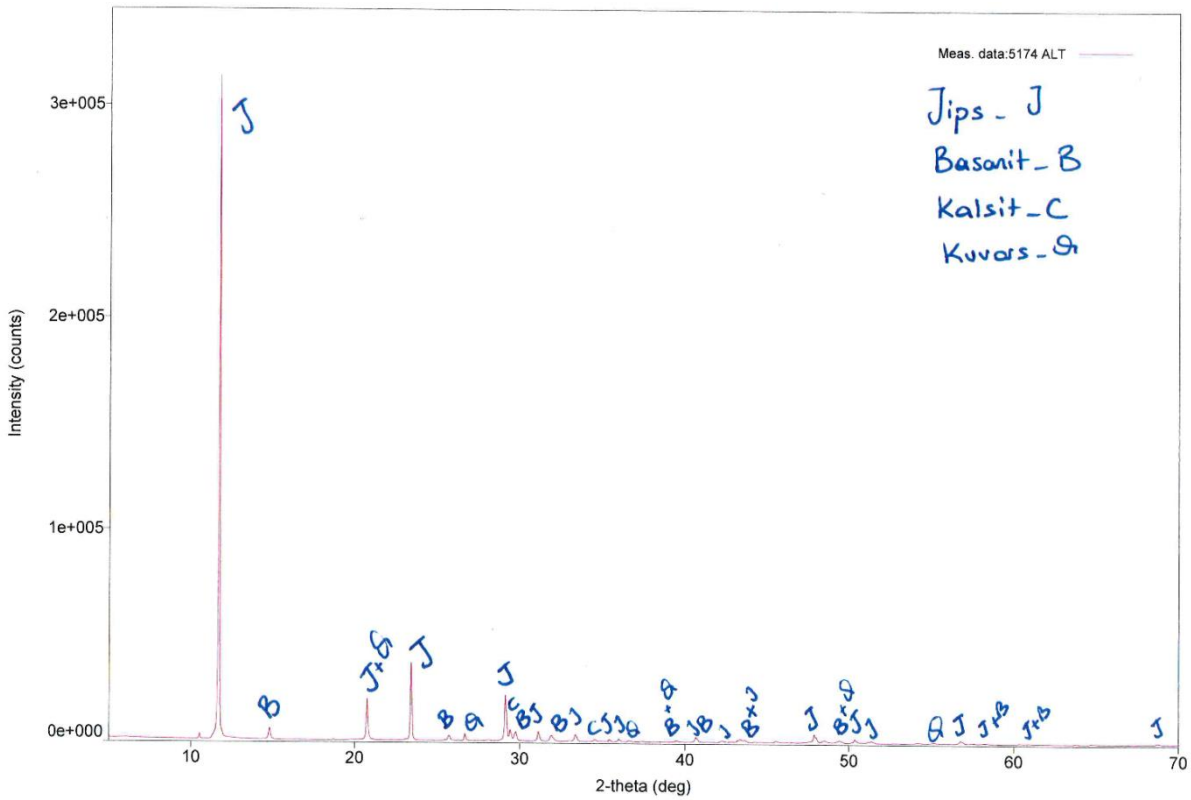
Şekil 3.2. Kalkerin X-ışını difraktogramı.



Şekil 3.3. Kilin X-ışını difraktogramı.



Şekil 3.4. Demir cevherinin X-ışını difraktogramı.



Şekil 3.5. Alçıtaşının X-ışını difraktogramı.

Çizelge 3.1. Araştırmada Kullanılan Malzemelerin Kimyasal Kompozisyonları.

Bileşen (%)	Bölüm 1	Bölüm 1, 2, 3	Bölüm 2,3			
	PÇ 42.5N	KSAÇ	Kalker	Kil	Demir cevheri	Alçıtaşı
SiO_2	21.12	8.23	1.97	56.91	23.09	8.36
Al_2O_3	5.87	1.82	0.68	14.65	3.92	1.96
Fe_2O_3	4.33	1.11	0.23	6.22	55.42	1.09
CaO	63.17	30.74	53.24	5.19	1.25	30.34
MgO	2.07	0.49	1.07	2.45	1.07	0.50
SO_3	0.91	2.48	< 0.01	0.01	0.24	37.74
Na_2O	0.76	3.80	0.09	0.84	0.20	0.06
K_2O	0.86	0.36	0.05	1.94	0.18	0.33
TiO_2	-	0.13	-	0.84	0.07	0.14
P_2O_5	-	0.03	-	0.10	0.02	0.03
Cr_2O_3	-	0.02	-	0.17	1.94	0.01
Mn_2O_3	-	0.04	-	0.15	0.18	0.03
Cl^-	-	24.92	0.0064	0.0102	0.0226	-
Kızd. Kaybı	1.04	24.85	42.73	9.89	24.85	18.90

Çizelge 3.2. Araştırmada Klinker Üretiminde Hammadde Olarak Kullanılan Malzemelerin İçerdiği Mineral Fazlar.

KSAÇ	Kalker	Kil	Demir Cevheri	Alçıtaşı
Kalsit ($CaCO_3$)	Kalsit ($CaCO_3$)	Illit $[(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2]$	Götit $[FeO(OH)]$	Jips ($CaSO_4.2H_2O$)
Sodyum klorür ($NaCl$)	Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$)	Klorit $[(Mg,Al,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8]$	Hematit (Fe_2O_3)	Basanit ($CaSO_4.0.5H_2O$)
Kalsiyum klorür ($CaCl_2$)	Kuvars (SiO_2)	Albit ($NaAlSi_3O_8$)	Klorit $[(Mg,Al,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8]$	Kalsit ($CaCO_3$)
Ortoklas $[K(AlSi_3O_8)]$		Kalsit ($CaCO_3$)	Diopsit $[Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6]$	Kuvars (SiO_2)
Diopsit $[Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6]$		Kuvars (SiO_2)	Kuvars (SiO_2)	

3.2. Kullanılan Malzeme Oranlarının Belirlenmesi

Malzemelerin kompozisyonları belirlendikten sonra araştırmanın üç ana bölümünde yürütülecek test ve analizlerde kullanılacak olan karışımların oranlarının belirlenmesi için hesaplamalar yapılmıştır.

3.2.1. Soda Atık Çamurunun Portland Çimentosunun Bir Kısmını İkame Edecek Şekilde Kullanılabilirliği Bölümünde Kullanılan Karışım Oranları

Soda atık çamurunun çimento ikame malzemesi olarak kullanılabilirliğini kısıtlayabilecek iki husus bulunmaktadır: (1) içerdiği su miktarı ve (2) içerdiği Cl^- miktarı. Soda atık çamuru Solvay prosesinin bir atığı olarak elde edildiğinde %30-60 (ağırlıkça) su içermektedir. Bu serbest suyun buharlaştırılması gereklidir. Aksi taktirde, su muhtevasının değişkenliği nedeniyle ikame malzeme olarak kullanılacak miktarın hesaplanması zor olabileceği gibi, elde edilecek karışımların homojenliği de olumsuz etkilenebilecektir. Dolayısıyla, soda atık çamurunun serbest suyu 110±10°C'de buharlaştırılmıştır. İkinci önemli husus ise Cl^- iyonunun betonarmede donatı paslanmalarına yol açacak olmasıdır. Betonda donatı paslanmasını önlemek maksadıyla CEB (Avrupa Beton Komitesi) ve ACI (Amerikan Beton Enstitüsü) betonun içerebileceği en yüksek Cl^- iyon konsantrasyonu için, sırasıyla, 1.4 kg/m^3 beton ve 0.9 kg/m^3 beton değerlerini öngörmektedir [ACI Comm. 222, 2001]. Kurutulmuş soda atık çamurunun (KSAÇ) Cl^- miktarı %24.92 (ağırlıkça) olarak belirlenmiştir. Bu durumda, CEB ve ACI sınırlarını sağlayacak KSAÇ miktarları Denklem 3.1.'e göre hesap edilmiştir:

$$\text{KSAÇ miktarı} = Cl^- \text{ sınırı } x\ (V_h)/0.2492 \qquad (3.1)$$

Burada, Cl^- sınırı: CEB ve ACI tarafından öngörülen değerler [g/m^3];

V_h: hazırlanacak harç karışımının toplam hacmi [m^3]'dir. 0.2492 değeri ise KSAÇ'ın Cl^- içeriğidir.

Denklem 3.1'de harç karışımına diğer malzemelerden (PÇ, agrega ve su) gelebilecek klor miktarları az olduğundan, dahil edilmemiştir. Sonuç olarak, yukarıda belirtilen sınır değerlere karşı gelen KSAÇ miktarları portland çimentosunun ağırlıkça %0.62'si ve %0.96'sı (sırasıyla ACI ve CEN sınırları) olarak saptanmıştır. Bunun yanı sıra, klorun olası priz hızlandırıcı etkisini görebilmek bakımından, KSAÇ'ın öngörülen sınır değerlerin altında ve üstünde değişik miktarlarda katılması planlanmıştır. Buna göre iki seri karısım planlanmıştır. Birinci seride portland çimentosu miktarı sabit tutulmuş ve çok az miktarda KSAÇ karışıma ilave edilmiştir. İkinci seride ise PÇ+KSAÇ miktarı sabit tutulmuştur. Hazırlanan harç numunelerinde kullanılan KSAÇ miktarları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. KSAÇ'ın PÇ İkamesinde Kullanıldığı Miktarları.

Harç Serisi	Harç Karışımı	KSAÇ miktarı (%PÇ, ağırlıkça)
Kontrol	Kontrol	-
1	1.1	0.006
	1.2	0.011
	1.3	0.017
	1.4	0.024
	1.5	0.048
2	2.1	0.33
	2.2	0.62 (ACI sınırı)
	2.3	0.96 (CEB sınırı)
	2.4	1.33

3.2.2. Soda Atık Çamurunun Portland Çimentosu Üretiminde Kalker Hammaddesinin Bir Kısmını İkame Edecek Şekilde Kullanılabilirliği Bölümünde Kullanılan Karışım Oranları

Portland çimentosu klinkeri üretiminde döner fırına verilen ham karışım kalker ve kil bileşenlerinden oluşur. Klinkerin kimyasal kompozisyonu portland çimentosunun çeşitli özelliklerini belirleyen değişik modüller cinsinden ifade edilebilir. Örneğin, Kireç Doygunluk Faktörü (KDF) olarak adlandırılan ve aşağıdaki formülle (3.2) hesaplanan değer 1.0'e eşit olduğunda ham madde karışımındaki SiO_2'nin mümkün olan en fazla kısmı üretilen klinkerde C_3S olarak bulunur ve klinkerde serbest CaO yoktur. Öte yandan KDF'nin 1.0'den küçük değerleri için C_3S miktarı azalır, C_2S miktarı artar.

$$KDF = \frac{CaO}{2.8(SiO_2) + 1.2(Al_2O_3) + 0.65(Fe_2O_3)} \quad (3.2)$$

Dolayısıyla, bu bölümde kullanılacak hammadde karışımlarının hesaplanmasında KDF'nin mümkün olan en yüksek değeri sağlaması amaçlanmıştır. Öncelikle, kalker, kil ve demir cevheri kullanılarak bir kontrol farin karışımı hesaplanmıştır. Söz konusu malzemelerin kimyasal kompozisyonları göz önünde bulundurularak, KDF'yi 1.0'e en yakın olacak şekilde yapılan hesaplar sonucunda kontrol farininin ağırlıkça %78.09 kalker, %20.61 kil ve %1.30 demir cevherinden oluşması öngörülmüştür. Hammadde oranları belirlenen kontrol farininin KDF'si 0.98 olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan kontrol farin numunesi 1200°, 1300°, 1350°, 1400° ve 1450°C sıcaklıklarda ısıtmaya tabi tutulmuş ve belirtilen sıcaklıklarda serbest CaO miktarları ölçülmüştür. Çizelge 3.4'de görüleceği üzere, döner fırınlarda portland çimentosu için kullanılan maksimum sıcaklık olan 1450°C'de klinkerin serbest CaO miktarı en aza inmiştir.

Çizelge 3.4. Kontrol Farininin Klinkerizasyonu Sırasında Serbest CaO Miktarının Sıcaklıkla Değişimi.

Numune	**Belirtilen Sıcaklıklarda Serbest CaO Miktarı (%)**				
Kontrol Farini	1200°C 23.58	1300°C 8.16	1350°C 4.73	1400°C 2.86	1450°C 1.90

Hazırlanan kontrol farin numunesi ve bu numuneden elde edilen kontrol klinkerinin kimyasal kompozisyonları ve Bogue denklemleriyle hesaplanan potansiyel ana bileşen kompozisyonları hesaplamalarla öngörülen kompozisyonlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.5'de verilmiştir. Çizelgede görüleceği üzere, hesaplamalarla öngörülen değerler gerçek değerlerle büyük ölçüde uyuşmaktadır.

Farin hazırlanmasında kalkerin bir kısmı yerine KSAÇ kullanılması hususunda en önemli kısıtlayıcı unsur yine KSAÇ'nin içerdiği yüksek miktarda klordur. Döner fırın işletme koşulları bakımından farindeki kritik klor iyon konsantrasyonu %0.3'tür. Bu durum klor by-pass sistemi bulunan fırınlar için geçerlidir. Klor by-pass sistemi bulunmayan durumda ise farindeki maksimum Cl^- konsantrasyonu %0.015'tir (Duda, 1977). Önceki sınır değer ve kullanılan KSAÇ'nin klor miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplama sonucunda farinde ağırlıkça %1.17 oranında KSAÇ kullanıldığında Cl^- konsantrasyonunun %0.3 civarında olacağı bulunmuştur. Elde edilecek portland çimentosu klinkerlerinin özelliklerine olan etkilerini belirlemek

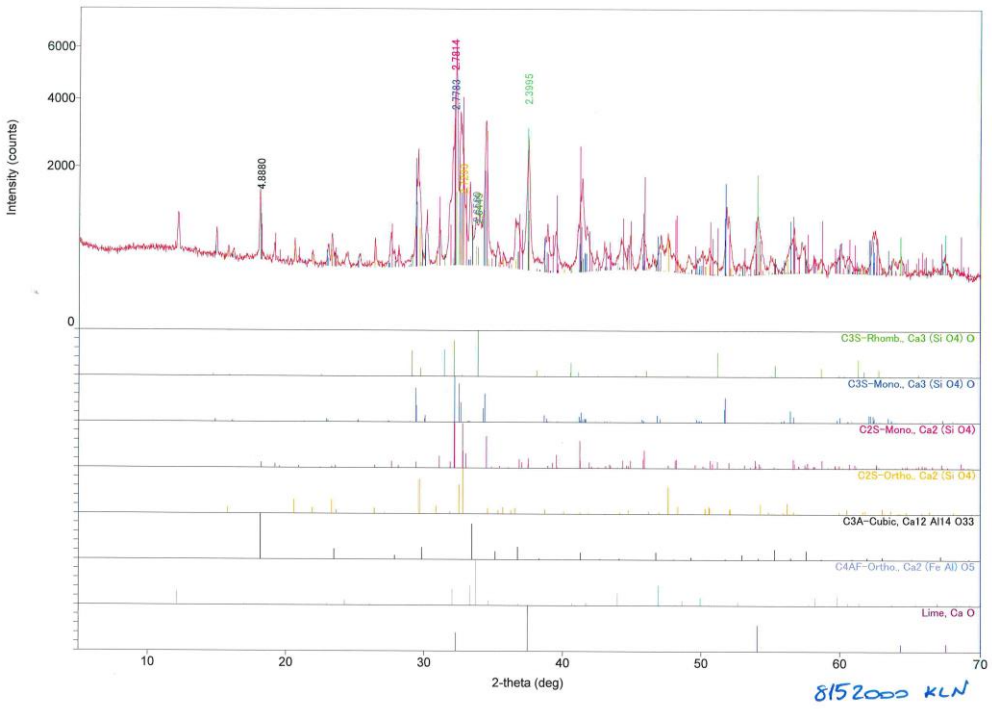
bakımından bu oranın altında ve üstünde iki KSAÇ miktarı kullanılarak da farinler hazırlanmıştır. Araştırmanın bu bölümü için hazırlanan farin karışımları ve bunlardan elde edilen klinkerlerin kompozisyonları Çizelge 3.6'da, X-ışınları difraktogramları, sırasıyla, Şekil 3.6, 3.7 ve 3.8'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, KSAÇ'ın kalkerin küçük bir kısmı yerine ikame edilmesiyle hazırlanmış olan portland çimentosu klinkerleriyle kontrol klinkeri arasında gerek mineralojik fazlar gerekse kimyasal kompozisyonlar bakımından büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Bu aşamada elde edilen KSAÇ içeren portland çimentosu klinkerlerindeki yüksek serbest kireç miktarlarının azaltılması maksadıyla, projenin bundan sonraki pişirme işlemlerinde maksimum sıcaklıkta (1450°C) tutma süresi, bu tür işlemlerde genellikle kullanılan süre olan 10 dakika yerine, 20 dakika olarak alınmıştır.

Çizelge 3.5. Kontrol Farininin ve Kontrol Klinkerinin Hesaplanan ve Ölçülen Kompozisyonları

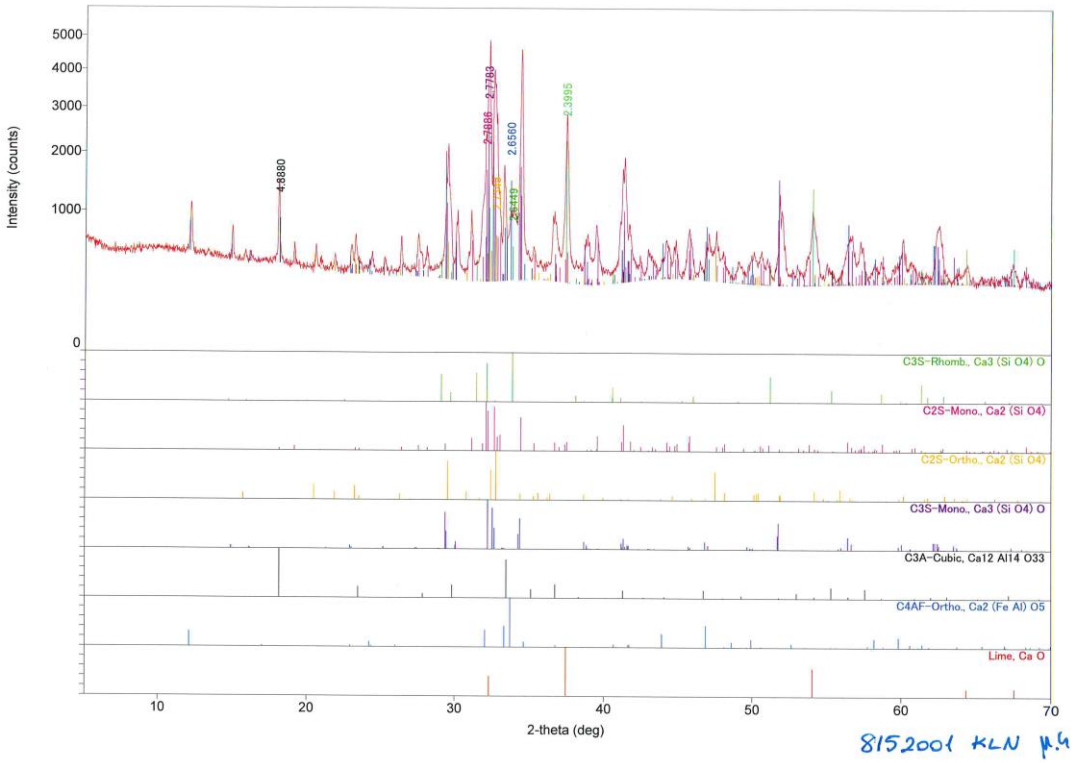
Oksit (%)	**Kontrol Farini**		**Kontrol Klinkeri**	
Modül	Hesaplanan	Ölçülen	Hesaplanan	Ölçülen
Bileşen (%)				
Oksitler ve Kızdırma Kaybı				
SiO_2	13.57	13.50	21.11	20.98
Al_2O_3	3.60	3.46	5.60	5.42
Fe_2O_3	2.18	2.23	3.40	3.43
CaO	42.66	42.81	66.38	66.62
MgO	1.35	1.35	2.11	2.10
SO_3	0.01	0.06	0.01	0.15
Na_2O	0.25	0.23	0.38	0.34
K_2O	0.44	0.37	0.69	0.57
KK	35.73	35.52	-	0.18
Modüller				
KDF	0.98	0.99	0.98	0.99
SiM	2.35	2.37	2.35	2.37
AlM	1.65	1.55	1.65	1.58
Potansiyel Ana Bileşenler				
C_3S	-	-	67.29	62.71
C_2S	-	-	9.76	12.84
C_3A	-	-	9.10	8.56
C_4AF	-	-	10.33	10.44

Çizelge 3.6. KSAÇ İçeren Farinlerin ve Bunlardan Elde Edilen Klinkerlerin Kompozisyonları

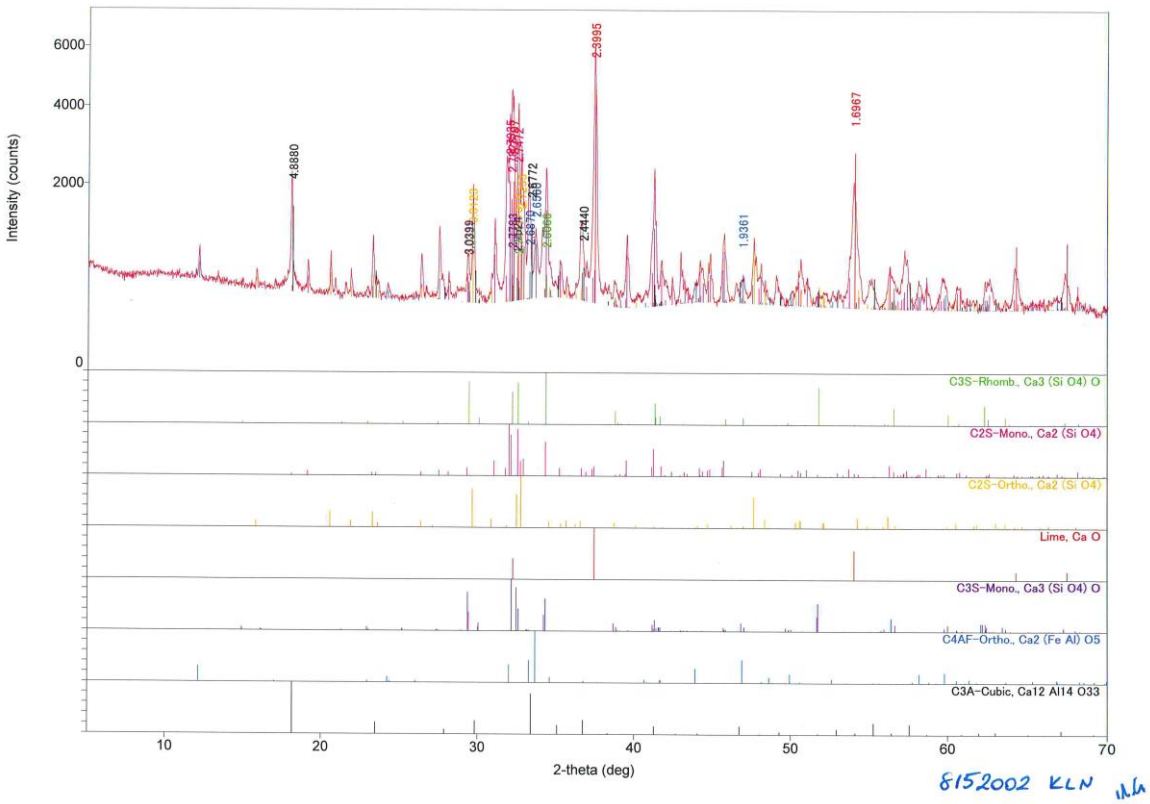
	Farin 1		Farin 2		Farin 3	
Hammadde Oranları (%)						
Kalker	78.06		76.92		73.41	
Kil	20.61		20.61		20.61	
Demir Cevheri	1.30		1.30		1.30	
KSAÇ	0.03		1.17		4.69	
Kimyasal Kompozisyon (%)						
	Farin 1	Klinker 1	Farin 2	Klinker 2	Farin 3	Klinker 3
SiO_2	13.57	21.22	13.64	21.72	13.86	21.17
Al_2O_3	3.60	4.94	3.61	4.79	3.65	4.97
Fe_2O_3	2.18	3.23	2.19	3.24	2.22	3.22
CaO	42.65	66.13	42.40	66.17	41.61	65.12
MgO	1.35	2.08	1.35	2.02	1.33	2.10
SO_3	0.01	0.01	0.04	0.03	0.13	0.12
Na_2O	0.25	0.09	0.29	0.04	0.42	0.04
K_2O	0.44	0.09	0.44	0.05	0.46	0.09
Cl^-	0.02	0.7764	0.3	0.6970	1.17	1.0676
KK	35.55	0.50	35.35	0.40	34.72	1.28
Ser. CaO		7.36		6.21		9.90
Modüller						
KDF	0.98	0.98	0.96	0.96	0.93	0.97
SiM	2.35	2.60	2.35	2.70	2.36	2.58
AIM	1.65	1.53	1.65	1.48	1.64	1.54
Potansiyel Ana Bileşenler (%)						
C_3S	-	70.14	-	67.49	-	66.22
C_2S	-	7.93	-	11.35	-	10.74
C_3A	-	7.63	-	7.21	-	7.72
C_4AF	-	9.83	-	9.86	-	9.80



Şekil 3.6. KSAÇ kullanılarak hazırlanan 1 numaralı PÇ klinkerinin X-ışınları difraktogramı.



Şekil 3.7. KSAÇ kullanılarak hazırlanan 2 numaralı PÇ klinkerinin X-ışınları difraktogramı.



Şekil 3.8. KSAÇ kullanılarak hazırlanan 3 numaralı PÇ klinkerinin X-ışınları difraktogramı.

3.2.3. Soda Atık Çamurunun Alinit Çimentosu Üretiminde Kullanılabilirliği Bölümünde Kullanılan Karışım Oranları

Bu bölümde kullanılacak hammadde karışımlarının hesaplanmasında, alinit fazının oluşup oluşmadığını belirlemek bakımından, ilk olarak iki ön hammadde karışımı hazırlanmıştır. Bunlardan birincisinde yalnızca KSAÇ ikincisinde ise kalkerin ağırlıkça %10'unu ikame edecek şekilde KSAÇ kullanılmıştır. Bu ön hazırlık karışımlarında Kireç Doygunluk Faktörü (KDF) dikkate alınmamış, yalnızca pişirme sonucunda meydana gelecek fazların tespiti amaçlanmıştır. Her iki hammadde de 1150°C maksimum sıcaklıkta pişirilmiştir. Elde edilen klinkerlerde belit [C_2S], alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}O_2Cl]$], ferrit fazı [$C_4AF$], trikalsiyum aluminat [C_3A] fazlarının oluştuğu saptanmıştır.

Bundan sonraki aşamada, Denklem (3.2)'de verilen ve portland çimentolarının ham madde karışım oranlarının hesaplanmasında kullanılan formül yerine, alinit oluşumu için önerilmiş olan bir modifiye KDF formülü kullanılmıştır (Ftikos et al, 1993):

$$KDF_{mod.} = \frac{(CaO - 0.789Cl)}{2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3} \quad (3.3)$$

Bunun yanı sıra, ham madde karışım oranlarının belirlenmesinde bir başka parametre olan kireç indeksi (Kİ) de kullanılmıştır:

$$K\dot{I} = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (3.4)$$

Denklem (3.3)'de verilmiş olan KDF_{mod} değerinin 0.80'i aşması halinde alinit klinkerinin pişirilebilme özelliğinin azaldığı ve alinit fazının oluşumunun güçleştiği belirtilmektedir (Ftikos et al, 1993). Denklem (3.4)'de verilen Kİ değerininse 1.5-1.8 arasında olması önerilmiştir. Kİ değerinin 1.5'in altında olmasının alinit çimentosunun dayanımlarını düşürmekte olduğu buna karşılık Kİ değeri 1.8'e kadar yükseldiğinde dayanımların arttığı belirtilmiştir (Pradip et al, 1990).

Belirtilen yaklaşımlar dikkate alınarak, Çizelge 3.5'de belirtilmiş olan kontrol amaçlı PÇ farini ile birlikte üç alinit çimentosu klinkeri farini (A1, A2, A3) hazırlanmıştır. Alinit çimentosu farinlerinin ham madde karışım oranları Çizelge 3.7'de, kimyasal kompozisyonları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Kontrol ve Alinit Çimentosu Farinlerinin Hammadde Karışım Oranları

Farin	Kalker (%)	KSAÇ (%)	Kil (%)	Demir Cev. (%)
Kontrol	78.09	0	20.61	1.30
A1	0	76.91	22.28	0.80
A2	54.66	23.43	20.61	1.30
A3	39.04	39.04	20.61	1.30

3.2.3.1. Farinlere Uygulanan Pişirme Rejimleri

Literatürdeki yaklaşımlar (Mowla et al, 1999; Kesim et al, 2013) dikkate alınarak, alinit çimentosu niteliklerine klinker kalsinasyon rejiminin olası etkilerini belirlemek maksadıyla, 1050ºC ve 1150ºC olmak üzere iki maksimum pişirme sıcaklığı seçilmiştir. Hazırlanan alinit çimentosu farinleri ~%10 suyla karıştırılıp kalın çubuk makarna parçaları haline getirilerek refrakter plaka üzerine yerleştirilip fırına konulduktan sonra aşağıdaki pişirme rejimi uygulanmıştır:

- 700°C'ye kadar 50°C/dakika hızla ısıtma;
- 10 dakika 700°C'de bekletme;
- 1000°C'ye kadar 30°/dakika hızla ısıtma;
- 5 dakika 1000°C'de bekletme;
- 30°C/dakika hızla maksimum pişirme sıcaklığına çıkma;
- Maksimum sıcaklıkta 1 saat bekletme;
- Fırın oda sıcaklığına gelene kadar bekleme ve klinkerin çıkarılması.

Çizelge 3.8. Kontrol ve Alinit Çimentosu Farinlerinin Kimyasal Kompozisyonları

	Kontrol	**A1**	**A2**	**A3**
Kimyasal Kompozisyon (%)				
SiO_2	13.57	19.19	15.03	16.01
Al_2O_3	3.60	4.70	3.87	4.05
Fe_2O_3	2.18	2.68	2.39	2.53
CaO	42.66	24.81	37.39	33.88
MgO	1.35	0.93	1.22	1.13
SO_3	0.01	1.91	0.59	0.97
Na_2O	0.25	3.11	1.12	1.69
K_2O	0.44	0.71	0.51	0.56
TiO_2	0.17	0.29	0.20	0.22
P_2O_5	0.02	0.05	0.03	0.03
Cr_2O_3	0.06	0.07	0.06	0.07
Mn_2O_3	0.03	0.07	0.04	0.05
Cl^-	0.01	19.17	5.84	9.73
K.K.	35.56	21.41	31.37	28.58
Modüller				
KDF_{mod}	97.70	15.87	67.98	51.11
Kİ	2.20	0.93	1.76	1.50

Belirtilen pişirme işlemleri sonucunda elde edilen klinkerlerin kimyasal kompozisyonları Çizelge 3.9'da verilmiştir. Pişirme işlemleri sırasında, A1 karışımı uygulanan her iki pişirme sıcaklığında da erimiştir. Bunun yanı sıra, Çizelge 3.9'da görüleceği üzere, A1 klinkerlerinin düşük CaO miktarı, yüksek kızdırma kaybı (KK) ve çok yüksek klor miktarı nedeniyle de uygun olmadığı sonucuna varılmıştır ve araştırmanın devamında diğer iki karışım A2 ve A3 kullanılmıştır. Öte yandan, kullanılan iki maksimum pişirme sıcaklığı dikkate alındığında, 1150ºC'de yapılan pişirme işleminde gerek serbest kireç, gerek KK ve gerekse klor miktarlarının 1050ºC'de yapılan pişirme sonucunda elde edilen klinkerlere göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla, serbest CaO ve KK değerlerinin düşük olması klinkerin bağlayıcılık özelliği bakımından olumlu olduğundan ve Cl- miktarının düşük olması da klor iyonlarının daha fazla miktarda uçmasına yol açması bakımından araştırmanın daha sonraki bölümlerinde 1150ºC maksimum sıcaklıkta yapılan pişirme işlemi tercih edilmiştir.

Çizelge 3.9. Kontrol ve Alinit Çimentosu Klinkerlerinin Kompozisyonları

Bileşen (%)	Kontrol	İki Farklı Maksimum Pişirme Sıcaklığında Elde Edilen Klinkerler					
		A1		A2		A3	
	(1450ºC)	1050ºC	1150ºC	1050ºC	1150ºC	1050ºC	1150ºC
SiO_2	21.61	18.00	19.09	20.36	21.19	19.63	20.23
Al_2O_3	5.11	5.00	5.04	5.04	5.20	4.98	5.07
Fe_2O_3	3.32	2.45	2.53	3.02	3.24	2.78	3.06
CaO	67.02	40.55	40.90	57.8	60.38	53.00	53.40
MgO	2.11	2.40	2.31	2.24	2.25	2.29	2.25
SO_3	0.03	2.41	2.61	1.00	0.92	1.53	1.57
Na_2O	0.24	4.00	3.82	0.91	0.22	2.85	1.60
K_2O	0.06	0.36	0.32	0.27	0.14	0.36	0.27
Cl^-	0.02	19.27	18.08	6.63	4.93	10.42	10.15
S. CaO	2.68	0.15	0.14	8.25	2.86	3.89	0.86
K.K.	0.32	5.51	5.26	2.78	1.16	2.29	1.53

Araştırmanın bundan sonraki aşamalarında kullanılacak olan klinkerlerin serbest CaO miktarlarını daha azaltabilmek maksadıyla maksimum sıcaklıkta tutulma sürelerinin de bir etkisi olabileceği öngörüldüğünden A2 ve A3 farinleri 1150°C'de iki ve dört saat tutularak pişirilmiştir. Pişirme süresinin elde edilen alinit klinkerlerinin kompozisyonlarına etkileri Çizelge 3.10'da gösterilmiştir. Klinkerleşmenin uygunluğunun en bariz göstergelerinden birisi olan serbest CaO miktarının pişirme süresiyle azaldığı görülmektedir. Öte yandan, düşük enerjili bir çimento üretmenin amaçlandığı bir araştırma yapılması nedeniyle, çok uzun süreli pişirmenin ekonomik olmayacağı göz önünde bulundurularak, maksimum sıcaklıkta tutma süresinin 2 saat olarak kullanılması uygun görülmüştür.

Çizelge 3.10. Pişirme İşleminde Maksimum Sıcaklık Uygulama Süresinin Alinit Klinkerlerinin Kompozisyonuna Etkileri

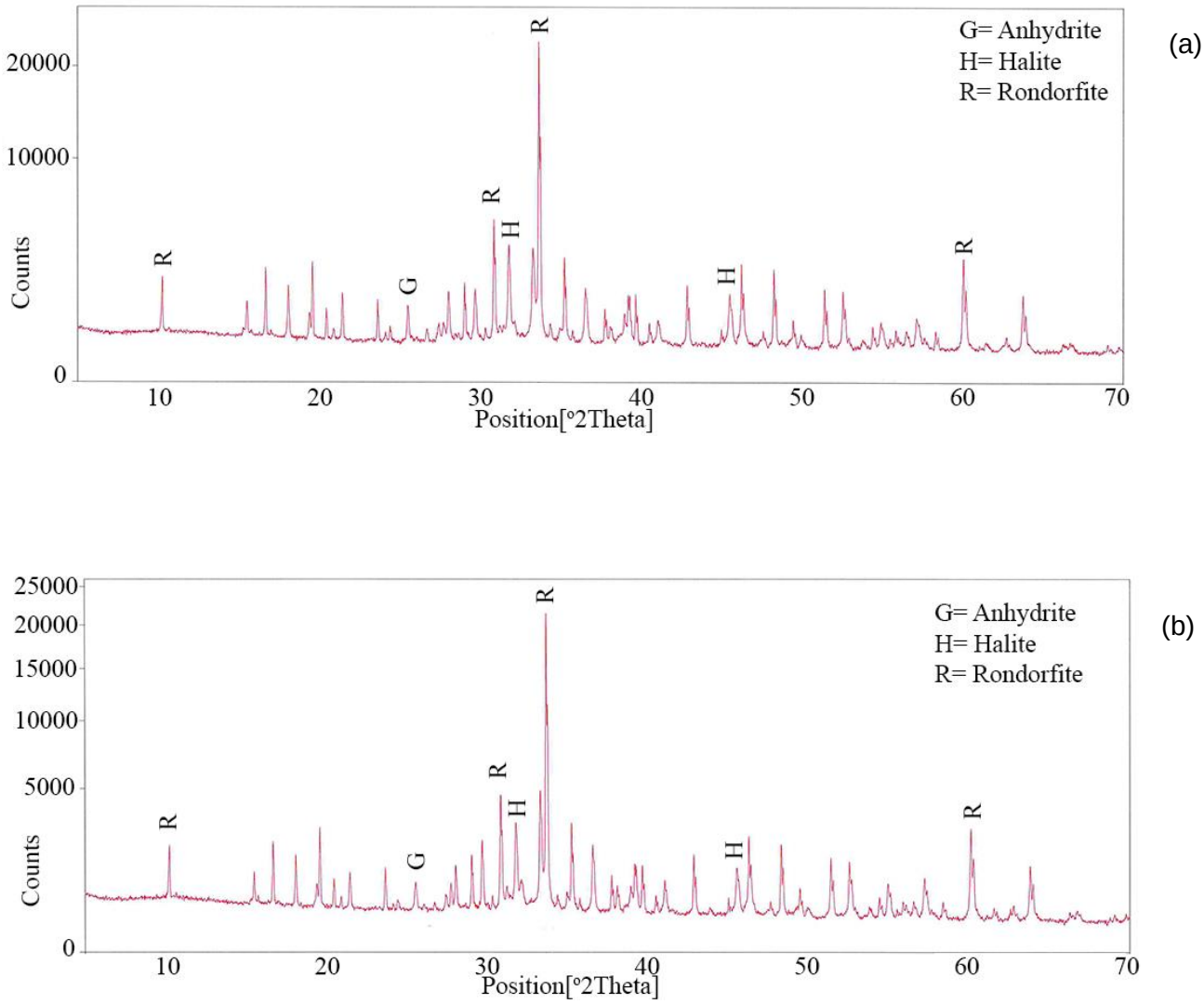
Bileşen (%)	1150ºC'de Farklı Sürelerde Elde Edilen Klinkerler					
	A2			A3		
	1 saat	2 saat	4 saat	1 saat	2 saat	4 saat
SiO_2	21.19	21.22	20.97	20.23	19.87	20.55
Al_2O_3	5.20	5.13	5.09	5.07	4.99	5.17
Fe_2O_3	3.24	3.23	3.09	3.06	3.08	3.30
CaO	60.38	59.77	59.65	53.40	54.29	55.14
MgO	2.25	2.24	2.27	2.25	2.20	2.27
SO_3	0.92	1.06	0.99	1.57	1.65	1.36
Na_2O	0.22	0.22	0.03	1.60	0.88	0.84
K_2O	0.14	< 0.01	< 0.01	0.27	0.13	0.16
Cl^-	4.93	4.40	5.42	10.15	9.14	8.90
S. CaO	2.86	0.68	0.39	0.86	0.67	0.60
K.K.	1.16	1.98	2.40	1.53	3.63	2.25

Çizelge 3.10'da verilen K.K değerlerinin birbirinden farklı çıkmasının, büyük olasılıkla, kimyasal analizler için numune hazırlanması sırasında toz haline getirilen klinkerlerin farklı sürelerle havayla temas etmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2.3.2. Elde Edilen Alinit Klinkerlerinin Mineralojik Kompozisyonları

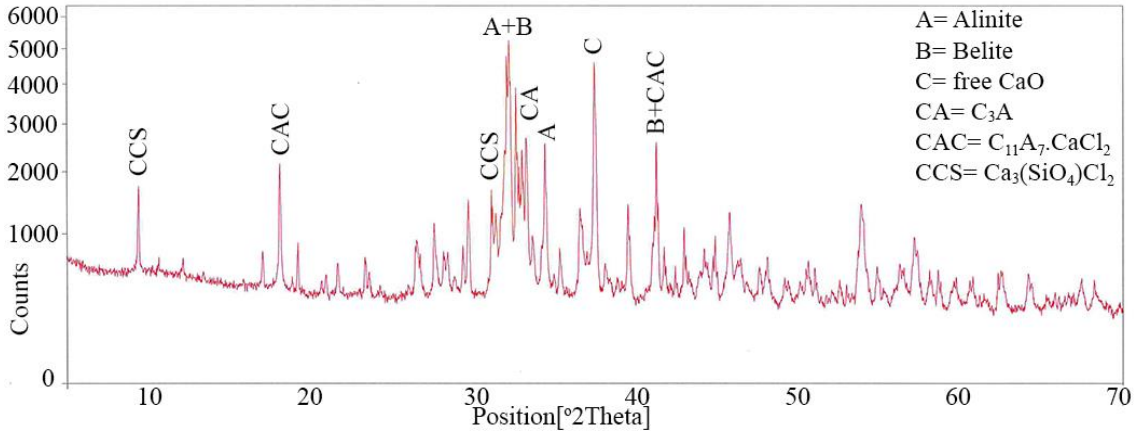
Alinit klinkerlerinin içerdiği mineral fazların tespiti X-ışını difraktometri yöntemiyle yapılmıştır. Önceki bölümde belirtildiği gibi, kalker hammaddesinin tamamını ikame etmek üzere yalnızca KSAÇ'nun kullanıldığı A1 farini 1050ºC ve 1150ºC'deki pişirme işlemlerinin her ikisinde de erimiştir. Soğutma işlemi sonucunda alınan numuneler öğütülmüş ve toz halde XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen X-ışını difraktogramları Şekil 3.9'da verilmiştir.

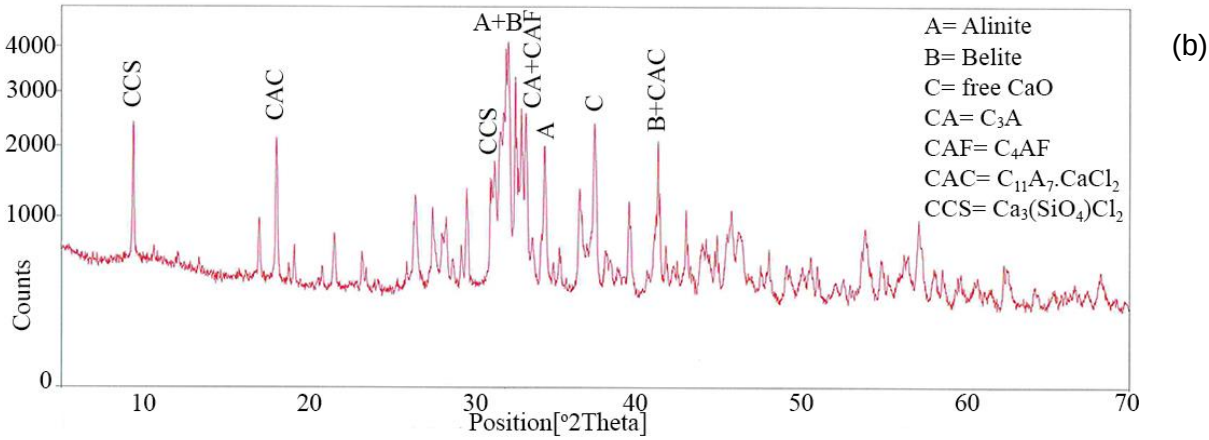
Şekil 3.9'da görüldüğü üzere, A1 klinkerlerindeki ana fazları rondorfit [$Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$], halit (NaCl) ve anhidrit ($CaSO_4$) oluşturmaktadır. Dolayısıyla, kalker ham maddesi yerine tamamen KSAÇ kullanılması durumunda gerçek anlamda bir klinkerizasyondan söz etmek mümkün değildir. Diğer iki ham madde karışımından gerek 1050ºC gerekse 1150ºC'de yapılan pişirme işlemleri sonunda alinit ve belit fazlarının elde edilebildiği saptanmıştır. Ancak, 1050ºC'de gerçekleştirilen klinkerizasyon sonucunda serbest kireç (s. CaO) ana fazlardan birisi olarak ortaya çıkmıştır. 1150ºC'deyse s. CaO miktarında büyük ölçüde azalma olduğu belirlenmiş, maksimum sıcaklık uygulama süresinin uzamasıyla bu miktarın daha da azaldığı görülmüştür. A2 ve A3 farinlerinin 1050ºC ve 1150ºC maksimum sıcaklıklardaki pişirilme işlemleri sonucunda elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları Şekil 3.10-3.13'de, içerdikleri mineral fazlar Çizelge 3.11'de verilmiştir.



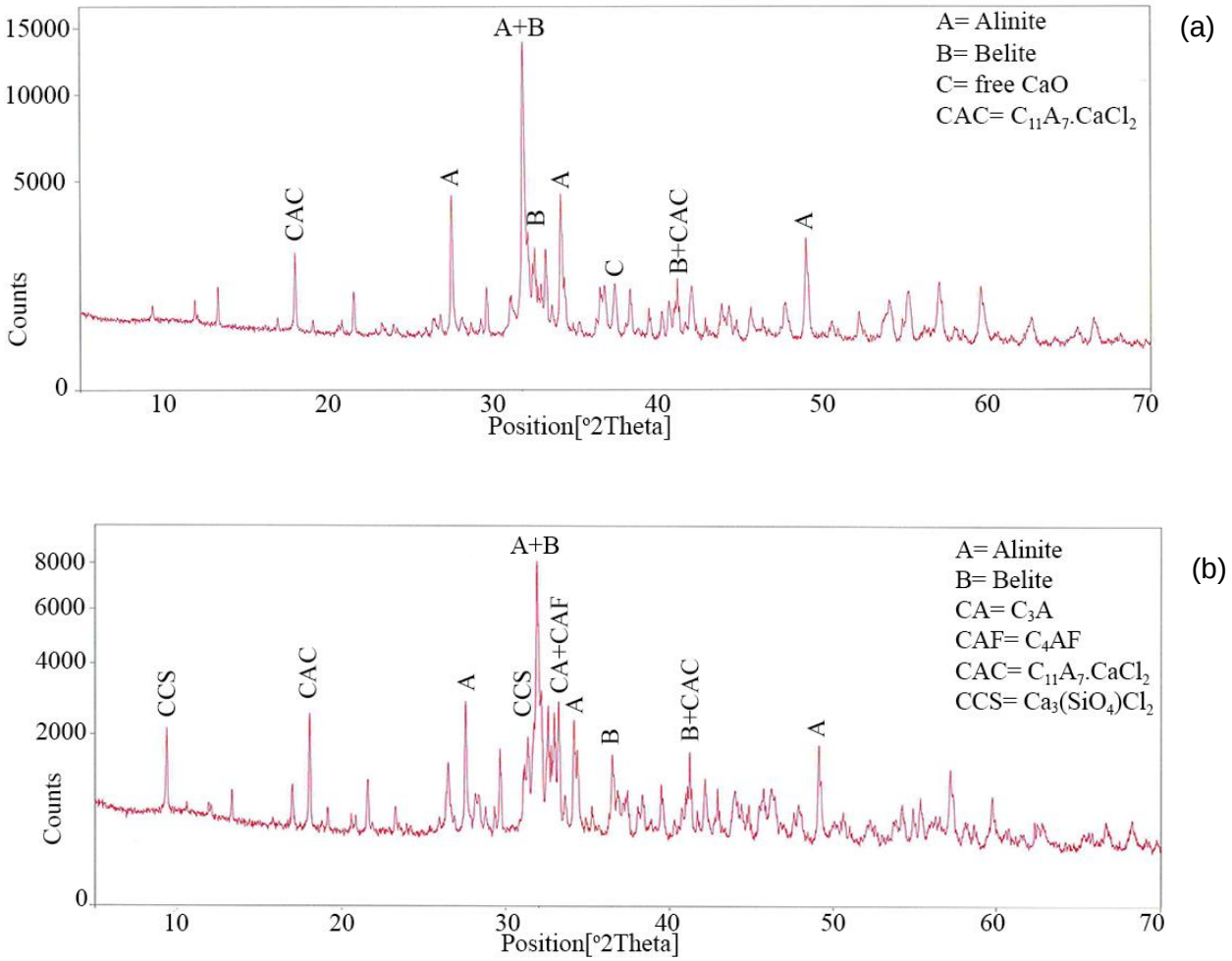
Şekil 3.9. A1 farininden (a) 1050ºC ve (b) 1150ºC'de elde edilen klinkerin X-ışını difraktogramları.

Şekil 3.10-13'de görüldüğü üzere, alinit klinkerlerinde portland çimentosu klinkerlerinde de bulunan üç ana bileşen [belit (C_2S), C_3A ve C_4AF] mevcuttur. Portland çimentosu klinkerlerinin diğer fazı olan alit (C_3S) yerine bu klinkerlerde alinit fazı bulunmaktadır. Bunların yanı sıra kalsiyum klorosilikat ve kalsiyum kloro aluminat fazları da tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda alinit klinkerlerindeki iki temel faz olarak alinit ve belitin bulunduğu saptanmıştır.

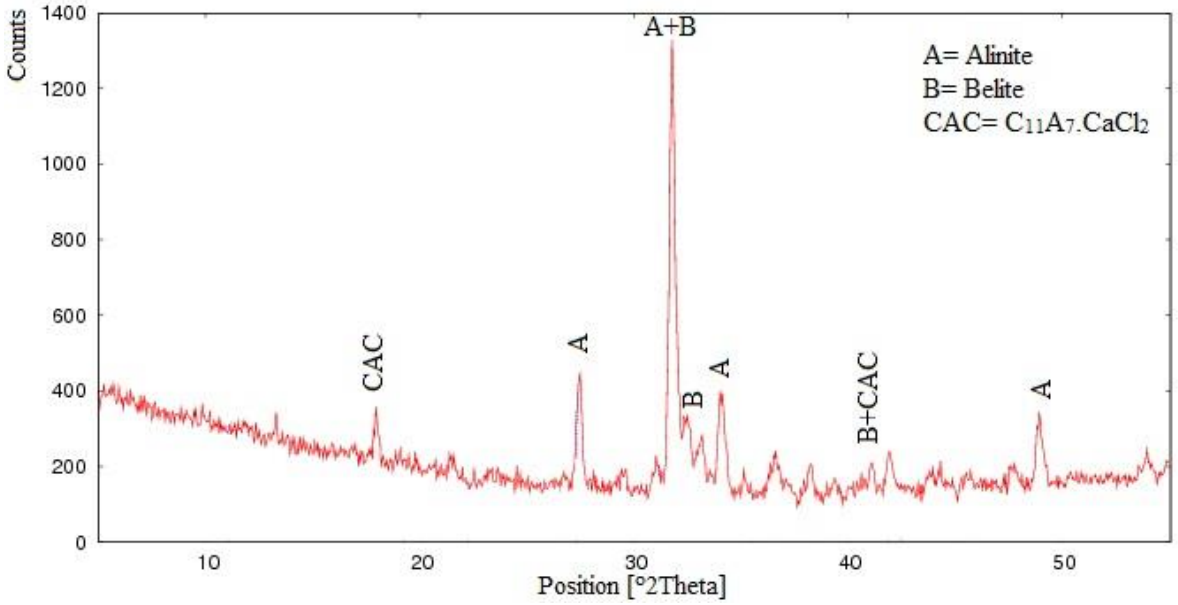




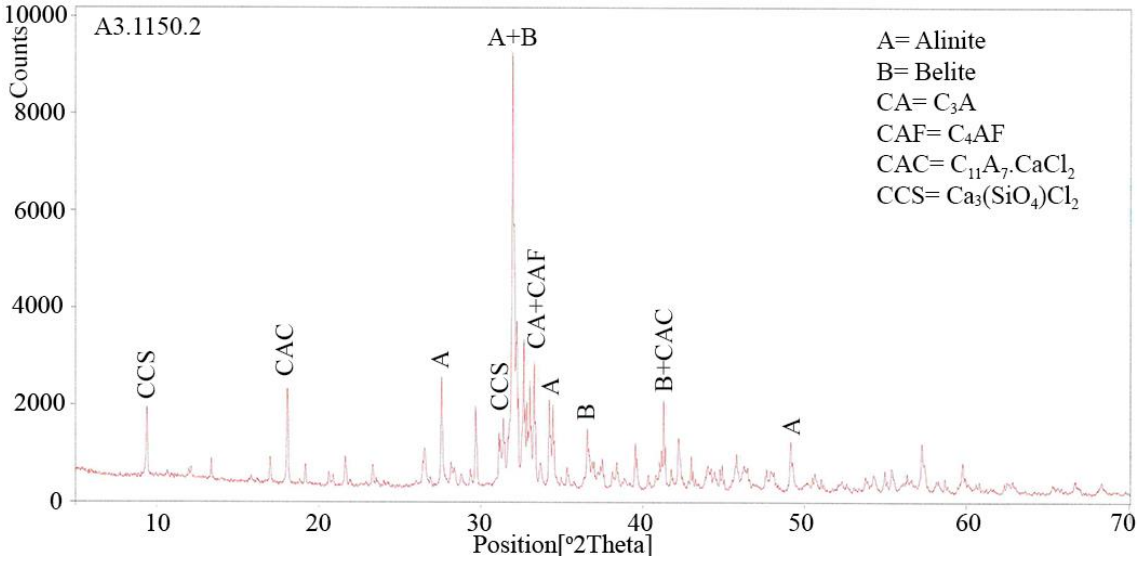
Şekil 3.10. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1050ºC maksimum sıcaklıkta elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları.



Şekil 3.11. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1150ºC maksimum sıcaklıkta 1 saat bekletilerek elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları.

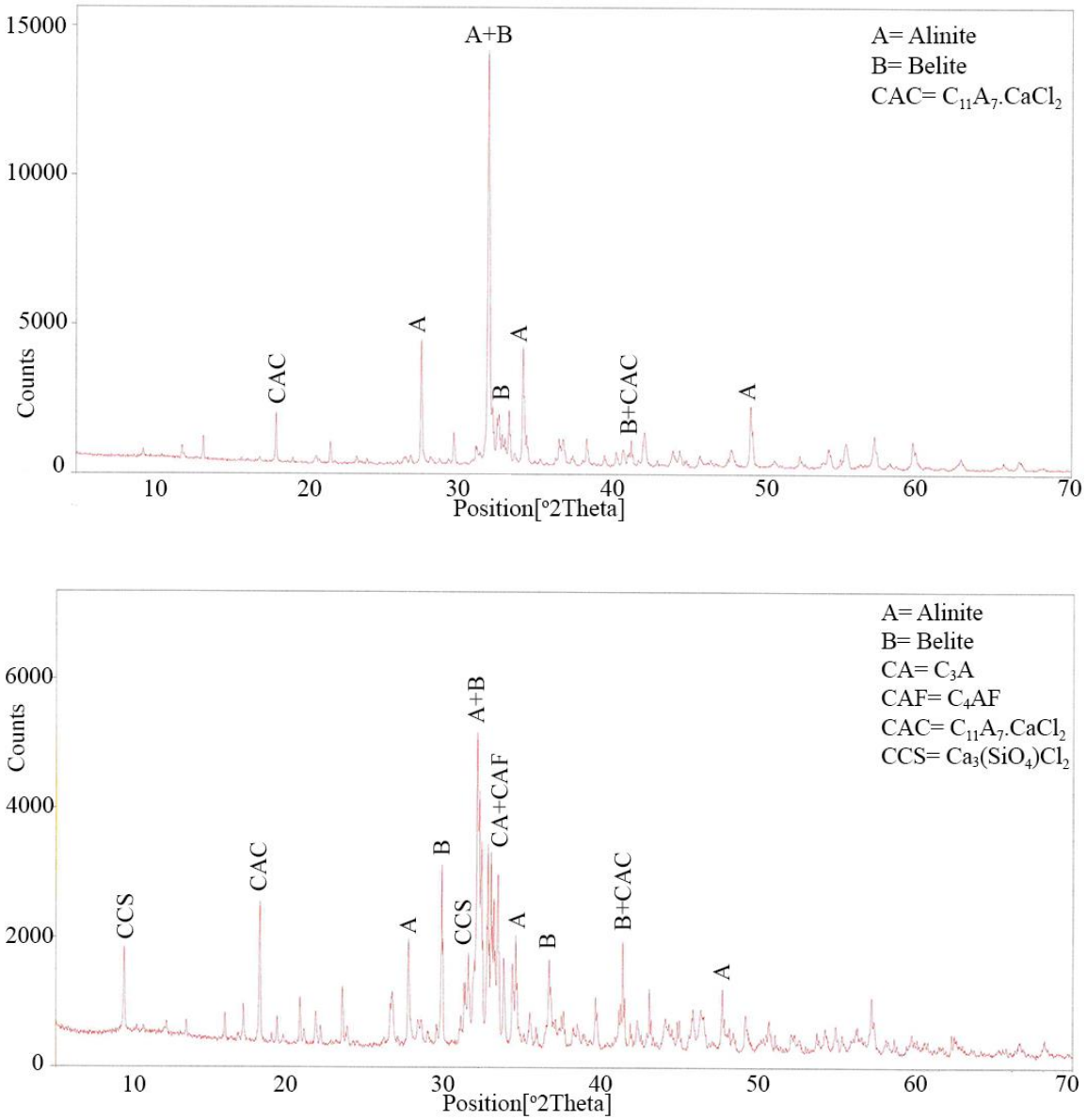


(a)



(b)

Şekil 3.12. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1150ºC maksimum sıcaklıkta 2 saat bekletilerek elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları.



Şekil 3.13. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1150ºC maksimum sıcaklıkta 4 saat bekletilerek elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları.

Çizelge 3.11. Farklı Maksimum Sıcaklık ve Uygulama Sürelerinde Elde Edilen Alinit Klinkerlerinin İçerdiği Mineral Fazlar

Maksimum Sıcaklık, ºC							
1050		1150					
Uygulama Süresi (h)							
1		1		2		4	
Klinker							
A2	A3	A2	A3	A2	A3	A2	A3
Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit
Belit	Belit	Belit	Belit	Belit	Belit	Belit	Belit
Trikalsiyum aluminat	Trikalsiyum aluminat		Trikalsiyum aluminat		Trikalsiyum aluminat		Trikalsiyum aluminat
Kalsiyum alumino klorit	Kalsiyum alumino klorit	Kalsiyum alumino klorit	Kalsiyum alumino klorit	Kalsiyum alumino klorit	Kalsiyum alumino klorit	Kalsiyum alumino klorit	Kalsiyum alumino klorit
Kalsiyum silikat klorit	Kalsiyum silikat klorit		Kalsiyum silikat klorit		Kalsiyum silikat klorit		Kalsiyum silikat klorit
Serbest kireç	Serbest kireç	Serbest kireç	Serbest kireç				
	Ferrit		Ferrit		Ferrit		Ferrit

Alinit ≡ $\{Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}]O_2Cl\}$
Belit ≡ Ca_2SiO_4 ≡ (C_2S)
Trikalsiyum aluminat ≡ $Ca_3Al_2O_6$ ≡ (C_3A)
Ferrit ≡ $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ≡ (C_4AF)

Kalsiyum alumino klorit ≡ $Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$ ≡ $(C_{11}A_7{\cdot}CaCl_2)$
Kalsiyum silikat klorit ≡ $[Ca_3(SiO_4)Cl_2]$
Serbest kireç ≡ CaO

3.3. Araştırmada Kullanılan Alinit Klinkerlerinin Öğütülebilirlikleri

Alinit klinkerlerinin çimento haline getirilmesi maksadıyla belirli bir incelikte öğütülmesi gerektiğinden klinkerler önce genellikle kullanılan portland çimentosu inceliğine (~350 m^2/kg, Blaine özgül yüzey) getirilmek üzere bilyalı değirmende öğütülmüştür. Bir karşılaştırma yapabilmek için kontrol farininden üretilen portland çimentosu klinkeri de aynı incelikte öğütülmüştür. Daha sonra ~500 m^2/kg Blaine inceliğine kadar öğütmr yapılmış ve klinkerlerin belirli bir inceliğe erişmesi için gerekli öğütme süreleri saptanmıştır. Araştırma kapsamında yapılan tüm öğütme işlemlerinde Çizelge 3.12'de verilen aynı değirmen şarj dizaynı kullanılmıştır. Her öğütme işleminde klinkerler değirmene 5 kg'lık miktarlarda konulmuştur. Klinkerlerin yukarıda belirtilen inceliklere erişmesi için gereken öğütme süreleri Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Öğütme İşlemlerinde Kullanılan Değirmen Şarj Dizaynı

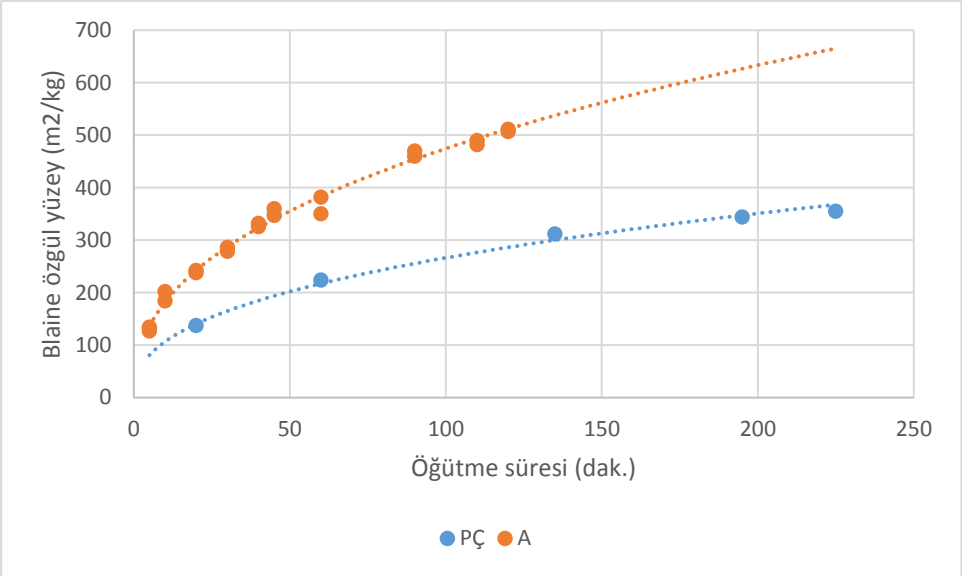
Bilya çapı (mm)	Bilya adedi	Kütle (g)
39	41	10520
29	67	6706
28	10	877
20	71	2244
13-15	94	1507
Toplam		21854

Çizelge 3.13. Klinkerlerin Öğütme Süreleri

Klinker	Belirtilen İncelik İçin Gerekli Öğütme Süresi (dak)	
	350±50 m^2/kg	500±50 m^2/kg
Kontrol (PÇ klinkeri)	195	400
A2 (1150ºC, 2 saat pişirme)	60	120
A3 (1150ºC, 2 saat pişirme)	55	120

Çizelge 3.13'de görüldüğü gibi, alinit klinkerlerinin öğütülebilirliği portland çimentosu klinkerine göre çok daha yüksektir. Klinkerlerin bilyalı değirmende değişik öğütme süreleri sonrasında yapılan Blaine incelik deneylerinin sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.14'de gösterilmiştir. Şekilde A ile belirtilen eğri her iki alinit klinkerinden elde edilen sonuçları, birbirine çok yakın olmaları nedeniyle, birlikte göstermektedir.

Öte yandan, Blaine inceliklerinin belirlenebilmesi için klinkerlerin yoğunluklarının bilinmesine ihtiyaç olduğundan, her üç klinkerin öğütülmüş haldeki ortalama yoğunlukları belirlenmiştir. PÇ, A2 ve A3 klinkerlerinin öğütülmüş haldeki ortalama yoğunlukları, sırasıyla, 3.26, 3.03 ve 3.00 g/cm^3 olarak saptanmıştır.



Şekil 3.14. Laboratuvarda üretilen alinit ve portland çimentosu klinkerlerinin öğütülebilirliklerinin karşılaştırılması.

3.4. Test ve Analizler

Araştırma kapsamında yapılan test ve analizler Şekil 3.15'de özetlenmiş, uygulanan yöntemlere ilişkin bilgiler aşağıda verilmiştir.

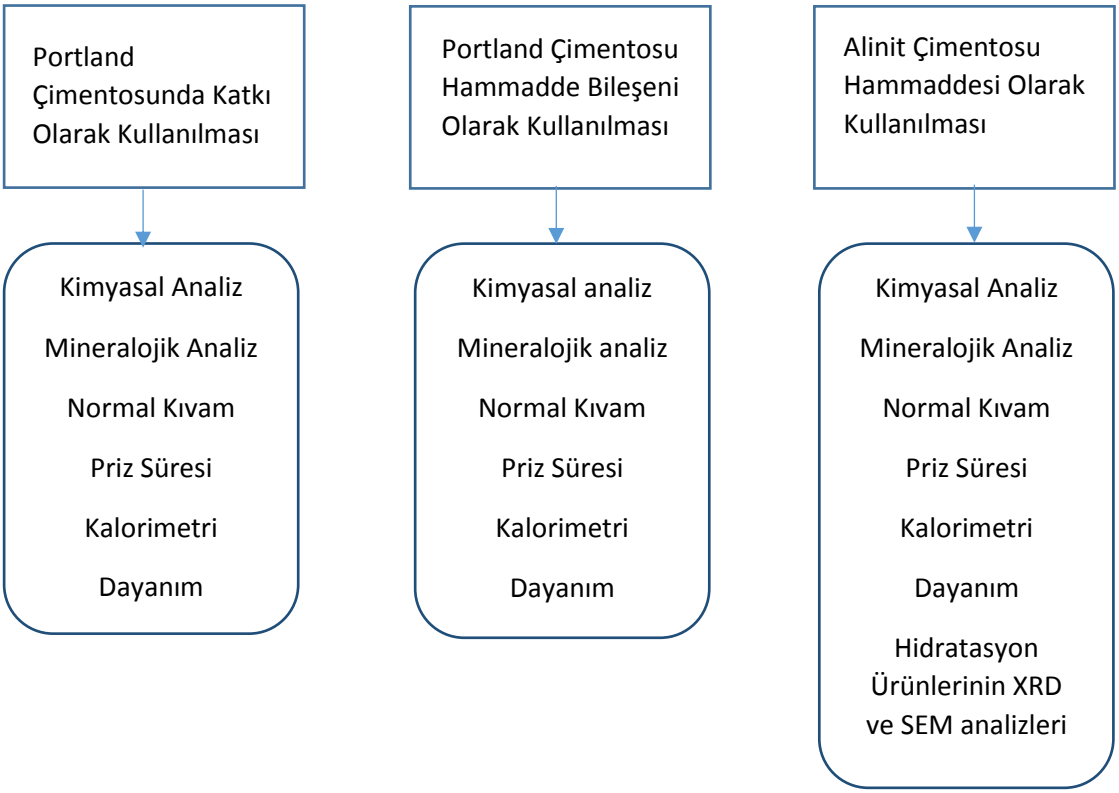
Çimentoların ve klinkerlerin kimyasal analizlerinde UV spektrofotometri, ICP-OES, asimetrik glikol yöntemi ve EN 196-2 (2010) standart yöntemi kullanılmıştır.

Hammaddelerin ve klinkerlerin mineralojik analizlerde Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB) AR-GE Enstitüsü'nde bulunan Philips marka XRD cihazı; hidrate olmuş çimentoların mineralojik analizlerindeyse ODTÜ İnşaat Mühendisliği Bölümü Yapı Malzemeleri Laboratuvarında bulunan Olympus BTX-II XRD cihazı kullanılmıştır. Analizi yapılan örnekler <150µm boyuta getirilip cihazların haznesine yerleştirilmiş ve X-ışını kırınım verileri grafik formda elde edilmiştir.

Normal kıvam ve priz süresi deneyleri EN 196-3 (2005) standardına göre yapılmıştır.

Erken yaştaki hidratasyon ısıları ve hidratasyon ısısı açığa çıkma hızlarının tespitinde ODTÜ İnşaat Mühendisliği Bölümü Yapı Malzemeleri Laboratuvarında bulunan TAM Air izotermal kalorimetri cihazı kullanılmıştır. 28 ve 90 gün yaşlarındaki hidratasyon ısılarının

belirlenmesindeyse TÇMB AR-GE Enstitüsü'nde bulunan adiyabatik kalorimetre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.15. Araştırmanın üç bölümünde yapılan test ve analizlerin özeti.

Basınç dayanımı deneyleri EN 196-1 (2009) standardına uygun olarak, 2, 7, 28 ve 90 gün yaşlarında yapılmıştır. Deneylerde 20 kN kapasiteli UTEST cihazı kullanılmış ve 1.5 kN/s yükleme hızı uygulanmıştır.

Hidratasyon ürünlerinin belirlenmesinde ODTÜ Merkezi Laboratuvarlarında bulunan FEI Quanta 400F model taramalı elektron mikroskop kullanılmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

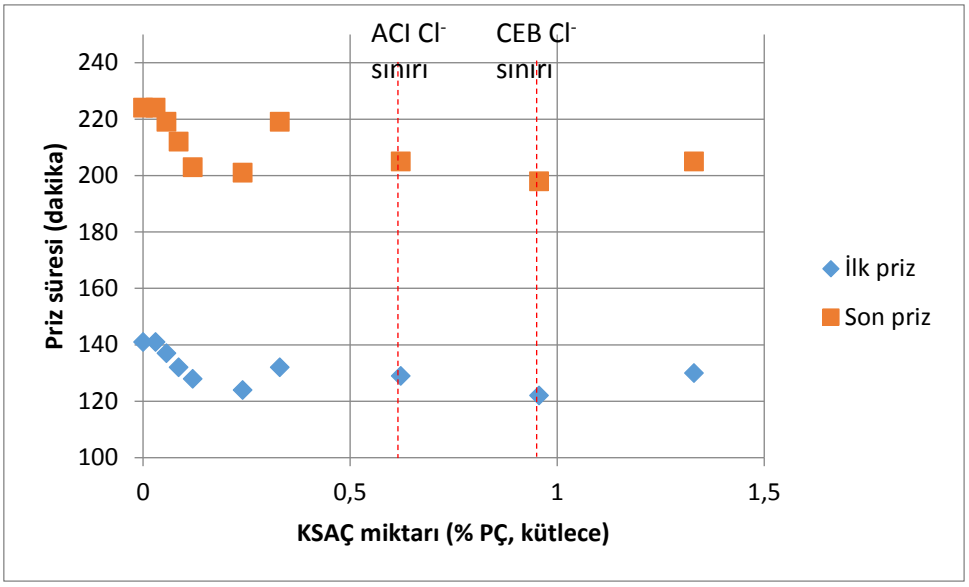
Önceki bölümde belirtildiği gibi, deneysel çalışma üç ana bölümden oluşmaktadır: Soda atık çamurunun (1) portland çimentosunun bir kısmını ikame edecek şekilde kullanılabilirliği, (2) portland çimentosu üretiminde kalker hammaddesinin bir kısmını ikame edecek şekilde kullanılabilirliği ve (3) alinit çimentosu üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliği. Birinci bölümde kurutulmuş soda atık çamurunun (KSAÇ) bir katkı malzemesi olarak; ikinci bölümde KSAÇ'ın bir hammadde bileşeni olarak PÇ klinkeri üretiminde kullanılabilirliği; üçüncü bölümde de alinit çimentosu üretiminde bir ham madde bileşeni olarak kullanılabilirliği çeşitli analizler, fiziksel ve mekanik deneylerle saptanmıştır. Deney sonuçları ve bunların irdelenmesi araştırmanın her bölümü için ayrı ayrı aşağıda ele alımıştır.

4.1. KSAÇ'nin Portland Çimentosu'nun Bir Kısmını İkame Etmek Üzere Kullanılması

Araştırmanın 1. bölümü olan KSAÇ'nin portland çimentosunu kısmen ikame etmek üzere kullanılabilirliği çalışmasında temel kısıt KSAÇ'nin yüksek klor miktarı (%24.92) olmuştur. Bilindiği gibi, çimentoların içediği klor iyonu konsantrasyonu üst sınırı EN 197-1'de % 0.10 olarak belirtilmiştir. Ayrıca, ACI ve CEB'nin belirttiği, $1m^3$ beton için en yüksek klor iyonu konsantrasyonları, sırasıyla 0.9 kg ve 1.4 kg'dır. Çimento dayanımlarının bulunması için hazırlanan numuneler dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda bu sınırlara uygun KSAÇ miktarları %0.62 ve %0.96 olarak belirlenmiştir. Bu durumda, KSAÇ'nin mevcut haliyle bir çimento ikame malzemesinden ziyade bir katkı olarak kullanılması söz konusudur. İçerdiği sodyum klorür, kalsiyum klorür ve kalsiyum karbonat nedeniyle priz süresine olan etkisinin de dikkate alınması gerekmektedir. Klorlu bileşenlerin priz hızlandırıcı, kalsiyum karbonatınsa olası priz geciktirici etkilerini KSAÇ'de birlikte görme olasılığı bulunmaktadır.

4.1.1. KSAÇ'nin Portland Çimentosunun Priz Sürelerine Etkisi

KSAÇ'nin katkı olarak kullanılması durumunda priz sürelerine etkisi TS EN 196-3'e göre saptanmıştır. Portland çimentosunun kütlece %0.006-%1.33'ü arasında KSAÇ içeren dokuz adet numunenin priz süreleri kontrol numunesininkilerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

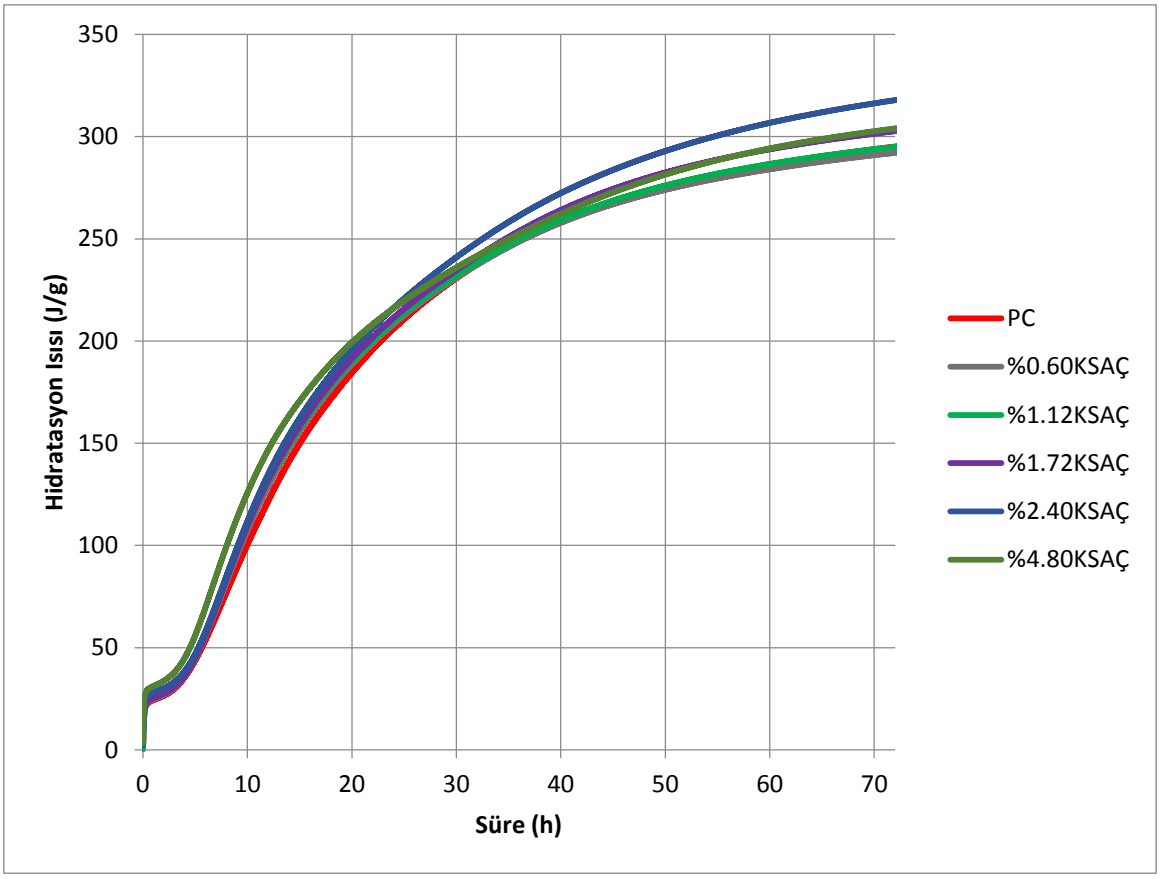


Şekil 4.1. KSAÇ'nin çimentonun priz süresine etkisi.

Şekil 4.1'de gösterilmiş olan veriler irdelendiğinde, KSAÇ kullanılmasının priz sürelerini kontrol çimentosuna göre kısalttığı görülmektedir. ACI ve CEB klor konsantrasyonu sınırlarıyla bunların biraz altında ve biraz üstünde olan miktarlar (Şekil 4.1'deki sağdaki dört veri) kontrol numunesine göre ilk priz sürelerini %6-%13, son priz sürelerini %2-%12 arasında kısaltmakla birlikte priz süresiyle KSAÇ miktarı arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Öte yandan, KSAÇ çok daha düşük miktarlarda (%0.03-%0.24) kullanıldığında KSAÇ miktarıyla priz süreleri arasında doğrusal bir ilişki bulunduğu belirlenmiştir. Klorlu bileşenlerin (özellikle $CaCl_2$) priz hızlandırıcı niteliğiyle $CaCO_3$'ün priz geciktirici niteliği bir arada düşünüldüğünde ve KSAÇ'nin yaklaşık %50sinin $CaCO_3$ olduğu göz önünde bulundurulduğunda, yaklaşık %0.3 oranına kadar kullanıldığında klorlu bileşenlerin hızlandırıcı etkisinin hakim olduğu, daha yüksek miktarlarda kullanıldığında ise kalsiyum karbonatın geciktirici etkisinin görülmeye başlandığı söylenebilir.

4.1.2. KSAÇ'nin Portland Çimentosunun Erken Hidratasyon Isısına Etkisi

KSAÇ'nin hidratasyon ısısına etkileri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Veriler izotermal kalorimetri yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, KSAÇ içeren çimentolarla kontrol çimentosunun toplam hidratasyon ısılarında bariz farklılıklar bulunmamaktadır.



Şekil 4.2. Farklı miktarlarda KSAÇ içeren çimentoların 3 günlük hidratasyon ısılarının kontrol çimentosuyla karşılaştırılması.

Öte yandan, KSAÇ'nin az miktarlarda portland çimentosunda katkı olarak kullanılması toplam hidratasyon ısılarında önemli bir değişikliğe yol açmazken hidratasyon ısısı açığa çıkış hızı bakımından, özellikle hidratasyonun ilk 10-15 saatlik kısmında bazı farklılıklara neden olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.3'te KSAÇ'nin ilk 24 saat içinde hidratasyon ısısı açığa çıkma hızına olan etkileri verilmiştir. Şekilde iki husus dikkat çekmektedir: (1) KSAÇ içeren çimentolara ait ikinci piklerin (6-9 saat arasında yer alan pikler) portland çimentosuna göre daha yüksek olması ve (2) portland çimentosunda görülen (yaklaşık 12.5 saatte) etrenjit oluşumuna işaret eden kamburumsu pikin KSAÇ içeren çimentolarda gözlemlenmemesi. Birinci husus için açıklama $CaCl_2$'nin kolloidal hidofilik katıların flokülasyonuna yol açmasıyla açıklanabilir. Bu durum çimentonun erken hidratasyonuyla (ilk bir kaç dakikaya tekabül eden preindüksiyon bölgesi) oluşan hemen hemen geçirimsiz C-S-H jeli yerine suyun ve çeşitli iyonların difüzyonunu kolaylaştıran daha geçirimli bir C-S-H jelinin oluşmasına ve aynı hidratasyon süresi içinde daha fazla C_3S'in hidratasyonuna yol açmaktadır (Juenger et al, 2005). Çimento hidratasyonun çok

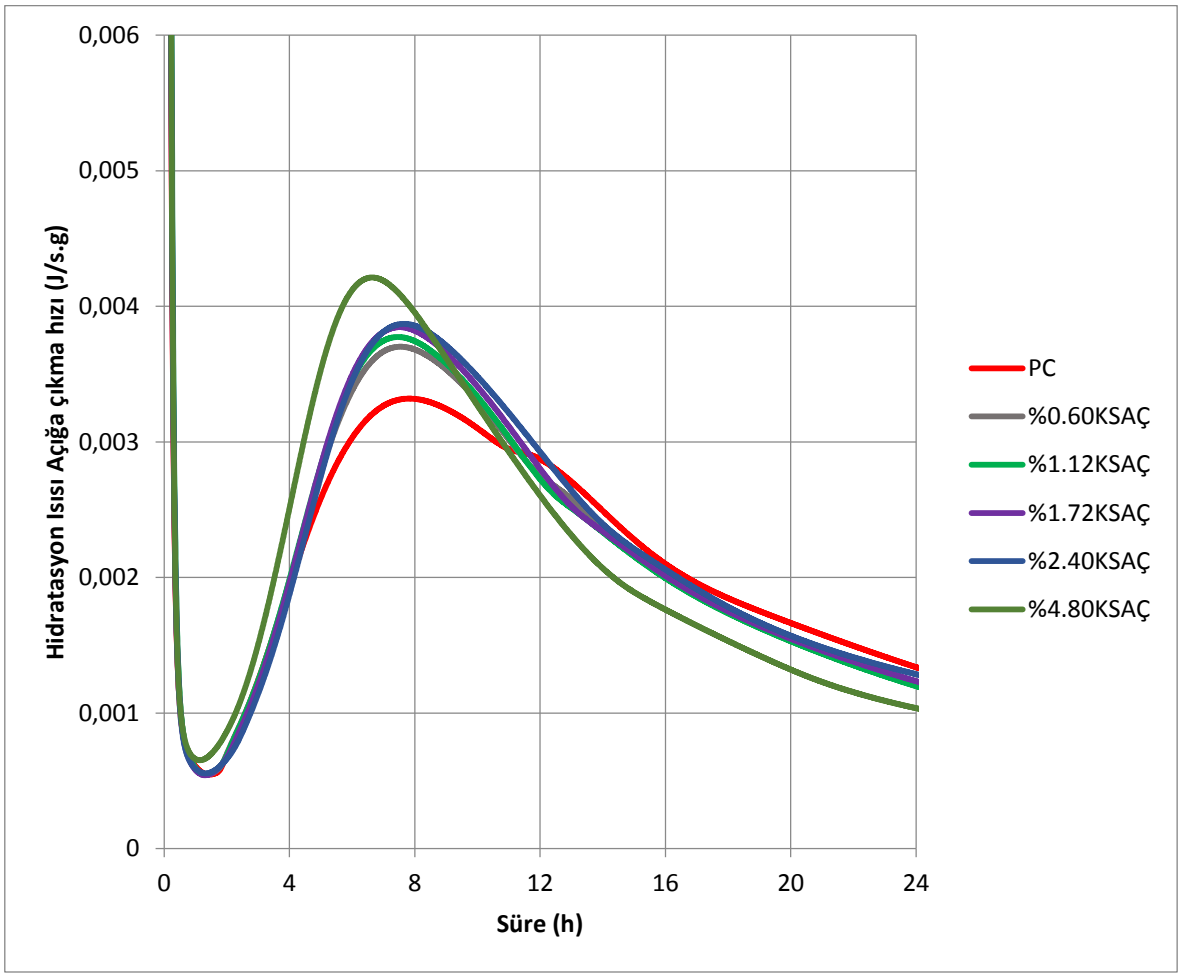
erken yaştaki difüzyon kontrollu döneminde $CaCl_2$'nin etkisi şematik olarak Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Çeşitli katyonların ve anyonların çimento hidratasyonuna olan hızlandırıcı etkilerine göre sıralanması aşağıda verilmiştir (Wilding et al, 1984; Juenger et al, 2005):

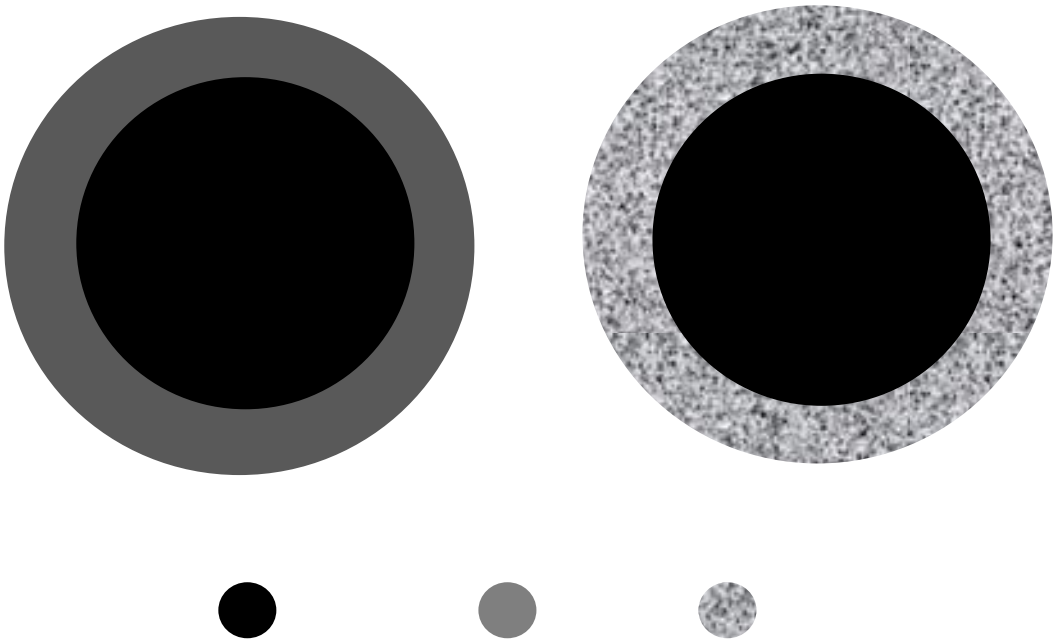
$Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^{+} > K^{+} > Na^{+}$

$Cl^{-} > I^{-} > NO_3^{-} > ClO_4^{-}$

Bu sıralamadan da görüldüğü gibi, KSAÇ'nin içerdiği $CaCl_2$'nin C_3S hidratasyonunu hızlandırıcı bir etkisi söz konusu olmaktadır.



Şekil 4.3. Farklı miktarlarda KSAÇ içeren çimentoların ilk 24 saat içinde hidratasyon ısısı açığa çıkma hızlarının kontrol çimentosuyla karşılaştırılması.



Şekil 4.4. $CaCl_2$'nin C-S-H jelinin flokülasyonuna yol açan etkisinin şematik gösterimi (Juenger et al, 2005).

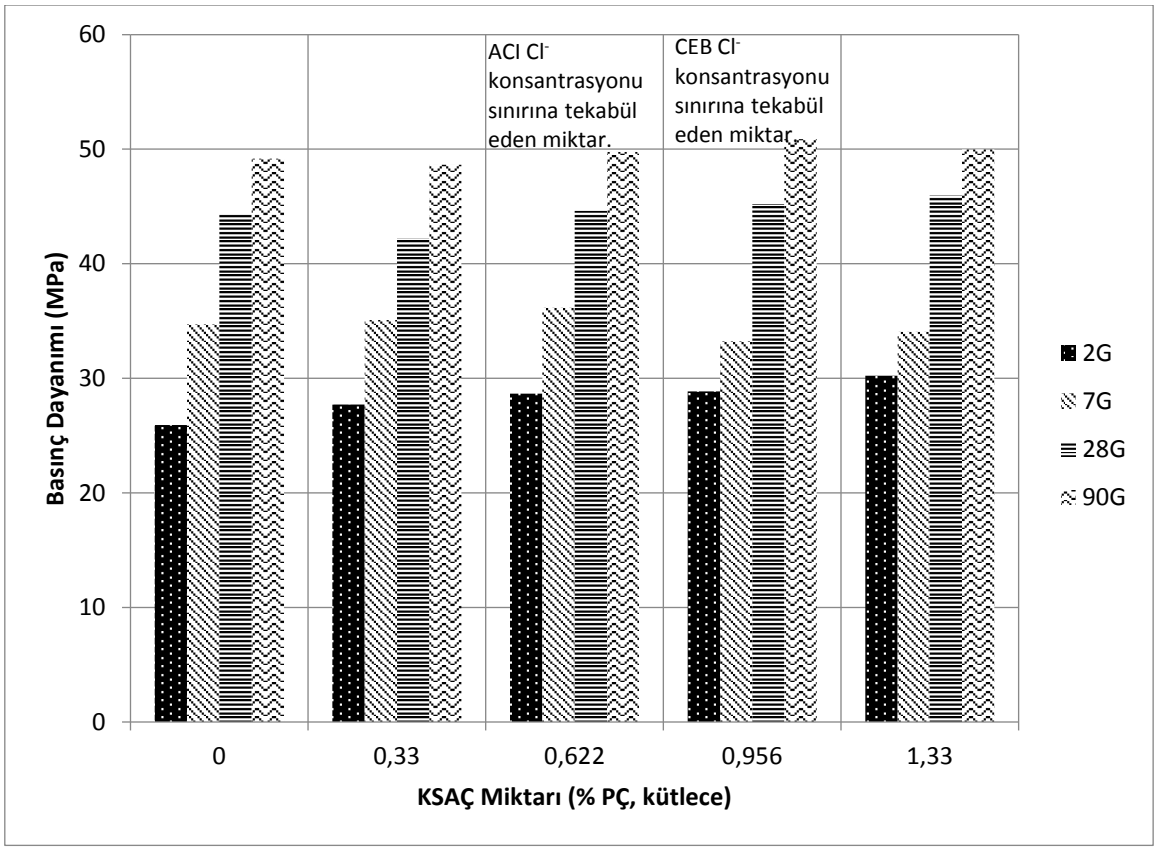
Öte yandan, klor iyonlarının çimentodaki aluminatlı bileşenlerin hidratasyonuna da etki yapmaktadır. Etrenjit oluşumunu hızlandırdığı gibi etrenjitin monosülfat formuna dönüşmesine de engel olmaktadır (De Silva et al, 2009). Söz konusu etki monosülfat formunun yeniden etrenjite dönüşmesinin göstergesi olan kamburumsu pikin KSAÇ içeren çimentolarda oluşmamasının gerekçesi olarak görünmektedir.

4.1.3. KSAÇ'nin Portland Çimentosunun Dayanımına Etkisi

Farklı miktarlarda KSAÇ içeren portland çimentosunun basınç dayanımı deney sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiş, KSAÇ'nin 2, 7, 28 ve 90 gün yaşlarındaki dayanımlarına etkileri Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Çizelge 4.1'de verilen ortalama dayanım değerleri altı adet numunenin ortalamasıdır. Gerek standart sapma (St.S) gerekse varyasyon katsayısı (V.K) değerlerine bakıldığında oldukça üniform sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

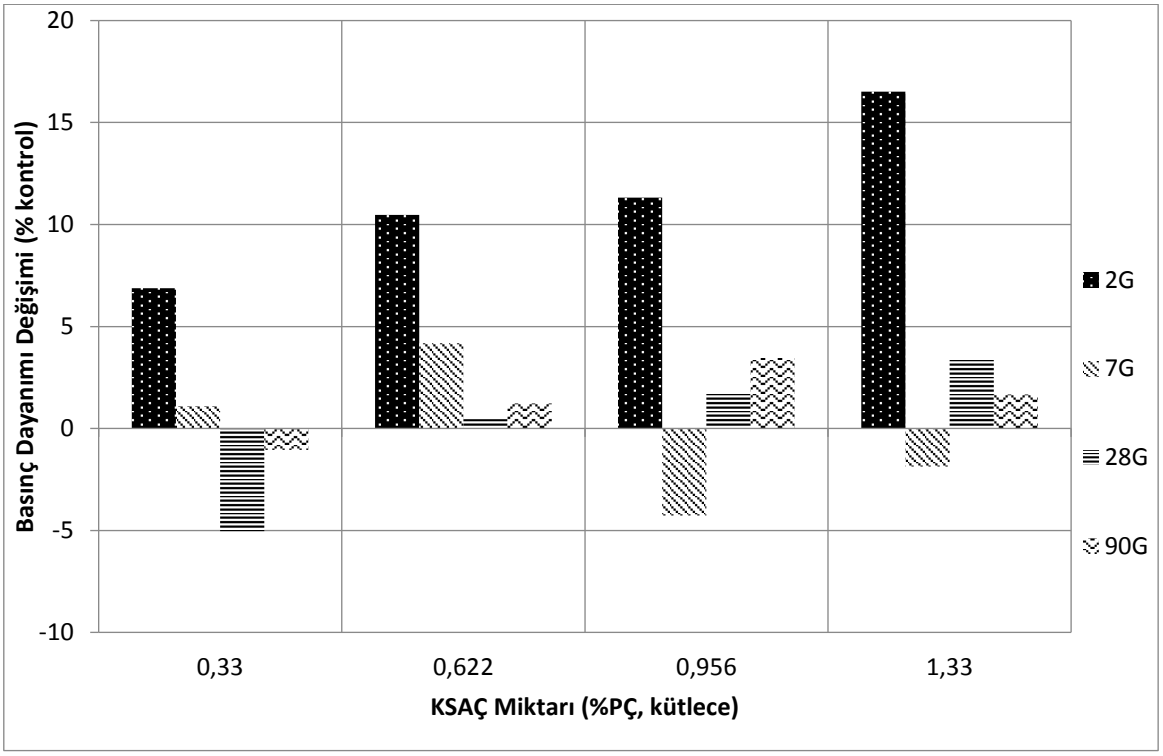
Çizelge 4.1. Farklı Miktarlarda KSAÇ İçeren Portland Çimentolarının 2, 7, 28 ve 90 Gün Yaşlarındaki Basınç Dayanımları.

Numune		**Basınç Dayanımı (MPa)**			
		2G	**7G**	**28G**	**90G**
Kontrol	Ort.	**25.9**	**34.7**	**44.4**	**49.2**
	St. S	1.0	1.3	1.5	1.5
	V.K (%)	3.7	3.8	3.4	3.1
%0.33 KSAÇ	Ort.	**27.7**	**35.1**	**42.2**	**48.7**
	St. S	1.1	1.7	1.0	1.1
	V.K (%)	3.9	4.9	2.4	2.2
%0.62 KSAÇ (ACI s.)	Ort.	**28.7**	**36.2**	**44.6**	**49.8**
	St. S	1.0	1.3	0.7	1.1
	V.K (%)	3.5	3.5	1.5	2.2
%0.96 KSAÇ (CEB s.)	Ort.	**28.9**	**33.2**	**45.2**	**50.9**
	St. S	0.9	1.9	0.8	1.1
	V.K (%)	3.3	5.6	1.9	2.2
%1.33 KSAÇ	Ort.	**30.2**	**34.1**	**46.0**	**50.0**
	St. S	1.5	1.7	1.8	2.4
	V.K (%)	4.8	5.0	4.0	4.8



Şekil 4.5. KSAÇ'nin çimento basınç dayanımlarına etkisi.

Şekil 4.5'de dikkat çeken husus 2 günlük dayanım değerlerinin kullanılan KSAÇ miktarıyla orantılı olarak artması, buna karşılık diğer yaşlarda böyle bir etkinin görülmemesidir. Bu durum Şekil 4.6'da gösterilmiştir. 2 günlük dayanımlardaki artış KSAÇ'nin içerdiği $CaCl_2$'nin hızlandırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Portland çimentosunun erken dayanımını sağlayan gerek C_3S ve gerekse C_3A'nın daha hızlı hidratasyonları sonucunda erken dayanım artmıştır. Diğer yaşlardaki dayanımlarda KSAÇ'nin belirgin bir etkisi olmadığı, kontrol çimentosuna göre farklılıkların dayanım numunelerinde karşılaşılan normal istatistiksel farklılıklar olduğu görülmektedir.



Şekil. 4.6. KSAÇ'nin değişik yaşlardaki dayanımlara etkisi.

4.2. KSAÇ'nin Portland Çimentosu Klinkeri Üretilmesinde Kalkerin Bir Kısmını İkame Etmek Üzere Kullanılması

Araştırmanın 2. Bölümü olan KSAÇ'nin portland çimentosu klinkeri üretiminde kalkeri kısmen ikame etmek üzere kullanılabilirliği çalışmasında temel kısıt yine KSAÇ'nin yüksek klor miktarı (%24.92) olmuştur. Döner fırınlardaki işletme koşulları bakımından farindeki Cl- miktarı klor by-pass sistemi bulunan fırınlarda %0.3, diğerlerinde ise %0.015 olarak sınırlandırılmaktadır (Duda, 1977). 2. Bölümde klor by-pass sistemi bulunan fırınlarda öngörülen kritik klor değerine uygun hammadde karışımının kütlece %1.17 KSAÇ içerebileceği hesaplanmıştır. KSAÇ

içermeyen kontrol klinker karışımıyla birlikte kütlece %0.03, %1.17 ve %4.69 KSAÇ içeren farin karışımları hazırlanmış, elde edilen klinkerlerin gerek hidrolik modüller gerekse ana bileşen kompozisyonu bakımından birbirinden çok farklı olmaması nedeniyle %1.17 KSAÇ içeren hammadde karışımıyla (Çizelge 3.6'da verilen 2 numaralı farin) klinker elde edilmesi kararlaştırılmıştır. Dolayısıyla, kullanılan KSAÇ miktarı kalkerin %1.5'ine tekabül etmektedir.

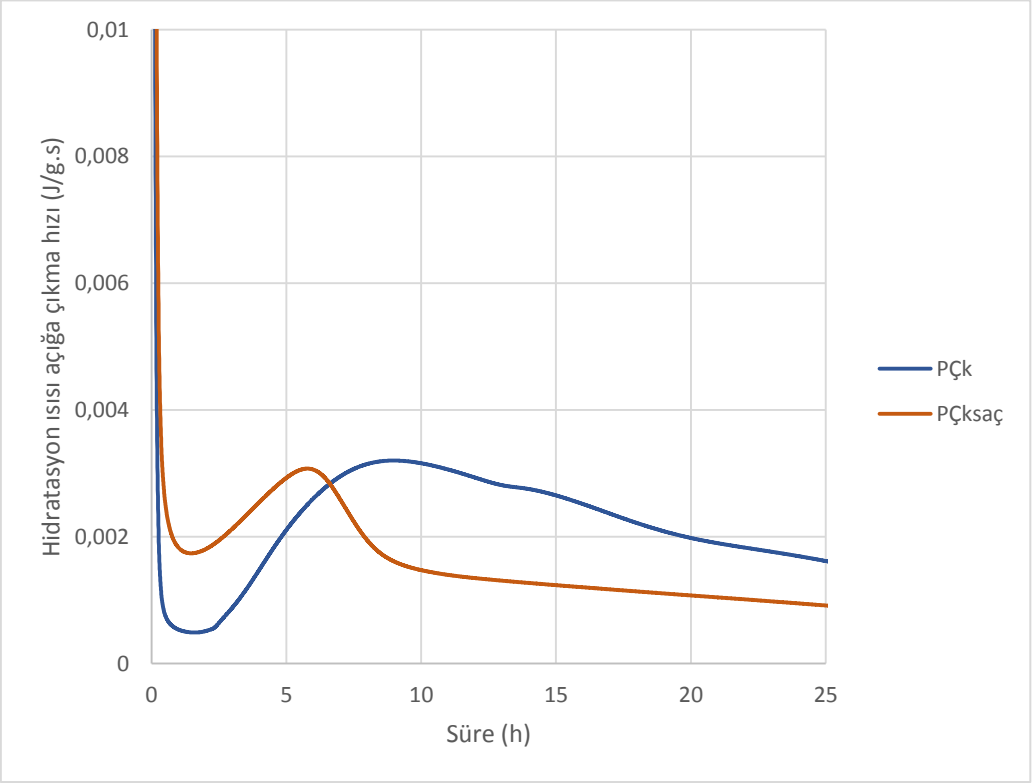
Araştırmada kullanılan KSAÇ, soda sanayii atık çamurunun hiç bir işlem görmemiş halinden elde edilmiştir. Mevcut haliyle yüksek miktarda klor konsantrasyonuna sahiptir ancak atık süzme işleminden geçirildiği taktirde içerdiği Cl^- miktarında yarı yarıya azalma olabileceği Soda Sanayii A.Ş. yetkililerince belirtilmiştir. Dolayısıyla, bu araştırmada kullanılan KSAÇ miktarları işlem görmemiş atık çamur için geçerli olup, süzme işlemi uygulanmış atık çamur kullanıldığı taktirde daha fazla miktarlarda KSAÇ kullanılması mümkündür.

Kontrol klinkeri ve %1.17 (kütlece) KSAÇ içeren klinkere kütlece %4 alçı ilave edilmek suretiyle laboratuvarda iki portland çimentosu (sırasıyla, $PÇ_k$ ve $PÇ_{ksaç}$) hazırlanmıştır. Önce her iki çimentonun da Blaine inceliği standart bir PÇ 32.5 çimentosu için makul bir değer olan 350±10 m^2/kg olarak sabit tutulmuştur. Her iki çimento da belirtilen incelik değerine hemen hemen aynı sürede (sırasıyla 200 dakika ve 225 dakika) ulaşmışlardır. Normal kıvam suyu ihtiyaçları da sırasıyla %27 ve %27.5 olmuştur. $PÇ_k$ ve $PÇ_{ksaç}$'nin ilk ve son priz süreleri, sırasıyla, 85 ve 41 (ilk priz) ve 165 ve 102 dakika olmuştur. Toplam hammadde karışımının kütlece %1.17'si kadar kullanılmış olmakla birlikte, KSAÇ'nin kontrol çimentosuna göre daha kısa priz sürelerine yol açması 4.1.2 numaralı bölümde belirtildiği gibi, Cl^- iyonlarının hızlandırıcı etkisiyle açıklanabilir. Nitekim, Şekil 4.7'de verilen kontrol çimentosu ($PÇ_k$) ve $PÇ_{ksaç}$'nin hidratasyon ısısı açığa çıkma hızlarının karşılaştırılması da sözü edilen hızlandırıcı etkiyi göstermektedir.

Daha sonra klinkerler yine aynı incelikte (350 m^2/kg) öğütülmüş ancak bu kez 500 m^2/kg inceliğe sahip alçıtaşıyla karıştırılmıştır. Elde edilen çimentoların basınç dayanımları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2'de verilen ortalama dayanım değerleri altı adet numunenin ortalamasıdır. Gerek standart sapma (St.S) gerekse varyasyon katsayısı (V.K) değerlerine bakıldığında oldukça üniform sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.2. $PÇ_k$ ve $PÇ_{ksaç}$ Çimentolarının Basınç Dayanım Değerleri ve EN 197-1'le Karşılaştırılması

Çimento		Basınç Dayanımı (MPa)		
		2G	**7G**	**28G**
$PÇ_k$ 350 m^2/kg alçıtaşı	Ort.	**7.2**	**19.7**	**30.3**
	St. S	0.3	1.1	1.8
	V.K (%)	4.5	6.0	6.0
$PÇ_{ksaç}$ 350 m^2/kg alçıtaşı	Ort.	**6.2**	**16.7**	**26.0**
	St. S	0.2	0.6	1.7
	V.K (%)	3.2	3.5	6.7
$PÇ_k$ 500 m^2/kg alçıtaşı	Ort.	**12.9**	**25.1**	**40.5**
	St. S	0.3	0.5	1.1
	V.K (%)	2.1	1.9	2.7
$PÇ_{ksaç}$ 500 m^2/kg alçıtaşı	Ort.	**12.9**	**24.0**	**38.9**
	St. S	0.4	0.5	1.2
	V.K (%)	3.0	1.9	3.1
PÇ 32.5 N sınırları		-	≥ 16.0	≥ 32.5
PÇ 42.5 N sınırları		≥ 10.0	-	≥ 42.5



Şekil 4.7. PÇk ve PÇksaç çimentolarının ilk 24 saat içinde hidratasyon ısısı açığa çıkma hızlarının karşılaştırılması.

4.3. KSAÇ'nin Alinit Çimentosu Üretiminde Kullanılması

Araştırmanın bu bölümünde A2 ve A3 klinkerlerinden elde edilen çimentolar kullanılmıştır. Öncelikle, içerdiği daha fazla KSAÇ nedeniyle A3 klinkeri kullanılarak elde edilen alinit çimentoları üzerinde çeşitli test ve analizler yapılmıştır. Daha sonra benzer test ve analizler A2 klinkerinden elde edilen alinit çimentoları için de gerçekleştirilmiş ve gerek bu iki alinit çimentosunun kendi aralarında gerekse portland çimentosuyla karşılaştırmaları yapılmıştır.

4.3.1. Normal Kıvam Suyu ve Priz Süreleri

Üretilen alinit çimentolarının normal kıvam için gerekli su miktarları ve priz süreleri, PÇ (CEM I 42.5R) ile karşılaştırmalı olarak, Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Alinit Çimentolarının Normal Kıvam Suyu Gereksinimi ve Priz Sürelerinin PÇ'yle Karşılaştırılması

Çimento	Normal kıvam (su-çimento oranı)	Priz başlangıcı (dak)	Priz sonu (dak)
PÇ (CEM I 42.5R)	0.265	95	163
A2 + %6G*	0.235	17	32
A3 + %3G	0.245	25	47
A3 + %6G	0.240	24	46
A3 + %9G	0.235	20	44
A3 + %12G	0.230	18	42

*G: öğütülmüş alçıtaşı miktarını belirtmektedir. Alçı kullanımının gerekçesi daha sonraki bölümlerde açıklanmıştır.

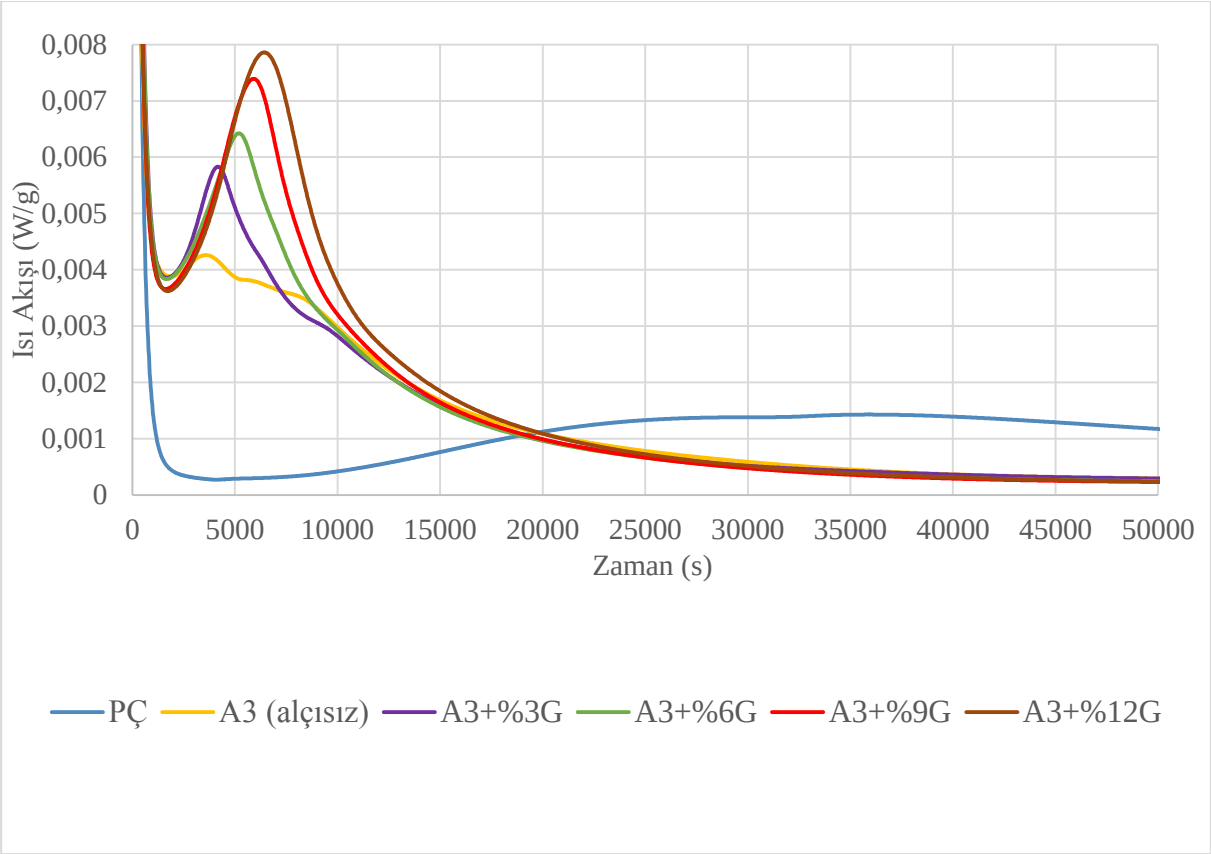
Görüldüğü gibi, alinit çimentolarının normal kıvam suyu gereksinimi portland çimentosuna göre daha az olmaktadır. Su gereksinmesi, kullanılan alçı miktarıyla az da olsa azalmaktadır. Bu durumun olası sebebi alinit çimentosundaki klinker miktarının göreli olarak azalmasıyla açıklanabilir.

Çimentoların priz sürelerine bakıldığındaysa alinit çimentolarının portland çimentosuna göre çok daha kısa sürede priz aldığı görülmektedir. Bu durum, alinit çimentolarının erken hidratasyon hızlarının bir göstergesidir.

4.3.2. Hidratasyon Isısı ve Isı Açığa Çıkma Hızı

Alinit çimentolarının erken hidratasyon hızlarının portland çimentosununkiyle karşılaştırılması amacıyla izotermal kalorimetri yöntemi kullanılarak ısı akışı (ısı açığa çıkma hızı)-zaman ve toplam ısı-zaman grafikleri elde edilmiştir.

A3 klinkeri kullanılarak hazırlanan, farklı alçı miktarları içeren alinit çimentolarının ısı akışı-zaman grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

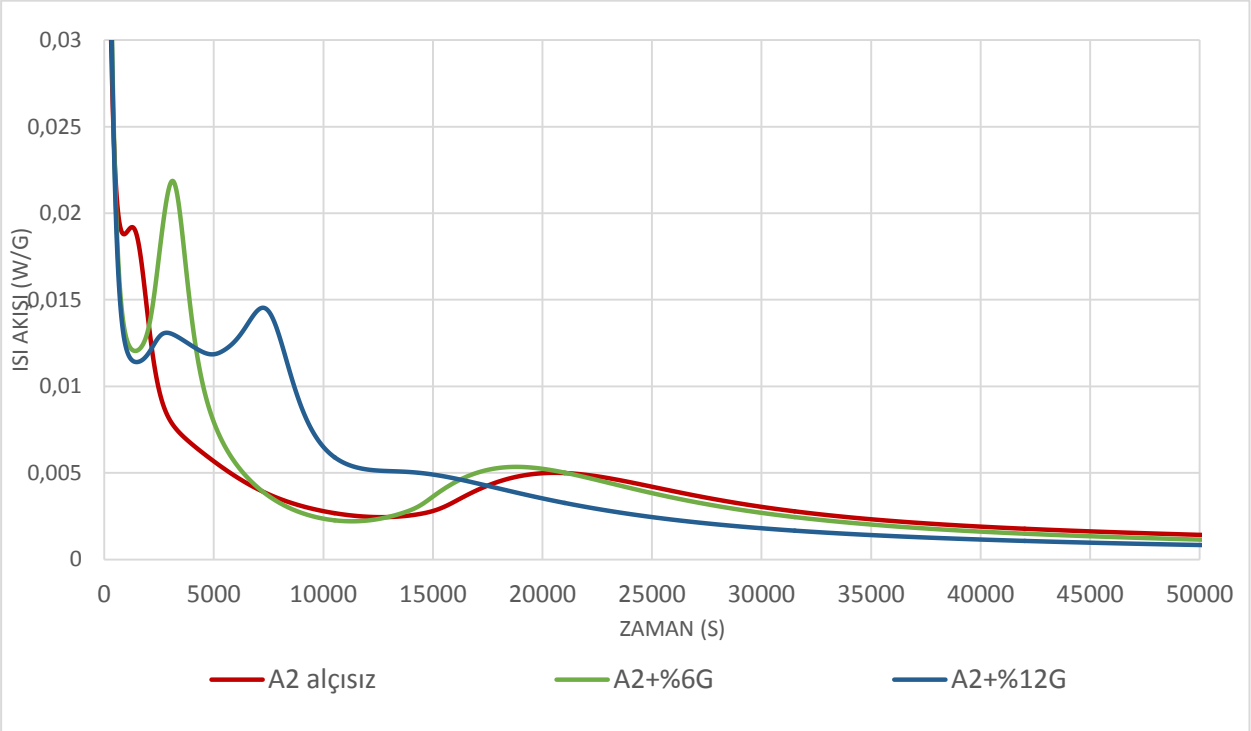


Şekil 4.8. Farklı miktarlarda alçı içeren A3 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki ısı akışı eğrilerinin PÇ'yle karşılaştırılması.

Alinit çimentolarının erken hidratasyon reaksiyonlarının oldukça hızlı olduğu bilinmektedir (Odler, 2000). İzotermal kalorimetri yöntemiyle, hidratasyonun ilk 24 saatlik kısmında bu durum bariz olarak görülmektedir (Şekil 4.8). Alinit çimentolarının, portland çimentosuna benzer şekilde, suyla ilk tepkimesi ilk bir kaç dakika içinde oldukça hızlı olmakta ve daha sonra bir miktar yavaşlama görülmektedir. Ancak, indüksiyon bölgesindeki bu yavaşlama portland çimentosuyla karşılaştırılamayacak derecede kısa sürmektedir. Hatta alinit çimentoları için gerçek anlamda bir indüksiyon evresinden söz etmek de doğru olmayacaktır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, hidratasyon yavaşlamakla birlikte, portland çimentosuyla kıyaslandığında, yine oldukça hızlı devam etmektedir. Söz konusu davranış, gözenek eriyiğinde bulunan $CaCl_2$'nin preindüksiyon evresinde çimento tanecikleri etrafında oluşan C-S-H jelinin oldukça geçirimli bir yapıya sahip olmasına yol açmasıyla açıklanabilir. Bu yapı iyonların ve suyun hidrate olmamış çimento taneciği yüzeyine nüfuzunu kolaylaştırmakta ve hidratasyonun devamını sağlamaktadır (Juenger et al, 2005). Çimentoların priz başlangıcının indüksiyon evresinden sonra, hidratasyonun ivmelendiği bölgenin başlangıç kısmında bir noktada oluştuğu göz

önünde bulundurulduğunda, alinit çimentolarının priz sürelerinin kısalığı Şekil 4.8'de gösterilen davranışla açıklanabilmektedir.

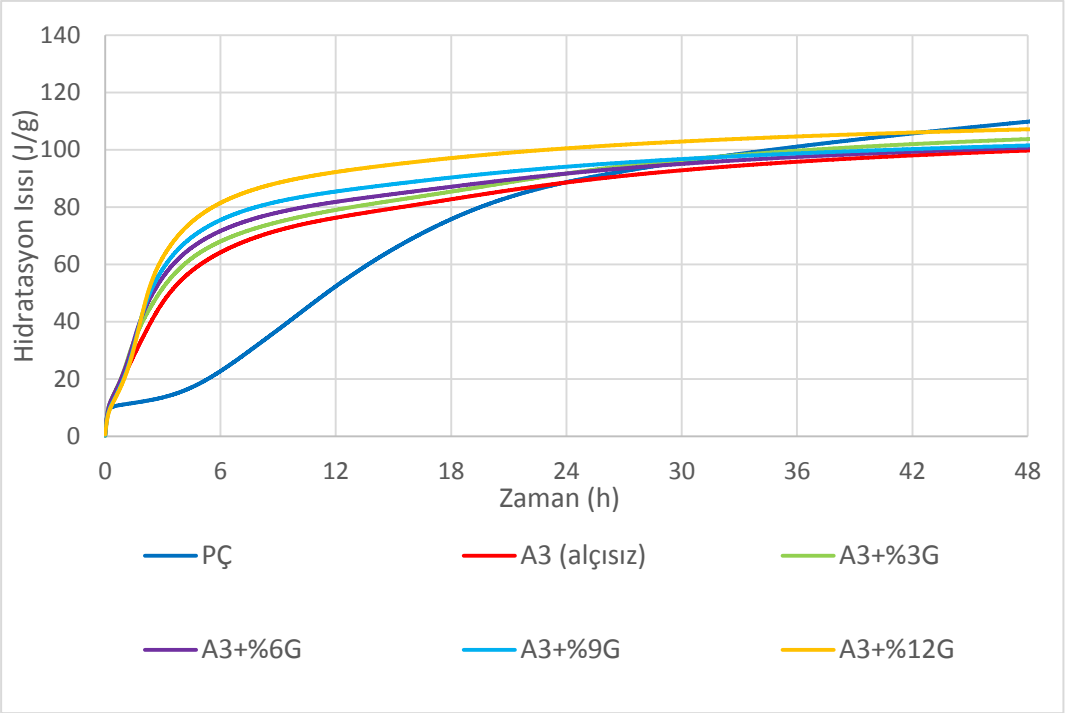
A2 klinkeriyle hazırlanan alinit çimentolarında durum oldukça karmaşıktır. Şekil 4.9'da görüleceği üzere, bu çimentoların ısı akışı-zaman eğrilerinde preindüksiyon evresinden sonra iki pik daha oluşmaktadır. A3 çimentolarındaki hızlı erken tepkimeler bu çimentolar için de geçerlidir. Öte yandan, A2 çimentolarında alçı miktarının etkisi daha farklı bir şekilde kendini göstermektedir. Alçısız ve %6 alçı içeren A2 çimentoları kıyaslandığında ikinci pikin alçılı çimentoda biraz geciktiği görülmektedir. %12 alçı içeren A2 çimentosundaysa birbirine yakın iki pik oluşmuştur. Bu durumun açıklanması için daha ayrıntılı ve gelişmiş yöntemlerle bir içyapı ve hidratasyon mekanizması ve kinetiği çalışması gereklidir.



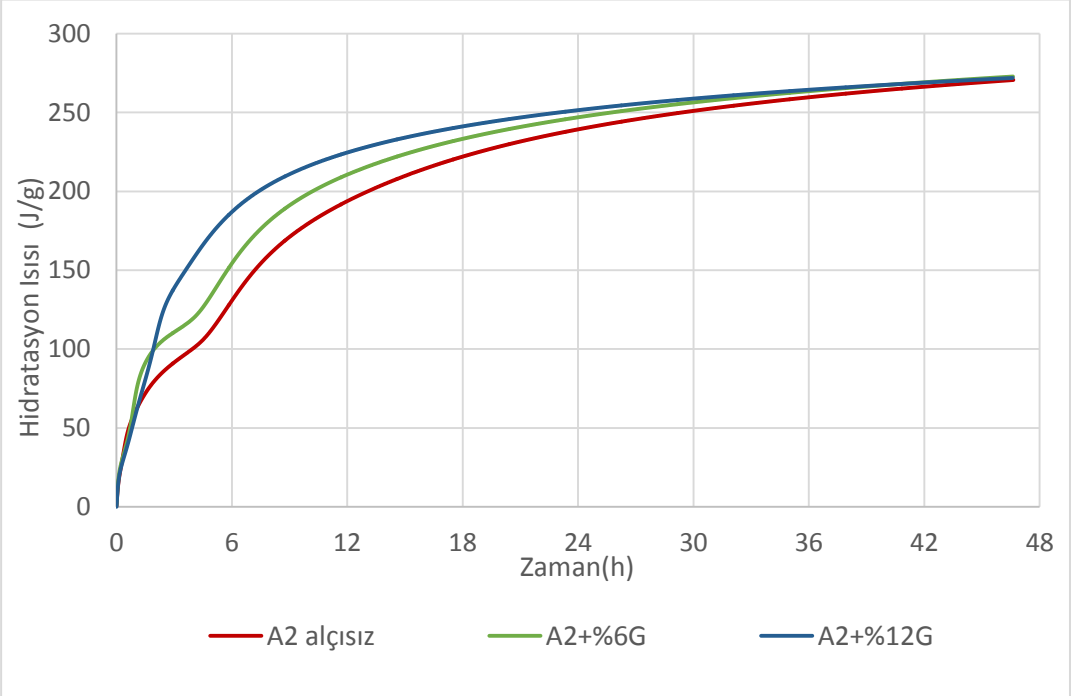
Şekil 4.9. Farklı miktarlarda alçı içeren A2 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki ısı akışı eğrileri.

Her halükarda, A2 çimentolarında erken ısı açığa çıkma hızı gerek A3 gerekse PÇ'ye göre daha yüksek olmuştur.

İlk 48 saatlik toplam hidratasyon ısısı grafikleri A3 çimentoları ve PÇ için Şekil 4.10'da, A2 çimentoları içinse Şekil 4.11'de verilmiştir. A3 çimentolarının hidratasyon ısıları ilk 24 saat içinde artan alçı miktarıyla artmaktadır. Ancak bu ilişki daha sonra etkisini göstermemektedir.



Şekil 4.10. Farklı miktarlarda alçı içeren A3 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki hidratasyon ısısı eğrilerinin PÇ'yle karşılaştırılması.



Şekil 4.11. Farklı miktarlarda alçı içeren A2 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki hidratasyon ısısı eğrileri.

PÇ'nin hidratasyon ısısıyla karşılaştırıldığında, alinit çimentolarının ilk 24 saat içinde çok daha fazla hidratasyon ısısına sahip olduğu görülmektedir. A2 çimentoları için daha sonraki yaşlarda da sürmektedir. PÇ'nin hidratasyon ısısı yaklaşık 48 saat sonra, A3 çimentolarının hidratasyon ısılarını aşmıştır.

Daha önce 3. Bölümde belirtildiği gibi, üretilen alinit çimentolarının iki ana fazından birisinin alinit diğerininse belit olduğu ve belit fazının diğerine göre hidratasyon tepkimelerinin oldukça yavaş seyredeceği göz önünde bulundurularak %6 ve %12 alçı içeren iki A3 çimentosunun 2, 28 ve 90 gün yaşlarındaki hidratasyon ısıları adiyabatik kalorimetri yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. A3 Çimentolarının Farklı Yaşlardaki Hidratasyon Isı Değerleri

Yaş (gün)	Hidratasyon Isısı (J/g)	
	A3+%6G	A3+%12G
2	92	100
28	268	235
90	283	245

Çizelge 4.4'deki dikkat çekici husus, 2 günlük hidratasyon ısısı değerlerine göre oldukça yüksek olan 28 ve 90 günlük değerlerdir. Bu durum, çimentoların içerdiği belit fazının hidratasyon tepkimesini sürdürdüğünün bir göstergesi olarak ortaya çıkmaktadır.

4.3.3. Basınç Dayanımları

Alinit çimentolarının basınç dayanımları ve dayanım gelişmeleri dört ayrı parametre açısından ele alınmıştır: (1) İncelik, (2) klinkerin kalsinasyon süresi, (3) su-çimento oranı ve (4) kullanılan alçı miktarı. Her bir parametreye ilişkin sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.3.3.1. İnceliğin Etkisi

İnceliğin alinit çimentosu üzerindeki etkisinden söz etmeden önce Bölüm 3.3'de belirtilen alinit çimentosu klinkerlerinin öğütülebilirliklerinin hatırlatılması yararlı olacaktır. Alinit çimentosu klinkerlerinin portland çimentosu klinkerine göre çok daha kolay öğütülebildiği saptanmıştır.

Kütlece %94'ü 1150ºC maksimum pişirme sıcaklığında 4 saat tutulmak suretiyle elde edilen A3 klinkeri ve %6'sı öğütülmüş alçı taşından oluşan alinit çimentosu 350 m^2/kg, 450 m^2/kg ve 500 m^2/kg Blaine inceliklerinde öğütülmüştür. EN 196-1'e uygun şekilde hazırlanan harç numunelerinin 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Çizelge 4.5'de verilmiştir. 350 m^2/kg

inceliğindeki çimentonun ayrıca 90 günlük dayanımı da belirlenmiştir. Çizelgedeki her bir değer altı numunenin ortalamasıdır.

Çizelge 4.5. Alinit Çimentosu İnceliğinin Basınç Dayanımına Etkisi

Çimento İnceliği (±10 m^2/kg, Blaine)	Basınç Dayanımı (MPa)			
	2 gün	7 gün	28 gün	90 gün
350	6.4	9.3	16.7	30.8
450	7.7	10.9	19.1	
500	10.1	12.2	21.7	

Diğer inorganik çimentolarda olduğu gibi, alinit çimentolarında da dayanım inceliğin artmasıyla yükselmektedir. Öte yandan, alinit çimentosunun içerdiği belit fazının geç yaşlarda dayanıma olası etkisini saptamak bakımından çimentoların bir tanesinde 90 günlük dayanım da belirlenmiştir. Normal portland çimentolarında oldukça az olan 28-90 günlük dayanım farkı alinit çimentosunda çok yüksek (~%84 artış) olmuştur. Bu durum alinit çimentolarının hidratasyon tepkimelerinin geç yaşlarda da devam ettiğinin bir göstergesidir.

4.3.3.2. Klinker Kalsinasyon Süresinin Etkisi

Alinit klinkerlerinin maksimum sıcaklıkta tutulma sürelerinin alinit çimentosunun dayanımına olası etkilerini belirlemek için 1, 2, 3 ve 4 saat sürelerle maksimum sıcaklık olan 1150ºC'de tutulmak suretiyle elde edilen klinkerler kütlece %6 alçıtaşıyla birlikte 500±10 m^2/kg Blaine inceliğine öğütülerek dört çimento hazırlanmıştır. EN 196-1'e uygun şekilde hazırlanan harç numunelerinin 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelgedeki her bir değer altı numunenin ortalamasıdır.

Çizelge 4.6. Klinker Kalsinasyon Süresinin Alinit Çimentosunun Dayanımına Etkisi

Klinker kalsinasyon süresi (saat)	Basınç Dayanımı (MPa)		
	2 gün	7 gün	28 gün
1	9.0	12.3	21.0
2	9.0	12.3	20.6
3	10.2	12.6	21.7
4	10.1	12.2	21.7

Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere, kalsinasyon süresi farklı klinkerlerin aynı yaşlardaki dayanımları arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli değildir. Bu nedenle, çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde makul bir süre olan 2 saatin kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3.3.3. Su-Çimento Oranının Etkisi

Araştırmanın bu bölümünde yapılan ön çalışmada alinit çimentolarının aynı incelikteki portland çimentolarına göre, sabit su-çimento oranında daha akışkan nitelik gösterdiği saptanmıştır. Bunun üzerine farklı su-çimento oranlarındaki %6 alçıtaşı içeren A3 alinit çimentolarının sarsma tablası deneyiyle yayılmaları belirlenmiş ve piyasadan temin edilen bir portland çimentosuyla (CEM I 42.5R) mukayese edilmiştir. Sarsma tablası deneyleri ASTM C 1437 (2015)'ye göre yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Su-Çimento Oranının Harçların Akışkanlığına Etkisi

Çimento, su-çimento oranı	Yayılma (%)
CEM I 42.5R, 0.50	50
A3, 0.50	120
A3, 0.43	70
A3, 0.40	50
A3, 0.30	0

Daha sonra, yukarıda belirtilmiş olan alinit çimentosu kullanılarak su-çimento oranları 0.50, 0.40 ve 0.30 olan harç numuneler hazırlanmış ve 2, 7 ve 28 gün yaşlarında basınç dayanımları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir. Çizelgedeki her bir değer altı numunenin ortalamasıdır.

Çizelge 4.8. Su-Çimento Oranının Alinit Çimentosunun Dayanımına Etkisi

Su-çimento Oranı	Basınç Dayanımı (MPa)		
	2 gün	7 gün	28 gün
0.50	8.7	12.7	22.7
0.40	12.9	16.8	26.5
0.30	5.9	6.6	10.2

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi, su-çimento oranı 0.40 olan numunelerin dayanımları diğer ikisine göre daha yüksek olmuştur. Su-çimento oranı 0.50 olan numuneyle karşılaştırıldığında, 0.40 su-çimento oranı daha az kılcal boşluğa neden olmasından dolayı daha yüksek dayanım elde edilmiştir. Öte yandan, 0.30 su-çimento oranındaki numuneye, Çizelge 4.7'de de görüldüğü gibi, işlenebilirliğinin çok düşük olması nedeniyle, yeterli bir sıkıştırma yapılamamış olduğu görülmektedir. Bu numunenin dayanım düşüklüğünün nedeni taze halde işlenebilmesinin hemen hemen hiç olmamasıdır. Dolayısıyla, araştırmanın daha sonraki bölümlerinde dayanım testleri için su-çimento oranı 0.40 olarak belirlenmiştir.

4.3.3.4. Kullanılan Alçı Miktarının Etkisi

Portland çimentolarında alçı kullanımı işlenebilme için uygun priz süreleri elde edilmesi amacını taşımaktadır. Bu çimentolarda kullanılan alçı miktarı çimentonun C_3A miktarına bağlı

olarak, kütlece %3 ile %6 arasında değişir. Alinit çimentolarındaysa alçı kullanılmasının temel nedeni priz sürelerini ayarlamak değildir. Alinit çimentolarına ilişkin literatür değerlendirmelerinde (Odler, 2000; Pradip ve Kapur, 1990) alçı kullanılmasının alinit çimentolarının dayanımlarını gerek erken yaşlarda gerekse geç yaşlarda artırdığı ve söz konusu etkinin kullanılan alçı miktarıyla orantılı olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, alinit çimentosu klinkeri kütlece %3, 6, 9 ve 12 alçıtaşıyla birlikte öğütülerek dört farklı alinit çimentosu hazırlanmış ve birbirleriyle karşılaştırılmışlardır. Hazırlanan çimentoların incelikleri 350±10 m^2/kg olarak sabit tutulmuştur. Sabit su-çimento oranı (0.50) kullanılarak hazırlanan numuneler üzerinde yapılan basınç dayanımı deneylerinin sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, yaklaşık 350 m^2/kg inceliğe sahip alinit çimentolarında alçı miktarı dayanım açısından fazla etkili olmamıştır. Bunun üzerine, Bölüm 3.3.3.1'de belirtilen incelik etkisi de dikkate alınarak, 500±10 m^2/kg inceliğe sahip alinit çimentoları ve 0.40 su-çimento oranı için aynı deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelgede %6 alçı içeren A2 ve portland çimentosuna (CEM I 42.5R) ilişkin sonuçlar da karşılaştırma bakımından yer almaktadır. Burada alçı miktarının etkisi belirgin bir şekilde görülmüştür. Her iki çizelgede verilen dayanım değerleri altı numunenin ortalamasıdır.

Çizelge 4.9. 350 m^2/kg Blaine İnceliğindeki A3 Çimentosundaki Alçı Miktarının Basınç Dayanımına Etkisi (su-çimento oranı: 0.50)

Alçı Miktarı (%)	Basınç Dayanımı (MPa)		
	2 gün	7 gün	28 gün
3	6.0	8.7	15.0
6	6.4	8.4	16.2
9	6.4	8.9	16.3
12	6.6	8.3	15.6

Çizelge 4.10. 500 m^2/kg Blaine İnceliğindeki A3 Çimentosundaki Alçı Miktarının Basınç Dayanımına Etkisi ve (su-çimento oranı 0.40)

Çimento	Alçı	Basınç Dayanımı (MPa)			
	(%)	2 gün	7 gün	28 gün	90 gün
A3	3	10.9	15.4	23.2	-
	6	11.7	15.9	24.2	36.6
	9	12.8	16.7	25.0	-
	12	14.7	19.0	29.2	39.4
	15	16.7	18.7	30.9	-
A2	6	22.3	30.7	42.3	46.7
PÇ(CEM I 42.5R)		21.0	35.2	45.8	53.8

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere, her yaştaki dayanımlar kullanılan alçı miktarıyla artmaktadır. Alinit çimentosunda kütlece %12-15 alçı bulunması dayanım bakımından en olumlu sonuçları vermektedir.

A3 çimentolarının dayanımları portland çimentosuyla karşılaştırıldığında nispeten düşük sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, A2 çimentosuyla portland çimentosuyla eşdeğer dayanımlara ulaşmak mümkün olmuştur.

4.3.4. Alinit Çimentolarının Hidratasyon Ürünleri

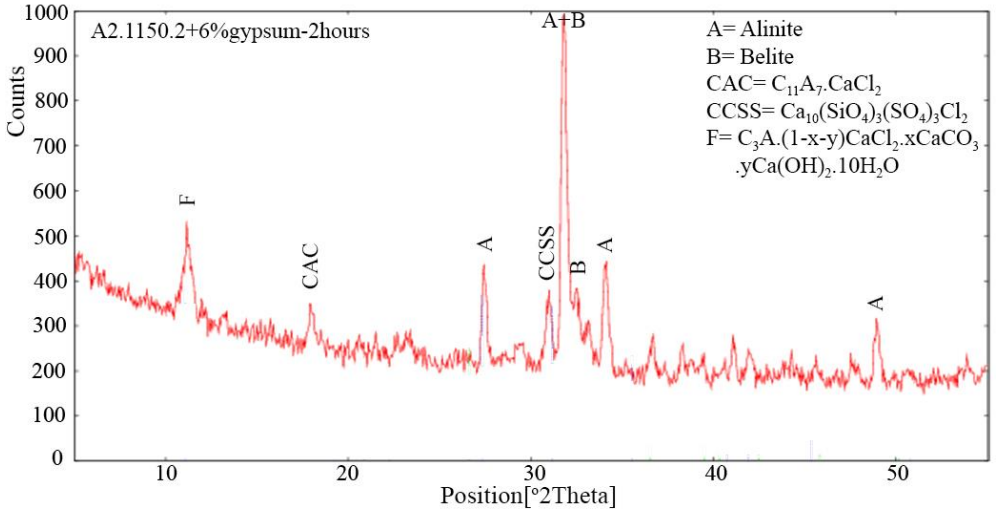
KSAÇ'nin hammadde olarak kullanılmasıyla üretilen alinit çimentolarının hidratasyon mekanizmalarının ve kinetiğinin portland çimentoları ve diğer portland esaslı çimentolardan farklı olduğu önceki bölümlerde verilen deneysel sonuçlardan görülmektedir. Alinit çimentolarındaki ana fazlar alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}O_2Cl]$, belit [$C_2S$], ferrit fazı [$C_4AF$], trikalsiyum aluminat [C_3A] ve kalsiyum kloro silikat [$Ca_3(SiO_4)Cl_2$]'tan oluşmaktadır. Alinit çimentosunun suyla reaksiyonu sonucunda meydana gelen hidratasyon ürünlerinin zaman içinde takibi XRD ve SEM kullanılarak yapılmıştır.

İzotermal kalörimetri yöntemiyle elde edilen hidratasyon ısısı açığa çıkma hızının erken yaşlardaki yüksekliği, indüksiyon evresinin çok erken ve kısa oluşu, aynı zamanda bu evrede hidratasyon reaksiyonlarının, portland çimentolarına kıyasla, büyük ölçüde devam ediyor olması, alinit çimentolarının priz sürelerinin kısalığı gibi nedenlerle erken yaşlardan (2 saat) başlayarak 90 gün yaşına kadar hidratasyon ürünlerinin tespiti yapılmıştır.

4.3.4.1. XRD Analizleri

A2 (Şekil 4.12-15) ve A3 (Şekil 4.16-19) çimentolarının hidratasyon ürünleri 2 saat, 6 saat, 2 gün ve 28 gün yaşlarında toz XRD yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Her iki çimentonun da içeriğinde %6 alçı bulunmaktadır. Bunların yanı sıra yine %6 alçı içeren A3 çimentosuyla %12 alçı içeren A3 çimentosunun 90 günlük hidratasyon ürünleri de karşılaştırma maksadıyla, XRD kullanılarak belirlenmiştir (sırasıyla Şekil 4.20 ve 4.21).

A2 çimentosunun hidratasyonunda Neubauer ve Pöllmann (1994) tarafından da belirtildiği gibi, Friedel tuzuna çok benzer bir hidratasyon ürünü [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$] çok erken evreden (2 saat) itibaren görülmektedir. Bunun yanı sıra kalsiyum hidroksitin [$Ca(OH)_2$] hidratasyonun altıncı saatinden başlayarak difraktogramlarda

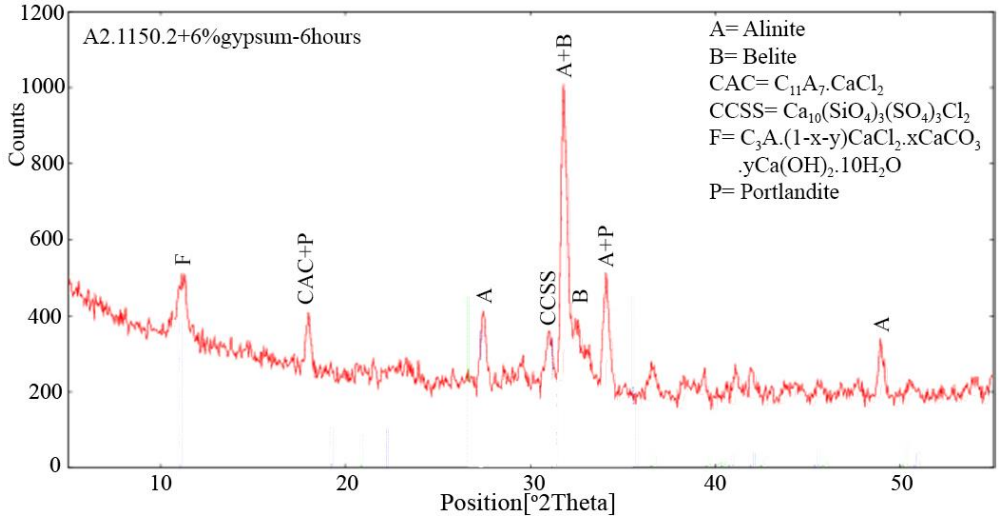


A2 – 2 saat

Alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}]O_2Cl$]

Belit [C_2S]
Kalsiyum kloroaluminat [$C_{11}A_7CaCl_2$]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]

Şekil 4.12. A2 çimentosunun 2 saatlik hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.

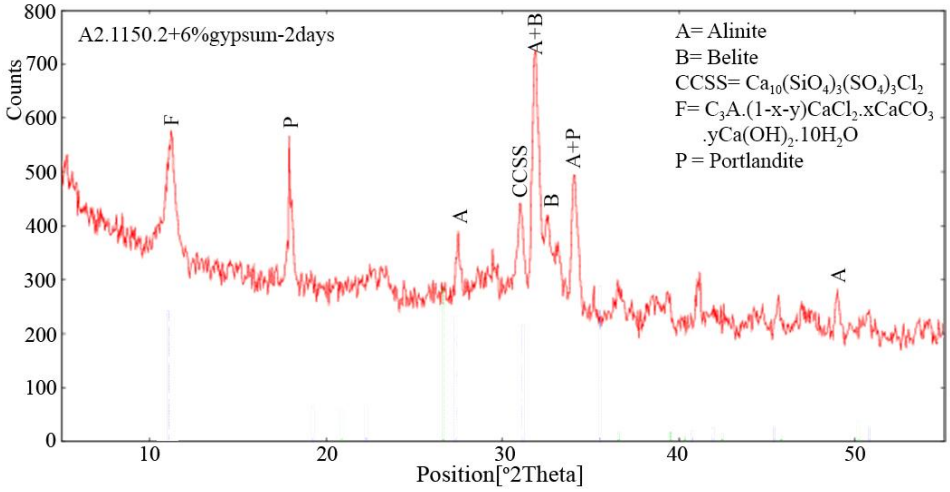


A2 – 6 saat

Alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}]O_2Cl$]

Belit [C_2S]
Kalsiyum kloroaluminat [$C_{11}A_7CaCl_2$]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]
Portlandit [$Ca(OH)_2$]

Şekil 4.13. A2 çimentosunun 6 saatlik hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.

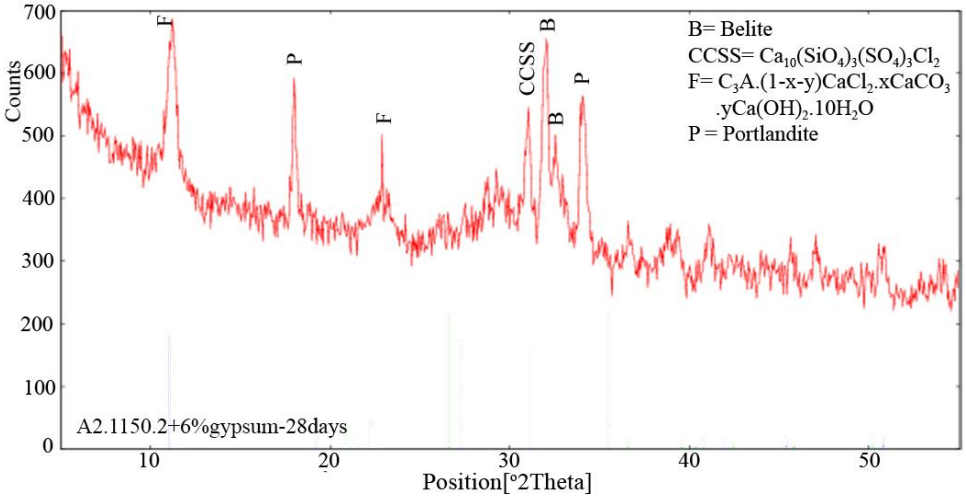


A2 – 2 gün

Alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}]O_2Cl$]

Belit [C_2S]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]
Portlandit [$Ca(OH)_2$]

Şekil 4.14. A2 çimentosunun 2 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.



A2 – 28 gün

Alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}]O_2Cl$]

Belit [C_2S]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]
Portlandit [$Ca(OH)_2$]

Şekil 4.15. A2 çimentosunun 28 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.

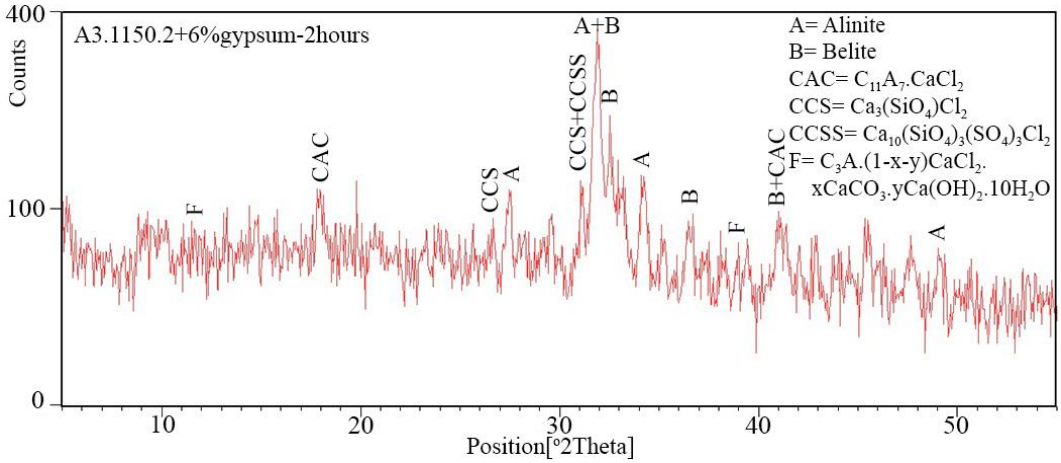
görülüyor olması alinit hidratasyonuyla C-S-H jelinin de oluştuğuna dair bir gösterge olarak kabul edilebilir. Ayrıca, 2 günlük ve 28 günlük hidrate A2 difraktogramlarında 30º 2θ civarında gözlemlenen geniş bir kamburumsu pik de iyi bir kristal yapıya sahip olmayan ve dolayısıyla XRD yöntemiyle tespit edilmesi pek kolay olmayan C-S-H jelinin bir diğer göstergesi olarak kabul edilir.

Difraktogramların analizleri yapılırken dikkat çeken bir başka husus da klinker fazları arasında bulunan kalsiyum klorosilikatın tüm difraktogramlarda bulunmasıydı. Daha önce yapılan benzer bir çalışmada da değinildiği gibi (Kesim et al, 2014) kalsiyum klorosilikat sülfatla kalsiyum klorosilikatın birbirine çok yakın piklere sahip olduğu ve aslında kalsiyum klorosilikatın hidratasyon sırasında bir miktar alçıyla da tepkimeye girerek kalsiyum klorosilikat sülfat oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

A3 çimentosunun hidratasyonunda alinit fazının ikinci günden itibaren azalmaya başladığı gözlenmiştir. Bu durum alinitin hızlı hidratasyonunu göstermektedir. Öte yandan, klinkerdeki belit fazının piklerine 28 ve 90 günlük difraktogramlarda rastlanmıştır. Belitin yavaş hidratasyonu bu fazın geç yaşlarda dahi gözlenmesine neden olmuştur.

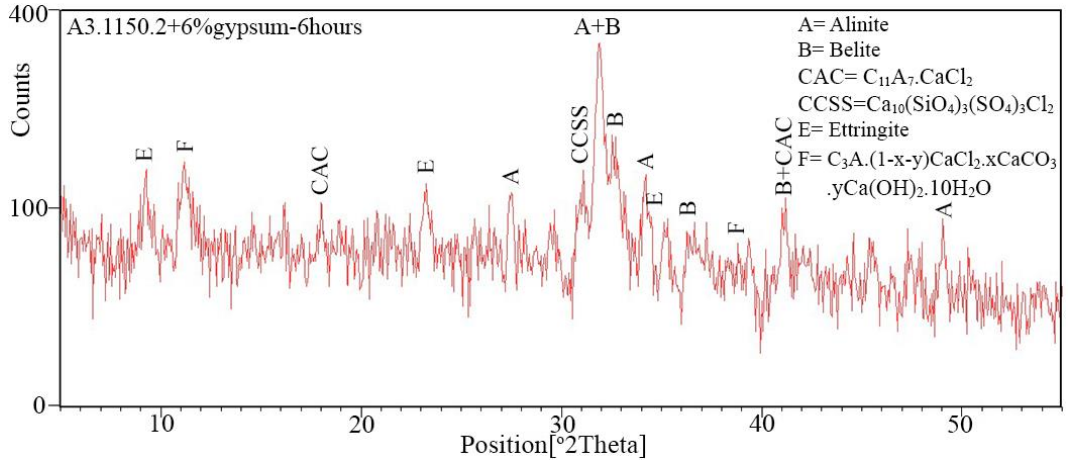
A3 çimentosunun diğer bir hidratasyon ürünü de etrenjittir. Piklerinin şiddeti zaman içinde azalsa da etrenjit tüm difraktogramlarda gözlenmiştir. %12 alçı içeren A3 çimentosunun hidratasyonuyla %6 alçı içerene göre, daha fazla miktarda etrenjit oluşmaktadır.

A2 çimentosundan farklı olarak, A3 çimentosunun difraktogramlarında kalsiyum hidroksite rastlanmamıştır. Bu durumun olası nedenleri (1) A3'de alinit-belit oranının daha düşük olması ve dolayısıyla C-S-H oluşumuyla paralel olan CH oluşumunun daha az miktarda gerçekleşmesi veya (2) numunelerin su altında bakımı sırasında bir kısım kalsiyum hidroksitin süzülerek bakım suyuna karışması olarak belirlenmiştir. Nitekim, bakım suyundan alınan numunenin kurutulmasından sonra kalan katı maddenin X-ışını difraktogramına (Şekil 4.22) bakıldığında tamamen kalsiyum karbonat fazının görülmesi yukarıdaki ikinci olasılığı güçlendirmektedir. Hidratasyon sırasında oluşan kalsiyum hidroksit süzülerek bakım suyuna karışmış ve daha sonra kurutma işlemi sırasında karbonatlaşmıştır.



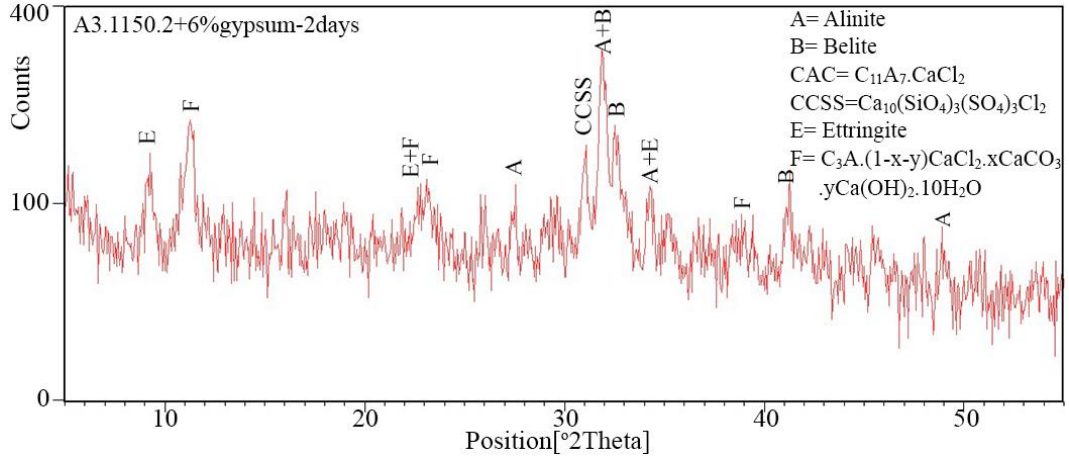
A3 – 2 saat
Alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}]O_2Cl$]
Belit [C_2S]
Kalsiyum kloroaluminat [$C_{11}A_7CaCl_2$]
Kalsiyum klorosilikat [$Ca_3(SiO_4)Cl_2$]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]

Şekil 4.16. A3 çimentosunun 2 saatlik hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.



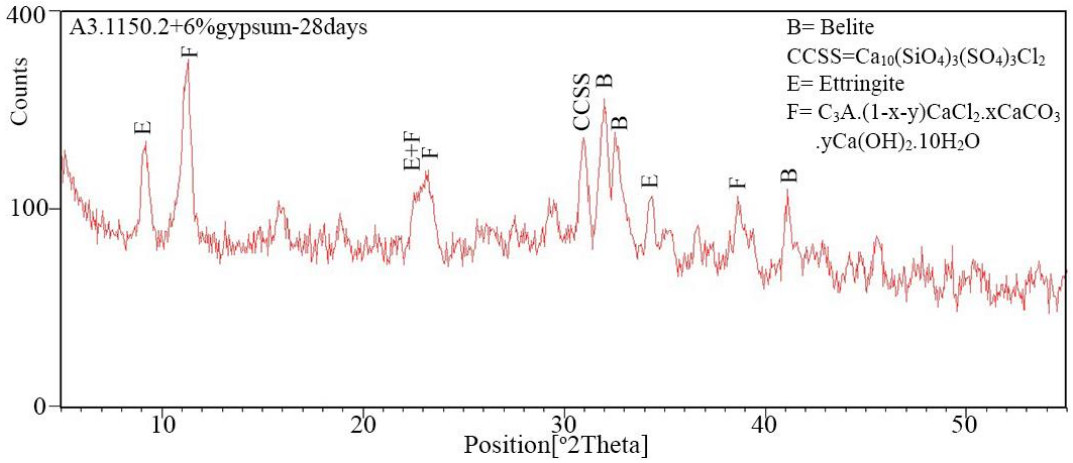
A3 – 6 saat
Alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}]O_2Cl$]
Belit [C_2S]
Kalsiyum kloroaluminat [$C_{11}A_7CaCl_2$]
Etrenjit [$C_3A.(CaSO_4)_3.32H_2O$]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]

Şekil 4.17. A3 çimentosunun 6 saatlik hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.



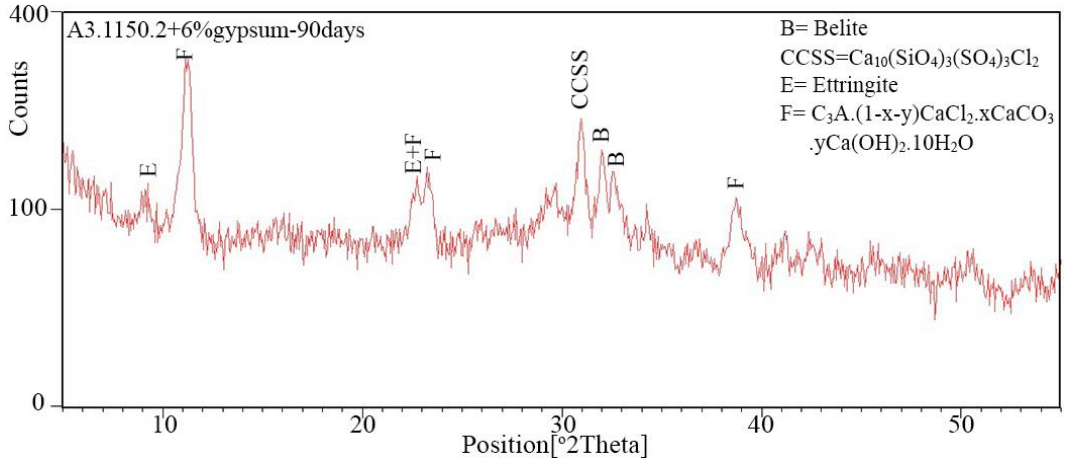
A3 – 2 gün
Alinit [$Ca_{10}Mg_{0.8}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6}]O_2Cl$]
Belit [C_2S]
Kalsiyum kloroaluminat [$C_{11}A_7CaCl_2$]
Etrenjit [$C_3A.(CaSO_4)_3.32H_2O$]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]

Şekil 4.18. A3 çimentosunun 2 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.



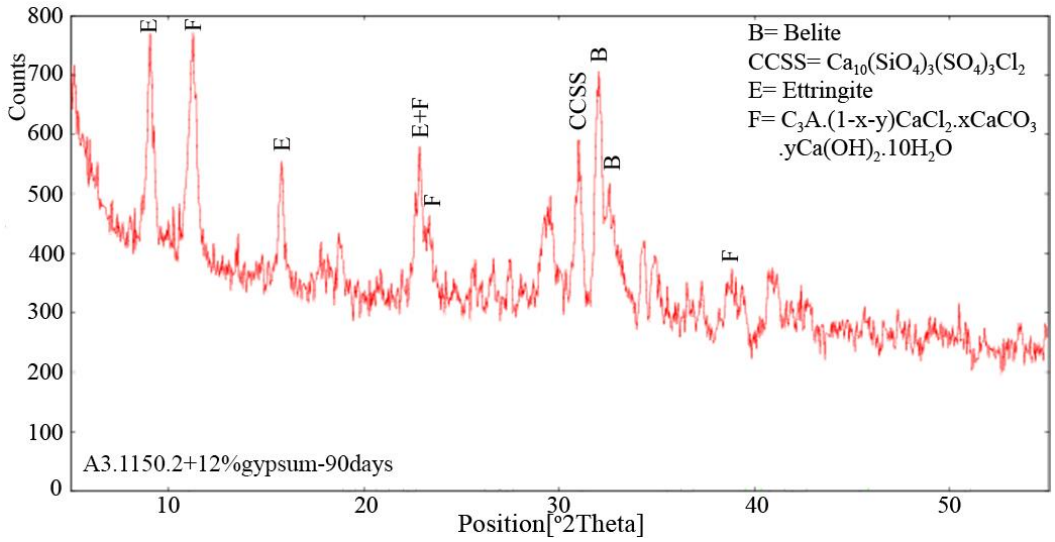
A3 – 28 gün
Belit [C_2S]
Etrenjit [$C_3A.(CaSO_4)_3.32H_2O$]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]

Şekil 4.19. A3 çimentosunun 28 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.



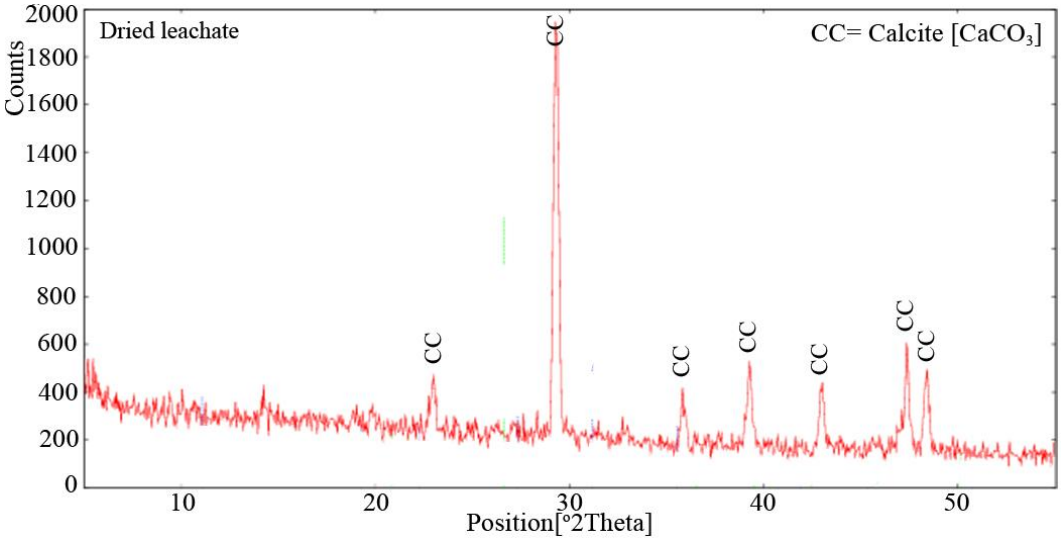
A3 – 90 gün
Belit [C_2S]
Etrenjit [$C_3A.(CaSO_4)_3.32H_2O$]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]

Şekil 4.20. %6 alçı içeren A3 çimentosunun 90 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.



A3 (%12 alçı) – 90 gün
Belit [C_2S]
Etrenjit [$C_3A.(CaSO_4)_3.32H_2O$]
Kalsiyum klorosilikat sülfat [$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$]
Friedel tuzu [$C_3A.(1\text{-}x\text{-}y)CaCl_2.xCaCO_3.yCa(OH)_2.10H_2O$]

Şekil 4.21. %12 alçı içeren A3 çimentosunun 90 günlük hidratasyon sonundaki X-ışını difraktogramı.



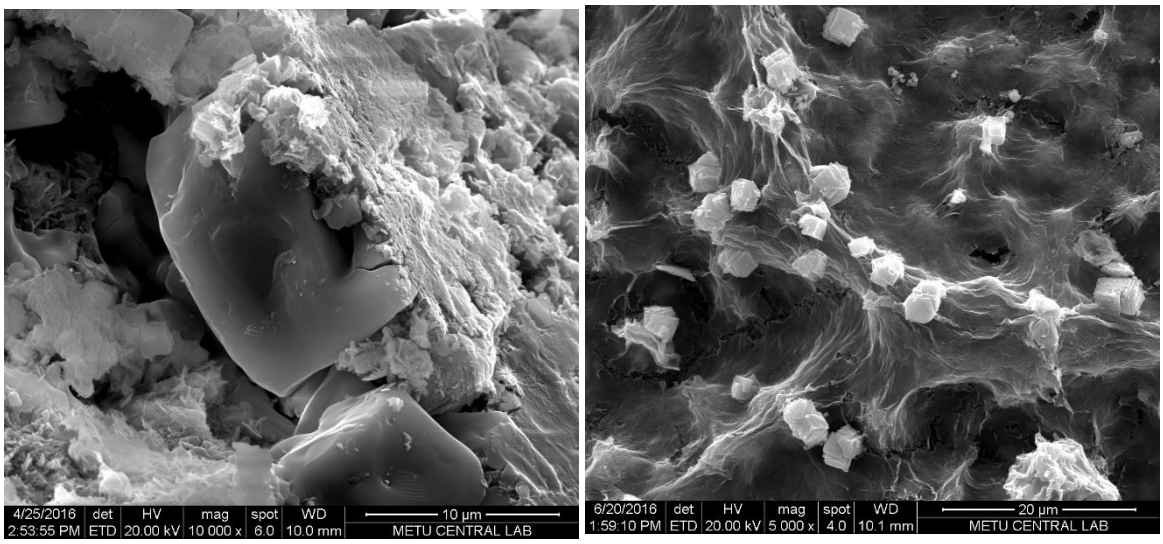
Şekil 4.22. Bakım suyundan alınan kurutulmuş süzüntünün X-ışını difraktogramı.

4.3.4.2. SEM Analizleri

A3 alinit çimentolarının hidratasyonlarının değişik evrelerinde taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri alınmıştır. Hazırlanan SEM numuneleri %6 alçı içeren A3 çimentosunun hidrate olmuş hamurlarıdır. Numunelerin su-çimento oranı 0.40'dır. SEM mikrografları Şekil 4.23-4.29'da verilmiştir.

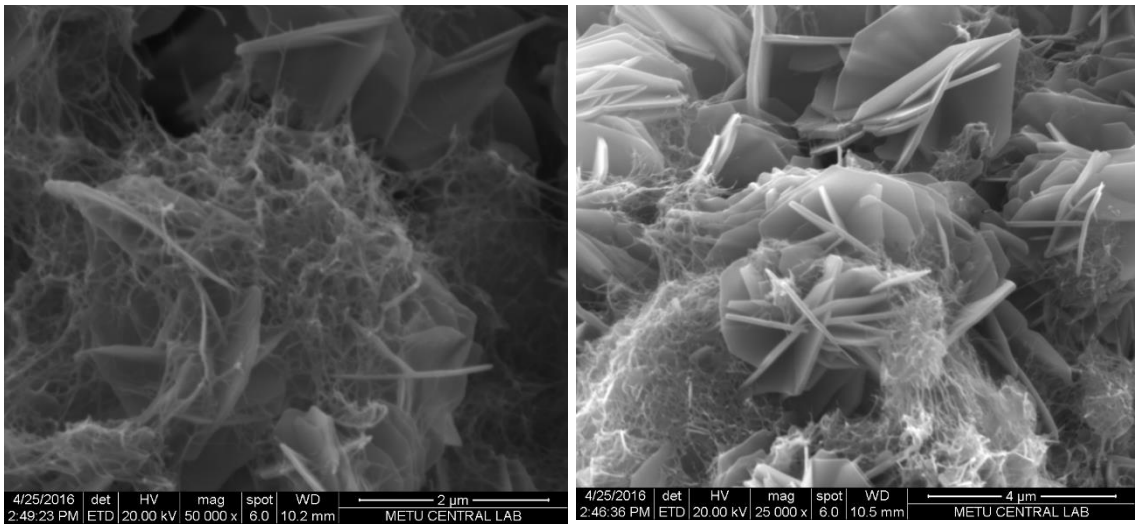
SEM mikrograflarında erken evrede (iki ve altı saatlik hidratasyon süresi içinde) hidrate olmuş A3 çimentolarında üç temel faz dikkat çekmektedir: Bunlardan birincisi kübik formdaki tuz kristalleridir. Şekil 4.23(a)'da altı saat hidrate olmuş numunedeki tuz kristali görülmektedir. KSAÇ'nin içerdiği yüksek miktarda klorun yol açtığı bu bileşen, Şekil 4.23(b)'de görüldüğü gibi, hidratasyonun geç evrelerinde de varlığını sürdürmektedir. Alinit çimentolarının bağlayıcılık özelliği bakımından önem taşıyan iki hidratasyon ürünüyse C-S-H jeli ve Friedel tuzudur. Her iki bileşeni de çok erken hidratasyon evrelerinden itibaren çimento hamurlarında tespit etmek mümkün olmuştur. İki saatlik hisratasyon sonucunda oluşan ağsı yapıdaki C-S-H jeli Şekil 4.24(a)'da; kalsiyum kloro aluminatın hidratasyonuyla meydana gelen plakamsı, tabakalı yapıdaki Friedel tuzu benzeri bileşen de Şekil 4.24(b) görülmektedir.

Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27'de hidratasyonun ilerlemesiyle, sırasıyla 2, 28 ve 90 gün yaşlarında C-S-H jelinin morfolojik yapısının başlangıçtaki ağsı halinden önce peteksi bir yapıya daha sonra da oldukça yoğun bir kütleye dönüştüğü görülmektedir.



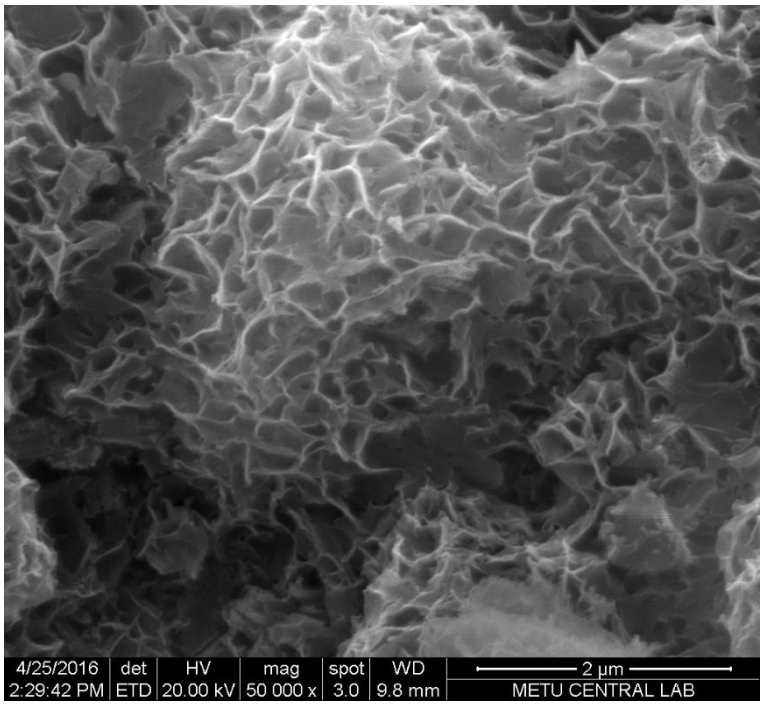
(a) (b)

Şekil 4.23. (a) Altı saatlik hidratasyon ve (b) 90 günlük hidratsyon sonucunda A3 çimento hamurlarındaki kübik yapıdaki tuz kristalleri.

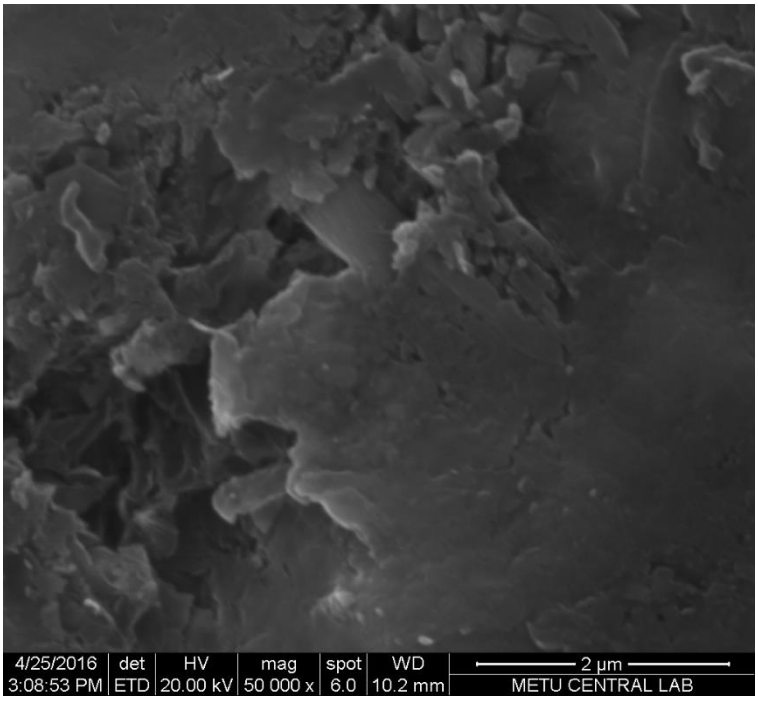


(a) (b)

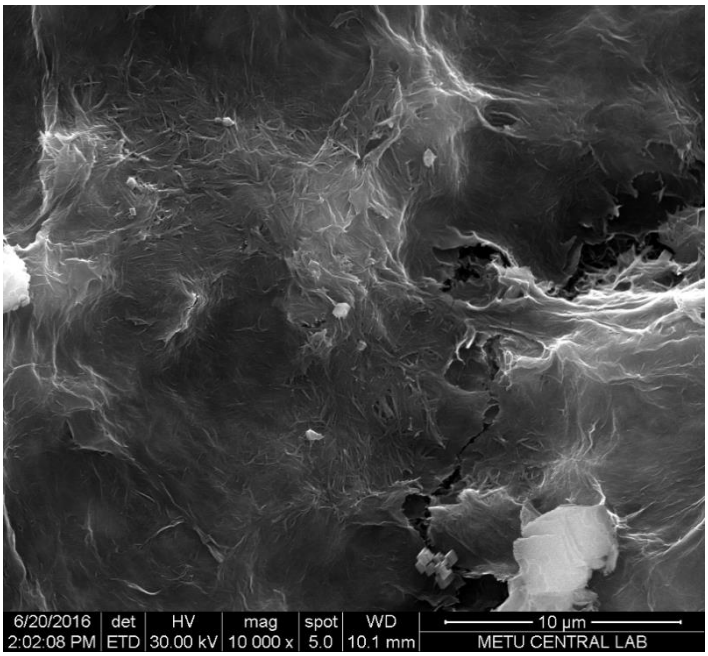
Şekil 4.24. İki saatlik hidratasyon sonunda (a) ağsı yapıdaki C-S-H jeli ve (b) plaka şeklinde, tabakalaşmış Friedel tuzu benzeri bileşen.



Şekil 4.25. 2 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki peteksi C-S-H jeli yapısı.

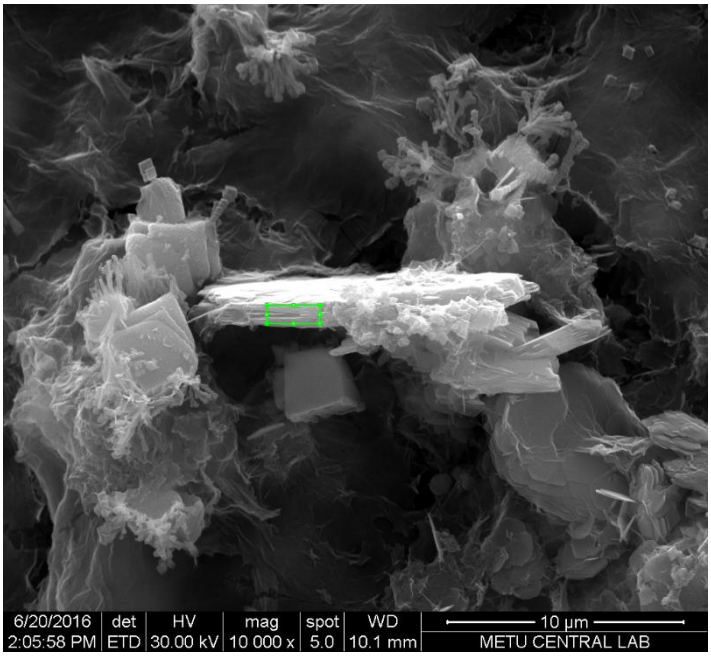


Şekil 4.26. 28 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki yoğun C-S-H jeli yapısı.



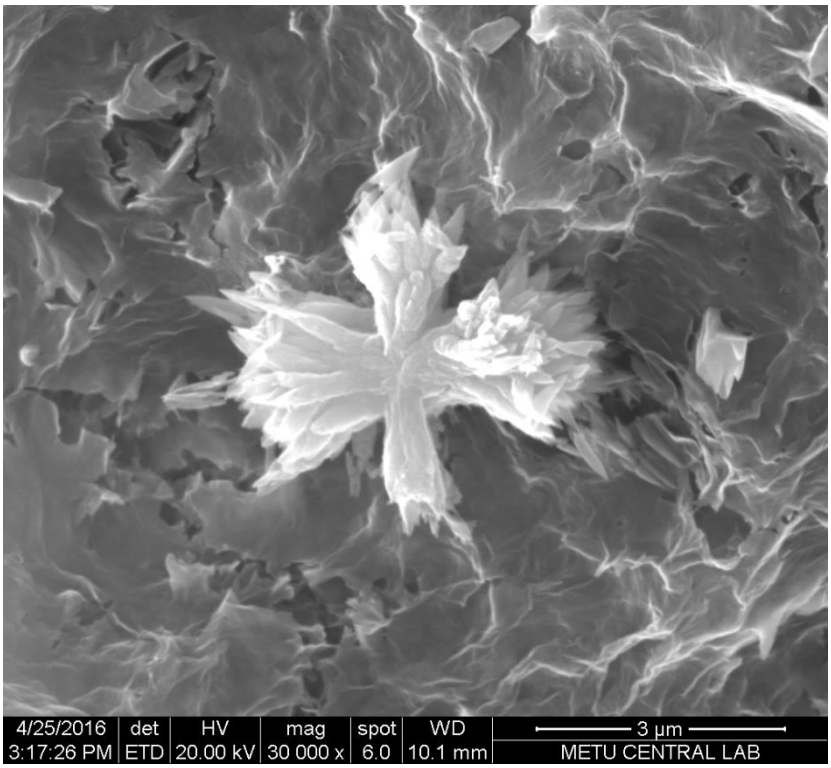
Şekil 4.27. 90 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki yoğun C-S-H jeli yapısı.

Friedel tuzu benzeri bileşen de hidratasyonun diğer tüm evrelerinde gözlemlenmiştir. Şekil 4.28'de, 90 gün hidrate olmuş A3 numunesindeki bu bileşen gösterilmektedir. Aynı şekilde yer yer küçük tuz kristallerinin öbeklendiği de görülmektedir.



Şekil 4.28. 90 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki Friedel tuzu benzeri bileşen ve tuz kristalleri.

Hidrate olmuş alinit çimentolarının SEM analizlerinde kalsiyum hidroksite rastlanılmamış ancak 2 günlük hidratasyon süresinden itibaren $CaCO_3$ gözlemlenmiştir. Büyük bir olasılıkla, numunelerin farklı yaşlarda hidratasyonlarını durdurabilmek için asetona doygunlaştırılan numunelerin gözenek eriyiğinin buharlaştırılabilmesi maksadıyla uygulanan 80ºC sıcaklık işlemi sırasında $Ca(OH)_2$'nin karbonatlaştığı düşünülmektedir. Bu duruma bir örnek olarak Şekil 4.29'daki 28 günlük numunede yoğun C-S-H jeli üzerindeki $CaCO_3$ öbeği gösterilmiştir.



Şekil 4.29. 28 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki kalsiyum karbonat kristalleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu araştırma projesinde bir soda endüstrisi atığı olan soda atık çamurunun (1) portland çimentosunda katkı; (2) portland çimentosu klinkeri ham maddesi ve (3) düşük enerjili alinit çimentosu ham maddesi olarak kullanılabilirliği çalışılmıştır. Deneysel çalışmadan elde edilen veriler ve bunların irdelenmesiyle aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Soda atık çamurunun çimentoda bir katkı olarak kullanılması, içerdiği yüksek miktarda klor nedeniyle, uluslararası standart ve şartnamelerdeki çimento ve betonlardaki klor sınırlamaları göz önüne alındığında, çok az miktarlarda olmak zorundadır.
2. Bu sınırlamalar dikkate alınarak yapılan deneyler sonucunda portland çimentosunun kütlece % 1.33'üne kadar kurutulmuş soda atık çamuru kullanılması durumunda çimentoların
    a. Priz sürelerinin önemli ölçüde değişmediği;
    b. Erken hidratasyon ısılarının büyük farklılıklar göstermediği ancak,
    c. C_3S hidratasyonunun hızlandığı ve bu nedenle
    d. Erken dayanımın kontrol çimentosuna göre bir miktar yüksek olduğu saptanmıştır.
    e. Daha sonraki yaşlarda dayanımlar arasında önemli farklılıklar gözlenmemiştir.
3. Soda atık çamurunun portland çimentosu ham maddesi bileşeni olarak kullanılabilmesinin önündeki en önemli engel yine içerdiği yüksek miktardaki klordur. Döner fırın işletme koşullarını olumsuz etkilememesi açısından kurutulmuş soda atık çamurunu ham madde karışımında çok az miktarda kullanmak mümkün olabilir. Klor by-pass sistemi bulunan döner fırınlarda öngörülen üst sınırı dikkate alarak hazırlanan kütlece %1.17 KSAÇ içeren ham madde karışımı kullanılarak elde edilen klinkerle kontrol klinkerinin öğütülebilirlik bakımından önemli bir farklılık göstermediği belirlenmiştir. KSAÇ kullanılarak hazırlanan çimentonun kontrol çimentosuyla karşılaştırılması sonucunda
    a. Normal kıvam suyu miktarlarında farklılık olmadığı,
    b. KSAÇ içeren çimentonun priz sürelerinin kısaldığı,
    c. Dayanımlarda önemli farklılıklar bulunmadığı saptanmıştır.
4. Kurutulmuş soda atık çamurunun kalkerin bir kısmını ikame edecek şekilde kullanılmasıyla düşük enerjili ve düşük CO_2 emisyonuna yol açan alinit çimentosu klinkerlerinin 1150ºC kalsinasyon sıcaklığında elde edilmesi sağlanmıştır.
5. Bu klinkerlerin ana fazları alinit, belit, kalsiyum klorosilikat ve kalsiyum kloroaluminattır.

6. Alinit çimentosu klinkerlerinin serbest CaO ve Cl^- iyonu miktalarının kalsinasyon süressinin uzamasıyla azaldığı saptanmıştır. Ancak, çok uzun sürelerle kalsinasyon işlemi yapılması enerji gereksinmesini artıracağından 2 saatlik kalsinasyon süresinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.
7. Alinit çimentosu klinkerinin öğütülebilirliği portland çimentosu klinkerine göre çok daha yüksektir.
8. Üretilen alinit çimentolarının portland çimentosuyla karşılaştırması sonucunda
    a. Normal kıvam suyu gereksinmesinin daha az ve
    b. Priz sürelerinin ciddi ölçüde daha kısa olduğu belirlenmiştir.
9. Alinit çimentolarının kalörimetri deneyleri sonucunda
    a. 2 günlük hidratasyon evresinde portland çimentosuna göre daha yüksek,
    b. Daha ileriki yaşlardaysa daha düşük kümülatif hidratasyon ısısına sahip olduğu belirlenmiştir.
    c. Bu çimentolarda, portland çimentolarında görülen indüksiyon evresinin olmadığı saptanmıştır. Hidratasyonun ilk bir kaç dakikasından sonra tepkimeler bir miktar yavaşlamakla birlikte, 10-20 dakika içinde tekrar ivmelenmektedir.
10. Araştırmada kalker ham maddesinin kütlece %30'u (A2) ve %50'si (A3) oranında KSAÇ kullanılarak üretilen alinit çimentolarının ilkinde, her yaşta, kontrol portland çimentosuyla (CEM I 42.5R) eşdeğer dayanımlar elde edilmiştir. İkincisindeyse CEM I 32.5 çimentolarına yakın dayanımlara ulaşılmıştır.
11. Alinit çimentolarının dayanımları çimentoda kullanılan alçı miktarıyla (%15'e kadar) ve çimentonun inceliğiyle artmaktadır. Alinit klinkerlerinin kolay öğütülmesi inceliğin artması bakımından bir avantaj olarak görülebilir.
12. Alinit çimentolarının içerdiği alinit ve kalsiyum kloroaluminat fazları erken dayanımların, belit fazıysa geç dayanımların nedeni olmaktadır.
13. Gerek XRD gerekse SEM analizleri sonucunda C-S-H jeli ve Friedel tuzu benzeri bir bileşenin alinit çimentolarının ana hidratasyon ürünleri olduğu saptanmıştır.
14. Soda atık çamurunun gerek alinit çimentosu üretiminde gerekse portland çimentolarında kullanılması önündeki önemli engellerden bir diğeri de içerdiği yüksek miktardaki sudur. Bu suyun buharlaştırılarak uzaklaştırılması fazladan bir enerji gereksinimine neden olmaktadır.

Yapılan bu araştırma sonucunda soda atık çamurunun düşük enerjili çimento üretiminde kullanımı potansiyeli bulunduğu saptanmıştır. Konuyla ilgili bundan sonra yapılacak araştırma çalışmalarına ilişkin öneriler aşağıda sıralanmıştır.

1. Bu çalışmada işlem görmemiş, ham haldeki soda atık çamuru kullanılmıştır. Bu bakımdan gerek Cl^- iyonu miktarı gerekse serbest su miktarı yüksektir. Süzme işleminden geçirildiği taktirde her ikisinin de azalacağı göz önünde bulundurularak, bundan sonraki benzer araştırmalarda süzülmüş soda atık çamurunun kullanılması önerilir. Bu suretle, daha fazla atığın kullanılması mümkün olabilir.
2. Alinit çimentosu üretiminin bir başka dezavantajı üretim ekipmanının paslanmasına yol açmasıdır. Bu araştırmada, klinker üretimi yapılan fırın araştırmanın sonunda neredeyse kullanılamaz hale gelmiştir. Ancak, fırının mullitten üretilmiş gaz çıkış borusunun her hangi bir zarar görmemiş olmasından yola çıkarak, bundan sonraki benzer araştırmalar için fırınların kalsinasyon haznesinin mullitle kaplanması önerilir.
3. Alinit klinkeri sırasında salınan gazların analizlerinin yapılarak zararlı olup olmadıklarının belirlenmesi yararlı olacaktır.
4. Alinit çimentoları kullanılarak hazırlanan harç ve betonların dayanıklılık özelliklerinin belirlenmesi bundan sonraki benzer çalışmaların temelini oluşturacaktır. Özellikle donatı korozyonu üzerine etkisi mutlaka dikkate alınmalıdır.
5. Alinit çimentosunun portland çimentosu ve çeşitli mineral katkılarla birlikte kullanılması olasılığı, hem ekonomik hem de teknolojik açıdan araştırılabilecek bir diğer husustur.
6. Son olarak, alinit çimentosunun çeşitli kimyasal katkılarla etkileşimi de araştırılmaya değer bir husustur.

KAYNAKLAR

ACI 222. 2001. Protection of Metals in Concrete Against Corrosion. ACI Committee 222 Report. American Concrete Institute, Farmington Hills, MI.

Agrawal, K., Paralkar, S.V., Chatterjee, A.K., 1984. Chloride salts as reaction medium for low temperature clinkerisation – a probe into alinite technology. In: Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cements, Rio de Janeiro, V. 2, 327–351.

Altan, E., Erdoğan, S.T. 2012. Alkali Activation of a Slag at Ambient and Elevated Temperatures, Cement and Concrete Composites, 34, 131-139.

Arjunan, P., Silsbee, M.R., Roy, D.M. 1999. Sulfoaluminate-Belite Cement From Low-Calcium Fly Ash and Sulfur-Rich and Other Industrial By-products, Cement and Concrete Research, 29, 1305-1311.

ASTM C 1437. 2015. Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar. ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA.

Aydın, S., Baradan, B. 2014. Effect of Activator Type and Content on Properties of Alkali-Activated Slag Mortars, Composites: Part B, 57, 166-172.

Boikova, A.T., Grishchenko, L.V., and Domansky, A. I. (1986). Hydration activity of chlorine containing phases. In: Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cements, Rio de Janeiro, V. 2, 275-286.

CEMBUREAU. 2013. The Role of Cement in the 2050 Low Carbon Economy, CEMBUREAU The European Cement Association, Brussels, 64pp.

CEMBUREAU. 2015. Activity Report 2014, CEMBUREAU The European Cement Association, Brussels, 42pp.

Chatterjee, A.K. 1996a. High Belite Cements – Present Status and Future Technological Options: Part I, Cement and Concrete Research, 26, 1213-1225.

Chatterjee, A.K. 1996b. Future Technological Options: Part II, Cement and Concrete Research, 26, 1227-1237.

CSI. 2005. Cement Sustainability Initiative (CSI) Guidelines for the Selection and Use of Fuels and Raw Materials in the Cement Manufacturing Process, Version 1.0, World Bussiness Council for Sustainable Development , Geneva, 35pp.

Damtoft, J.S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D., Gartner, E.M. 2008. Sustainable Development and Climate Change Initiatives, Cement and Concrete Research, 38, 115-127.

Duda, Walter H. (1985). *Cement Data Book,* Vol.1, 3rd Ed..Bauverlag, Wiesbaden Berlin,

Duvallet, T., Rathbone, R.F., Henke, K.R., Jewell, R.B. 2009. Low-Energy Low CO_2-Emitting Cements Produced from Coal Combustion By-Products and Red Mud. In 2009 World of Coal (WOCA) Conference, Lexington, KY, USA.

EN 196-1. (2009). *Methods of Testing Cement - Part 1: Determination of Strength*.

EN 196-2. (2010). *Methods of Testing Cement- Part 2: Chemical Analysis of Cement*.

ESAPA – European Soda Ash Producers Association, 2004. Process Bref For Soda Ash.

Ftikos, C., Philippou, T., & Marinos, J. (1993). A study of the effect of some factors influencing Alinite clinker formation. *Cement and Concrete Research*, *23*(6), 1268–1272.

Gao, C., Dong, Y., Zhang, H., Zhang, J. 2006. "Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate", J. of Cleaner Production, 14, 1-7.

Gartner, E. 2004. Industrially Interesting Approaches to "Low-CO2" Cements, Cement and Concrete Research, 34, 1489-1498.

Güneş, A., 2010. Synthesis of Alinite Cement Using Soda Sludge, YL Tezi, ODTÜ FBE Enst.

Gür, N., Aktaş, Y., Civaş, A., Öztekin, E. 2010. Utilization of Solid Waste of Soda Ash Plant as a Mineral Additive in Cement, Cement and Concrete World, 15, 57-69.

Hewlett P.C. (Ed.), 2004. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition, Elsevier.

IEA. 2007. Tracking Industrial Energy Efficiency and CO2 Emissions, International Energy Agency, 321pp.

Ilyukhin, V.V., Nevsky, N.N., Bickbau, M.J., Howie, R.A., 1977. Nature, 269, 397.

Imbabi, M.S., Carrigan, C., McKenna, S. 2012. Trends and Developments in Green Cement and Concrete Technology, Int. J. of Sustainable Built Environment, 1, 194-216.

Ji, L., Ren, X., and Su, H. (1997). Effect of chloride on hydration properties of alinite cement. In *Proceedings 10th ICCC* (p. 2ii030). Göteborg.

Juenger, M.C.G., Monteiro, P.J.M., Gartner, P.M., Denbeaux, G.P. 2005. A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration. Cement and Concrete Research, 35(1), 19-25.

Juenger, M.C.G., Winnefeld, F., Provis, J.L., Ideker, J.H. 2011. Advances in Alternative Cementitious Binders, Cement and Concrete Research, 42, 1232-1243.

Kasikowski, T., Buczkowski, R., Dejewska, B., Peszynska-Białczyk, K., Lemanowska, E., Iglinski, B., 2004a. "Utilization of distiller waste from ammonia-soda processing", J. Of Cleaner Production, 12, 759-769.

Kasikowski, T., Buczkowski, R., Lemanowska, E., 2004b. "Cleaner production in the ammonia–soda industry: an ecological and economic study", J. of Environmental Management, 73, 339-356.

Kesim-Güneş, A., Tokyay, M, Yaman, İ.Ö, Öztürk, A., 2013. "Properties of Alinite Cement by Using Soda Sludge", Advances in Cement Research, 25 (2), 104-111.

Kuznetsova, T.V., Shatov, A.A., Dryamina, M.A., Badertdinov, R.N. 2005. Use of Wastes from Soda Production to Produce Nonshrinking Oil-Well Cement. Russian J. of Applied Chemistry, 78(5), 698-701.

Lawrence, C.D. 1988. The production of Low-Energy Cements. In Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Ed (Ed. P.C. Hewlett), 421-470, Elsevier, Oxford.

Locher, F.V., 1986. "Low Energy Clinker", Proceedings 8th ICCC, Vol. 1, Rio de Janerio.

Ma, B., Li, X., Mao, Y., Shen, X. 2013. Synthesis and Characterization of High Belite Sulfoaluminate Cement Through Rich Alumina Fly Ash and Desulfurization Gypsum, Ceramics-Silikáty, 57 (1), 7-13.

Marroccoli, M., Pace, M.L., Telesca, A., Valenti, G.L. 2010. Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From Al2O3-rich By-products from Aluminum Manufacture. In Proceedings of 2nd Int. Conf. on Sustainable Construction Materials and Technologies (Ed. J. Zachar, P. Claisse, T.R. Naik, E. Ganjian).

Mowla, D., Jahanmiri, A., Fallahi, H.R. 1999. Preparation and Optimization of Alinite Cement in Various Temperatures and CaCl2 Content. Chemical Engineering Communications, 171(1), 1-13.

Neubauer, J., & Pöllmann, H. (1994). Alinite — Chemical composition, solid solution and hydration behaviour. *Cement and Concrete Research*, *24*(8), 1413–1422.

Noudelman, B.I. et al., 1980. "Structure and Properties of Alinite and Alinite Cement", Proceedings 7th ICCC, Vol. 3, Paris.

Noudelman, B.I., and Gadaev, A.I., 1986. "Physico-chemical Aspects of the Crystallization of Chlorsilicates after Clinkerization at Lower Temperatures in Melted Salts" Proceedings 8th ICCC, Vol. 1, Rio de Janerio

Odler, I. 2000. Cements Containing Ground Granulated Blast Furnace Slag. In Special Inorganic Cements , E.&F.N. Spon, London.

Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S. 2008. Alkali-activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products, Construction and Building Materials, 22, 1305-1314.

Pimraksa, K., Hanjitsuwan, S., Chindaprasirt, P. 2009. Synthesis of Belite Cement from Lignite Fly Ash, Ceramics International, 35, 2415-2425.

Placet, M., Fowler, K. 2002. Towards a Sustainable Cement Industry. Substudy 7: How Innovation Can Help the Cement Industry Move Toward More Sustainable Practices, An Independent Study Commissioned by WBCSD, 40pp.

Pradip, Vaidyanathan, D., Kapur, P. C., & Singh, B. N. (1990). Production and properties of alinite cements from steel plant wastes. *Cement and Concrete Research*, *20*(1), 15–24.

Sharma K.M., Sharma, P.S., Yadav D., 2004. Problems and Prospects of Use of Soda Ash Sludge in Cement Industry, Elsevier

Shatov, A.A., Dryamina, M.A., Badertdinov, R.N., 2004. "Potential Utilization of Soda Production Wastes", Chemistry for Sustainable Development, 12, 565-571.

De Silva, P., Bucea, L., V. Sirivivatnanon, V. 2009. Chemical, microstructural and strength development of calcium and magnesium carbonate binders. Cement and Concrete Research, 39 (5), 460-465.

Singh, M., Kapur, P. C., & Pradip. (2008). Preparation of alinite based cement from incinerator ash. *Waste Management*, *28*(8), 1310–1316.

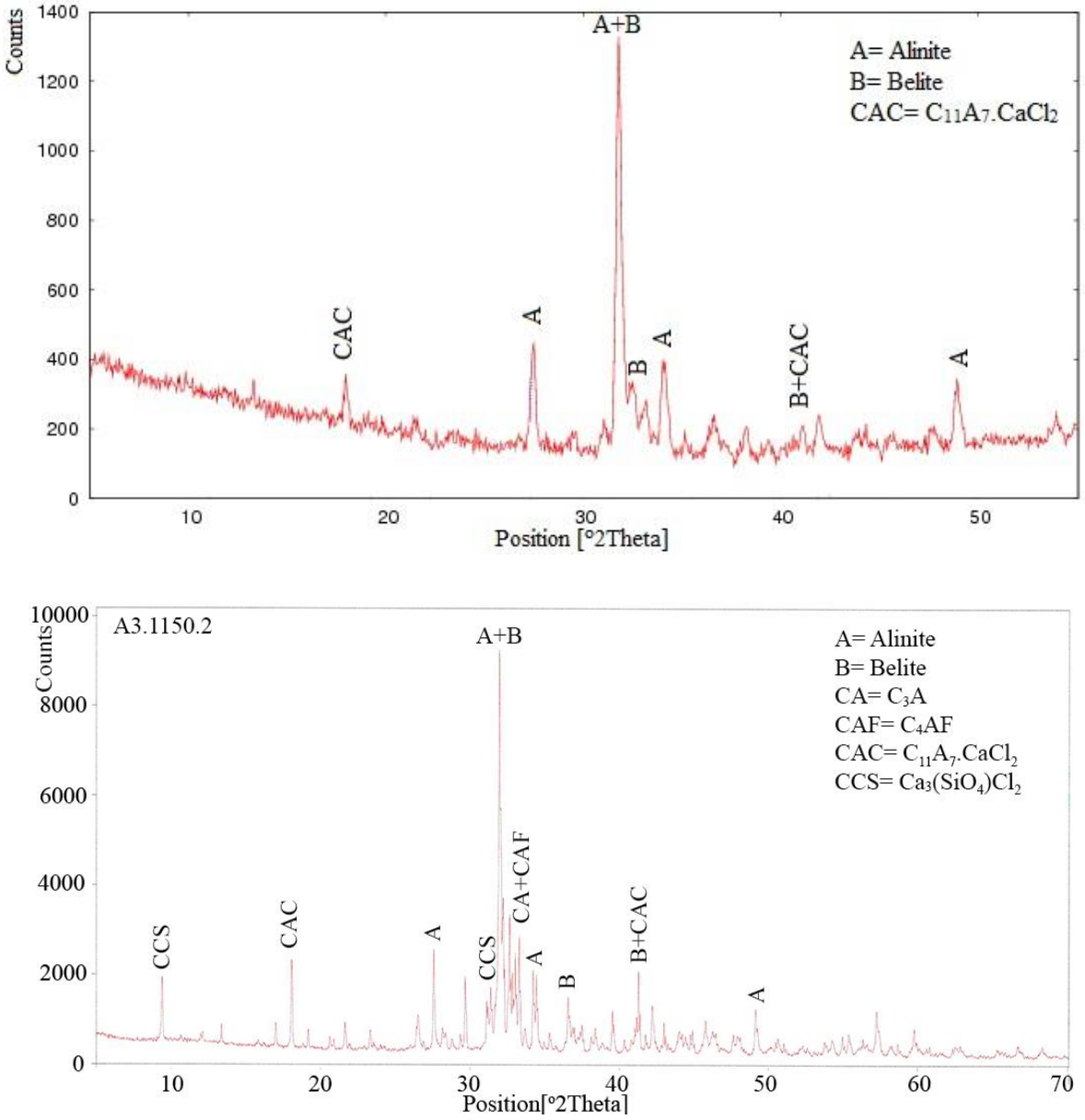
Ucrainczyk, N., Mihelj, N.F., Šipušić, J. 2013. Calcium Sulfoaluminate Eco-Cement from Industrial Waste, Chem. Biochem. Eng. Q., 27 (1), 83-93.

Wilding, C.R., Walter, A., Double, D.D. 1984. A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry, Cement and Concrete Research, 14, 185-194.

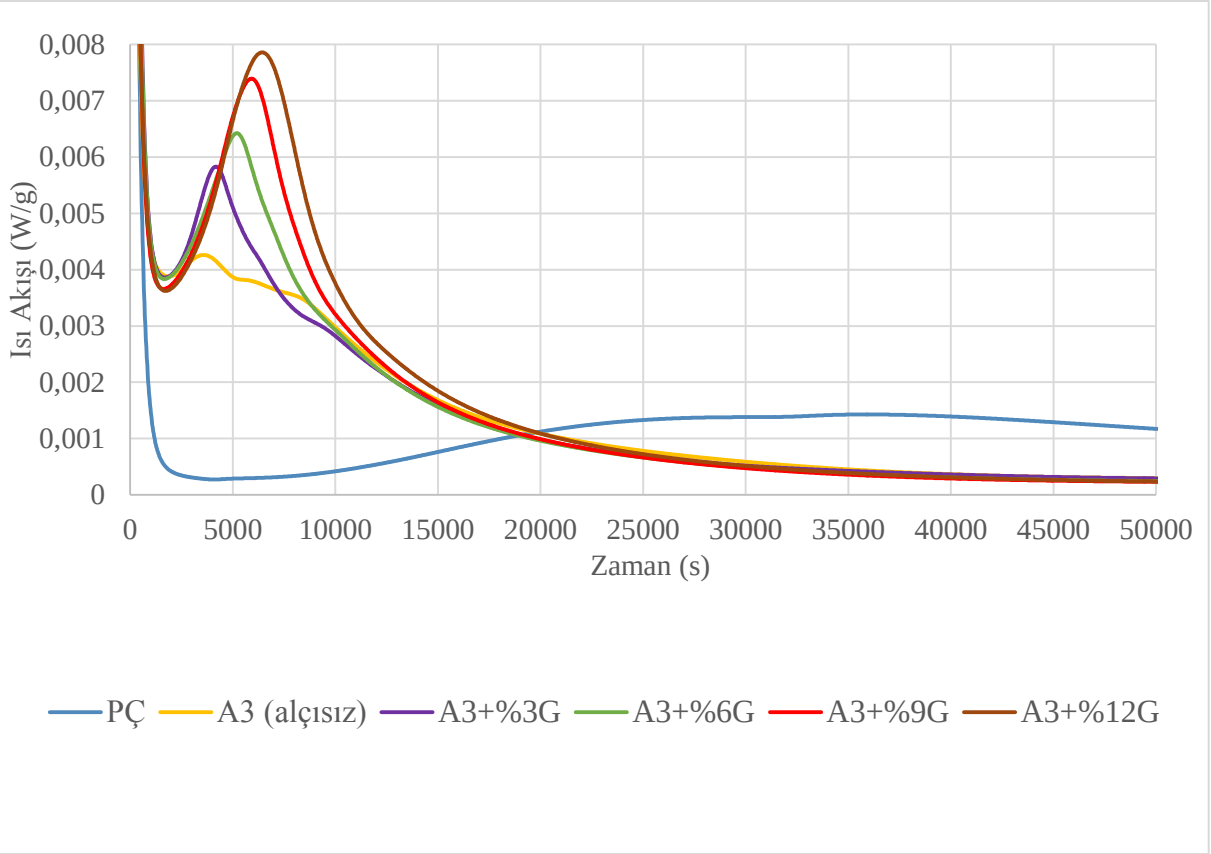
Wu, K., Shi, H., De Schutter, G., Guo, X., Ye, G. 2012. Preparation of alinite cement from municipal solid waste incineration fly ash. Cement and Concrete Composites, 34, 322-327.

Y.-M. Kim, S.-H. Hong, H.-M. Park Isomorphic substitution and the hydration behavior of alinite cement Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003), pp. 2067–2073.

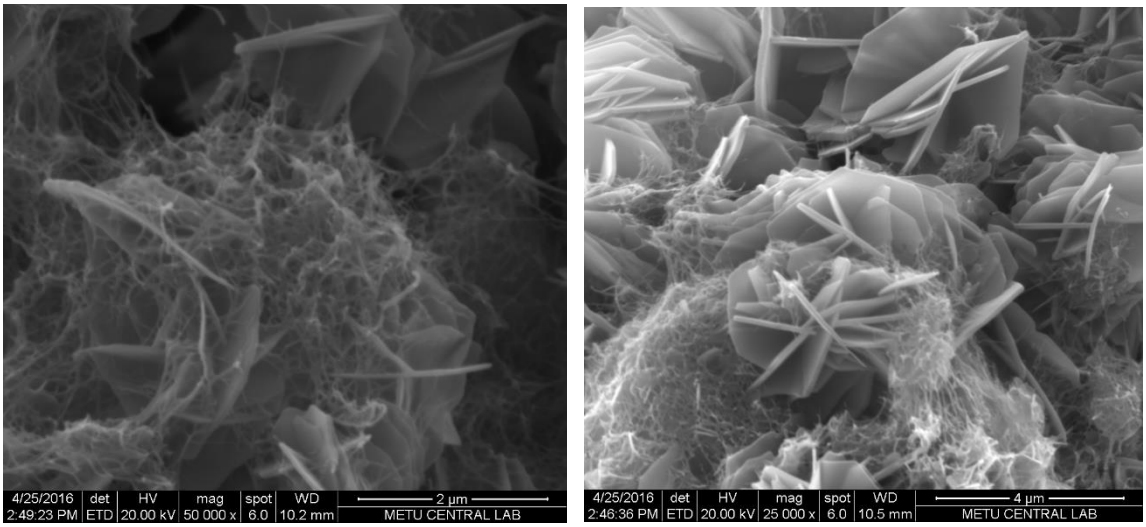
Zhang, Z., Provis, J.L., Reid, A., Wang, H. 2014. Fly Ash-Based Geopolymers: The Relationship Between Composition, Pore Structure and Efflorescence, Cement and Concrete Research, 64, 30-41.



Şekil 3.12. (a) A2 ve (b) A3 farinlerinden 1150ºC maksimum sıcaklıkta 2 saat bekletilerek elde edilen klinkerlerin X-ışını difraktogramları.

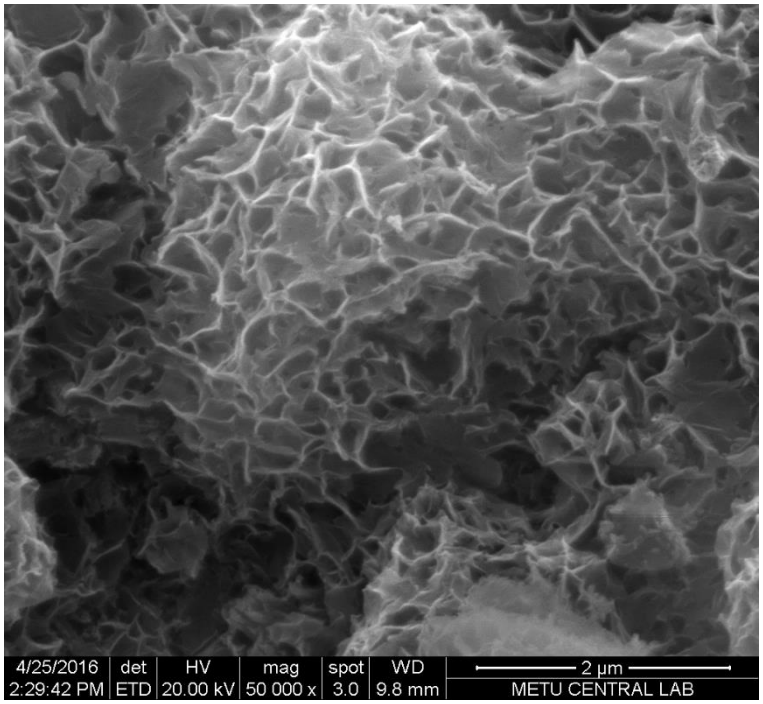


Şekil 4.8. Farklı miktarlarda alçı içeren A3 çimentolarının erken hidratasyon evresindeki ısı akışı eğrilerinin PÇ'yle karşılaştırılması.



(a) (b)

Şekil 4.24. İki saatlik hidratasyon sonunda (a) ağsı yapıdaki C-S-H jeli ve (b) plaka şeklinde, tabakalaşmış Friedel tuzu benzeri bileşen.



Şekil 4.25. 2 günlük hidratasyon sonucunda A3 çimento hamurundaki peteksi C-S-H jeli yapısı.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MUSTAFA TOKYAY
Proje No:	114M263
Proje Başlığı:	Soda Sanayii Atık Çamuruyla Düşük Enerjili Çimento Üretilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	İSMAİL ÖZGÜR YAMAN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/09/2014 - 15/09/2016
Onaylanan Bütçe:	187200.0
Harcanan Bütçe:	161940.05
Öz:	Bu araştırma projesinde soda atık çamurunun (1) portland çimentosunda katkı, (2) portland çimentosu klinkeri üretiminde ham madde bileşeni olarak kullanılma olanağı ve (3) soda atık çamuru kullanılarak alinit çimentosu sentezi ve alinit çimentosunun özelliklerinin optimizasyonu üzerine çalışılmıştır. İlk iki bölümde soda atık çamurunun, içerdiği yüksek miktarda klor nedeniyle, çok az miktarlarda kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu miktarlarda kullanıldığında, gerek çimento gerekse klinker özelliklerinde kontrol çimentolarıyla araslarında çok büyük farklılıklara neden olmadığı belirlenmiştir. Üçüncü bölümde, soda atık çamuru farklı oranlarda kalker, kil ve demir cevheri ile karıştırılmıştır. Alinit çimentosu üretmek için bütün karışımlar 1050oC ve 1150oC yanma sıcaklığında pişirilmiştir. Yanma süresi olarak 1, 2 ve 4 saat uygulanmış olup elde edilen klinkerler kimyasal ve mineralojik analize tabi tutulmuş, böylece en uygun yanma sıcaklığı ve yanma süresi belirlenmiştir. Kimyasal analizler X-Işını Floresans spektroskopisi yöntemi ve kimyasal yaş analizle, mineralojik analizler X-Işını Difraktometri yöntemi ile yapılmıştır. Kimyasal ve mineralojik analiz sonuçlarına dayanarak uygun bulunan klinkerler seçilmiş ve öğütülüp alçı taşı ile karıştırmak için daha büyük miktarlarda üretilmiştir. Alçı taşı katkısı oranının basınç dayanımı ve kalorimetre sonuçlarına olan etkisi araştırılmış ve sonuçlar piyasada satılan bir portland çimentosuyla mukayese edilmiştir. Hidratasyon süresince ortaya çıkan ürünler toz X-Işını difraksiyonu yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, farklı yaşlardaki numunelerde bulunan kristal yapılar taramalı elektron mikroskopu ile görüntülenmiştir. Deneysel çalışma ve irdelemeler sonucunda soda atık çamurunun yeterli özelliğe sahip düşük enerjili ve düşük CO2 değerli alinit çimentosu üretiminde kullanılabileceği gösterilmiştir. Kuru karışımdaki kalkerin soda atık çamuruyla kısmi ikamesi sonucunda normal portland çimentosuyla kıyaslanabilir basınç dayanımı sonuçları elde edilmiştir. Alinit çimentosunun yüksek erken reaksiyon hızına bağlı olarak hızlı priz aldığı kaydedilmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Düşük enerjili çimento, alinit çimentosu, soda atık çamuru
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK