

**T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**



**KOLEMANİT KONSANTRATÖR ATIKLARININ ÇİMENTO
ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEDA EYYÜBOĞLU

BALIKESİR, EYLÜL-2013

KABUL VE ONAY SAYFASI

Seda EYYÜBOĞLU tarafından “KOLEMANİT KONSANTRATÖR ATIKLARININ ÇİMENTO ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ” adlı tez çalışmasının son sınavı 27/09/2013 tarihinde yapılmış olup, aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Yapı Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Arın YILMAZ

Doç. Dr. Fatma Nurhayat DEĞİRMENCI

Doç. Dr. Özge ANDIÇ ÇAKIR

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tezi BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü yönetim kurulu onaylamıştır.

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

ÖZET

KOLEMANİT KONSANTRATÖR ATIKLARININ ÇİMENTO ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEDA EYYÜBOĞLU

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, İNŞAAT
MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. ARIN YILMAZ)

BALIKESİR, EYLÜL 2013

Bu çalışmada, 3 farklı B_2O_3 oranlarına sahip kolemanit konsantratör atığı çimento katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Çimento üretim maliyetlerini düşürmeye yönelik ve bor endüstri atıklarının çevreye verdiği zararı önlemek amacıyla bir araştırma yapılmıştır.

Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü konsantratör tesisi atık şlam havuzundan temin edilen, B_2O_3 oranları % 5.56, % 10.47 ve % 15.89 olan kolemanit konsantratör atıkları ile klinker ve alçıtaşı kullanılarak hazırlanmış kompoze çimento karışımları oluşturulmuştur. Klinker ve alçıtaşı ağırlıkça %1, %3, %5, %10 oranlarında, farklı B_2O_3 oranlarına sahip bor atıkları ilave edilmiştir. Bu deneysel çalışmada 12 çeşit bor katkılı çimento ve CEM I çimentosu olmak üzere toplam 13 çeşit çimento üretilmiştir.

Üretilen çimentoların kimyasal ve fiziksel analizleri yapılmıştır. Çimento harçlarının 2, 7, 28, 56 ve 90 günlük basınç dayanımlarına bakılmış ayrıca çekme dayanımı, yüksek sıcaklık ve donma-çözülme deneyleri de TS EN 196 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma sonucunda, B_2O_3 oranlarının farklı olması, genellikle deney sonuçlarında önemli ölçüde farklılıklar ortaya çıkarmamıştır. Sonuçlardaki farklılıklarda, katkı miktarının değişmesi daha çok etkili olmuştur. Bazı çimento numunelerinin ise CEM I çimentosuna kıyasla yüksek performans gösterdikleri görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER: bor, çimento, kolemanit, mekanik özellikler, basınç dayanımı

ABSTRACT

EVALUATING OF COLEMANITE CONCENTRATOR WASTES IN CEMENT PRODUCTION

MSc THESIS

SEDA EYYÜBOĞLU

**BALIKESİR UNIVERSITY, INSTITUTE OF SCIENCE, DEPARTMENT OF
CIVIL ENGINEERING**

(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. ARIN YILMAZ)

BALIKESİR, SEPTEMBER 2013

In this study, three colemanite concentrator waste with different B_2O_3 contents was used as cement additive. This study was carried out to find out the possibilities of reduction of cement production costs and minimizing the impact of boron industry wastes on environment.

Colemanite concentrator waste was provided from waste pool of Bigadiç Boron Plant. B_2O_3 content of these wastes are %5.56, %10.47 and %15.89, respectively. These wastes were mixed with clinker and gypsum and cement mixtures were composed. Boron wastes which has different B_2O_3 contents were added to clinker and gypsum at %1, %3, %5, %10 weight ratios. In this experimental study, including 12 kinds of boron resulted in a total of 13 types of cement including CEM I cement.

Chemical and physical properties of these cements were measured. 2nd, 7th, 28th, 56th, 90th day compressive strength and tensile strength tests were carried out. High temperature, freeze and thaw tests were made according to TS EN 196 standarts.

In this study, the change in content made no significant effect on test results. Changing additive ratios has more significant effect. Some B_2O_3 containing cements have shown higher performance compared to CEM I cement.

KEYWORDS: boron, cement, colemanite, mechanical properties, compressive strength

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xiv
1.GİRİŞ	1
1.1 Amaç ve Kapsam.....	3
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Bor.....	4
2.1.1 Bor Elementinin Kristal Yapısı.....	5
2.1.2 Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri.....	6
2.1.3 Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri.....	8
2.1.4 Bor Elementinin Eldesi.....	9
2.2 Bor Madeninin Tarihçesi.....	10
2.3 Türkiye’ de Bor Üretiminin Tarihçesi.....	10
2.4 Dünya Bor Mineralleri Rezervleri ve Yatakları.....	11
2.4.1 Bor Mineralleri.....	11
2.4.1.1 Kristal Suyu İçeren Boratlar.....	12
2.4.1.2 Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar ile).....	13
2.4.1.3 Borik Asit.....	13
2.4.1.4 Susuz Boratlar.....	13

2.4.1.5 Borofluoritler.....	14
2.4.1.6 Borosilikat Mineralleri.....	14
2.4.2 Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).....	15
2.4.3 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	15
2.4.4 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).....	16
2.4.5 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....	16
2.4.6 Pandemit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	16
2.4.7 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....	16
2.4.8 Datolit.....	17
2.4.9 Szajbelite (Asharite).....	17
2.4.10 Hidroborasit ($\text{CaMgBO}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	17
2.4.11 Bor Rezervleri ve Yataklanması.....	17
2.4.11.1 Dünya Bor Rezervleri.....	17
2.4.11.2 Türkiye Bor Rezervleri ve Yatakları.....	20
2.5 Bor Ürünleri Terminolojisi.....	27
2.6 Bor Minerallerinin ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	29
2.6.1 Cam Endüstrisinde Kullanım.....	35
2.6.2 Seramikte Kullanım.....	37
2.6.3 Tarımda Kullanım.....	37
2.6.4 Temizleme ve Beyazlatma Sanayisinde Kullanım.....	39
2.6.5 Alev Geciktiricilerde Kullanım.....	39
2.6.6 İnşaat Sektöründe Kullanım.....	39
2.6.6.1 Borlu Aktif Belit Çimentosu.....	40
2.6.6.1.1 Borlu Aktif Belit Çimentosunun Özellikleri ve Kütle Betonlarda Kullanılabilirlik.....	40
2.6.6.1.2 Çimento Üretiminde Bor Oksit Ve Özellikleri.....	44
2.6.6.1.3 BAB Çimentosu Kullanılarak Elde Edilen Ürünün Özellikleri.....	44

2.6.6.1.4 Borlu Çimento Potansiyel Kullanım Alanları.....	46
2.7 Çimento.....	47
2.7.1 Çimento Tarihi.....	47
2.7.2 Türkiye’ de Çimento Üretimi Tarihi.....	48
2.8 Çimento Üretimi.....	49
2.9 Portland Çimentosunu Oluşturan Oksitler ve Çimentonun Yapısı.....	50
2.10 Portland Çimentosundaki Ana Bileşenlerin Miktarının Tayini Yöntemleri.....	53
2.11 Çimento Hammadde Kompozisyonunun Tayini.....	54
2.12 Çimentonun Bazı Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	54
2.12.1 Hidratasyon.....	54
2.12.2 Priz.....	55
2.12.3 Sertleşme.....	56
2.12.4 Hacim Sabitliği.....	57
2.13 Çimento Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve Katkı Maddeleri.....	57
2.13.1 Kalker (Kireçtaşı).....	58
2.13.2 Kil.....	60
2.13.3 Marn.....	61
2.13.4 Alçıtaşı.....	62
2.13.5 Oksitli Demir Cevheri.....	62
2.13.6 Mineral Katkılar.....	63
2.13.7 Puzolanik Maddeler.....	66
2.14 Çimento Tipleri – Bileşim ve İşaretleme.....	67
2.14.1 Ana Bileşenler.....	68
2.14.2 Minör İlave Bileşen.....	68
2.14.3 Bileşim Oranları.....	69
2.14.4 Dayanım Sınıfları.....	69
2.14.5 Mineral Katkılar.....	69

2.15 Geçmiş Araştırmaların Gözden Geçirilmesi.....	73
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	87
3.1 Çalışma Programı.....	87
3.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler.....	88
3.2.1 Portland Çimentosu Klinkeri.....	88
3.2.2 Alçıtaşı.....	88
3.2.3 Kolemanit Konsantratör Atığı.....	88
3.2.4 Standart Kum.....	88
3.2.5 Su.....	88
3.3 Çimento Karışımlarına Katılan Malzeme Miktarları ve Kodlama.....	88
3.4 Kimyasal Analizler.....	89
3.4.1 XRF Metodu.....	89
3.5 Fiziksel ve Mekanik Deneyler.....	93
3.5.1 Çimento Karışımlarının Öğütülmesi.....	93
3.5.2 Normal Kıvam ve Priz Sürelerinin Bulunması.....	94
3.5.3 Hacim Genleşmesi Tayini.....	94
3.5.4 Tane Büyüklüğü Tayini.....	94
3.5.5 Özgül Yüzey (Blaine) Ölçümü.....	95
3.5.6 Eğilmede Çekme ve Basınç Dayanımı Değerleri.....	96
3.5.7 Donma Çözülme Deneyi.....	98
3.5.8 Yüksek Sıcaklık Deneyi.....	98
3.5.9 Tane Boyut Analizi Ölçümü.....	98
4. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ.....	99
4.1 Özgül Ağırlık, Özgül Yüzey, Öğütme Süresi ve Elek Analizi Değerleri.....	99
4.2 Normal Kıvam, Hacim Genleşmesi, Priz Süresi Değerleri.....	100
4.3 Basınç Dayanımları.....	102
4.4 Eğilme Dayanımları.....	107

4.5 Donma-Çözülme Deneyi.....	113
4.6 Yüksek Sıcaklık Deneyi.....	113
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	117
6. KAYNAKLAR.....	120
7. EKLER.....	124

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Borun kristal yapısı	6
Şekil 2.2: Eti maden bor ürünleri satışının sektörel dağılımı	33
Şekil 2.3: Eti maden bor ürünleri satışının bölgesel dağılımı	34
Şekil 2.4: Kullanım alanlarına göre dünya bor ürünleri tüketim oranları	34
Şekil 2.5: Dünya bölgesel bor tüketimi	35
Şekil 2.6: Puzolanların sınıflandırılması	67
Şekil 2.7: Basınç dayanımının kil pestili içeriğine göre değişimi	74
Şekil 2.8: Çekme dayanımının kil pestili içeriğine göre değişimi	75
Şekil 2.9: Ultrases geçiş hızının kil pestili içeriğine göre değişimi	76
Şekil 2.10: Birim ağırlığın kil pestili içeriğine göre değişimi	76
Şekil 2.11: Priz süresinin 1. kil pestili içeriğine göre değişimi	77
Şekil 2.12: Priz süresinin 2. Kil pestili içeriğine göre değişimi	78
Şekil 2.13: Hacim genleşmesinin kil pestili içeriğine göre değişimi	78
Şekil 2.14: Borojips-Priz süresi grafiği	80
Şekil 2.15: Kolemanit konsantratör atığı-Priz süresi grafiği	80
Şekil 2.16: Basınç dayanımı grafiği	81
Şekil 2.17: Borojips katkılı harçların 28 günlük çekme dayanımı sonuçları	81
Şekil 2.18: KKA katkılı harçların 28 günlük çekme dayanımı sonuçları	81
Şekil 2.19: KKA ilaveli harçların radyasyon geçirgenliği sonuçları	82
Şekil 2.20: KKA ilaveli harçların radyasyon geçirgenliği sonuçları	82
Şekil 3.1: Çalışmada uygulanan analiz ve deneylerin şematik olarak gösterimi	87
Şekil 3.2: Eritme Cihazı	90
Şekil 3.3: X-Işını Spektrometre Cihazı	91
Şekil 3.4: Bilyalı Değirmen	93

Şekil 3.5: Alpin İncelik Cihazı	95
Şekil 3.6: Harcın kalıplara yerleştirilmesi	96
Şekil 3.7: Basınç Dayanım Cihazı	97
Şekil 3.8: Eğilme Cihazı	97
Şekil 4.1: Katkı oranları ve Blaine değerlerine göre değişen öğütme süreleri	99
Şekil 4.2: Katkı oranlarına göre değişen numunelerin priz süreleri	101
Şekil 4.3: Katkı oranına bağlı olarak değişen normal kıvam değerleri	102
Şekil 4.4: Katkı oranına bağlı olarak değişen hacim genişmesi değerleri	102
Şekil 4.5: Katkı oranlarına göre değişen numunelerin basınç dayanım değerleri	104
Şekil 4.6: % 5.56 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi	104
Şekil 4.7: % 10.47 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi	105
Şekil 4.8: % 15.89 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi	105
Şekil 4.9: Farklı tenörlü % 1 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi	106
Şekil 4.10: Farklı tenörlü % 3 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi	106
Şekil 4.11: Farklı tenörlü % 5 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi	107
Şekil 4.12: Farklı tenörlü % 10 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi	107
Şekil 4.13: Katkı oranlarına göre değişen numunelerin eğilme dayanım değerleri	109
Şekil 4.14: % 5.56 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi	109
Şekil 4.15: % 10.47 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi	110
Şekil 4.16: % 15.89 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi	110
Şekil 4.17: Farklı tenörlü % 1 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi	111

Şekil 4.18: Farklı tenörlü % 3 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımına numune yaşı ilişkisi	111
Şekil 4.19: Farklı tenörlü % 5 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımına numune yaşı ilişkisi	112
Şekil 4.20: Farklı tenörlü % 10 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımına numune yaşı ilişkisi	112
Şekil 4.21: Donma-Çözülme deneyi basınç dayanımı sonuçları	113
Şekil 4.22: 300 °C' de yüksek sıcaklık deneyi basınç dayanımı değerleri	114
Şekil 4.23: 600 °C' de yüksek sıcaklık deneyi basınç dayanımı değerleri	114
Şekil 4.24: 900 °C' de yüksek sıcaklık deneyi basınç dayanımı değerleri	115
Şekil 4.25: 300 °C' de yüksek sıcaklık deneyi ağırlık kaybı % değerleri	115
Şekil 4.26: 600 °C' de yüksek sıcaklık deneyi ağırlık kaybı % değerleri	116
Şekil 4.27: 900 °C' de yüksek sıcaklık deneyi ağırlık kaybı % değerleri	116

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Bor elementinin fiziksel özellikleri	7
Tablo 2.2: Ticari bor mineralleri	15
Tablo 2.3: Dünya bor rezervleri	19
Tablo 2.4: Cevher cinsi ve kalınlıkları	24
Tablo 2.5: Cevher cinsi ve boyutu	25
Tablo 2.6: Cevher kapasitesi	26
Tablo 2.7: Dünya bor üretim kapasitesi	26
Tablo 2.8: Bor ürünlerinin kullanım alanları	30
Tablo 2.9: Bor ürünlerinin kullanım alanları	31
Tablo 2.10: Bor ürünlerinin kullanım sektörleri	32
Tablo 2.11: Türkiye’ deki çimento tesislerinin bölgelere göre dağılımı	48
Tablo 2.12: Portland çimentosunu oluşturan oksitler	51
Tablo 2.13: Çimentonun ana bileşenleri	51
Tablo 2.14: Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri	52
Tablo 2.15: Çimento ana bileşenlerinin % CaCO ₃ oranına göre sınıflandırılması	58
Tablo 2.16: Türkiye’ de kullanılan kalkerlerin isimlendirilmesi	59
Tablo 2.17: CaCO ₃ içeriğine göre kalkerlerin sınıflandırılması	59
Tablo 2.18: Kalker ve kil oranlarına göre marınların isimlendirilmesi	61
Tablo 2.19: TS EN 197-1 Genel çimentoların bileşimleri	71
Tablo 2.20: Çimentoların fiziksel özellikleri	72
Tablo 2.21: Çimento tipleri için gerekli kimyasal özellikler	72
Tablo 2.22: Basınç ve Çekme dayanımı deney sonuçları	73
Tablo 2.23: Ultrases geçiş hızı ve birim ağırlık deney sonuçları	75
Tablo 2.24: Priz süreleri ve Hacim Genleşmesi değerleri	77

Tablo 2.25: Priz başlangıcı ve priz sonu süreleri	79
Tablo 2.26: Basınç dayanımı sonuçları	79
Tablo 2.27: Genleşme değerleri	82
Tablo 3.1: Bor katkılı çimento karışımlarına katılan malzeme miktarları ve tipleri	89
Tablo 3.2: Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal analiz sonuçları	91
Tablo 3.3: % 5.56 tenörlü bor atığı ile hazırlanan çimento karışımlarının kimyasal analiz sonuçları	92
Tablo 3.4: % 10.47 tenörlü bor atığı ile hazırlanan çimento karışımlarının kimyasal analiz sonuçları	92
Tablo 3.5: % 15.89 tenörlü bor atığı ile hazırlanan çimento karışımlarının kimyasal analiz sonuçları	92
Tablo 3.6: Çimento ana bileşen miktarları	93
Tablo 4.1: Özgül ağırlık, Özgül yüzey, Öğütme süresi ve Elek analizi değerleri	100
Tablo 4.2: Norma kıvam, Hacim genleşmesi ve Priz süresi değerleri	101
Tablo 4.3: Harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri	103
Tablo 4.4: Harç numunelerinin eğilme dayanımı değerleri	118

SEMBOL LİSTESİ

α	:	Alfa
β	:	Beta
cal	:	Kalori
cm	:	Santimetre
cm ²	:	Santimetre kare
dk	:	Dakika
°C	:	Derece Santigrat
γ	:	Gama
g	:	Gram
pH	:	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
J	:	Joule
kg	:	Kilogram
kgf	:	Kilogramkuvvet
kcal	:	Kilokalori
L	:	Litre
MPa	:	Megapaskal
m ³	:	Metreküp
mm	:	Milimetre
mm ²	:	Milimetre kare
mL	:	Mililitre
μm	:	Mikrometre
N	:	Newton
Ppm	:	Milyonda kısım
s	:	Saniye

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak bana yol gösteren, her konuda destek olan hocam Yrd. Doç. Dr. Arın YILMAZ' a;

Deneyisel çalışmalarım için gerekli malzemelerin temininde ve deneylerin bir bölümünün gerçekleştirilmesinde laboratuvarlarından yararlandığım Balıkesir Limak Çimento Fabrikası ve Bigadiç Eti Bor İşletme Müdürlüğü yetkililerine, özellikle kimya laboratuvarı çalışanlarına;

Her konuda destek olup, bugünlere gelmemde büyük katkıları olan Nazmiye-Şevki PARLAYAN' a;

Beni yetiştiren, bugünlere getiren, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan değerli aileme;

Saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Çimento sanayi bir ülkenin en önemli ekonomi girdisi sağlayan lokomotif sektörlerinden biridir. Fakat yakıt giderleri, öğütme giderleri ve hammadde giderleri sektöre büyük yük getirmektedir. Bunun yanında yakıt kullanımından ve diğer etkenlerden dolayı da çimento sanayi çevrenin korunmasına yönelik yatırımlar yapmak zorundadır. Bu yüzden araştırmacılar çimento üretim maliyetlerini düşürmeye yönelik ve çevre dostu olan çalışmalara son yıllarda daha fazla önem vermişlerdir.

Birçok Avrupa ülkesinde çimento iş kolu gün geçtikçe hem üretim proseslerinin çevreye verdiği olumsuz etkileri nedeniyle hem de çalışan koşulların zorunluluğundan dolayı ağır iş kolu olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle bu ülkelerde normal Portland Çimentosu (PÇ) üretimi gün geçtikçe azalmakta ve ekonomik değeri yüksek uç çimento ürünlerine doğru kaymaktadır. Bununla birlikte, Avrupa ve Ortadoğu ülkelerine olan coğrafi yakınlığımızdan dolayı ülkemizde PÇ üretiminde son yıllarda bir artış görülmektedir. Bilindiği gibi çimento üretimi enerjinin yoğun olduğu bir iş koludur ve neredeyse 1 ton çimento üretimi için harcanan toplam enerjinin yaklaşık % 40-50' lik bir kısmı sadece öğütme proseslerine gitmektedir. Bu nedenle sektör, özellikle üretilen çimento bünyesine ilave edilebilecek kolay öğütülebilir ya da ince taneli doğal ya da atık katkı maddeleri arayışına gitmektedir [1].

Endüstriyel atıklar dünyada olduğu gibi ülkemizde de küçümsenmeyecek çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu atıkların çeşitli alanlarda değerlendirilmesi hem çevresel sorunları ortadan kaldıracak hem de ülke ekonomisine girdi sağlayacaktır [1].

Atık maddelerin çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde depolanmasının yüksek maliyeti sorunun ciddiyetinin başka bir boyutudur. Bu durum birçok sanayileşmiş ülkede olduğu gibi, bizimde önümüze atık malzemelerin değerlendirilmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır [2].

Dünyanın en önemli cevherlerinden biri olan “Bor Minerallerinin” gün geçtikçe önemi artmakta olup, her geçen gün endüstriye bir parça daha girmektedir. Borun

stratejik mineral olma özelliği giderek daha da belirginleşmektedir. Teknolojinin gelişmesi bor madeninin önemini daha da artırmaktadır.

Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye % 72' lik pay ile ilk sıradadır. Bor konsantresi üretimi; Eti Holding Eti Bor A.Ş.' ye ait Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek işletmelerinde gerçekleştirilmektedir. Bu tesislerde konsantre bor üretimi yıkama işleminin sonunda dağıtma ve sınıflandırma sonucunda killi malzemenin uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Türkiye' de kolemanit, üleksit ve boraks mineralleri ve borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraks ticari olarak üretilmekte ve üretimin büyük bir bölümü ihraç edilmektedir.

Çağımızın gereği olan hızlı üretim ve tüketim artışı beraberinde birçok sorun getirmiştir. Bu nedenle mevcut hammadde kaynaklarına alternatif olabilecek ikincil hammadde kaynağı olarak görülen atıkların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gündeme gelmiştir [2].

Çimento üretiminde borun kullanılması (B_2O_3) aslında yeni değildir. Araştırmacılar saf B_2O_3 kullanarak ürettikleri çimentonun özelliklerinde önemli sayılabilecek iyileşmeler sağladığını tespit etmişlerdir. Bu doğrultuda ülkemizde de bu tür çalışmalar başlatılmış ve kolemanitin en uygun mineral olabileceği belirlenmiştir. Çünkü, yapısında çimento özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek herhangi zararlı bir bileşenin olmaması büyük bir avantaj sağlamaktadır.

1.1 Amaç ve Kapsam

Mineral katkıların çimento üretiminde kullanımının, çevreye olumlu etkisinin yanı sıra doğal ham maddelerden, yakıt ve elektrik enerjisinden tasarruf sağlayarak maliyetlere de olumlu etkisi olmaktadır. Ayrıca endüstriyel atıklar da dünyada olduğu gibi ülkemizde de küçümsenmeyecek çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu atıkların çeşitli alanlarda değerlendirilmesi hem çevresel sorunları ortadan kaldıracak hem de ülke ekonomisine girdi sağlayacaktır.

Bu zamana kadar yapılmış çalışmalar incelendiğinde, B_2O_3 yüzdesi aynı bor atıkları, çimento içerisine ağırlıkça farklı oranlarda katılmış ve hazırlanan katkıli çimentolara dayanım ve dayanıklılık deneylerinin yapıldığı görülmüştür.

Hazırlanmış olduğumuz bu çalışmada ise; B_2O_3 yüzdeleri (5.56, 10.47, 15.89) ve çimentoya ağırlıkça katılan miktarları (%1, %3, %5, %10) farklı tutularak, 1 tane de katkısız olmak üzere toplam 13 farklı çeşit çimento hazırlanmıştır. Üretilen çimentoların kimyasal ve fiziksel analizleri yapılmıştır. Çimento harçlarının 2, 7, 28, 56 ve 90 günlük basınç dayanımlarına bakılmış ayrıca çekme dayanımı, yüksek sıcaklık ve donma-çözülme deneyleri de TS EN 196 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Bor

Kökeni Arapça da Buraq/Baurach ve Farsça da Burah kelimelerinden gelen ve Simgesi (**B**) olan Bor' un atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu 2.84 gr/cm³, ergime noktası 2300 °C ve kaynama noktası 4002 °C olup, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer almaktadır. Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 (% 19.8) ve 11 (% 80.2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır [3].

Temel hal elektron konfigürasyonu 1s²2s²2p¹ dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJ/mol' dir.

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Canlıların bu elementin varlığında evrim geçirdiği düşünülmektedir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD' nin batı bölgeleri ve Akdeniz' den Kazakistan' a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur [4].

Deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD' nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır [4].

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C' nin üzerinde bozulur ve 1500 °C' de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C' nin üzerinde beta rombohedral dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür [5].

Bor doğada serbest halde bulunmaz. Bor minerallerinden elde edilen elementel bor ise iki farklı şekilde olabilir. Kristal halde olan parlak siyah renkli ve sert; amorf halde olan yeşilimsi sarı renkli, tatsız kokusuz bir tozdur [6].

Su ile 100 °C üzerinde, oksijenle 700 °C' de hidrojenle 840 °C' de reaksiyona girer. Endüstride element olarak hemen hemen hiç kullanılmaz [7].

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Bor elementinin yer kabuğundaki genel dağılımı çok az olmasına karşın, belli ortamlardaki bor konsantrasyonlarının çok fazla orandaki artışı, ekonomik bor yataklarının oluşumuna neden olur [7].

Volkanik gazlar içinde ve sıcak kaynar sularında bor miktarının yüksek olduğu, bazı yerlerde ekonomik değişimlere ulaştığı bilinmektedir. Türkiye' de ve Amerika' daki bor yataklarının bulunduğu bölgelerdeki sıcak kaynak sularında bor miktarı 100 ppm üzerindedir. Araştırmacıların çoğu borun kaynağını magmaya bağlamaktadır. Borun çeşitli kayalardaki dağılımına bakıldığında, denizel tortulardaki bor içeriğinin magmatik kayalarınkinden daha fazla olduğu görülmektedir. Denizel tortuların deniz suyundan aldıkları bor miktarı, denize karalardan taşınandan daha fazla olmaktadır [5].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [8].

Yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir [3;5].

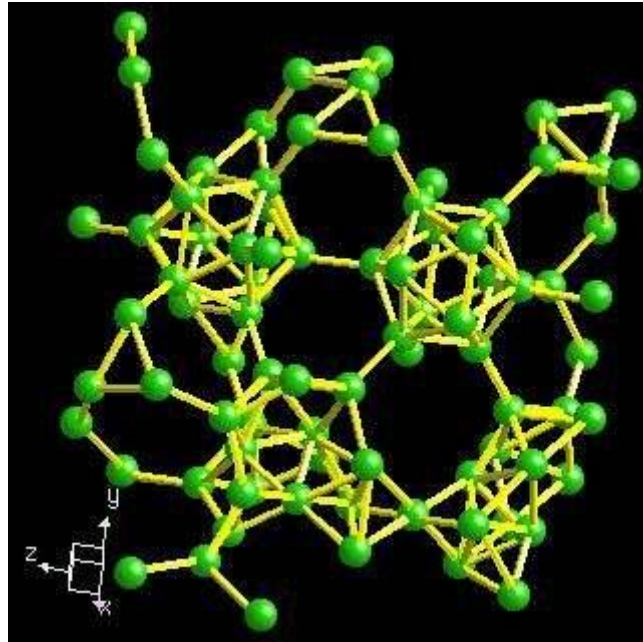
2.1.1 Bor Elementinin Kristal Yapısı

Bor elementinin dış yörüngesinde 3 tane elektron bulunduğundan 3 tane bağ yapabilir. Bor kristalinin birim hücrelerinde 12 bor atomu yer almaktadır. 12 bor

atomu içeren birimlerin birbirine farklı bağlanmasıyla üç farklı kristal yapı meydana gelir. Bu kristal yapılar;

1. Alfa-rombohedral
2. Tetragonal
3. Beta-rombohedral

Bor kristallerinin hepsinde 12 B atomu, 20 tane eşdeğer üçgen yüzeyi bulunan bir geometrik cisim (ikosaedron) içinde yerleşmişlerdir; öyle ki her B atomu eşit uzaklıkta beş B atomu ile çevrilidir.



Şekil 2.1: Borun kristal yapısı [5]

2.1.2 Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri

Elementel bor, oda koşullarında karardır ve 800 °C ve üstü sıcaklıklarda yükseltgenerek farklı oksitler oluşturur. Sulu ortamda çözünmeyen bor, kaynatıldığında oksitlerine çok az dönerek yavaşça çözünür. Bor, nitrik asit haricinde mineral asitlerine karşı da oldukça dayanıklıdır. Bor oksitleri veya elementel bor, kömür tozu gibi karbonlu bileşiklerle havasız ortamda 1250-1600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda işleme tabi tutulduğunda bor karbüre döner. Ayrıca, elmastan sonra

bilinen en sert malzeme olan kübik bor nitrürü oluşturmak için yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi ilave şartlar gerekir.

Bor yanıcıdır ve tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır. Bor elementinin fiziksel özellikleri aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir [5].

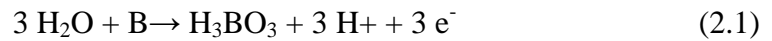
Tablo 2.1: Bor elementinin fiziksel özellikleri

Özellik	Değeri
Atomik Ağırlık	10.811±0.003 veya 0.007 g/mol
Atomik Çapı	1.17 Å
Kristal Yapı	Rombohedral
İyonik Çapı	0.23 Å
Ergime Noktası	2190±20 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C için)	5×10^{-6} - 7×10^{-6}
Buharlaşma Isısı	128 k cal/g atom
Fusion Isısı	5.3 k cal/g atom
Oksidasyon Isısı	3
Elektronegatifliği	2
İyonlaşma Derecesi	191 k cal/g atom
Knoop Sertliği	2100-2580 HK
Mohs Sertliği (elmas-15)	11
Vickers Sertliği	5000 HV

Yoğunluk	
Sıvı	2.08 g/cm ³
Amorf	2.3 g/cm ³
α- Rhombohedral	2.46 g/cm ³
α- Tetragonal	2.31 g/cm ³
β- Rombohedral	2.35 g/cm ³
Elde etme sıcaklığı	
Amorf	800 °C
α-rombohedral	800-1000 °C
α-tetragonal	1100-1300 °C
β-rombohedral	1300 °C

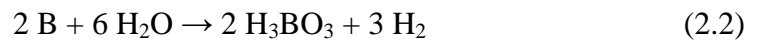
2.1.3 Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri

Borun bütün bileşikleri kovalan yapıdadır. Kristal yapıdaki bor birçok kimyasal tepkimeye karşı ilgisiz olduğu halde amorf yapıdaki bor aktiftir. Havada 100 °C' de yavaşça okside olmakta ve yüksek sıcaklıklarda yeşil alev vererek yanmaktadır. Su ile yarım reaksiyonu;

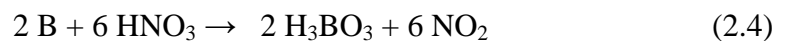
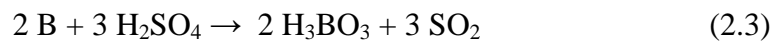


olmaktadır [5].

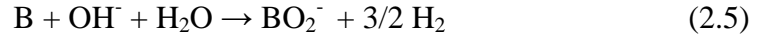
Isıtıldığında B₂O₃ ve BN vererek oksitlenir. Su normal koşullarda bora etki etmez ancak kızıl derecedeki su buharı hidrojen çıkışıyla etki eder.



Bor hidroklorik asit ve seyreltik sülfürik asitten etkilenmez. Derişik sülfürik asit ve nitrik asit borik asit vererek etkir.



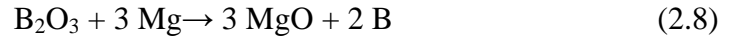
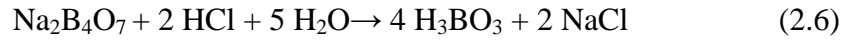
Sodyum hidroksit veya potasyum hidroksitin sulu çözeltileri bora etki etmez; ancak alkali eritiş yapıldığında meta boratları vererek çözünür.



Halojenler, oksijen, kükürt, azot ve karbon borla doğrudan birleşir. Birleşme ametalin elektronegatifliğine göre hemen veya yüksek sıcaklıkta olur. Saf bor elmas kadar sert ve saydam kristaller yapabilir. Bor elementi hafif olduğundan, üzeri borla kaplanmış ince tungsten telleri alüminyum ve bazı reçinelerle kaplanarak yapı malzemesi olarak kullanılır [5].

2.1.4 Bor Elementinin Eldesi

Bor istenilen özelliklerine göre farklı yöntemlerle elde edilir. Amorf bor, bor oksitlerinin magnezyumla indirgenmesiyle elde edilir.



Elde edilen kahverengi ürün her zaman bir miktar bor suboksit BO veya B₄O₅ içerir. Bu tür bor şoklara dayanıklı çelik yapımında ve nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak kullanılır. Bor oksit yüksek sıcaklıkta alüminyumla indirgenirse bor kristalleri elde edilir.

Önceleri bu yöntemle elde edilen borun saf olduğu sanılıyordu. Bugün ise elementin safsızlık olarak alüminyumborit (AlB₁₂ ve AlB₂ gibi) içerdiği bilinmektedir. Siyah kristal halinde bor, bor (III) bromür veya bor (III) klorür buharlarının 1300 °C' de tantalyum metalinin katalizörlüğü altında hidrojenle indirgenmesiyle elde edilir. Bu yolla elde edilen bor kristalleri daha büyüktür ve kristal örgüsü düzenlidir. Bu tür borun kimyasal tepkimeye ilgisi azdır. Çok saf bor ise, potasyum bor florür bileşiğinin yüksek sıcaklıkta magnezyum oksitle kaplı fırında sodyumla indirgenmesiyle veya elektroliziyle elde edilir [5].



2.2 Bor Madeninin Tarihçesi

19. yüzyılın başlarında Fransız bilim adamları Joseph Louis Gay-Lussac ve Louis Jacques Thenand ile İngiliz bilim adamı Sir Humphrey Davy, yaklaşık aynı tarihlerde bor elementini ayrıştırmayı başardılar, dolayısıyla bor elementini keşfetmiş oldular. Ancak % 99 saflıktaki ilk kristalize bor 1909 yılında elde edildi [5].

Boratların değişik yararları ve kullanım alanları, uygarlığın ilk günlerinden bu yana biliniyor. Sümerler ve Etiler dönemlerinde metallerin yüzeyindeki oksit tabakasını çözme işlevi nedeniyle altın ve gümüş işletmeciliğinde, lehim elemanı olarak, Mezopotamya ve Mısır medeniyetlerinde antiseptik olarak, Çin’ de seramik ve cam üretiminde, Romalılar’ da arenaların tabanını dezenfekte etmek için ve cam yapımında, Babiller’ de kuyumculukta, Araplar’ da ise ilaç olarak kullanıldığına dair kaynaklar bulunmuştur. Mısırlılar’ ın mumyalama işleminde, tedavi amaçlı ve değişik metalleri işlemede borakstan yararlandıkları da tahmin ediliyor.

Boraks mineralinin kullanımına dair ilk yazılı metne 762 yılında Mekke, Medine ve Bağdat çevresindeki Arap yerleşimlerinde rastlanıyor. Kısa bir süre sonra Çin’ de de görünüyor.

Modern bor endüstrisi ise borun 13. yy’ da Marco Polo tarafından Tibet’ ten Avrupa’ ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya’nın Toscana bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852’ de Şili’ de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Türkiye’ de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizamnamesi uyarınca 865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [9].

2.3 Türkiye’ de Bor Üretiminin Tarihçesi

1850’ li yılların başında, Bebek’ te mermer işleri ile uğraşan Polonyalı mülteci Henri Groppler eski ortağı Fransız mühendis Camille Desmazures’ e alçıtaşından yapıldığını sandığı heykeller hediye eder. Heykellerde yüksek oranda boraks

olduğunu anlayan Fransız Camille Desmazes, ortağı ile birlikte Türkiye’ de boraks aramaya başlar ve Balıkesir ili Susurluk ilçesi yakınlarındaki Sultançayıırı mevkiinde bulurlar. Buldukları “pandermit” adı verilen bir bor minerali türüdür. Fransızlar, pandermitin işletilmesi için 1856 yılında Sultandan 37 dönüm arazi üzerine “alçıtaşı” madeni çıkarmak üzere 20 sene süreli işletme izni alırlar. Bor Osmanlı döneminde yabancı firmalar tarafından “alçıtaşı” olarak işletilmiştir.

1950 yılında Sultançayıırındaki cevherler Desmond Aber Smith’ den 3/12002 sayılı Kararname ile bu yıllarda dünya tekeli firma durumundaki Borax Consolidated Ltd’ ye devredilmiştir. Borax Consolidated 1951 yılında 11.000 ton’ a yakın ihracat yapsa da 1954 yılında bor cevherinin tükendiğini ileri sürerek, Sultançayıırı ocağını kapatır. Ancak piyasalardaki düşük tenörlü cevherin satışını 1961 yılına kadar sürdürerek Türkiye’ deki faaliyetlerine devam eder. 14 Haziran 1935 tarihinde kurulan Etibankda bor madenleri ile ilgisini sürdürmektedir.

MTA’ nın Kütahya/Emet yöresinde Tersiyer Linyit Arama adı altında yürüttüğü çalışmalarda kolemanit yatağı bulunur. İlk jeolojik tespitlerden sonra alınan ruhsat 15 Mayıs 1958’ de Etibank’ a devrolunur. Etibank ruhsatı aldıktan sonra 1958 ve 1959 yıllarında aramalarını sürdürürken üretime de geçer.

Borax Consolidated Ltd. 1955 yılında yabancı sermayeyi teşvik kanunlarından yararlanmak için Türk Boraks Madencilik Anonim Şirketini kurar. Bu tarihten sonra Türkiye’ de bu yeni şirket vasıtasıyla madencilik faaliyetlerini yürütecektir. Bu şirketin hisselerinin % 94’ ü Borax Consolidated, % 2’ si Türk hissedarlar, % 4’ ü İngiliz hissedarlara verilmiştir. Bu arada başka bir kararname ile iki yabancı şirkete daha arama ve işletme izni verilir. Bunlardan biri American Potash And Chemical Co. , diğeri ise Ugine Kuhlman’ dır [10].

2.4 Dünya Bor Mineralleri Rezervleri ve Yatakları

2.4.1 Bor Mineralleri

Bor mineralleri boratlar grubundadır. Altı ana başlık altında incelenen boratlar grubu; kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar, borik asit, susuz boratlar, borofluoritler, borosilikat mineralleri olarak isimlendirilirler.

Bor, doğada magmatik, metamorfik kayalarda borosilikat, tortul kayalarda ise daha çok boratlar halinde bulunur. 200' ün üzerinde çeşitli türde bor minerali vardır. Bunların büyük bir kısmı nadir olarak bulunur ve ticari önemleri yoktur. Ticari önemi olanların çoğu borun oksijenli ve toprak alkalileri ile bileşikleridir. Bu bor mineralleri bileşimlerinde bulunan alkali ve toprak alkali elementlerin oranlarına göre değişik isimler alırlar [5].

2.4.1.1 Kristal Suyu İçeren Boratlar

Kernit (Razorit)	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal)	: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	: $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	: $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit	: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	: $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	: $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit	: $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit(Pandermit)	: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit	: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	: $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	: $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	: $\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit	: $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit	: $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit	: $\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

İnderborit	: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	: $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammoniorbit	: $(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	: $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
p-Veatçit	: $(\text{Sr, Ca}) \text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.4.1.2 Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar ile)

Teepleit	: $\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	: $\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	: $\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasil	: $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	: $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	: $\text{Be}_2(\text{OH, F}) \text{BO}_3$
Suseksit	: MnBO_3H
Szaybelit	: $(\text{Mg, Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	: $\text{Ca}_2\text{Mn}_{22}^+((\text{OH})_4(\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit	: $\text{Mn}_{32}^+(\text{OH}) (\text{B} (\text{OH})_4 (\text{PO}_4))$
Viserit	: $\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5 (\text{OH, Cl})_4$
Lüneburgit	: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit	: Ca_2BAs
Sulfoborit	: $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4 (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.4.1.3 Borik Asit

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

2.4.1.4 Susuz Boratlar

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

Varvikit	: (Mg, Fe) $_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
Ludvigit	: (Mg, Fe $^{2+}$) $_2\text{Fe}_2^+\text{BO}_5$
Paygeit	: (Fe $^{2+}$ Mg) $_2\text{Fe}_3^+\text{BO}_5$
Pinakiolit	: Mg $_3\text{Mn}_2^+\text{Mn}_3^+\text{B}_2\text{O}_{10}$
Hulsit	: (Fe $^{2+}$ Mg $_2^+$ Fe $_3^+$ Sn $_4$) $_3\text{BO}_3\text{O}_2$

2.4.1.5 Borofluoritler

Avagadrit	: (K, Cs) BF_4
Ferruksit	: NaBF_4

2.4.1.6 Borosilikat Mineralleri

<u>Akzinit grubu</u>	: (Ca, Mn, Fe, Mg) $_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$
Bakerit	: $\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$
Kapelenit	: (Ba, Ca, Ce, Na) $_3(\text{V, Ce, La})_6(\text{BO}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_9$
Karyoserit	: Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit	: $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Datolit	: CaBSiO_4OH
Dumortiyerit	: $\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$
Grandidiyerit	: (Mg, Fe) Al_3BSiO_9
Homilit	: (Ca, Fe) $_3\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Hovlit	: $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$
Hyalotekit	: (Pb, Ca, Ba) $_4\text{BSi}_6\text{O}_{17}(\text{OH, F})$
Kornerupin	: $\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{Sr, Al, B})_5\text{O}_{21}(\text{OH})$
Manondonit	: $\text{LiAl}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Melanoserit	: $\text{Ce}_4\text{CaBSiO}_{12}(\text{OH})$
Safirin	: $\text{Mg}_3, 5\text{Al}_9\text{Si}, 5\text{O}_2$
Searlesit	: $\text{NaBSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$
Serendibit	: $\text{Ca}_4(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{Al, Fe})_9(\text{Si, Al})_6\text{O}_4$

Turmalin grubu mineraller

Tritom : (Ce, La, YTh₅(Si, B)₃ (O, OH, F)₁₃

İdokreyz (Vezüvyanit) : Ca₁₀Mg₂Al₄ (Si₄)₅ (Si₂O₇)₂ (OH) ₄

Tablo 2.2: Ticari bor mineralleri [3]

Mineral	Formül	% B ₂ O ₃	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.6	Türkiye, ABD, Arjantin
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .H ₂ O	51.0	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Türkiye, Arjantin
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	ABD
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	Türkiye, ABD
Pandermit(Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	Türkiye
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	Kazakistan, Çin
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50.5	Türkiye

2.4.2 Boraks (Tinkal) (Na₂B₄O₇.10H₂O)

Renksiz ve saydam olmasına rağmen, bileşimindeki çeşitli safsızlıklar nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde bulunabilir. Sertliği 2-2.5, özgül ağırlığı 1.7' dir. B₂O₃ içeriği % 36.5' dir. Tinkal çabuk bozunarak suyunu kaybederek tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye' de Eskişehir-Kırka yatağında bulunmaktadır [11].

2.4.3 Kernit (Na₂B₄O₇.H₂O)

Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95' dir. Atmosferik koşullarda tinkalkonite dönüşür. Soğuk suda yavaş çözünür. B₂O₃ içeriği % 51.0' dir. Kırka' da Sodyum borat kütlelerinin derin kısımlarında bulunur. Dünyada ise Arjantin ve A.B.D' de bulunur [11].

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

Masif, karnabahar, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı beyaz olup gri renk tonlarında da bulunabilir, ipek parlaklığında olanları da vardır. Türkiye’ de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte. Kırka’ da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile; kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin’ de bulunmaktadır [11].

2.4.5 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Killer içinde cevher boşluklarında iri, parlak, saydam kristaller halinde bulunur. Türkiye’ de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayır, borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir. Buralardaki kolemanitlerde izlenen görünüm; ışınal dokulu yumrular (nodül), masif taneli saçılmış kristaller yıldızsal, nodüllerin etrafında lifsel tabakalar, kil ara katkılı tabakalar bazen breşler halinde, boşluklarda (jeodik), yassı öz biçimli kristaller halindedir [11].

2.4.6 Pandemit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. Türkiye’ de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında bulunmuştur. Pandemit buralarda nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Kırka’ da kalsiyum borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir [11].

2.4.7 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Kirli beyaz, açık sarımsı renkte olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği % 49.6’ dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet’ de tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur [11].

2.4.8 Datolit

Datolit yatakları esas olarak Rusya' nın Doğu bölgelerinde bulunmakta olup Sovyetler Birliği' nin dağılmasından önce bu ülkenin temel bor ürünleri kaynağı olarak kullanılmıştır [11].

2.4.9 Szajbelite (Asharite)

Bu mineral oluşumuna ağırlıklı olarak Kazakistan' da bulunmaktadır [11].

2.4.10 Hidroborasit (CaMgBO₁₁.6H₂O)

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeleri halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B₂O₃ içeriği % 50.5' dir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı veya kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) ve kolemanit, üleksit, probertit, tunelit ile birlikte bulunur.

Türkiye' de en çok Emet-Doğanlar-İğdeköy sahasında ve Kestelek' de rastlanır [11].

2.4.11 Bor Rezervleri ve Yataklanması

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD' nin batı bölgeleri ve Akdeniz' den Kazakistan' a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikler olarak daha çok Türkiye ve ABD' nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [4].

2.4.11.1 Dünya Bor Rezervleri

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D' de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü", Güney Amerika' da yer alan "And Kemerı", Türkiye' nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı" ve Doğu Rusya' dır. Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı farklı kaynaklardan alınan bilgilere göre şöyledir [12];

- **Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika:** Rio Tinto firması tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen yatağın toplam rezervi firmanın 2010 yılı faaliyet raporundaki verilere göre B_2O_3 bazında 24 milyon tondur.
- **Sırbistan:** Jadar Bor Havzasının işletme hakkını Rio Tinto firması 2005 yılında almış olup, havzanın Li_2O içeriği % 1.8 ve B_2O_3 içeriği ise % 13.1' dir. Yatak kolemanit ve jadar minerallerinden oluşmaktadır. Rio Tinto firmasının 2010 yılı faaliyet raporuna göre bu havzanın tahmini muhtemel rezervi 16.2 milyon ton olarak verilmektedir. Kanada' da yerleşik Erinventure ve Sırbistan' da yerleşik JP PEU firmalarının ortaklaşa geliştirmekte olduğu Sırbistan' ın güneyindeki Piskanja bor yatağında yaklaşık 2.9 milyon ton B_2O_3 olduğu tahmin edilmektedir.
- **Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı Mojave Desert, Kaliforniya:** Fort Cady Minerals tarafından çözelti madenciliği yöntemi ile işletilen yatak düşük tenörlü ve derinde olması nedeniyle (~410 metre) çıkarılması, işlenmesi zor ve maliyeti de yüksektir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır.
- **Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine:** American Borate Company tarafından yer altı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen yatak kolemanit, üleksit ve propretit içermektedir. Ancak bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır.
- **Güney Amerika Bor Yatakları:** Söz konusu yatakların en önemli özelliği genelde çok geniş alanlara küçük rezervler halinde yayılmasıdır. Diğer önemli bir özellik ise; bu yatakların And dağlarının ortalama 4.000 metrenin üzerindeki yüksek bölgelerinde yer alması ve çalışma mevsiminin kısa olmasıdır. Ayrıca, bu madenlerin genelde tenörleri düşüktür. Güney Amerika rezervlerinin büyük bir bölümünü üleksit (sodyum kalsiyum borat bazdan) oluşmaktadır.
- **Tincalayu, Arjantin (2007):** Söz konusu yatak, 300 bin ton B_2O_3 bazında tinkal ve kernit rezervine sahiptir.
- **Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili:** Arica' nın (Şili) deniz seviyesinden 4.050 m yükseklikte bulunan yatak 1.5 milyar ton tuvönan (B_2O_3 bazında 30 milyon ton) rezervi ile dünyanın en büyük üleksit yataklarından biridir. Söz konusu yatak, QuiBorax tarafından işletilmekte olup, esas olarak borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir.

- **Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili:** SQM Salar tarafından işletilen Salar de Carcote ve Salar de Ascotan 7 milyon ton B₂O₃ bazında üleksit rezervine sahiptir.
- **Asya Bor Yatakları:** Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Askarit) ve sınırlı bölgelerde tinkal ve borosilikattan oluşur. Bu cevherler, genelde düşük tenörlü olup rafine ürün üretiminde teknolojik zorlukları olan yapıdadır. Askarit cevheri özellikle Çin ve Kazakistan da bulunmakta olup ortalama B₂O₃ tenörü % 8-10' dur. Çin'de doğal bor yatakları geniş olmasına rağmen, yatakların % 90' dan fazlasının tenörü % 12 B₂O₃' ün altındadır. Doğal bor üretiminin büyük bir bölümü Çin' in kuzeydoğu bölgesindeki askarit yataklarından gerçekleştirilmektedir. Bu rezervler azalmaktadır ve 2012 yılında tükenebilecektir. Qinghai (Çin) bor yatakları 4.000 m yükseklikte bulduklarından ve birbiriyle ilişkili mineral grupları içerdiklerinden (bor, lityum ve potasyum) Güney Amerika' da yer alan bor yataklarına benzemektedirler.
- **Rusya Bor Yatakları:** Rusya' nın en önemli bor yatağı, dünyada bilinen 3 önemli datolit bor yataklarından biri olan Dalnegorsk (Rusya) yatağı olup ortalama B₂O₃ tenörü % 9-12' dir [12].

Tablo 2.3: Dünya bor rezervleri (Bin Ton B₂O₃) [12]

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Mümkün Muhtemel Rezerv	Toplam Rezerv (%B ₂ O ₃)	Toplam Rezervdeki %
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72.20
ABD	40.000	40.000	80.000	6.80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8.50
Çin	27.000	9.000	36.000	3.10
Şili	8.000	33.000	41.000	3.50
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1.60
Peru	4.000	18.000	22.000	1.90
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0.80
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1.30
Sırbistan	3.000	-	3.000	0.30
TOPLAM	369.000	807.000	1.176.000	100.00

Sonuç olarak, dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye % 72' lik pay ile ilk sıradadır. Dünya toplam bor rezervi ve bugünkü tüketim değerleri dikkate alındığında, dünyada çok uzun yıllar bor cevheri sıkıntısı yaşanmayacağı görülmektedir.

2.4.11.2 Türkiye Bor Rezervleri ve Yatakları

Türkiye' de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya' da bulunmaktadır.

Türkiye' de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)' tir. Türkiye' de önemli tinkal yatakları Kırka' da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç' te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek' te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda verilmektedir. Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72' sine sahiptir [12].

Bor yataklarının özellikleri genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Türkiye bor yatakları Miyosen yaşlı playa-göl ortamlarında oluşmuştur.
- Yatakların tümünde bor elementinin kökeni volkanik aktivite ve hidrotermal sistemlerdir.
- Yataklarda bor mineralleri; çamurtaşı, kiltası, şeyil, tuf ve ince bantlı kireçtaşları gibi tortul kayaçlar içinde gelişmiştir.
- Bor yatakları, tortul kayaçlar içinde merceksel yapılar sunar.
- Bor yataklarında bor minerallerinden önce ve sonra yaygın olarak kireçtaşı ve kiltası çökelimi gerçekleşmiştir.
- Bor yataklarında, bor çökeliminden önceki evrede değişik boyutlarda kömür yatakları gelişmiştir.
- Yataklarda bor minerallerinin çökelim istifi Ca-boratlar ile başlar ve sırasıyla Ca-Na ve Na-boratlar olarak devam eder [7].

- **Kırka Bor İşletme Müdürlüğü:** Eskişehir ilinin 70 km güneyindeki Kırka bucağının 4.5 km batısında kurulmuştur.

Dünyanın en büyük rezervlerinden biri olan Kırka-Sarıkaya Boraks yatağı:

1950-1960 yılları arasında vatandaşlarımızın arama ruhsatı olarak yaptıkları aramalar neticesinde bulunmuştur.1962 yılında tüm ruhsatlar Türkiye’ deki boraks yataklarına sahip olan, İngiliz Boraks Consolidated Ltd.Şti’ nin eline geçmiştir. Kırka Boraks yataklarını ele geçiren Türk Borax adı altındaki İngiliz Şirketinin saha devir işlemlerinde kanuni noksanlıklarının bulunmasından dolayı ruhsatları iptal edilmiş, imtiyazları düşen Boraks yataklarından üç tanesinden işletme imtiyazı 1968 itibaren çeşitli tarihlerde Etibank’ a geçmiştir.

1968 yılında M.T.A tarafından yapılan arama sondajlarından, Kırka Sodyum Tuzu cevherinin Kaliforniya’ da bulunan Tinkal-Razorit-Kernit cevherinin benzeri olduğu tespit edilmiştir. Bu zengin yatakları işletmek üzere, gerekli proje çalışmalarına 1969 yılında başlanmış ve 1970 yılında da tesislerin kurulmasına başlanmıştır.

1970 yılında Şantiye teşkilatı ile başlayan kuruluş 1972 yılında konsantratörün temelini atılması ile tesis statüsüne kavuşmuş, konsantratörün devreye alınması ile 1975 yılında işletme statüsünde faaliyet göstermeye başlamıştır. Montajına 1978 yılında başlanılan Bor Türevleri tesisi 18.08.1984’ te işletmeye alınmıştır [12].

Ürünleri

Tincal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Etibor-48 (BoraksPentahidrat) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Etibor-68 (SusuzBoraks) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

Kalsine Tinkal (Sıkıştırılmış) [12].

- **Emet Bor İşletme Müdürlüğü:** Kütahya ilinin Güneybatısındaki Emet ilçesinde kurulmuş ve Kütahya’ ya 100 km uzaklıktadır. Türkiye’ nin bor mineralleri rezervinin önemli bir bölümünü oluşturan Kütahya-Emet yatağı 1956 yılında M.T.A jeologu Dr. Gawlik tarafından bulunmuştur. 12.08.1958 tarihinde bölgedeki Bor sahaları M.T.A tarafından Etibank’ a devredilmiştir.

1958 yılında Etibank-Emet Kolemanit Maden İşletmesi Şantiye Şefliği olarak kurulmuş ve daha sonra 24.02.1962 tarihinde Müessese haline getirilmiştir. 01.05.1998 tarihinden itibaren yeniden yapılanma gereği İşletme haline dönüştürülmüştür.

M.T.A tarafından Etibank' a devredilen sahalar; güneyde Hisarcık' a 4 km mesafedeki Hamamköy ile kuzeyde Emet' e 3.5 km mesafedeki Espey bölgesini içine almaktadır.

Hisarcık ve Espey Açık işletmelerinde üretilen cevher yine buralardaki konsantratörlerde zenginleştirilerek satışa hazır hale getirilmektedir.

100.000 ton/yıl kapasiteli Borik Asit Fabrikası Şubat 2004 yılında devreye alınarak üretime başlamıştır. 100.000 ton/yıl kapasiteli II. Borik Asit Fabrikası Mayıs 2012 yılında devreye alınmıştır [12].

Ürünleri

Hisarcık Kolemanit ($2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$)

Espey Kolemanit ($2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$)

Borik Asit (H_3BO_3) [12].

- **Bandırma Bor İşletme Müdürlüğü:** Bor Madenlerini ve Bor Rafinasyon Tesislerini işletmek üzere kurulmuştur. Balıkesir iline bağlı Bandırma İlçesindedir.

1964-1967 yılları arasında Şantiye Müdürlüğü, 1967-1972 yılları arasında İşletme Müdürlüğü, 1972-1998 yılları arasında Müessese Müdürlüğü olarak faaliyetler sürdürülmüş ve 30.04.1998 itibariyle yeniden İşletme Müdürlüğü şeklinde teşkilatlanmıştır.

Boraks, Asitborik, Sodyum Perborat Fabrikaları ve Yardımcı Üniteleri Bandırma Balıkesir yolu üzerinde ilçe merkezine 4 km mesafede 677.750 m^2 lik bir alanda bulunmaktadır. Sülfürikasit Fabrikası Bandırma-Erdek karayolu üzerinde şehir merkezine 6 km mesafede ve yardımcı üniteleriyle birlikte 247.350 m^2 lik bir alanda kurulmuştur [12].

Ürünleri

Boraks Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10\text{H}_2\text{O}$)

Boraks Pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.5\text{H}_2\text{O}$)

Borik Asit (H_3BO_3)

Boron Oksit (B_2O_3)

Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}.4\text{H}_2\text{O}$)

Sodyum Perborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3.4\text{H}_2\text{O}$)

Sodyum Perborat Monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Sülfürik Asit (H_2SO_4) Teknik Asit (min % 93) Saf Asit (min % 98.5)

Pirit Külü (Toz) [12].

- **Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü:** İşletme Müdürlüğü, Bigadiç ilçesinin 12 km Kuzeydoğusunda Osmanca Köyü hudutları içinde kurulmuştur. Osmanca Köyü İşletmeden 2 km uzaklıkta olan Maden Sahaları içinde kalan İskele Beldesi' ne bağlıdır. İşyerlerinin işletmeye olan uzaklıkları 1-5 km arasında değişmektedir [12].

İşletme Müdürlüğünde halen 3 adet açık ocakta kolemanit - üleksit cevherleri üretilmektedir.

Kolemanit: $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kalsiyum Borat

Üleksit: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ Sodyum - Kalsiyum Borat

Tülü Açık Ocağı: İşletmenin alt boratlı birim içinde açılmış tek ocağı olan Tülü' de ortalama örtü kalınlığı 50 m cevher zonu kalınlığı 27 m ve ortalama cevher kalınlığı 15 m olup, ortalama tenörü % 28.14 B_2O_3 olan 4 cevher damarı mevcuttur. Damarların genel doğrultuları N 30 E ve eğimleri 70-200 SE' dir.

1976 yılında kapalı ocak olarak işletmeye alınan ocak, 1981 yılında tamamen Açık Ocak üretim sistemine geçmiş olup halen bu yöntemle faaliyetlerine devam etmektedir [12].

Acep Açık Ocağı: Üst boratlı birimde yer alan bu ocağında damarlar, E-W doğrultulu ve 50-200 N eğimlidir. Bu eğimin yer yer 700' ye de çıktığı gözlenmektedir. Cevher zonu kalınlığı 20-25 m arasında değişmektedir. Zon içinde kalınlığı 2-12 m arasında değişen bir ana damar ile 0.5-2 m kalınlıkta 1 ile 3 adet merceksi damarlar bulunmaktadır. Cevher zonu içindeki damarlar arasındaki 0.5-7 m arasında değişen, killi, kireçtaşı, kireçtaşı-marn ve kil tabakalarının ardalanmasından müteşekkil ara seviyeler mevcuttur. Ortalama örtü kalınlığı 56 m ortalama cevher zonu kalınlığı 15 m ve ortalama net cevher zonu kalınlığı 8 m dir.

1979 yılında kapalı ocak olarak işletmeye alınan ocak 1988 yılında tamamen Açık Ocak üretim sistemine geçmiş olup halen bu yöntemle faaliyetlerine devam etmektedir [12].

Simav Açık Ocağı: İşletme Müdürlüğü faaliyet sahası içindeki Simav bölgesi bor tuzu yatağının açık işletme yöntemiyle üretilebilmesini teminen 1994 yılında DSİ tarafından “Simav çayının ocak alanı içinde kalan kısmının ıslah edilmesi” projesi çalışmalarına başlanılmış ve 23.07.1998 tarihinde çalışmalar tamamlanarak Simav çayı derivasyon kanalından akıtılmaya başlanılmıştır. Nisan 1997 tarihinde proje çalışmaları tamamlanarak “200.000 Ton/yıl kapasiteli Simav açık işletme projesi” uygulamaya konulmuştur. 14.08.1998 tarihinde müteahhit marifetiyle dekapaj faaliyetlerine başlanılmıştır.

Simav Açık Ocağı üst boratlı zonda Kuzeydoğu-Güneybatı doğrultulu senklinalin kuzey kanadında olup, sahada cevherleşme 4-6 damar halinde bulunmaktadır. Damarların doğrultusu N 55 E, 200 SE’ dir. Ortalama cevher zonu kalınlığı 40 metre, ortalama net cevher kalınlığı 23 metredir. Cevher damarları arasında 3-6 m kalınlığında kil-kireçtaşı-marn tabakaları mevcuttur. Cevher cinsi ve kalınlıkları aşağıda gösterilmiştir [12].

Tablo 2.4: Cevher cinsi ve kalınlıkları

Damar No	Cevher Cinsi	Kalınlığı(m)
1	Kolemanit	2-4
2	Kolemanit	4-5
3	Kolemanit, Üleksit	5-10
4	Kolemanit, Üleksit	3-5
5	Kolemanit	1-3
6	Kolemanit	1-2

Konsantratör tesisi 1980 yılında tek vardiya olarak 150.000 ton/yıl tüvanan cevher işleyecek kapasitede kurulmuştur. 1990 yılında vardiya sayısının artırılması ve tevsii ünitesinin devreye girmesi ile kapasite 650.000 ton/yıl seviyesine yükseltilmiştir. Artan öğütülmüş ürün talebini karşılamak üzere gerekli konsantre ürünün sağlanabilmesi için, III. Konsantratör Tesisi, 01.11.2007 tarihinde devreye alınarak, Tesis kapasitesi 975.000 ton/yıl’ a çıkartılmıştır. 3-25 mm boyutundaki düşük tenörlü kolemanit cevherinin %40 B₂O₃ tenörlü öğütülmüş ürün üretiminde kullanılabilmesini sağlamak amacıyla 10-15 ton/saat kapasiteli yeni bir 2. yıkama

tesisi 2009 yılı sonunda devreye alınmıştır.

Konsantrasyon işlemi sonucunda kolemanit cevherinde üç, üleksit cevherinde iki ayrı fraksiyonda konsantre ürün elde edilmekte olup ürün cinsleri ve ortalama tenörleri aşağıdaki gibidir [12].

Tablo 2.5: Cevher cinsi ve boyutu

Ürün Boyutu	Cevher Cinsi	Tenör(B₂O₃%)
25 - 125 mm	Kolemanit	42
3 - 25 mm	Kolemanit	36
0.2 - 3 mm	Kolemanit	27
+ 3 mm	Üleksit	37
- 3 mm	Üleksit	25

Kırma tesisi tevsii çalışmasının devamı olarak, farklı ocakların cevherlerinden elde edilen konsantre ürünlerin homojen karışımının sağlanabilmesi ve -25 mm ebadına kırılabilmesi amacıyla inşa edilen % 3 rutubetli 50 ton/h kapasiteli Kırma-Harmanlama Tesisi 1993 yılı sonunda tamamlanmıştır. Yine bu tesise ek olarak, ocaklara göre farklı karakteristikler gösteren cevherlerin homojen karışımının sağlanabilmesi amacı ile Homojenlendirme Tesisi kurularak 30.11.2007 tarihinde devreye alınmıştır. Kırma Harmanlama Tesisinde ortalama % 40 B₂O₃ tenörlü -25 mm Konsantre Kolemanit ve % 37 B₂O₃ tenörlü -25 mm Konsantre Üleksit elde edilmektedir.

-25 mm' ye kırılan konsantre kolemanit ve üleksit cevherlerinden bir kısmının 75 mikrona öğütülerek satılması ile; öğütülmüş ürünün artan pazar payının karşılanabilmesi için kapasite artırımına gidilerek 200.000 ton/yıl kapasiteli II. Öğütme Tesisi 2006 yılında yapımına başlanarak 2007 yılı Mart ayında devreye alınmıştır. Satışların % 98' i yurt dışına ihraç edilmektedir [12].

Ürünler

- a) Konsantre Bigadiç Kolemanit (2CaO.3B₂O₃.5H₂O)
3-125 mm Kolemanit Konsantresi

25-125 mm Kolemanit Konsantresi

3-25 mm Kolemanit Konsantresi

0.2-3 mm Kolemanit Konsantresi

b) Konsantre Bigadiç Üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)

3-125 mm Üleksit Konsantresi

0.2-3 mm Üleksit Konsantresi

c) Öğütülmüş Bigadiç Kolemanit (-75 mikron)

d) Öğütülmüş Bigadiç Üleksit (-75 mikron) [12].

Tablo 2.6: Cevher kapasitesi

Cevher	Kurulu Kapasite (Ton)
Emet (Kolemanit)	1.676.958.608
Kırka (Tinkal)	733.829.226
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	616.470.710
Kestelek (Kolemanit)	5.623.063
Toplam	3.032.861.607

2011 yılında Eti Maden' in 360.000 ton/yıl bor kimyasalı kapasitesinin devreye girmesiyle Dünya bor ürünleri üretim kapasitesinin brüt bazda yaklaşık 5.2 milyon ton seviyesine çıktığı tahmin edilmektedir [12].

Tablo 2.7: Dünya bor üretim kapasitesi

Ülkeler	Kurulu Kapasite (Bin Ton)
Türkiye	2.145
ABD	1.517
Güney Amerika	807
Asya	745
Dünya Toplamı	5.214

2.5 Bor Ürünleri Terminolojisi

Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen ticari ürünlerin gruplandırılması konusunda literatürde kesin bir sınıflandırma bulunmamaktadır.

Bor üretim ve tüketimi ile dünya ticareti konusundaki kaynaklar da oldukça sınırlıdır. Bu konudaki en önemli kaynaklardan biri Roskill Information Services Ltd. dir.

Bu şirketin 3 yılda bir yayınladığı bor raporlarında; Bor rezervi oluşumları bor mineralleri (boron minerals), bunlardan elde edilen zenginleştirilmiş bor cevherleri boratlar (borates) rafine ürünler bor bileşikleri (boron compounds) ve bor ürünleri (boron products) olarak adlandırılmaktadır.

Raporun farklı bölümlerinde Tabii Boratlar (Natural Borates) ve Rafine Boratlar (Refined Borates) tanımlamaları da yer almakta ve;

- Tabii Boratlar (Natural Borates);

- tinkal,
- kolemanit,
- üleksit gibi konsantre bor cevherlerini,

- Rafine Boratlar (Refined Borates) ise; tabii boratların rafinasyonu ya da kimyasal reaksiyonu ile elde edilen;

- boraks pentahidrat,
- boraks dekahidrat,
- susuz boraks,
- borik asit
- sodyum perborat gibi rafine bor ürünlerini ifade etmek üzere kullanılmaktadır.

Raporda üçüncü bir grup olarak yer alan ürünler ise;

- Speciality Boron Chemicals (Özel Bor Kimyasalları) olarak adlandırılan ürünlerdir. Bunlar;

- Elementel Bor
- Bor karbür
- Bor Halidler
- İnorganik Boratlar
- Fluoroboratlar

- Borik asit esterleri
- Bor hidridler
- Organobor bileşikleri
- Bor-Azot bileşikleri' dir.

Ayrıca bu ürünlerin kullanım alanları ile ilgili olarak düzenlenen bir tabloda **Özel Bor Ürünleri** ise;

- Sodyum borhidrür
- Çinko borat
- Bortriklorür
- Bortriflorür
- Trimetilborat
- Özel sodyum boratlar
- Trimetilborat
- Fluoborikasit olarak tanımlanmıştır.

Bunun dışında ülkemizde zaman zaman kullanılmakta olan bor uç ürünü ya da ileri bor ürünü tanımlamasına uyan bir tanıma rastlanmamaktadır. Ülkemizde bu tanımlama; bor karbür, bor nitrür, çinko borat vb. ürünler için yapılırken fiberglas içinde yapılabilmektedir. Oysa anılan raporda da görüleceği gibi izolasyon ya da tekstil tipi fiberglas, bor mineralleri ya da ürünlerinin kullanım alanları arasında yer alan bir tüketim alanıdır.

Bor ürünleri ile ilgili olarak hazırlanan detaylı raporlardan biri de Stanford Research Institute (SRI) tarafından hazırlanan Chemical Economics Handbook raporudur. Bu raporda ise; Birincil Bor Kimyasalları (Primary Boron Chemicals), Bor Türevleri (Derived Boron Chemicals) sınıflandırması yapılmıştır.

Birincil Bor Kimyasallar;

- Sodyum boratlar
- Kalsiyum boratlar
- Göl sularından elde edilen Boraks, Susuz Boraks
- Düşük konsantrasyonlu göl sularından elde edilen Ortoborik asit, Susuz Borik Asit olarak,

Bor Türevleri;

- Elementer bor

- Bor halidler
- İnorganik boratlar
- Fluoroboratlar
- Borik asit esterleri
- Refrakter bor bileşikleri
 - Bor hidridler, boranlar ve organobor bileşikleri
 - Bor hidrürler
 - Boranlar
 - Organobor bileşikleri olarak tanımlanmaktadır [13].

2.6 Bor Minerallerinin ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Bor bileşiği olarak, ilk tanınan ve kullanılan bileşik olan Tinkal' in (Sodyum Tetraborat-Boraks) bazı medeniyetlerce çok eski zamanlarda beri kullanıldığı bilinmektedir [3].

Tek düze ve çok spesifik kimyasal karakteristiklerinden dolayı, özellikle II. Dünya Savaşı' ndan sonra bor kimyasının hızla gelişmesi sayesinde, bugün hammadde, rafine ürün ve nihai ürün şeklinde, en az 200' ünde alternatifsiz olmak üzere, adeta beşikten mezara kadar diyebileceğimiz 250' yi aşkın kullanım alanı oluşmuştur.

Bor, ilave edildiği malzemelerin katma değerlerini olağanüstü derecede yükseltmekte, bu nedenle bugün sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler, bor kullanımını ve bora bağımlılığı artırmakta, borun stratejik mineral olma özelliği giderek daha da belirginleşmektedir [3].

Dünya bor üretiminin % 90' ını Türkiye ve ABD yapmaktadır. Türkiye' de kolemanit, üleksit ve boraks mineralleri ve borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraks ticari olarak üretilmekte ve üretimin büyük bir bölümü ihraç edilmektedir. ABD' de kernit minerali ve borik asit, boraks pentahidrat, susuz boraks, bor oksit, sodyum metaborat, sodyum penta borat, potasyum pentaborat ve solubor gibi bor ürünleri ticari amaçlarla üretilmektedir [14].

Tablo 2.8: Bor ürünlerinin kullanım alanları [15]

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf ve Kristal Bor	Askeri Piroteknik, Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza, Metallerde Alaşım Elemanı ve Deoksidan, Bakır ve Alaşımlarında Gaz Giderici, Alüminyum Dökümlerinde Tane Rafinasyonu, Yarı İletkenlerde vb.
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri
Bor Flamentleri	Havacılık ve Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri	İlaç Sanayii, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Bor Karbid	Kesme Ekipman Bileycileri, Endüstriyel Yataklar, Çok Yüksek Sıcaklıklarda Korozyon ve Oksitlenme Direnci Gerektiren ekipmanlar
Bor Karbür	Askeri araçlarda Zırh Plakaları, Uzay Mekiklerinde Dış Yüzey Koruyucu, Aşındırıcılar, Tesviye Aksamları, Yüzey Parlaticılar, Yüksek aşınma Direnci ve Esnemezlik Gerektiren Diğer Alanlar
Borazon	Yüksek Hızlı Kesiciler
Borik Asit	Antiseptikler, Göz Damlaları, Bor Alaşımları, Nükleer, Yangın Geciktirici, Naylon, Fotoğrafçılık, Tekstil, Dericilik, Gübre, Nikel Kaplama, kimyasal Katalist, Cam, Cam Elyafı, Emaye, Sır, vb.
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil Kalite Cam Elyafı, Bor Alaşımları, Cüruf Yapıcı, nükleer atık muhafazası
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil, “Finishing” Bileşikleri, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübreler ve Zirai Araçlar
Sodyum Bor Cevheri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım Cam Elyafı, Borosilikat Cam
Sodyum Bor Hidrürler	Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, Deterjan, Zirai İlaçlama, Fotoğrafçılık, Tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın Geciktirici, Gübre
Sodyum Perborat	Deterjan ve Beyazlatıcı, Tekstil
Sodyum Tetraborat(Boraks)	Lehim ve Kaynak İşlemlerinde, Metal Yüzeylerinin Temizlenmesi, Seramikler, Sırlama, Yüksek Mukavemetli Camlar vb.
Susuz Boraks	Gübre, Cam, Cam Elyafı, Metalurjik Cüruf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici
Trimetil Borat	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürer

Tablo 2.9: Bor ürünlerinin kullanım alanları [15]

Kullanım Alanları	Kullanım Yerleri
Askeri & Zırhlı Araçlar	Zırh Plakalar, Seramik Plakalar, Ateşli Silah Namluları vb.
Cam Sanayi	Borosilikat Camlar, Laboratuar Camları, Uçak Camları, Borcam, Pyrex, İzole Cam Elyafı, Tekstil Cam Elyafı, Optik Lifler, Cam Seramikleri, Şişe, diğer Düz Camlar, Otomotiv Camları vb.
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	Mikro Chipler, LCD Ekranları, CD-Sürücüler, Akım Levhaları, Bilgisayar Ağlarında; Isıya-Aşınmaya Dayanıklı Fiber Optik Kablolar, Yarı İletkenler, Vakum Tüpler, Dielektrik Malzemeler, Elektrik Kondansatörleri, Kapasitörler, Gecikmeli Sigortalar, Bataryalar, Laser Printer tonerleri vb.
Enerji Sektörü	Güneş Enerjisinin Depolanması, Güneş Pillerinde Koruyucu olarak, Hücre Yakıtları vb.
Fotoğrafçılık ve Görüş Sis.	Kamera, Mercek Camları, Fotoğraf Makinaları, Dürbünler ve Film İmalatları
İlaç ve Kozmetik Sanayi	Dezenfekte Ediciler, Antiseptikler, Diş Macunları, Lens Solüsyonları, Kolonya, Parfüm, Şampuan vb.
İletişim Araçlarında	Cep Telefonları, Modemler, Televizyonlar vb.
İnşaat Sektöründe	Çimentoya Mukavemet Artırıcı ve İzolasyon amaçlı olarak
Kağıt Sanayi	Beyazlatıcı Olarak
Kauçuk ve Plastik Sanayi	Naylon vb. Plastik Malzemeler vb.
Kimya Sanayi	Bazı Kimyasalların İndirgenmesi, Elektrolitik İşlemler, Flotasyon İlaçları, Banyo Çözeltileri, Katalistler, Atık Temizleme Amaçlı olarak, Petrol Boyaları, Yanmayan ve Erimeyen Boyalar, Tekstil Boyaları, Yapıştırıcılar, Soğutucu Kimyasallar, Korozyon Önleyiciler, Mürekkep, Pasta ve Cilalar, Kibrit, Kireçlenme Önleyicileri, Dezenfektan Sıvılar, Sabun, Toz Deterjanlar, Toz Beyazlatıcılar, Parlaticılar, Mumyalama vb.
Koruyucu	Ahşap Malzemeler, Ağaçlarda Koruyucu, Boya ve Vernik Kurutucularında
Makine Sanayii	Manyetik Cihazlar, Zımpara ve Aşındırıcılar Kompozit Malzemeler, vb.
Metalürji	Kaplama Sanayiinde Elektrolit Olarak, Paslanmaz ve Alaşımli Çelik, Sürtünmeye-Aşınmaya Karşı Dayanıklı Malzemeler, Kaynak Elektrotları, Metalurjik Flaks, Refrakterler, Briket Malzemeleri, Lehimleme, Döküm Malzemelerinde Katkı Maddesi olarak, Kesiciler Kompozit Malzemeler, Zımpara ve Aşındırıcılar vb.
Seramik Sanayi	Emaye, Sır, Fayans, Porselen Boyaları vb.

Tablo 2.10: Bor ürünlerinin kullanım sektörleri [15]

Nükleer Sanayi	Reaktör Aksamları, Nötron Emiciler, Reaktör Kontrol Çubukları, Nükleer Kazalarda Güvenlik Amaçlı ve Nükleer Atık Depolayıcı olarak.
Otomobil Sanayi	Hava Yastıklarında, Hidroliklerde, Plastik Aksamda, Yağlarda ve Metal Aksamlarda, Isı ve Ses Yalıtımı Sağlamak Amacıyla, Antifrizler vb.
Patlayıcı Maddeler	Fişek vb.
Spor Malzemeleri	Kayak Aksamları, Tenis Raketleri, Balık Oltaları, Golf Sopaları, vb.
Tarım Sektörü	Biyolojik Gelişim ve Kontrol Kimyasalları, Gübreler, Böcek-Bitki Öldürücüler, Yabani Otlar vb.
Tekstil Sektörü	Isıya Dayanıklı Kumaşlar, Yanmayı Geciktirici ve Önleyici Selülozik Malzemeler, İzolasyon Malzemeleri, Tekstil Boyaları Deri Renklendiricileri, Suni İpek Parlatma Malzemeleri, vb.
Tıp	Ostreopoz Tedavilerinde, Alerjik Hastalıklarda, Psikiyatride, Kemik Gelişiminde ve Artritte, Menopoz Tedavisinde BNTC Terapi Yöntemiyle Beyin Kanserlerinin Tedavisinde, Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazlarında vb.
Uzay ve Havacılık Sanayi	Sürtünmeye - Aşınmaya ve Isıya Dayanıklı Malzemeler, Roket Yakıtı, Uydular, Uçaklar, Helikopterler, Zeplinler, Balonlar vb.

Bor, oksijene ve azota karşı özellikle yüksek sıcaklıklarda son derece hassastır. Bu nedenle metalürjide, bu gazlar soğurucu unsur olarak kullanılmaktadır. Bor, çelik alaşımlarının özelliklerini kuvvetlendirici, katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Bor, atom çekirdeği nötronlara karşı son derece duyarlı olup, onları oburca yutabilme özelliğine sahip olduğundan, önde olarak nükleer santrallerde kontrol malzemesi olarak kullanılmaktadır [5].

Aynı çerçevede plastik ayada alüminyumla karıştırılarak ağır kurşun malzemesine alternatif olarak hafif bir zırh malzemesi olarak da işlev üstlenmektedir.

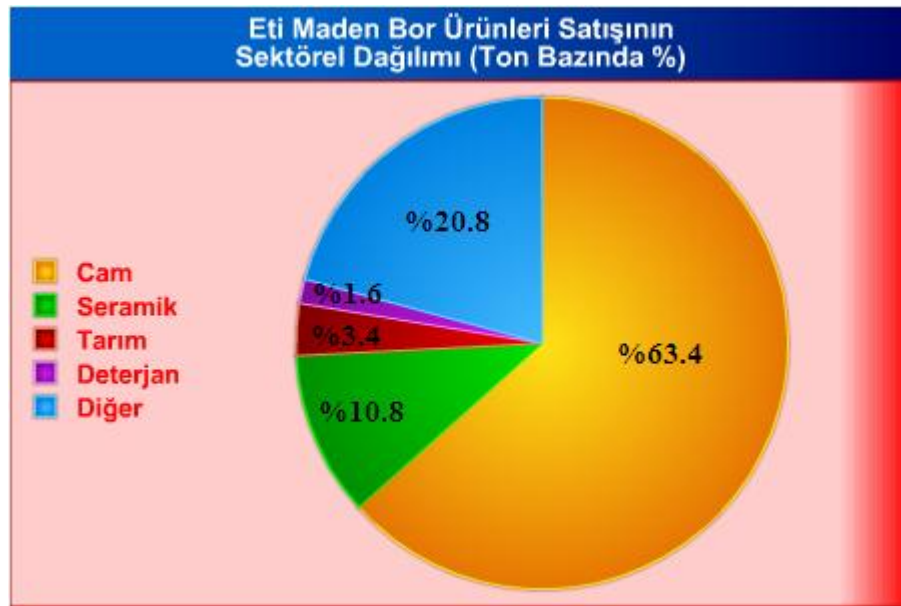
Bor-alüminyumlu fiber tekneler hafiflikleri, manevra kabiliyetleri ve darbeye dayanıklılıkları nedeniyle ABD ve İngiltere deniz kuvvetlerinde geniş yer bulmaktadır. Borun hafifliğine karşılık sert olma özelliği, yüksek bir ergime noktasına (2100 °C) sahip olması ona roket ve mermi teknolojisinde de özel bir yer vermektedir [5].

Bor türevleri enerji sektöründe petrolden, uranyumdan, uzay teknolojisinde diğr tüm elementlerden daha fazla öneme sahiptir [5].

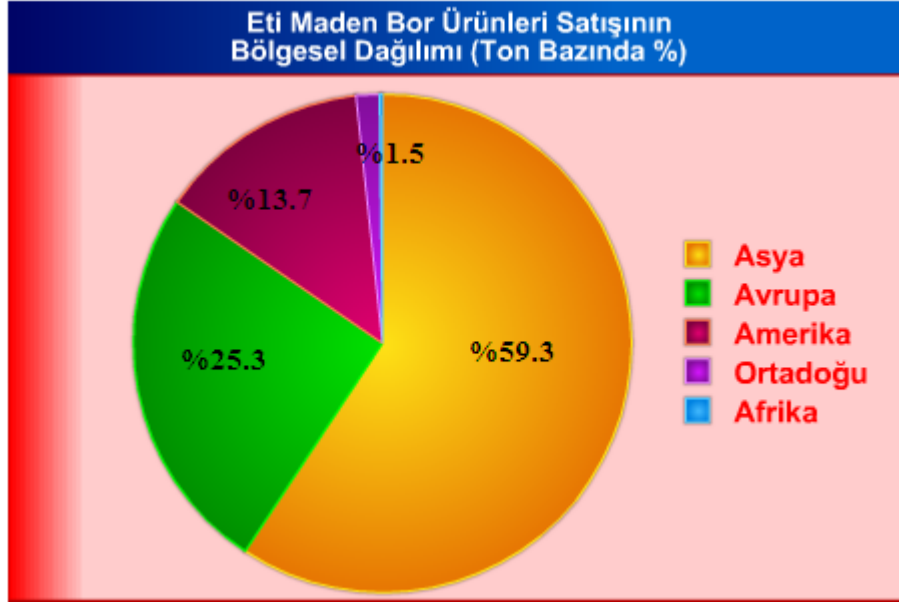
Bor bileşiklerinin yakıt olarak kullanılması 1952 yılından itibaren başlamıştır. Bor ve hidrojenden oluşan bu yakıtlara Boranlar adı verilir. Bu olay iki şekilde gerçekleşmektedir. Birincisi, bor çözeltisinden elde edilen hidrojen gazının motorda yakılması, ikincisi ise bor bobini ve oksijen karışımının motorda yakılması [5].

İlk başlarda Anadolu’ da madenlerin eritilmesinde cam ve seramik yapımında kullanılan bu madenle insanlar metal çağını başlatabilmişlerdir [5].

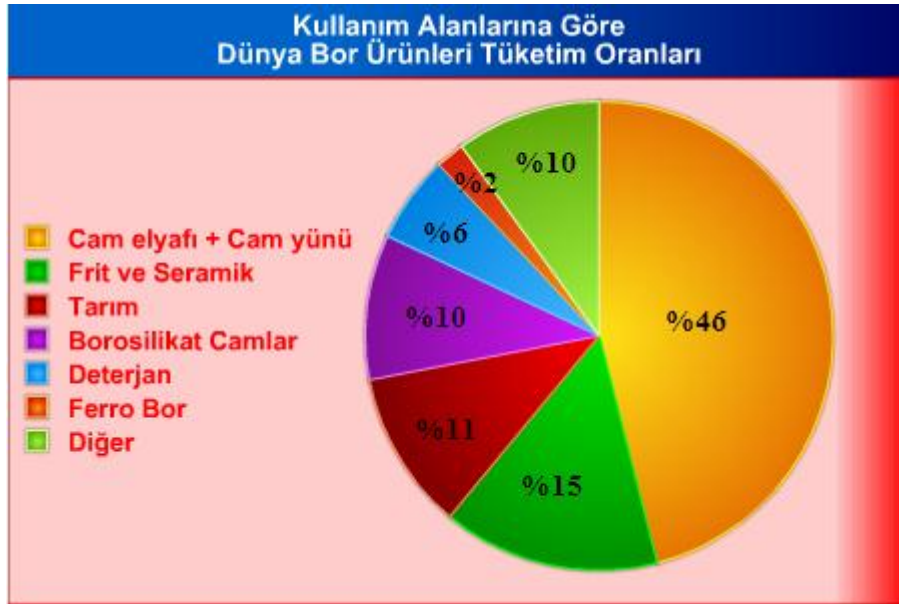
Aşağıdaki grafiklerde Eti Maden Bor rnleri satışının sektörel dağılımı, bölgesel dağılımı, kullanım alanlarına göre dünya bor ürünleri tüketim oranları ve dünya bölgesel bor tüketimleri verilmiştir [12].



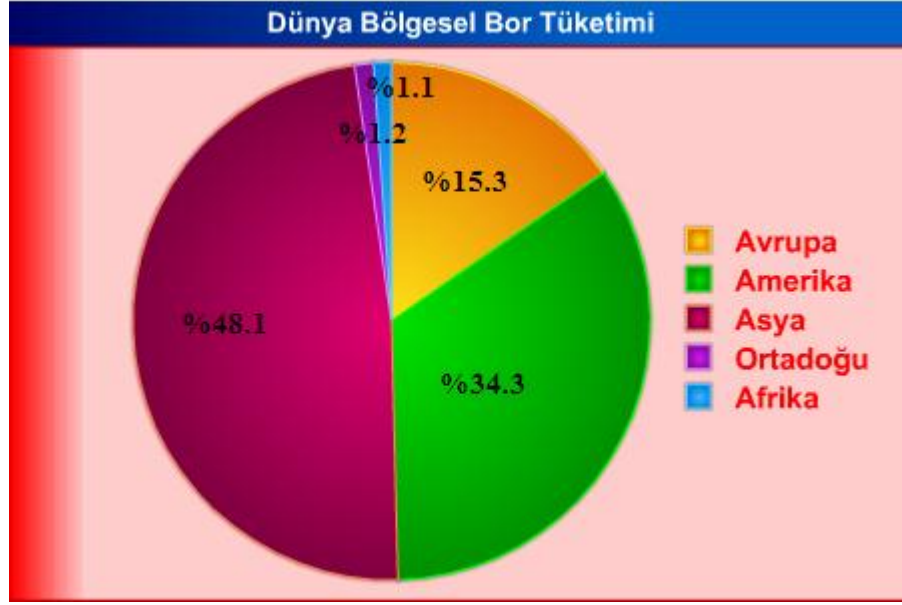
Şekil 2.2: Eti maden bor ürünleri satışının sektörel dağılımı



Şekil 2.3: Eti maden bor ürünleri satışının bölgesel dağılımı



Şekil 2.4: Kullanım alanlarına göre dünya bor ürünleri tüketim oranları



Şekil 2.5: Dünya bölgesel bor tüketimi

2.6.1 Cam Endüstrisinde Kullanım

İnşaat, otomotiv, ev gereçleri, mobilya, ilaç, elektrik-elektronik gibi pek çok önemli sanayi dalına girdi sağlayan cam sanayi bor tüketimi için en önemli endüstri dalıdır. Bor, borosilikat camlar, cam yünü ve tekstil tipi cam elyafı üretiminde çok önemli bir bileşendir. Bor ürünleri tüketiminin çok önemli bir kısmı bu üç sektörde yoğunlaşmaktadır. Cam elyafı sektörü (hem yalıtım ve hem de tekstil tipi olmak üzere) bor ürünleri için en büyük pazar olup dünya bor tüketiminin yaklaşık %50' si bu sektörde gerçekleşmektedir [12].

Cam endüstrisinde kullanılan bor ürünleri üretilecek camın cinsine göre değişiklik göstermektedir. Üleksit ve boraks pentahidrat, yüksek kalite yalıtım amaçlı cam yünü üretimi için kritik olan iki temel bor ürünüdür. Kolemanit ve borik asit ise, inşaat, elektronik, otomotiv, enerji ve spor aletleri sektörlerinde tüketilen dayanıklı plastik ve kompozit malzemelerin yapımında kullanılan tekstil tipi cam elyafı üretimi için temel bor ürünleridir.

Cam yünü, birçok alanda ısı ve ses yalıtımı amacıyla kullanılmaktadır. İnşaat sektörü cam yünü tüketiminde en önemli sektör durumunda olup cam yünü bu sektörde özellikle konutlar ile ticari ve endüstriyel yapıların yalıtımında kullanılmaktadır. Cam yünü üretiminde bileşime % 4-5 oranında ilave edilen bor

oksit (B_2O_3), camın ergime sıcaklığını düşürmekte, yeniden kristalleşmeyi önlemekte ve üretilen elyafların dayanıklılığını arttırmaktadır.

Tekstil tipi cam elyafı, yüksek çekme ve çarpma dayanımına sahip, kimyasal reaksiyonlara karşı oldukça dirençli, hafif ve düşük maliyetle üretilebilen bir malzemedir. Cam elyafı, bu özellikleri sayesinde birçok uygulama alanı olan güçlendirilmiş malzemeler ve kompozitlerde kullanılmaktadır. Bu yüksek dayanıma sahip plastikler ve kompozitler artan bir oranda metal ve alaşımların yerini almaktadır. Deniz botları, kayak takımları, yakıt tankları, gemiler, tren vagonları, çatı kaplama malzemeleri (şingil gibi), elektronik devre panoları, otomobil tampon, çamurluk, koltuk ve ön panelleri bu malzemelerin kullanıldığı alanlardan bazılarıdır. Ayrıca, yeşil enerji duyarlılığı artışına paralel olarak rüzgar pervaneleri üretimi, cam elyafı tüketimi için hızla gelişen bir alandır.

Cam elyafı içeriği, üretilen elyaf türüne bağlı olarak değişebilmektedir. Düşük alkali özelliğine sahip "E-camı" en yaygın tüketilen elyaf türüdür. Uygulama proseslerindeki düşük kırılma kaybı nedeniyle dünyada cam elyaf tüketiminin yaklaşık % 90' ını E-camı oluşturmaktadır. E-cam kompozisyonunda % 12' ye kadar bor oksit (B_2O_3) bulunmakta ve nihai kullanım amaçlarına göre filament, iplik gibi çeşitlerde üretilmektedir.

Borosilikat cam üretimi, bor ürünlerinin cam sektöründeki en önemli tüketim alanlarından biridir. Borosilikat camların en önemli özellikleri, girdikleri malzemeye termal şoklara dayanıklılık, darbelere karşı mukavemet, kimyasal etkilere ve çizilmeye karşı dayanım kazandırmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı borosilikat camlar, laboratuvar ekipmanları, ilaç sektörü, mutfak aletleri, güneş enerjisi sistemleri ve otomotiv aydınlatmalarında kullanılmaktadır. Borosilikat camlar % 5-30 arasında bor oksit (B_2O_3) içermektedir.

Son yıllarda gelişme gösteren en önemli bor tüketim alanlarından biri de düz panel ekran (LCD gibi) camların üretimidir. Tüketicilerin tercihlerinin tüplü televizyonlardan (CRT) düz ince panel televizyonlara kayması sonucunda düz panel ekran camların üretimi ciddi oranlarda artış göstermiştir. Genel olarak, düz panel ekran camlarında % 11-13 arasında bor oksit (B_2O_3) kullanılmaktadır. Bu camlarda alkali iyonlar likid kristal malzemeye karışarak camın TFT özelliklerini olumsuz

yönde etkilediğinden panel ekran camların üretiminde sodyum gibi alkali maddeler istenmemektedir. Bu nedenle, bu camlarda alkali içermeyen borik asit kullanılmaktadır.

Bor, ayrıca fiber optiklerde kullanılmakta ve böylece ışık fotonlarının iletişim sistemlerinde etkin biçimde transferi sağlanmaktadır. Fiber optikler iç çekirdek ve dış bölüm olmak üzere iki farklı kısımdan oluşmaktadır. İç çekirdek yüksek kırılma indisine, dış bölüm ise düşük kırılma indisine sahip camdan üretilmektedir. İç çekirdek, genellikle borosilikat camla ergimiş silikattan oluşmaktadır.

Öte yandan, fosil enerji maliyetlerinin yükselmesi ve yenilenebilir enerji politikalarının benimsenmesi nedenleriyle güneş enerjisi sistemlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla borosilikat cam tüketimi yüksek oranlarda artmaktadır [12].

2.6.2 Seramikte Kullanım

Bor ürünleri seramik endüstrisinde, çoğunlukla seramik sıırı ve emaye yapımında kullanılmaktadır. Emaye ve sıırı, camsı yapıda olup kaplama amaçlı kullanılmaktadır. Emayeler, genellikle metal kaplamalarında, sıırı ise seramik ürünleri kaplamasında kullanılmaktadır [12].

Bor ürünleri, seramik sıırıların ana kompozisyonunda bağlayıcı özellikleri nedeniyle önem kazanmaktadır. Bor ürünlerinin bileşime ilavesi sonucunda, kaplamalarda ergime ve yapışma olayı nispeten daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Boratlar, camın akışkanlığını ve yüzey gerilimini düşürerek, sıırıların hızlı üretilmesini ve düzgün bir yüzeyin oluşumunu sağlar. Ayrıca bor ürünleri, mekanik ve kimyasal mukavemeti artırarak, seramik ürünlerinin fiziksel darbeler karşısında kırılma ve çizilme direncini artırır, kimyasal ortamlarda dayanımını güçlendirir ve aynı zamanda renk verme katkı maddesi için ortam rolünü görür [12].

2.6.3 Tarımda Kullanım

Bor ürünleri, tarım ve ormancılıkta yaygın olarak kullanılmakta olup gübre olarak ve istenmeyen otlar ve böceklerle mücadelede kullanılmaktadır. Temel olarak;

- Gübre: Mikro besleyici olarak; düşük konsantrasyon uygulaması, tek başına veya

karışım olarak uygulama,

- Herbisit: Yabani/istenmeyen bitkilerin kontrolünde, yüksek konsantrasyon uygulaması,
- Pestisit: Böcek/haşere kontrolünde; yüksek konsantrasyon uygulaması,
- Ahşap koruma: Yüksek konsantrasyon uygulaması amaçlı kullanılmaktadır.

Bor, bitkiler için toprakta bulunması gerekli bir element olup, besinlerin ve suyun bitkilerin bünyesinde taşınmasına yardımcı olması sayesinde bitkilerin büyümesinde, gelişmesinde, ürün vermesinde ve çekirdek oluşturmasında önemli rol oynamaktadır. Bitkilerin bor ihtiyaçları miktarsal açıdan çok düşük olmasına rağmen toprakta bor eksikliği olması durumunda bitkilerin gelişimi ve ürün rekoltesi aşırı derecede olumsuz etkilenmektedir.

Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat, gübre amaçlı olarak en yaygın kullanılan bor ürünleridir. Sodyum boratlar, toprağa doğrudan verilebildiği gibi kolay çözünür olmaları nedeniyle bitkiler üzerine püskürtülerek de başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Doğal boratlardan bir kalsiyum borat bileşiği olan kolemanit, çözünürlüğünün az olması nedeniyle özellikle kumlu topraklarda kullanılmakta ve bu özelliği nedeniyle sodyum boratlara göre daha uzun süre toprakta kalmaktadır.

Tarım uygulamaları için özel olarak üretilen disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT), çok daha hızlı bir çözünürlüğe sahip olmasından dolayı tarımsal uygulamalarda boraks dekahidrat, boraks pentahidrat gibi geleneksel bor ürünlerine göre en çok tercih edilen bor ürünüdür. Borlar, uygulama metotlarından biri olarak, toprağa katı şekilde doğrudan verilmekte ve topraktaki nemli ortamda çözülerek bitkilerin köklerine alınabilmektedir. Ancak, gerek bazı bitkilerin boru yaprakları yoluyla daha iyi almaları gerekse bazı durumlarda püskürtme yönteminin daha başarılı bir gübreleme yolu olması nedeniyle bor ürünleri bitkiler üzerine püskürtülerek de uygulanabilmektedir. Toprağa verilecek bor miktarı; bitkiye, gübrenin verilme şekline, yağış miktarına, toprağın kireç ve organik madde içeriğine bağlı olarak değişmektedir.

Düşük oranlarda kullanılan bor, bitkiler için gerekli olup yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etkiye sahiptir. Bor, bu özelliğinden dolayı yabancı ot kontrolünde herbisit olarak yüksek dozlarda kullanılmaktadır. Özellikle kara ve

demiryolu kenarlarındaki yabancı otların temizlenmesinde etkin olarak kullanılmaktadır. Borlu yabancı ot temizleyiciler, boraks ve borik asit ile üretilmekte, genellikle de sodyum klorür ve diğer toksik kimyasallarla karıştırılmaktadır.

Benzer şekilde bor ürünleri, böcek/haşere ile mücadelede pestisit, ahşap malzemeleri mantar gibi zararlı organizmalardan korumak amacıyla da fungusit olarak kullanılmaktadır [12].

2.6.4 Temizleme ve Beyazlatma Sanayisinde Kullanım

Bor ürünleri temizlik sektöründe mikrop öldürücü (jermisit) ve ağartıcı gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Boraks dekahidrat, sabun ve deterjanlara su yumuşatma ve mikrop öldürücü özelliğinden dolayı % 10' a kadar eklenmektedir. Sodyum perborat, çamaşır makinalarında kullanılan toz deterjanlara aktif oksijen kaynağı olarak % 10 civarında eklenmektedir [12].

2.6.5 Alev Geciktiricilerde Kullanım

Alev geciktiriciler, maddelerin yanabilirlik özelliklerini düşürerek tutuşmayı geciktirmektedir. Bor, kendisinin oksit olması ve ergime sıcaklığının yüksek olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklı olup bu özelliğinden dolayı alev geciktiriciler sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor ürünlerinin alev geciktiriciler alanında tüketildiği uygulamalar arasında yanmaya karşı dayanıklı selülozik ve plastik malzemelerin üretimi ile yangın söndürücülerin imalatı en öne çıkanlardandır [12].

2.6.6 İnşaat Sektöründe Kullanım

Bor ürünleri inşaat sektöründe de yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli inşaat malzemelerinde bor katkısı;

- Malzemenin yıpranmasını ve çürümesini önleme,
- Malzeme üzerinde zamanla oluşan lekelenmelere ve renk vermeye karşı koruyucu etki,
- Suya karşı direnç,
- Alev geciktirici,
- Isı ve ses izolasyonu gibi özellikler sağlar.

İnşaat sektöründe bor kullanılan alanlardan biri de çimento sektörüdür. Çimento üretiminde klinker üretim aşamasında B_2O_3 katkısının pişirme sıcaklığını düşürerek enerji tasarrufu sağladığı ayrıca yine B_2O_3 katkısının prizlenme süresini uzattığı bilinmektedir. Bunun dışında bor ürünlerinin kullanıldığı inşaat malzemeleri çatı ve bina kaplamaları ve selülozik izolasyondur. Son yıllarda, shingle olarak adlandırılan çatı kaplama malzemelerinin tüketiminde önemli bir artış gözlenmektedir. Özellikle ahşap binalarda ses ve ısı izolasyonu amacı ile kullanılan ve kullanılmış gazete kağıtlarının boraks-borik asit ile karşılaştırılması ile elde edilen selülozik izolasyon malzemeleri de gerek üretim maliyetinin düşüklüğü gerekse uygulama kolaylığı açısından özellikle ahşap yapılarda önemli bir tüketim alanı bulmaktadır [5].

Bor minerallerinin yan kayacının çoğunlukla kil mineralleri içermesi, bu atıkların seramik sanayinde değerlendirilebileceğini akla getirmektedir. Atık killerin tuğla sanayinde değerlendirilmesi ile hem tuğla sanayine ek hammadde kaynağı sağlamak hem de işletmede atıkların atılması sırasında ortaya çıkan problemler en aza indirilmektedir [5].

Atık killer seramik sanayinde frit, sir yapımında da kullanılabilir.

2.6.6.1 Borlu Aktif Belit Çimentosu

2.6.6.1.1 Borlu Aktif Belit Çimentosunun Özellikleri ve Kütle Betonlarda Kullanılabilirlik

Çimento üretiminde borun kullanılması (B_2O_3) aslında yeni değildir. Muhtelif araştırmacılar saf B_2O_3 kullanarak ürettikleri çimentonun özelliklerinde önemli sayılabilecek iyileşmeler sağlandığını tespit etmişlerdir. Bu doğrultuda ülkemizde de bu tür çalışmalar başlatılmış ve kolemanitin en uygun mineral olabileceği belirlenmiştir. Çünkü yapısında çimento özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek herhangi zararlı bileşenin olmaması büyük bir avantajdır [13].

Kalsiyum boratlar, çimento üretimi esnasında döner fırın içindeki eriyişin viskozitesini ve yüzey gerilimini düşürdükleri için oldukça faydalı akışkanlaştırıcı maddelerdir. Kalsiyum silikatların stabilitesi ve bileşimleri üzerindeki etkileri, CaO-SiO₂-B₂O₃ üçlü sistem faz diyagramı ile tahmin edilebilir. Faz diyagramına göre bor

oksit sadece C_2S içinde çözünmektedir. Buna karşın C_3S ' in oluşumunu engellemektedir. B_2O_3 ' ün varlığında C_3S fazı $1700\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde dahi oluşmamaktadır. Oluşan C_2S ' in içerisinde karar α ve/veya α' - C_2S biri olan faz oluşmaktadır. Bu doğrultuda bu durumdan faydalanmak amacıyla ülkemizde çok miktarda bulunan kolemanitin çimento üretiminde kullanılması ile ilgili çalışmalar başlatılmış ve çimento üretiminde en uygun bor minerali olduğu belirlenmiştir.

Bor oksit (B_2O_3) kullanarak yapılan laboratuvar ve endüstriyel çaplarda çimento üretimlerinde C_3S yerine oluşan C_2S fazının hızlı soğutulması ile daha kararlı ve aktif olan α ve/veya α' - C_2S polimorfunun oluştuğu gözlenmiştir. Bu nedenle çimentonun klinkerleşme sıcaklığı $1450\text{ }^\circ\text{C}$ yerine daha düşük sıcakta oluşan C_2S ' in oluşma sıcaklığı olan $1325\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar inilebilmektedir.

Dünyada bor yataklarına sahip sayılı ülke mevcuttur. Bunların arasında Türkiye, dünya toplam rezervinin % 72' sine sahiptir ve bu rezerv oranıyla dünyada birinci sırada yer almaktadır. Ticari açıdan ve Türkiye'de bulunma bakımından önemli olan bor mineralleri; Boraks (Tinkal), Kernit, Üleksit, Kolemanit, Pandemit ve Hidroborasit' tir. Bunların arasında Kolemanit minerali ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) sadece Türkiye ve ABD' de bulunmaktadır. Kolemanit cevherinin kimyasal yapısında % 28 CaO, % 6.5 SiO_2 , % 42 B_2O_3 ve % 23.5 H_2O bulunmakta ve çimento üretimi için gerekli olan hammaddeleri de bünyesinde barındırmaktadır. Bu mineralde, çimento özelliklerini olumsuz yönde etkileyecek hiçbir kimyasal bileşen bulunmamaktadır. Birçok bor minerali içerisinde alkaliler bulunmakta olup bunlar çimento içinde istenmemektedir. Kolemanitin alkali içermemesi de önemli bir tesadüftür. Çimento hammaddelerinden en önemlisi olan kireçtaşları ($CaCO_3$), öncelikle CaO ihtiyacı için kullanılmaktadır ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerindeki bir sıcaklıkta ön kalsinasyona ($CaCO_3 + \text{enerji} > CaO + CO_2$) tabi tutulması gerekmektedir [13].

Çimentoda C_3S (alit) yerine C_2S ' in polimorflarından α veya α' - C_2S kristal yapısına sahip oldukça aktif ve kararlı belit fazının oluşması sağlanmaktadır. Bu nedenle bu çimento borlu aktif belit (BAB) çimentosu olarak isimlendirilmiştir.

Çimentonun dört ana fazından (C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF) hidratasyon ısısı yüksek ve oldukça reaktif olan C_3S fazının olmaması ve düşük sıcaklık nedeniyle C_3A oranının da % 7' den daha az oluşması bu çimentonun hidratasyon ısısının çok

düşük olmasına yol açmakta ve kütle betonu yapılarında bu tip bir çimentonun ideal bir çimento olarak kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır. Normal çimentolarda C_3S ve C_3A fazlarının oranları azaldıkça çimentonun hidrasyon hızı ve ısı özellikleri erken yaşlarda oldukça düşük seviyelerde seyretmektedir. BAB çimentosunda fazlaca oluşan aktif α ve/veya α' - C_2S fazının düşük hidrasyon hızı ve ısı ve buna rağmen özellikle ileri yaşlarda yüksek dayanımlar vermesi kütle betonlarında çimento dozajında tasarruf sağlanabileceğini göstermektedir. BAB çimentosunun hidrasyon reaksiyonu izotermal bir kalorimetre vasıtasıyla izlenmiş ve hidrasyon ısısının son derece düşük olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu tip bir çimentonun kullanımı ile kütle betonu yapılarında (beton kemer barajlar, ön yüzü beton kaplama vb.) çimento dozajının azaltılması, özellikle ön soğutma ve ard soğutma işlemlerinde büyük ölçüde tasarruf sağlanması ve sonuç olarak ısı çatlak oluşum riskini önlenilebileceği öngörülmektedir [13].

Ayrıca çimentonun döner fırında düşük sıcaklıkta pişirilmesi neticesinde C_3A fazının %7' in altında olması orta şiddetli sülfat etkisine maruz yapılarda (deniz suyuna maruz bazı yapılar, sülfatlı sulara maruz yapılar, sülfatlı zemine maruz yapılar) BAB çimentosunun kullanılabilirliğini göstermektedir. Ayrıca, çimentonun inceliğinin bir miktar artırması ve ilâve tedbirler ile basınç dayanım sonuçları incelendiğinde erken yaşlarda da normal bir Portland çimentosu ile eşdeğer ve hatta daha yukarıda değerler elde edilebileceği tespit edilmiştir. Bunun sonucunda normal yapı betonlarında da kullanılmasının mümkün olabileceği tartışılmaktadır.

Çimento hidrasyonu sonucunda C-S-H oluşumunun daha fazla olması arzu edilir. C-S-H' in fazla oluşması ile çimento pastasında daha düşük kapiler boşluk oranı ve sonuçta da daha kompakt bir yapının oluşması sağlanmaktadır. Kalsiyum hidroksit normal bir Portland çimentosu pastasının hacimce % 20 ile % 25' ini oluşturur. Bu bileşen betonda en zayıf bileşendir ve betonda daha çok agrega ile çimento pastası arasındaki ara yüzeyde toplanmaya meyillidir. Betonda kırılma genellikle agrega ile çimento pastası arasındaki ara yüzeyden başlar ve devam eder. Normal bir çimento (C_3S içeren) ile diğer bir olumsuzluk ise yüksek oranda oluşan kalsiyum hidroksitin betonun boşluk oranının artmasına neden olmasıdır. Buna karşın C_2S oranı yüksek olan BAB çimentosu ile yapılan betonlarda kalsiyum hidroksit oranı oldukça düşük olacağından betonun boşluk oranı (kapiler boşluklar)

da düşük olacak ve daha sıkı bir yapıya sahip olan betonun dayanımı ve dayanıklılığı da bu oranda yüksek olacaktır [13].

Hidrolik bir bağlayıcı olan BAB çimentosu, ince öğütülmüş inorganik bir malzeme olup su ile karşılaştırıldığında hidrasyon reaksiyonları ile priz alan ve sertleşen bir pasta oluşturur. Bu çimento pastası hidrasyondan sonra oluşan kararlı hidrate fazlar sayesinde dayanım ve kararlılığını korur. Bu tanım TS EN 197-1' de yer alan çimento tanımına aynen uymaktadır.

BAB çimentosu ve çok düşük hidrasyon ısıları çimentoların özellikle düşük yüzey/hacim oranına sahip yapı elemanları gibi kütle betonlarında kullanılması daha uygundur. Kütle betonu yapılarında çimentonun hidrasyonu esnasında çimentonun tipine bağlı olarak ortaya belirli bir miktar hidrasyon ısı çıkılmaktadır. Bu ısı betonun ısı iletiminin çok düşük olması nedeniyle yapı içinde yüksek sıcaklık artışları meydana getirmektedir.

Sonuçta yapının iç ve dış kısımları arasında termal farklılıklar meydana gelmekte ve farklı genleşmeler neticesinde oluşan iç gerilimler betonun çekme gerilimi kapasitesinden yüksek olduğunda beton çatlamakta ve işlevselliğini yitirmektedir. Ancak, bu özellikleri nedeniyle erken dayanımın istenildiği donatılı ve ön-yapımlı elemanların imalatında kullanılması çok uygun olmamaktadır. Bu alanda kullanılabilirliğinin olup olmadığının belirlenmesi amacıyla detaylı bir çalışma ortaya konmalıdır [13].

BAB çimentosunun çok düşük hidrasyon ısısına sahip olma özelliği, sıcaklıkla oluşabilecek çatlakların daha kolay kontrol edilebilmesi, yüksek dayanıma sahip yüksek akışkanlı beton yapımı ve sıcaklık yükselmesinin kontrolü hususlarında avantaj yaratacaktır.

Hidrasyon ısısının düşüklüğü sıcak havalarda kimyasal reaksiyonlara yardımcı olarak priz, sertleşme ve dayanım kazanmanın normal sürelerde oluşmasına katkıda bulunur. Buna karşın soğuk havalarda bu çimento ile yapılan betonlama işlerinde beton içerisinde priz hızlandırıcı ve orta ve/veya yüksek oranda su azaltıcı tipinde kimyasal katkıların birlikte kullanılması gerekebileceği dikkate alınmalıdır.

Diğer bir önemli bulgu BAB çimentosunun normal Portland çimentosuna göre karışım suyunu bir miktar azaltmasıdır. Bunun nedeni bu çimento ile yapılan betonun slamp kaybının çok az olması ve düşük kıvam değerinde hedeflenen dayanım değerlerinin daha düşük çimento dozajı ile elde edilmesi mümkün görülmektedir. Bu özelliği ile hazır beton sektöründe büyük bir avantaj sağlanabilmesi mümkündür.

Kütle betonu yapıları için çimento incelik değerinin $3750 \text{ cm}^2/\text{g}$ civarında olması yeterli görülmektedir. Ancak, yüksek erken dayanım aranan yapılarda (konut ve sanat yapıları vb.) mevcut borlu çimento inceliğinin bir miktar daha artırılması suretiyle ($4000 \pm 50 \text{ g/cm}^2$) erken yaşlardaki dayanım değerlerinin normal Portland çimentosu kriterlerini rahatlıkla sağlaması ve hatta geçmesi mümkündür. Ayrıca, çimento inceliği arttırılmaksızın beton teknolojisinde sıkça kullanılan beton kimyasal katkıları ile de yüksek erken dayanım değerleri rahatlıkla elde edilebilmektedir [13].

2.6.6.1.2 Çimento Üretiminde Bor Oksit Ve Özellikleri

Bor oksit veya B_2O_3 sert ve camsı bir malzeme olup granüler bir yapıya sahiptir. Atmosfere açık olarak maruz bırakıldığında içindeki suyu absorbe eder ve Borik Asit' e (H_3BO_3) dönüşür. Su ile temas ettiğinde egzotermik olarak reaksiyon verir ve borik asite dönüşür. Suda çözünür ancak bu çözünme borik asitten çok daha yavaş bir orandadır.

Yaklaşık $56.3 \text{ kg B}_2\text{O}_3$ ' ün su ile reaksiyonu sonucunda 100 kg kadar borik asit oluşmaktadır. B_2O_3 yaklaşık $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de erimeye başlar. Kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ergime sıcaklığı ise $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ' dir. B_2O_3 cam endüstrisinde işlem sıcaklığını düşürmek üzere bir "flux" veya akışkanlaştırıcı gibi kullanılmaktadır. Burada flux kelimesinin anlamı ergime ve işlem sıcaklıklarını düşürmesi nedeniyle kullanılmaktadır. Ergiyen karışımın viskozitesini de düşürmektedir. Çimento üretimi esnasında döner fırında klinkerleşme sıcaklığını da $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' den $1325 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye düşürmektedir. B_2O_3 ile üretilen borosilikatların aynı zamanda kimyasal olarak durabilitelerinin yüksek olduğu da literatürde belirtilmektedir.

2.6.6.1.3 BAB Çimentosu Kullanılarak Elde Edilen Ürünün Özellikleri

Çimento fabrikaları, klinkeri döner fırında $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ veya daha yüksek sıcaklıklarda pişirme yerine $1325 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta pişirmek suretiyle daha düşük enerji

(en az % 10) sarf edecek ve CO₂ emisyonunda % 25 - % 30' lara varan oranda azalma sağlanacaktır.

Kolemanitin borik asit üretiminde yüksek tenörlü kısmının kullanılmasının ardından kalan düşük tenörlü kısmının da çimento sektöründe kullanılmasıyla yeni bir pazar pay oluşması sağlanacaktır. Daha düşük tenörlü kolemanitin kireçtaşının yerine daha fazla kullanılması ile CO₂ emisyonunun daha da azaltılması mümkündür.

Çok düşük hidratasyon ısısına sahip olması, kütle betonları için ideal bir çimento olmasını sağlamaktadır. Bu çimentonun kullanılması ile kütle betonlarında çok gerekli olan başta ön-soğutma işlemlerinde olmak üzere büyük tasarruf sağlanacaktır. Ayrıca, kütle betonlarında çok sık rastlanılan termal çatlak oluşumlarının önüne geçilmesi ile betonda hasar oluşma ihtimali ortadan kaldırılmış olacaktır [13].

BAB çimentosu ile imal edilen betonlar, normal PÇ ile imal edilen betonlara göre daha az çökme kaybına uğradığından, daha düşük çökme değerine sahip beton imal edilebilmesi sonucunda, betonun daha uzun mesafelere taşınmasına ve daha düşük su/çimento oranı kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Bu sayede, betonda çimento dozajı düşürülebilmektedir.

BAB çimentosu ile imal edilen betonların ileri yaşlardaki dayanımları (nihai dayanım) normal PÇ ile yapılan betonların nihai dayanımından yaklaşık % 20 ila % 35 daha yüksek çıkmaktadır. Bu özelliği sayesinde yüksek dayanımlı beton yapıların inşa edilmesine ve yapı elemanlarının kesitlerinde küçülmeye gidilmesine imkân sağlamaktadır [13].

BAB çimentosu kullanılan beton ile normal PÇ kullanılan betonların su geçirgenliklerinin karşılaştırılması sonucunda, yaklaşık 275 kg/m³ dozajlı BAB çimentosu kullanılan beton suya ve kimyasallara karşı geçirimsizlik sağladığı PÇ kullanılan betonda bu özelliğin sağlanması için en az 400 kg/m³ dozajının kullanılması gerektiği belirlenmiştir. Bu özellikler, BAB çimentolu betonun dayanıklılık ve zararlı etkiye sahip ortamlarda daha düşük dozajlarda kullanılması ve uzun servis ömrü sağlaması ile önemli derecede üstünlüğe sahip olduğunu göstermektedir.

Yukarıdaki maddede belirtilen sonuçların teyit edilmesi amacıyla aynı betonlar klorür iyonları penetrasyonuna karşı gösterdikleri direnç yönünden de değerlendirmeye alınmışlardır. BAB çimentosu ile yapılan 300 kg/m³ dozajlı betonların geçirgenlik sınıfı orta dereceli çıkarken, normal PÇ ile yapılan 400 kg/m³ dozajlı betonun geçirgenlik sınıfı orta dereceli çıkmıştır. Bu durumda, BAB çimentosu kullanımı ile durabilite için çok yüksek oranda çimento tasarrufu sağlanabileceği tahmin edilmektedir ve dayanıklılık bakımından çok zararlı ortam şartlarına dirençli beton yapıların inşası mümkün olacaktır [13].

Özellikle su ve kimyasallara karşı geçirimsizliğin önemli olduğu her türlü beton yapıda (beton yollar, büyük sulama kanalları, önyüzü beton kaplı barajlar, kemer barajlar, baraj dolu savakları, köprü ve viyadükler) BAB çimentosunun kullanılması birçok avantajı da beraberinde getirecektir.

Borun, nötron tutma özelliği oldukça yüksektir. Radyasyon geçirgenliği düşüktür. Bor kullanılması ile fırındaki toz klinker üretimi granüler yapıya dönüşmektedir. Çevre kirliliği emisyonlarını % 10 oranında düşürmektedir [13].

2.6.6.1.4 Borlu Çimentonun Potansiyel Kullanım Alanları

- Deniz yapıları
- Baraj gövde betonları ve baraj önyüzü kaplamaları
- Baraj dolu savakları ve nehir regülatörleri
- Köprüler
- Viyadükler
- Tünel kaplamaları
- Beton yollar
- Nükleer santraller
- Yüksek yapılar
- Büyük kapasiteli su depoları
- Santral binası inşaatında
- Rezervuar beton kaplamalarında

2.7 Çimento

2.7.1 Çimento Tarihi

“Çimento” sözcüğünün kökeni olan “Caementum” u ilk defa Romalı mimar-mühendis Marcus Vitruvius Pollio (M.Ö. 1. YY) “De Architectura” adlı eserinde kullanmıştır. Bu eserinde Vitruvius, toz halinde bulunan ve büyük binaların inşasında kullanılan bir malzemedir “Caementum” olarak bahsetmektedir [16].

Antik çağlarda yapılar topraktan veya kesme taştan inşa edilmişlerdir. Bağlayıcı olarak kullanılan ilk malzemeler sönmüş kireç ve alçıdır. Hititler (M.Ö. 2000-1100) ve Fenikeliler (M.Ö. 3000-60) tarafından sönmüş kireç kullanılmıştır. Büyük olasılıkla bu malzeme daha önceden de biliniyordu. Sönmüş kireç-puzolan karışımı hidrolik bağlayıcıları ilk kullananlar, her ne kadar Romalılar olarak bilinse de, Hititliler ve Giritlilerdir [16].

Romalılara, kireç-puzolan karışımı hidrolik bağlayıcıyı tanıtanlar büyük olasılıkla Anadolu’ dan İtalya’ ya göç eden Etrüskler (M.Ö. 700-400) veya Yunanlılardır. Eski Yunanlılar ve Romalılar killi kalkerleri pişirerek su kireci elde ettiler. Aynı zamanda da bazı volkanik formasyonların ince öğütülüp kireç ve kum ile karıştırıldıklarında kireç harcından daha kuvvetli olmakla kalmayıp suya karşıda daha dayanıklı bir malzeme elde edileceğinin bilincine varmışlardır [17].

Eski Mısırlılar M.Ö. 2000 yıllarında alçıyı bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Mısır piramitlerinden alınan örnekler incelendiğinde harçların alçıdan yapılmış olduğu görülmüş ve Mısır uygarlığında kireç bazlı harçların ilk defa, Büyük İskender’ in Mısır’ ı fethinden (M.Ö. 332) sonra, I. Ptolemaios Soter döneminde, Amon surlarının restorasyonunda kullanıldığı saptanmıştır. Ortaçağda, 18. yüzyıla kadar, Avrupa ve Asya’ da kireç-puzolan karışımı hiçbir yenilik yapılmadan kullanılmış, hatta kalite olarak da geriye gitmiştir [16].

Kullanılan en eski çimento malzemelerinden birisi “mud” dur ki; o, bugün bile dünyanın çeşitli yerlerinde blok ve birimlerin inşaatında bağlanma kapasitesini artırmak için kıyılmış yaprak ve başka bitkisel liflerle birlikte karıştırılarak hazırlanmaktadır [17].

2.7.2 Türkiye’ de Çimento Üretimi Tarihi

Ülkemizde ilk çimento fabrikası İstanbul Darıca’ da 1911 yılında 20.000 ton/yıl kapasite ile kurulmuştur. Bu fabrika 1923 yılında daha da büyütülerek, Türkiye’ nin toplam çimento üretim kapasitesi yılda 40.000 tona yükselmiştir. 1950’ li yıllara kadar Ankara, Zeytinburnu, Kartal ve Sivas’ ta dört yeni fabrika kurulmuş ve toplam kapasite 37.000 ton/yıl kapasiteye ulaşmıştır [18].

1953 yılında Türkiye Çimento Sanayi T.A.Ş. (ÇİSAN)’ nin kurulması ve bunun sonucu olarak üretimin artması ile birlikte çimento hızla tüketilen temel maddelerden biri haline gelmiştir [19].

Türkiye 1970’ den sonra çimento ihraç edebilir duruma gelmiştir. Ancak devam eden iç talep artışı zaman zaman bölgesel bazda çimento ithalatını gerektirmiştir [19].

1978-1983 yılları arasında dünyada patlayan inşaat krizi, Türkiye’ nin büyük oranda ihracat yapmasını sağlamıştır. 2001- 2007 yılları arasında % 64 büyüyen Türkiye çimento pazarı, 2008 yılında da global krizin etkisine rağmen % 2’ lik bir büyüme kaydetmiştir.

Tablo 2.11: Türkiye’ deki çimento tesislerinin bölgelere göre dağılımı [20]

Bölge	Entegre Tesis	Öğütme Tesisi
Marmara	10	3
Ege	4	3
Akdeniz	6	3
Karadeniz	7	4
İç Anadolu	10	4
Doğu Anadolu	5	2
Güney D. Anadolu	6	1
Toplam	48	20

2.8 Çimento Üretimi

Genel olarak bağlayıcı maddeler, toz halinde, su ile reaksiyona giren, bir süre plastik davranış gösteren ve daha sonra katılaştıran malzemelerdir. Bağlayıcı malzemeler; hidrolik bağlayıcılar (havada ve suda katılaşabilen) ve hava bağlayıcılar (sadece havada katılaşabilen) olmak üzere ikiye ayrılır. Birinci gruba çimentoları, ikinci gruba ise sönmemiş kireci (CaO) örnek verebiliriz.

Portland çimentosunun üretiminde iki ana hammadde kullanılır; kireçtaşı, marn gibi kalkerli malzemeler ve içerisinde önemli miktarda silis bulunan kil, şeyl, şist, kum gibi malzemelerden oluşan killi malzemeler. Bu iki ana hammadde dışında çimento içerisinde ani prizi önlemek için % 3-6 arasında alçıtaşı ve doğal ya da yapay puzolanlar da (tras, tuf, uçucu kül, cüruf, vs.) katılır. Kalkerli malzemeler çimentonun yaklaşık 3/4' ünü geri kalanını da killi malzemeler oluşturur. Puzolanların kullanılması ile birlikte bu oranlar değişir.

Kalkerli ve killi hammaddeler uygun oranlarda bir arada öğütülür. Bu durumdaki hammaddeye Fransızca' da un anlamına gelen farin denilir. Bu karışım kendi eksenini etrafında % 3-4 derece eğimle dönen fırınlarda 1350-1500 °C sıcaklıkta pişirilir. Hammadde, fırına su ile ıslatılarak çamur halinde ya da kuru olarak verilebilir. Kuru ya da ıslak süreç olarak adlandırılan bu üretim sistemlerinin birbirine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Döner fırında sıcaklık etkisiyle hammadde içerisindeki kalkerin ayrışması sonucu sönmemiş kireç (CaO) ve kilin ayrışması sonucu da silisyum dioksit (SiO₂), alüminat (Al₂O₃) ve demir oksit (Fe₂O₃) meydana gelir. Fırın sonuna doğru sıcaklığın artması ile bu maddeler arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu klinker olarak adlandırılan ve yapısında çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran silikatlar ve alüminatlar bulunan bir malzeme meydana gelir. Döner fırından çıkan klinker soğutulduğunda henüz bağlayıcılık özelliği yoktur. Bu nedenle değirmenlerde öğütülerek toz haline getirilir. Öğütülme sırasında klinker içerisinde % 3 ile % 6 arasında alçıtaşı (CaSO₄. 2H₂O) eklenerek birlikte öğütülür. Alçıtaşı ilavesi çimentonun priz süresini düzenlemek amacıyla yapılır. Daha sonra tane boyutu 90 ile 6.5 mikron arasında değişen çimento elde edilir [2].

Kalkerli ve killi malzemeler döner fırına yüklendikten sonra sıcaklığın etkisiyle

sırasıyla aşağıdaki olaylar meydana gelir;

- Önce, hammadde içerisinde bulunan serbest su (rutubet) 100 °C civarında buharlaşır.
- Kilin yapısında bulunan en önemli madde $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülündeki kaolindir. 500-600 °C sıcaklık civarında su molekülü kaolinden ayrılır ve kaolin (SiO_2) ve amorf alüminaya (Al_2O_3) dönüşür.
- 600-700 °C sıcaklıklarda kalker içerisinde bir miktar magnezyum karbonat (MgCO_3) varsa bu madde ayrılarak magnezyum oksit (MgO) haline dönüşür.
- 900 °C sıcaklık civarında kalsiyum karbonat (CaCO_3) sıcaklık nedeniyle ağırlığının yaklaşık % 44' ünü oluşturan karbondioksiti (CO_2) kaybederek sönmemiş kirece (CaO) dönüşür.
- 900-1200 °C sıcaklıkta sönmemiş kireç, silis ve alümina arasında kimyasal reaksiyonlar başlar ve kireç ile silisin reaksiyonu sonucunda kalsiyum silikatlar, sönmemiş kireç ile alüminanın tepkimesi sonucunda ise alüminatlar meydana gelir.
- 1250-1280 °C' ler arasında oksitlerin eriyik haline dönüşmeye başlamasından sonra çimento bileşenleri ortaya çıkar.
- Sıcaklığın artması ile birlikte bu tepkimeler daha da hızlanarak başlı başına bir ürün olan klinker meydana gelir [2].

2.9 Portland Çimentosunu Oluşturan Oksitler ve Çimentonun Yapısı

Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları Tablo 2.12' de verilmiştir [21]. Tablodan görüleceği üzere Portland çimentosu bileşiminde yüksek miktarlarda sönmemiş kireç, silis, alümina ve demir oksit vardır.

Kalkerli hammaddenin ayrışması sonucu kireç, killi hammaddelerin ayrışması sonucu ise silis ve alümina meydana gelir. Kükürt trioksit ise klinker öğütülerek eklenen alçıtaşından ileri gelir. Kükürt trioksit, magnezyum oksit ve alkali maddeler çimento için istenmeyen maddeler olmakla birlikte Tablo 2.12' deki oranlar içerisinde ise çimento için zararsızdırlar. Döner fırında sıcaklığın etkisi ile meydana gelen tepkimeler sonucu çimentonun dört ana bileşeni meydana gelir. Silisyum dioksit (SiO_2) kireç ile birleşerek dört tür kalsiyum silikat meydana getirir. Alümina (Al_2O_3) kireç (CaO) ile birleşerek dört çeşit kalsiyum alüminanın oluşmasına neden olur.

Demir üç oksitin alümina ve sönmemiş kireç ile tepkimesi sonucu da tetrakalsiyum alümina-ferrit (C_4AF) bileşiği meydana gelir. Döner fırındaki tepkimeler sonucu çimentonun çok büyük bir kısmını trikalsiyum silikat, dikalsiyum silikat, trikalsiyum alüminat ve tetrakalsiyum alümina-ferrit oluşturur [2,21].

Portland çimentosunun kimyasal bileşimi, içinde bulunan maddelerin miktarına göre değişiklik gösterir. Tablo 2.13' de çimentonun ana bileşenleri, ana bileşenlerin özellikleri tablo 2.14' de verilmiştir.

Tablo 2.12: Portland çimentosunu oluşturan oksitler [21]

Eleman	Oksit	Çimento Kimyasına Göre Sembolü	Miktar %
Kireç	CaO	C	60-67
Silisyum Dioksit	SiO ₂	S	17-25
Alümina	Al ₂ O ₃	A	3-8
Demir Oksit	Fe ₂ O ₃	F	0.5-6
Kükürt Trioksit	SO ₃	S	1-3
Magnezyum Oksit	MgO	M	0.1-4
Alkaliler	Na ₂ O+K ₂ O	N+K	0.2-1.3

Tablo 2.13: Çimentonun ana bileşenleri [2]

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Sembolü	Ağırlık≈ %
Trikalsiyum silikat	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	50
Dikalsiyum silikat	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	25
Trikalsiyum alüminat	3CaO. Al ₂ O ₃	C ₃ A	12
Tetrakalsiyum alümina-ferrit	4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	8
Alçıtaşı	CaSO ₄ . 2H ₂ O	CSH ₂	3.5

Çimento ana bileşenleri hidrasyonlarını değişik zamanlarda tamamlarlar. Örneğin; C₃A ilk üç gün sonunda hidrasyonun % 70' ini tamamladığı halde C₂S aynı zaman aralığında ancak % 12 ölçüsünde hidrasyona uğrar. Tepkime hızı ile hidrasyon ısısı arasında doğrudan bir ilişki olduğundan aynı durum tepkime hızı ile priz süresi

için de geçerlidir. Tablo 2.13' den görüleceği üzere silikatlar çimentonun yaklaşık % 75' ini oluşturup çimentonun esas yapısını oluştururlar.

Silikatlar çimentonun nihai bağlayıcılık değerini belirleyen bileşenlerdir. C_3S ve C_2S hidratasyon sonunda benzer ürünleri meydana getirir. Bu ürün kısaca C-S-H olarak tanımlanan kalsiyum-silika-hidrat adı verilen tobermorit bileşimidir. Ancak her iki bileşenin hızları açısından farklılıklar vardır. C_3S ' in tepkime hızı ve ısı C_2S ' e göre daha yüksektir. Ayrıca C_3S ' de yan ürün olarak meydana gelen $Ca(OH)_2$, C_2S ' e göre iki kat daha fazla olup bu istenmeyen bir durumdur. Özellikle su yapılarında serbest kirecin çözünmesi sonucu dayanım ve dayanıklılık problemleri ortaya çıkar.

Tablo 2.14: Portland çimentosunun ana bileşenlerinin özellikleri [2]

Çimento özellikleri	Bileşenler ve Özellikleri			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Reaksiyon hızı	Orta	Yavaş	Hızlı	Orta
Hidratasyon ısı	Orta	Az	Çok	Orta
Bağlayıcılık değeri				
- İlk zamanlar	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
- Sonlarda	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük

C_3A bileşeni su ile birleştiğinde çok hızlı tepkimeye girerek ani prize neden olur. Bu olayı yavaşlatmak için klinkerin öğütülmesi sırasında içerisine bir miktar alçıtaşı katılır. Ancak, eğer C_3A ve ilave edilen alçıtaşı miktarı fazla olursa etrenjit oluşarak genişmeye yol açan ürünlerin meydana gelmesine neden olabilir. Bundan dolayı sülfatlı sularda C_3A yüzdesi sınırlanmış olan çimentoların kullanılması önerilir. C_4AF bileşeni, su ve alçıtaşı arasında da benzer tepkime gerçekleşmekle birlikte bu tepkime şiddetli bir şekilde meydana gelmez. Portland çimentosu kimyasal olarak analiz edildiğinde, bileşimde en fazla miktarda kireç olduğu görülür. Kireç çimento ana bileşenlerinin oluşmasında görev alır. Bu oluşum için gerekli kireç miktarının dışında serbest kirecin fazla olmaması istenir. Aksi takdirde fazla kireç ve su birleştiği zaman genişletirici etkisi olan $CaCO_3$ ' in oluşmasına yol açar. Çimento bileşiminde yaklaşık olarak % 21' lik bir oranla silis ikinci bileşendir. Bileşimdeki SO_3 de klinkere katılan alçıtaşından kaynaklanır. Fazla miktarda olması durumunda

C₃A ve su ile tepkimeye girerek genişletirici etkisi olan kalsiyum-sülfo-alüminahidrat ürünlerinin meydana gelmesine neden olur. MgO ve alkaliler de çimento için faydalı olmayan bileşiklerdir. MgO genişletirici etkisi olan MgCO₃' in oluşmasına neden olur. Sodyum, potasyum alkalileri ise agrega içerisinde bulunabilecek reaktif silis ile tepkimeye girerek genişletirici etkisi olan alkali silis jellerinin meydana gelmesine neden olur [2,22]. Açıklamalardan da anlaşılacağı üzere çimento hammaddelerinin bileşimi ve miktarı çimentonun kimyasal yapısını etkileyen en önemli faktördür.

2.10 Portland Çimentosundaki Ana Bileşenlerin Miktarının Tayini Yöntemleri

Portland çimentosunun veya klinkerin kompozisyonunda yer alan bileşenlerin miktarlarının tayininde aşağıdaki üç yöntem kullanılmaktadır [5].

- X ışını kırılma yöntemi
- Optik veya elektron mikroskobu ile inceleme yöntemi
- Hesap yöntemi

Kullanılan yöntemler arasında en çok ve en kolay şekilde uygulanan yöntem hesap yöntemidir. Çimentodaki ana bileşenlerin oranlarının hesap yöntemiyle tayini için Bogue denklemleri denilen bir dizi denklem kullanılmaktadır [5].

$$\begin{aligned} \% C_3S = & (4.071 \times \% CaO) - (7.600 \times \% SiO_2) - (6.718 \times \% Al_2O_3) - \\ & (1.430 \times \% Fe_2O_3) - (2.852 \times \% SO_3) \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\% C_2S = (2.876 \times \% SiO_2) - (0.7544 \times \% C_3S) \quad (3.2)$$

$$\% C_3A = (2.650 \times \% Al_2O_3) - (1.692 \times \% Fe_2O_3) \quad (3.3)$$

$$\% C_4AF = (3.043 \times \% Fe_2O_3) \quad (3.4)$$

Yukarıdaki denklemleri kullanabilmek için $Al_2O_3 / Fe_2O_3 > 0.64$ şartının sağlanması gerekmektedir. Eğer bu sağlanamıyorsa, çimento içerisinde bir kalsiyum alümino-ferrit katı eriği, (C₄AF + C₂F), kullanılması gerekmektedir [19].

Bogue denklemlerinde kullanılan CaO, toplam CaO - serbest CaO olarak alınmaktadır. Bogue denklemleri, katkılı çimentoların ana bileşimlerinin hesaplanmasında kullanılmamaktadır. Dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan

birisi de, Bogue denklemlerinin kullanılabilmesinde aşağıdaki varsayımların geçerliliğıdir.

1. Ana bileşenlerin oluşumuna yol açan kimyasal reaksiyonlar denge durumuna gelmiştir ve soğuma koşulları bu dengeyi değıştirmemektedir.

2. Hammadde de yer alan oksitler ana bileşenlerin oluşumunda tam olarak yer almakta ve hammaddedeki tali maddeler ihmal edilmektedir.

3. Kalsiyum silikatlı ana bileşenler saf haldedir ve içerlerinde tali oksitler yer almamaktadır [5].

2.11 Çimento Hammadde Kompozisyonunun Tayini

Bilindiğı üzere çimentoyu oluşturan ana bileşenler kütle yüzdelerine göre CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ şeklinde sıralanır. Hammadde karışımı hazırlanırken karışımın kütlece bu bileşenleri ihtiva etmesine dikkat etmek gerekir. Yalnızca bir hammadde ana bileşenlerin istenilen oranlarda bulunması çok nadirdir. Genellikle iki hammaddenin (kalker ve kil) karıştırılması ve bu karışıma küçük miktarlarda düzeltici malzemenin ilavesiyle çimento üretimine uygun hammadde karışımları elde edilir [5].

Çimento hammaddesi kompozisyonunun hesaplanmasının amacı, döner fırından elde edilen klinkerin istenilen kimyasal ve mineralojik kompozisyonda olmasını sağlamaktır [19].

Çimento üretimine uygun bir hammadde karışımı hazırlayabilmek için birtakım modüllerin ve ifade ettikleri anlamların çimento üreticisi tarafından çok iyi bilinip analiz edilmesi gerekir. Bu modüller, hidrolik modül, silika modülü, alümin modülü, kireç doygunluk faktörü ve kireç standardıdır [5].

2.12 Çimentonun Bazı Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

2.12.1 Hidratasyon

Çimento su ile temas ettiğinde su ile birleşerek önce katılaşır (priz) sonra da sertleşerek yeni ürünler meydana getirir. Çimento ve suyun birleşerek kimyasal tepkimelerin ortaya çıkması olayına çimentonun hidratasyonu denir. Çimentonun

hidratasyon yapabilmesi için öncelikle çok ince öğütölmüş olması gereklidir. Çimento hidratasyonu, yaklaşık 100 saatte tamamlanmış gözükse de yıllarca devam eden bir olaydır. Bu olaya hidratasyon kinetiği denilmektedir [16]. Hidratasyonun bir başka özelliği ise bunun ekzotermik bir tepkime oluşudur. Hidratasyon tepkimeleri oldukça karmaşık olmakla birlikte bu tepkimelerin nasıl gerçekleştiği tam olmamakla birlikte büyük ölçüde çözülmüştür. Hidratasyonun seyri ya da kinetiği birbirinden farklı şu yöntemler ile belirlenir;

- Çimento pastasındaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının ölçülmesi,
- Hidratasyon sırasında çıkan ısının ölçülmesi,
- C_3S miktarındaki azalmanın belirlenmesi,
- Çimento pastası özgül ağırlığının belirlenmesi,
- Kimyasal olarak bağlanmış su miktarının belirlenmesi,
- Hidrate olmamış çimento miktarının ölçümü [16,23].

Hidratasyon olayının üç önemli özelliği vardır.

1- Çimentonun klinker halinde, yani öğütölmemiş iken su karşısında reaksiyon yapmamasıdır. Çimentonun hidratasyon olayını yapması için gayet ince bir şekilde öğütölmeli gereklidir. Bu özellikten dolayı klinkerin açık havada bırakılmasında bir sakınca yoktur.

2- Hidratasyon olayının zamanın bir fonksiyonu olmasıdır. Başka bir deyişle çimentodaki karmaşık bileşimlerin su ile yaptıkları kimyasal reaksiyon kısa bir zamanda sona eren bir reaksiyon değildir; tam tersine senelerce süren bir olaydır. İşte zaman içerisinde gelişmekte olan bu olaya “hidratasyon sinetiği” denilmektedir.

3- Hidratasyon olayının ekzotermik bir olay olması, başka bir deyişle hidratasyon esnasında çimento hamurundan dışarıya verilmesidir. Dışarıya çıkan bu ısı hidratasyonun başında fazla olmasına rağmen zamanla azalarak hidratasyon olayı devam eder [16].

2.12.2 Priz

Hidratasyon olayı gelişerek belli bir seviyeye ulaşınca bağlayıcı madde hamuru yavaş yavaş plastik özelliğini kaybetmeye başlar. Hamurun viskozitesinde belirli bir artış görülür. Bu olay prizin (katılma) başlangıcıdır. Hidratasyonun ilerlemesi ile birlikte hamur plastikliğini tamamen kaybeder. Bu durum da priz sonu olarak

tanımlanır. Priz çimento ve dolayısıyla beton için önemli bir olaydır. Bu nedenle priz başlama süresi TS EN 197-1 standardında 32.5 dayanımlı çimentolar için ≥ 75 dakika, 42.5 dayanımlı çimentolar için ≥ 60 dakika ve 52.5 dayanımlı çimentolar için ise ≥ 45 dakika şeklinde sınırlanmıştır. Çimentoya alçıtaşı katılmaması durumunda bu sürenin 8-15 dakika arası olacağı bilinir [2,24]. Sıcaklık, yoğurma suyu miktarı, çimentonun nemli olup olmadığı, havalandırılıp havalandırılmadığı gibi durumlar prize etki eden fiziksel etkenlerdir. Bunlar içerisinde sadece sıcaklık prizi hızlandırır, diğerleri ise geciktirici etkenlerdir. Kimyasal katkı maddeleri ile de prizi etkilemek mümkündür. Çimento inceliği olarak tanımlanan çimento özgül yüzeyinin artması ile de priz süresi kısalır.

Çimento prizi ile ilgili bilinen iki teori vardır. Bunların birincisi ve en eski olanı kristalizasyon teorisidir. Le Chatelier tarafından geliştirilen bu teoriye göre priz; susuz çimento bileşenlerinin çözeltiye geçtikten sonra hidrasyon sonucu çökerek geometrik bir düzene göre dizilip kenetlenmesi olayıdır. Bu teori çözünme-çökme teorisi olarak da bilinir. İkinci teori ise 1893' te W. Michaelis tarafından geliştirilen kolloid teorisidir. Bu teoriye göre çimento kolloidal jeller olarak çöker, sertleşir, kurur ve büzülür [2].

2.12.3 Sertleşme

Hidrasyon ve onu takip eden katılma olayını izleyen, çimento hamuru içyapısının şekillenmesine neden olan sertleşme olayıdır.

Elektronik mikroskoplar ile yapılan incelemelerde, içyapıda hidrasyon sonunda meydana gelen hidrasyon ürünleri (hidrasyon ürünü jeller, jel boşlukları, vs.) görülmüştür. Hidrasyonun ilerlemesi ile makro ve kılcal boşluklar azalır, buna karşın mikro ve jel boşlukları ile jelleşme (C-S-H, CH) artar. Çimento özellikleri ve bileşenlerinin hidrasyon süreci üzerinde etkisi olduğu bilinir. Özgül yüzeyin büyümesi ile de dayanımlarda artışlar kaydedilir. Çimento taneleri ile suyun temas etmesi sonucu, çok büyük özgül yüzey alanına sahip hidrate jellerin meydana gelmesi ile sertleşme olayı gerçekleşir. Çimento özgül yüzeyinin 3000-4000 cm^2/g arasında olduğu buna karşılık meydana gelen hidrate jellerin ise 2×10^6 ile 6×10^6 cm^2/g arasında özgül yüzeye sahip oldukları bilinmektedir [16].

2.12.4 Hacim Sabitliği

Çimento bileşiminde fazla miktarda serbest kireç (CaO) veya magnezyum oksit (MgO) bulunması durumunda çimento hamurunun hacmi genişleyebilir. Bu maddeler döner fırının içerisindeki oluşumları sırasında yeterli sıcaklığın üzerinde bir sıcaklığa tabi tutuldukları için çok yavaş bir şekilde hidrasyon yaparlar. Bu nedenle çimentonun içerisindeki serbest CaO ve MgO' nun su ile tepkimeleri çimento hamuru veya beton sertleştikten aylar sonra meydana gelir. Bu oksitlerin hidrasyonu sonunda sertleşmiş çimento hamurunda genişleme oluştuğundan beton yapılarda iç gerilmeler ve çatlamlar meydana gelebilir [2].

2.13 Çimento Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve Katkı Maddeleri

Çimento; başlıca silisyum, kalsiyum, alüminyum ve demir oksitleri ihtiva eden hammaddelerin teknolojik metotlarla sinterleşme derecesine kadar pişirilerek elde edilen "klinker" adlı yarı mamul maddenin tek veya daha fazla cins katkı maddesi ile öğütülmesi sonucu elde edilen hidrolik bağlayıcıdır [25].

Çimento üretimi için gerekli temel malzemeye "hammadde", bundaki eksikleri tamamlamada kullanılan ek maddelere de "katkı maddeleri" denilmektedir. Hammadde ve katkı maddelerine ek olarak, kimyasal içeriği klinkerin özelliklerine uygun, doğal ya da yapay malzemeler de yardımcı maddeler olarak tanımlanmaktadır [25].

Çimento üretiminde kullanılan ana hammaddeler kireçtaşı, kil ve marndır. Klinker üretiminin ana komponentleri olan CaO için kalker (kireçtaşı); SiO₂; Al₂O₃ ve Fe₂O₃ için de kil mineralleri temel kaynaklardır. Marn gibi bu dört oksidi bünyesinde bulduran malzemeler de çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır [2].

Çimento üretiminde kullanılacak olan hammaddelerin uygunluk dereceleri, onların kimyasal bileşimleri ile orantılıdır. Kireçtaşı bileşeni için kireç standardı bir kriter olarak kullanılmaktadır. Bu değer SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ gibi bileşenler hakkında bilgi verir ve aynı zamanda CaO içeriği konusunda da aydınlatıcıdır. Kil minerali olarak kullanılacak silikat ve alümina oranı dikkate alınarak değerlendirilmektedir. [2].

Çimento sanayinde kullanılan ve KUHL tarafından CaCO_3 oranına göre yapılan sınıflandırma Tablo 2.15’ de verilmiştir [26].

Tablo 2.15: Çimento ana bileşenlerinin % CaCO_3 oranına göre sınıflandırılması

Hammadde Adı	% CaCO_3
Mermer	99-100
Kireçtaşı (Kalker)	90-98
Kalkerli Marn	75-90
Marn	40-75
Killi Marn	10-40
Marnlı Kil	2-10
Kil	0-2

Ana hammaddeler dışında, klinker üretimi için geçerli katkı maddeleri ise, ham karışımın kimyasal bileşimini düzeltici yönde etkiye sahip; FeSiO_2 ya da Al_2O_3 içerikli materyallerdir. Bunlara örnek olarak fırınlanmış Pirit, düşük tenörlü demir cevheri, laterit, kuvarslı kum ya da metamorfik kayaçların bozulmasıyla oluşan kuvarslı materyaller ve boksitler verilebilir. Ülkemizde beyaz çimento üretimi için büyük miktarda kaolin kullanılmaktadır. Sert ve alüinitli kaolinler de bu amaçla kullanılabilirdiği gibi önemli ölçüde çimento kaolini de ihraç edilmektedir [26].

Ayrıca klinkerin öğütülmesi esnasında alçıtaşı, yapay ve doğal puzolanik maddeler, yüksek fırın cürufu, silisli ve kalkerli uçucu küller, silis dumanı ve son yıllarda belirli oranlarda kalkerde değişik tip çimento üretimlerinde kullanılmaktadır [26].

2.13.1 Kalker (Kireçtaşı)

Kimyasal bileşiminde en az % 90 CaCO_3 bulunan kayaçlara kalker ya da kireçtaşı adı verilmektedir. Ayrıca kireçtaşı ifadesi, kimyasal bileşiminde % 90’ a kadar CaCO_3 , mineralojik bileşiminde ise % 90’ a kadar kalsit içeren kayaçlar için de yer bilimciler tarafından kullanılmaktadır.

Kalsit ve aragonit, kalsiyum karbonatın iki ayrı kristal şekli olup, teorik olarak % 56 CaO ve % 44 CO₂ içerir. Ancak bu mineraller doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. İkincil derecede değişik madde ve bileşiklerin içinde yer alması nedeniyle orijinal halde sarı renkli olup, kahverengi ve siyah renklerde de görülebilmektedir. Kalkerin sertlik derecesi 3, özgül ağırlığı 2.5-2.7 gr/cm³ arasındadır.

Kalkerlerin en çok içerdikleri ve teknolojik özelliklerini çimento sanayinde yansıtan kil, kalsiyum ve magnezyum karbonat % miktarlarına göre yapılan ayırım ve sınıflama olarak birçok ülkede kullanılan isimlendirme ülkemizde de kullanılmaktadır.

Kayacın tüm kimyasal bileşimindeki CaCO₃ miktarı %90' dan fazla olduğundan kalker olarak adlandırılır ve % 98.5' den fazla CaCO₃ olduğunda çok fazla saf kalker sınıfına girer [27].

Tablo 2.16: Türkiye' de kullanılan kalkerlerin isimlendirilmesi [27].

% CaCO ₃	İsimlendirme	% MgCO ₃	
		5-30	> 30
90-100	Kalker	Dolomitik kalker	Dolomit
85-90	Marnlı kalker	Dolomitik marn	Marnlı dolomit
70-85	Kalkerli marn	Dolomitik kalkerli marn	Dolomitik marn
50-70	Marn	Dolomitli marn	Dolomitli marn
30-50	Killi marn	Dolomitik killi marn	Dolomitik killi marn
10-30	Marnlı kil	Dolomitik marn	Dolomitik marnlı kil
0-10	Kil	Kil	Kil

Tablo 2.17: CaCO₃ içeriğine göre kalkerlerin sınıflandırılması [27]

İsimlendirme	% CaCO ₃	% CaO
Çok fazla saf kalkerler	> 98.5	> 55.2
Çok saf kalkerler	97-98.5	54.3-55.2
Orta saf kalkerler	93.5-97.5	52.4-54.3
Az saf kalkerler	85-93.5	47.6-52.4
Saf olmayan kalkerler	< 85	< 47.6

2.13.2 Kil

Kil terimi; endüstriyel alanda kesin sınırlarla saptanarak tanımlanmasına rağmen, hammadde olarak çeşitli alanlarda çok geniş kullanımı vardır. Kil, yerbilimciler tarafından killi kayaç ve killer olarak iki anlamda kullanılmaktadır. Bu açıdan kil minerallerinden oluşmuş kayaçlar olarak tanımlandığı gibi, bazı kaynaklarda tane boyutları 2 mikrondan daha küçük parçacıklardan oluşmuş kayaçlar veya çökeller olarak da tanımlanmaktadır. Kil minerallerinin temel özelliği kimyasal bileşimlerinde Al_2O_3 bulunması ve sulu alüminyum silikatlardan meydana gelmiş olmasıdır. Demir, alkaliler ve alkali topraklarda değişik miktarlarda yer almaktadır [27].

Killer genellikle mineralojik bakımdan plastik olan ve olmayan unsurları içerirler. Killerin plastisite özellikleri, mineraller içerisindeki ayırt edici en önemli özelliklerden birisi olup, su ile şekillendirilme özelliğini tanımlamaktadır. Bu özellik kil minerallerinin yapısında bulunan kolloid yüzdesine, killerin tane inceliğine doğrudan bağlıdır. Çimento sanayisinde kullanılan killerin plastisite sayıları % 15-20 arasında olmalıdır. Ayrıca çimento sanayiinde kullanılacak killerde 900-1050 °C’ de sinterleşme olması tercih edilir [27].

Kil terimi; kayaç olarak doğal, topraklı, ince taneli ve su ile karıştırıldığında plastik özellikler gelişen materyalleri içine almaktadır [1].

Çimento hammaddesi olarak kullanılacak killerde mineralojik ve kimyasal özellikler yanı sıra homojenite de çok önemlidir. Killerin kimyasal analizinde Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , SO_3 ve kızdırma kaybı % miktarlarının tespit edilmesi gerekir. Mineralojik analizlerinde ise kil minerallerinin dışında bulunan safsızlıkları oluşturan unsurlar ve bunların % miktarları saptanır. Çimento yapımında kullanılacak kilin kimyasal bileşiminde Al_2O_3/Fe_2O_3 oranı 2/1 civarında olması, SiO_2 % miktarının belirli bir üst sınırdan kalması ve alkali oksitlerin miktarının % 1’ in altında olması istenir. Beyaz çimento yapımında kullanılan kaolin kil minerali olarak çimento sanayiinde ayrı bir önem taşımaktadır [26].

Çimento üretimi için ikinci önemli hammaddedir. Kilin ana maddesi alüminyum silikat hidratlardır. Killer kaolinit grubu (kaolonit, dikit, nakrit, halloisit)

montmorillonit grubu (montmorillonit, beidellite, nontronite, saponite) ve alkali içerikli kil grubu (ilit) olarak gruplandırılır [5].

Killerin kimyasal kompozisyonu içerdikleri demir oksitler, demir sülfür, kum, kalsiyum karbonat gibi kimyasal bileşenlerin miktarıyla değişir. Demirli bileşikler kilde temel renk verici maddelerdir ve aynı zamanda organik maddelerde killere farklı renkler verebilir. Saf kil beyazdır [5].

Çimento sektöründe kullanımında belirli bir standardı olmayan kil örneklerinin ülkemizde bölgeler genelinde mineralojik yapıları incelendiğinde çoğunlukla kuvars, kalsit, feldspat (albit, sanidin) dolomit, illit, muskovit ve klorit mineralojik ve kimyasal özellikleri bakımından bölgelere göre çok büyük farklılıklar göstermemektedir [19].

2.13.3 Marn

Kalker ve kilden % 50-70 oranında kalker ve % 30-50 oranında kil karışımından, oluşmuş kayaca marn denilmektedir. Çimento klinkeri, ortalama % 70 kalker ve % 30 kil içeren hammadde karışımının öğütüldükten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilmektedir. Marn, doğal olarak bu bileşimi taşıdığından veya bu bileşime çok yakın özellikte bulunduğu için ideal çimento hammaddesidir; ayrıca kalkere göre daha yumuşak olması nedeniyle kolay öğütülebilmekte, kırma-öğütme işlemleri sırasında enerji tüketimi düşük olmaktadır. Kalker ve kil oranına göre marnların isimlendirilmesi Tablo 2.18’ te verilmiştir.

Tablo 2.18: Kalker ve kil oranlarına göre marnların isimlendirilmesi

Kayaç Adı	Kalker/Kil (max)
Kalker	9/1
Marnlı Kalker	7/3
Kalkerli Marn	1/1
Marn	1/3
Marnlı Kil	1/4
Kil	1/9 - 1/10

Çimento yapımında genellikle % 70 kalker ve % 30 kil içeren “Marnlı Kalker” kullanılması klinkerin kimyasal bileşimine en yakın doğal kayaç olduğu için tercih edilmektedir. Hatta marnlı kalkere “Amerikan Rock” ve “Doğal Çimento Kayası” denilmesi de bu yüzdendir. Uygun kimyasal ve litolojik bileşimdeki kalkerli marnın hammadde olarak kullanılma avantajları, kolay sökülebilir, yumuşak olması, işletme ve öğütme kolaylığı ve yakıttan tasarruf sağlamaktadır.

Marn oluşumlarında sürekli bir devamlılık vardır. Yatay ve düşey doğrultularda homojen litolojik yapı ve kimyasal bileşim göstermesi marnın en önemli çimento hammaddesi olması avantajını oluşturur [27].

2.13.4 Alçıtaşı

Çimentonun üretiminin başlamasıyla birlikte çimento içinde alçı kullanımı da başlamıştır. Alçı esas olarak çimentoya priz düzenlemek için ilave edilir. Alçı çimentoyu ani prizden korur ve böylece betonu birkaç saat işlenebilir yapar.

Alçıtaşı iki molekül su ihtiva eden kalsiyum sülfattır ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Çorak ve kum iklim şartları altında deniz suyunun buharlaşması neticesinde tortul kayaçlar olarak oluşmuştur. Ülkemizde bölgeler genelinde alçıtaşı örnekleri çoğunlukla esas olarak Jips mineralinden meydana gelmiş olup, bazı alçıtaşı örneklerinde bu mineralin yanında anhidrit ve bassanit minerallerine de rastlanmıştır [19].

Alçıtaşı (jips), çoğunlukla beyaz ve yumuşak bir mineral olup, özgül ağırlığı 2.3, sertliği 1.5-2(Mohs Sertliği) civarındadır. Asitlerden etkilenmez suda az çözünür. Alçı, kimyasal formülü $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan alçıtaşının uygun sıcaklıkta (140-200 °C, ortalama 163 °C) ısıtılarak, atmosfer basıncı altında kısmi dehidrasyon işlemine uğrattılıp, öğütülmesi ve elenmesi ile elde edilir.

2.13.5 Oksitli Demir Cevheri

Çimento sanayinde kullanılan demir cevherleri hematit-olijist, götit ve limonittir. Demir yanında alümina kaynağı olarak da çimento sanayinde samozit ve türingit kullanılabilir. Çimento sanayinde kullanılan hematit ve limonitde istenmeyen safsızlıklar ve sınır değerleri aşağıda özetlemektedir.

- Kükürt, sınır değeri: % 0.25-1.

- Arsenik, sınır değeri: % 0.5.
- Serbest silis asidi, sınır değer: % 1.
- Fosfor, sınır değeri: % 0.5.
- Klor ve diğerleri.

Demir cevherinin içinde demirle birlikte aynı parojeneze giren metalik cevherler ile tali derecede krom, bakır, nikel, kurşun, manganez ve kobalt elementlerinin çeşitli bileşikleri ve bu bileşiklerin mineralleri de bulunabilir. Bunların varlıkları imento rengine etki eder ve % 1' i geçmeleri istenmez [27].

2.13.6 Mineral Katkılar

Beton ya da daha genel anlamıyla çimentolu sistemlerin taze ve sertleşmiş durumdaki bazı özelliklerini istenilen yönde değiştirmek, zayıf olan özelliklerini iyileştirmek amacıyla beton karışımına giren; temel malzemelerin karılma işleminden hemen önce ya da bu işlem sırasında karışım içerisine katılan kimyasal ve/veya mineral malzemelere beton katkı maddesi denilir.

Bu katkı maddelerinden kimyasal olanları değişik maddelerden üretilmiş yapay malzemelerdir. Sıvı ya da toz halinde bulunurlar. Toz halinde olanları su içerisinde çözünme özeliği gösteren bir yapıya sahiptir. Beton ya da harçtaki kullanım oranları oldukça düşüktür. Daha çok betonun işlenebilirlik, priz süresi, korozyon direnci, terleme, hava içeriği ve su ihtiyacı gibi özelliklerini etkileyerek sonuçta dayanım, dayanıklılık ve hacim sabitliği üzerinde olumlu anlamda önemli bir rol oynarlar [2].

Kimyasal katkı maddeleri;

- Su azaltıcılar (akışkanlaştırıcılar)
- Priz geciktiriciler
- Priz hızlandırıcılar
- Su azaltıcı ve priz geciktiriciler
- Su azaltıcı ve priz hızlandırıcılar
- Yüksek oranda su azaltıcılar
- Yüksek oranda su azaltıcılar ve priz geciktiriciler
- Hava sürükleyiciler
- Diğer katkılar şeklinde sınıflandırılır

Betonda kimyasal katkı kullanımı ile birlikte, betonun ayrışması önlenir, işlenebilmesi kolaylaşır, kıvamı artar, çökme değeri yükselir, su ihtiyacı azalır, priz süresi istenilen yönde değişir, terlemesi kontrol altına alınır, dayanım özellikleri gelişir ve artar, dayanım kazanma hızı istenilen yönde değişir, dayanıklılık artar ve bazı katkıların kullanımı ile çimentodan eksiltme yapılarak daha ekonomik bir beton elde edilir [2]. Çimentoda mineral katkı kullanımının bir diğer yararlı amacı ise ekonomik ve çevresel etkiler bakımından elde edilen kazanımlardır. Çünkü çimento üretiminde 1 ton çimentonun elde edilebilmesi için yaklaşık 1 ton CO₂ gazı atmosfere bırakılmaktadır. Dünyada küresel ısınmaya yol açan CO₂ gazı üretiminin % 7' si çimento endüstrisinden kaynaklanmaktadır. Çimento ve beton performansının geliştirilmesinde uygun puzolanların, uygun miktarlarda, bilinçli bir şekilde kullanılması birçok çevresel, teknik ve ekonomik yararlar sağlamaktadır [16].

Kimyasal katkıları yukarıda sayılan görevlerini yerine getirirken daha çok çimento ile etkileşime girerek bu işlevi sağlarlar. Bu etki çoğu zaman kimyasal mekanizmalar ve olaylarla olmakla birlikte bazen de fiziksel olaylarla meydana gelir. Kullanılan katkıları daha çok kimyasal olarak polimer yapısındadır. Sülfonatlar, naftalenler, formaldehitler, melaminler, polikarboksilatlar ve kopolimerler en çok kullanılanlarıdır [2].

Mineral katkıları da kimyasal olanlar gibi betonun bazı özelliklerini iyileştirmek, ona istenilen doğrultuda yön vermek amacıyla kullanılan, doğada bulunan ya da bazı endüstrilerin yan ürünü ya da atığı olan, puzolanik özellik taşıyan, ince öğütüldüğünde dolgu malzemesi etkisi de gösterebilen malzemelerdir [2,28].

Mineral katkıları elde edildikleri kaynaklara göre üç grupta toplamak mümkündür;

- Doğal malzemeler (volkanik kül ve tuf, diatomit toprağı, bims, taşunu, vs.)
- Endüstriyel atık ya da yan ürün malzemeler (uçucu küller, silis dumanı, yüksek fırın cürufu, vs.)
- Isıl işlem uygulanmış (kalsinasyon) malzemeler (pişirilmiş şeyl, kil, vs.)

Bu mineraller içerisinde suda soğutulmuş yüksek fırın cürufu gibi bağlayıcı özeliğı olanlar, kalkersi uçucu kül, bazı bitümlü şist külleri gibi hem bağlayıcı hem de puzolanik özellikte olanlar, silis dumanı, pirinç kabuğı külü gibi puzolanik

aktivitesi yüksek olanlar, silisli uçucu kül, doğal veya kalsine puzolanlar gibi normal puzolanlar ve ince öğütülmüş kuvars, kalker ve bentonit gibi atıl malzemeler vardır.

Mineral katkıları genelde doğal ve yapay puzolanlardır. Bu nedenle mineral katkıların çok ince öğütülmüş (en az çimento inceliğinde) olmaları, silisli-alümina içeren kimyasal yapıda ve amorf şekilde bulunmaları gerekmektedir. Mineral katkıları kimyasal katkıların aksine çimentolu sistemlere büyük oranda katılırlar. Bu oran bazı çalışmalarda % 70' lere kadar çıkabilir [2]. Bu katkıları ya beton üretimine giren temel malzemeler gibi ayrı bir malzeme olarak betona doğrudan katılarak ya da çimento içerisinde kullanılarak dolaylı bir şekilde karışıma katılırlar. Çimentoya katılabilecek mineral katkıları ve bunların oranları TS EN 197-1 çimento standardı tarafından düzenlenmiştir. Bu standartta da yüksek fırın cürufu, silis dumanı, kalsine edilmiş ve edilmemiş doğal puzolan, silisi ve kalkersi uçucu kül, pişmiş şist ve kalker gibi mineral katkıları tanımlanarak değişik çimentolar içerisinde % 6' dan % 95' e kadar değişik oranlarda kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu standarda göre çimento içerisinde bu katkılarından biri kullanılabileceği gibi bunların birkaçının bir arada kullanıldığı karışımlar şeklinde kullanımlar da mümkündür. Çimento bileşiminin % 90 kadarı dört tür oksitten oluşur. Bunlar C_3S ve C_2S olarak belirtilen kalsiyum silikatlar ile C_3A ve C_4AF olarak belirtilen kalsiyum alüminatlarıdır. Çimento üretiminde mineral katkıları genellikle klinker elde edildikten sonra klinkerle birlikte öğütülerek kullanılırlar. Dolayısı ile çimento elde etmek için daha az hammadde (doğal kaynak) ve daha az enerji kullanılmakta, ortaya daha az sera gazı çıkmaktadır. Katkı maddesi endüstriyel atık ise çevresel yararları daha fazladır. Bu arada toplam bağlayıcı içindeki dört tür oksitin göreceli miktarları katkı miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Mineral katkı olarak kullanılan puzolanlar özel koşullar altında kireçle tepkime veren malzemelerdir. Kireç-doğal puzolan tepkimesi aynı şekilde Portland çimentosu-doğal puzolan karışımlarında da görülür.

Çimentolu sistemlerde mineral katkıların kullanılması ile birlikte şu faydalar sağlanır;

- Sertleşmiş beton yapısındaki boşluk oranı ve serbest kireç miktarı azalır, C-S-H jelleri artar.
- İşlenebilirlik iyileşir, kıvam artar, terleme ve ayrışma azalır.
- Hidratasyon ısısı düşer.

- Alkali silika reaksiyonlarından kaynaklanan genleşmeler azalır.
- Geçirgenlik azalır.
- Çeşitli kimyasallara karşı dayanım ve dayanıklılık artar.
- Bazı katkıların kullanımıyla dayanım özellikleri ve dayanım kazanma hızı artar.
- Çoğu kez çimentodan eksilme yapıldığı için daha ekonomik bir beton elde edilir.
- Doğal kaynakların ve çevrenin korunması sağlanarak, sera gazlarının emisyonu düşer [2].

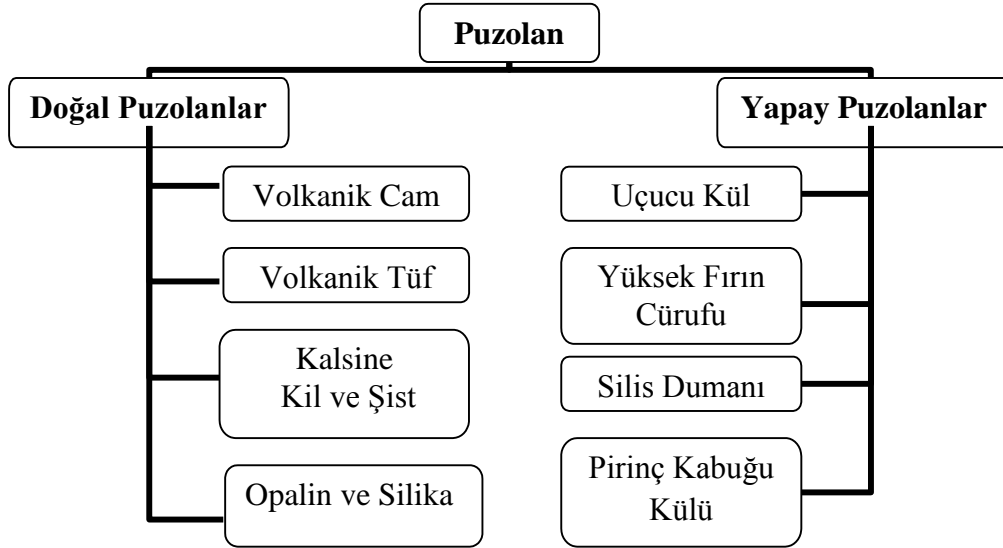
ASTM C 618 ve ASTM C 989; sırasıyla uçucu kül, atık malzemeler ve ısıtım işlem görmüş doğal puzolanlar ile yüksek fırın cürufuyla ilgili standartlardır [29,30]. Türk Standartları içerisinde ise TS 25 tras standardı ve TS EN 197-1 çimento standardı konu ile ilgili başlıca standartlardır [31,32].

2.13.7 Puzolanik Maddeler

Puzolan, ASTM C 618' e göre; kendi kendine bağlayıcılık özelliği çok az olan veya hiç olmayan ancak uygun rutubet şartlarında ve normal ortam sıcaklığında kireç ile reaksiyona girip bağlayıcı özelliği olan ürünler açığa çıkaran, ince toz halindeki silisli veya silisli ve alüminli maddelere denir [33].

Puzolanik maddeler, silisli veya alüminyum silikatlı veya bunların bileşiminden oluşan doğal maddelerdir. Uçucu kül ve silis dumanı puzolanik özelliklere sahip olmalarına rağmen ayrı maddelerde tarif edilmiştir. Puzolanik maddeler su ile karıştırıldığında kendi kendine sertleşmezler fakat, ince öğütüldüğünde ve suyun mevcudiyetinde normal çevre sıcaklığında çözülmüş kalsiyum hidroksitle (Ca(OH)_2), dayanımı geliştiren kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat bileşiklerini oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu bileşikler, hidrolik maddelerin sertleşmesinde oluşan bileşiklerle benzerdir. Puzolanlar esasen reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum oksit (Al_2O_3)' den oluşmuştur. Geri kalan kısım demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer oksitleri ihtiva eder. Sertleşme için reaktif kalsiyum oksit oranı ihmal edilebilir. Reaktif silisyum dioksit miktarı kütlece %25' den az olmamalıdır [32].

Puzolanlar oluşum şekillerine göre doğal ve yapay olmak üzere iki sınıfta sınıflandırılabilirler.



Şekil 2.6: Pozolanların sınıflandırılması

2.14 Çimento Tipleri – Bileşim ve İşaretleme

Çimento içindeki ana bileşenleri (C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF) farklı oranlarda bulundurmak suretiyle çeşitli amaçlara yönelik farklı çimentolar elde edilebilmektedir.

Çimentonun, kullanım amaçlarına ve daha ekonomik olarak üretilmesine yönelik çeşitli tipleri üretilmiştir. Birkaç tipin haricinde katkısız ve katkılı çimento daima Portland Çimentosu klinkeri kullanılmaktadır [5].

Yeni genel çimentolar TS EN 197-1’ de “CEM Çimentosu” olarak adlandırılır. Ayrıca bir klinker standardı olmadığı için klinkerde aranan özelliklerde çimento standardının içine alınmıştır [32].

Türkiye’ de TS EN 197-1 Türk Standardı esas alınarak beş ana tip çimento üretilmektedir.

- CEM I Portland Çimentosu
- CEM II Portland-Kompoze Çimento
- CEM III Portland Yüksek Fırın Cürufu Çimento
- CEM IV Pozolanik Çimento
- CEM V Kompoze Çimento

Bu ana tipler Tablo 2.19' da verilen 27 çimento alt tipini kapsamaktadır. Çimentoların tablodaki bileşimleri ana bileşen ile minör ilave bileşenlerden oluşmaktadır.

A, B, C olarak yer alan çimento tiplerini takip eden D, L, LL, P, Q, S, T, V ve W harfleri, çimentonun kompozisyonundaki puzolan cinsini ve kalkerini belirtmektedir [34].

2.14.1 Ana Bileşenler

Çimento ana bileşenleri; klinker ile tabloda belirtilen ve miktarları kütlece %5' in üzerinde olan ana bileşen katkılardır. Tiplerin ve çimento ana bileşenlerinin belirlenmesinde aşağıdaki semboller kullanılmıştır:

- A:** Çimentonun en az mineral katkı içeren tipi
- B:** Çimentonun A tipinden daha fazla mineral katkı içeren tipi
- C:** Çimentonun B tipinden daha fazla mineral katkı içeren tipi
- K:** Klinker
- D:** Silis dumanı
- L:** Organik karbon muhtevası % 0.5' den az olan kalker
- LL:** Organik karbon muhtevası % 0.2' den az olan kalker
- P:** Doğal puzolan
- Q:** Kalsine edilmiş puzolan
- S:** Granüle yüksek fırın cürufu
- T:** Pişmiş şist
- V:** Silisi uçucu kül
- W:** Kalkersi uçucu kül

Yukarıdaki ana bileşenlerin özellikleri standartta belirtilen hususlara uygun olmalıdır [34].

2.14.2 Minör İlave Bileşen

Bu esas bileşenlerin dışında çimento tiplerine % 0-5 arasında minör bileşen de katılabilmektedir. Bu madde o çimentoda ana bileşen olarak kullanılmamış bir mineral katkı veya çimento özelliklerini iyileştirecek başka bir inorganik madde olabilmektedir [34].

2.14.3 Bileşim Oranları

Tablo 2.19’ da belirtilen çimento tipleri için verilen bileşim yüzde değerleri klinker, ana bileşen katkı ve minör ilave bileşen katkılarının toplamı esasına göre dir. Yani bunların toplamı 100 olmalıdır. Katılacak alçıtaşı 100’ e ilave edilecektir. Miktarı kütlece %5’ i geçen katkılar ana bileşen kabul edilecektir. Portland kompoze, puzolanik ve kompoze çimentolarda toplam ana bileşen katkı yüzdesi en az iki değişik katkı maddesi kullanılarak elde edilmelidir [34].

2.14.4 Dayanım Sınıfları

Dayanım sınıfları tanımlanırken de 32.5, 42.5 ve 52.5 gibi 3 standart dayanım sınıfı tanımlanmıştır. TS EN 196-1’ e göre tayin edilen ve MPa olarak ifade edilen değerler 28 günlük çimento norm dayanımını ifade etmektedir. Ayrıca her standart dayanım sınıfı için iki erken dayanım sınıfı tanımlanmıştır. Bu amaçla N ve R sembolleri kullanılmıştır. N normal erken dayanım sınıfını R ise yüksek erken dayanım sınıfı belirtmektedir [34].

2.14.5 Mineral Katkılar

Çimento ve betona eskiden beri doğal veya yapay (endüstriyel) kökenli mineral katkıları katılmaktadır. Çimentoda kullanılan mineral katkı türleri ve TS EN 197-1’ de öngörülen bileşimleri konusunda bilgiler aşağıda özetlenmiştir:

- **Doğal Puzolan:** Doğada bulunan puzolanik özellikte madde ve kayalardır. Genellikle volkanik kökenlidirler. Türkiye’ de “tras” olarak adlandırılırlar. TS EN 197-1’ e göre doğal puzolanlarda reaktif silis miktarı en az % 25 olmalıdır.
- **Kalsine Edilmiş Doğal Puzolan:** Puzolanik özellikleri ısı işlem uygulanarak kazandırılmış olan doğal madde ve kayalardır. Reaktif silis içerikleri en az % 25 olmalıdır.
- **Granüle Yüksek Fırın Cürufu:** Yüksek fırında pik demir elde edilirken demir cevheri içindeki SiO_2 ve Al_2O içeren gayri saflıklar yumuşatıcı olarak katılan kalkerdeki CaO tarafından bağlanır. Bu şekilde oluşan cürufun bileşimi portland çimentosuna büyük benzerlik gösterir. Fırın çıkışında hızla soğutulması ve en az 2/3 oranında camsı faz içermesi gerekir. Ayrıca içindeki CaO, MgO ve SiO_2 miktarları

toplamı yine en az 2/3 oranında olmalıdır. $(CaO + MgO) / SiO_2$ orantısının ise 1.0' den fazla olması istenmektedir.

- **Uçucu Kül:** Çok ince öğütülmüş kömür yakan fırınların baca gazlarına karışan ve çoğunlukla çimentodan ince olan kül tanecikleri elektrostatik yöntemlerle tutularak ayrılırlar. Genellikle kömürle çalışan termik elektrik santrallerinde elde edilir. Kızdırma kaybı 1 saatte % 5' i geçmemelidir. Kızdırma kaybı % 5-7 arasında ise kül koşullu olarak çimentoda kullanılabilir.

- **Silisi Uçucu Kül:** Reaktif CaO oranı % 10' dan az olan puzolanik özellikli uçucu küldür. Serbest CaO içeriği % 1' den fazla olmamalıdır. Serbest CaO değeri % 2.5' e kadar olan küller koşullu olarak kullanılabilirler. Reaktif SiO_2 % 25' den fazla olmalıdır.

- **Kalkersi Uçucu Kül:** Reaktif CaO oranı % 10' dan fazla olan bağlayıcı ve/veya puzolanik özellikli uçucu küldür. Reaktif CaO miktarı % 15' e kadar olan küllerde reaktif SiO_2 % 25' den fazla olmalıdır. Reaktif CaO miktarı % 15' den fazla olan küller koşullu olarak kullanılabilirler. Hacim genişmesi 10 mm' yi geçmemelidir.

- **Pişmiş Şist:** Yaklaşık 800 °C' da pişirilen şist bileşimi itibarı ile puzolanik ve bağlayıcı özellikler gösterir. Çimento gibi denendiğinde 28 günlük basınç dayanımı en az 25 MPa olmalıdır. Hacim genişmesi 10 mm' yi geçmemelidir.

- **Kalker (Kireçtaşı):** $CaCO_3$ içeriği en az % 75 olmalıdır. Kil içeriği % 1.2' yi geçmemelidir. Standartta toplam organik karbon (TOC) değerinin en fazla % 0.2 (LL) ve % 0.5 (L) olarak sınırlandırıldığı iki sınıfa ayrılmıştır.

- **Silis Dumanı:** Silisyum ve ferrosilisyum alaşımlarının üretimi sırasında elektrik ark fırınlarında yüksek saflıktaki kuvarsın kömürle indirgenmesi sonucu elde edilen çok ince taneli baca tozudur. Reaktif silis içeriği en az % 85 olup BET özgül yüzeyi en az 15 m²/g olmalıdır. Kızdırma kaybı 1 saatte % 4' ü geçmemelidir [34].

Tablo 2.19: TS EN 197-1 Genel Çimentoların Bileşimleri

Ana Tipler	Çimento Tipleri ve İşaretleri		Ana Bileşenler										Minör İlave Bileşen
			Klinker	Yük. Fırın Cürufu	Silis Dum.	Puzolan		Uçucu Kül		Pişmiş Şist	Kalker		
						Doğal	Doğal Kalsine Edilmiş	Silis	Kalker		L	LL	
K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL				
CEM I	Portland Çimento	CEMI	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portland Cürufu Çimento	CEMII/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEMII/A-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Silis Dumanlı Çimento	CEMII/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Puzolanlı Çimento	CEMII/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEMII/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEMII/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEMII/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Uçucu Küllü Çimento	CEMII/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEMII/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEMII/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEMII/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portland Pişmiş Şistli Çimento	CEMII/A	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEMII/B	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Portland Kalkerli Çimento	CEMII/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEMII/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEMII/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEMII/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Portland Kompoze Çimento	CEMII/A-M	80-94	6-20									0-5
		CEM II/B-M	65-79	21-35									0-5
	CEM III	Yüksek Fırın Cürufu Çimento	CEM III /A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-
CEM III/B			20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/C			5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Puzolanik Çimento	CEM IV/A	65-89	-	11-35				-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	36-55				-	-	-	0-5	
CEM V	Kompoze Çimento	CEM IV/A	35-64	18-30	-	18-30		-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-34	31-50	-	31-50		-	-	-	-	0-5	

Bu çimentoların fiziksel özellikleri Tablo 2.20' de, kimyasal özellikleri ise Tablo 2.21' de verilmiştir. Çizelgelerden görüleceği üzere bu çimentolar fiziksel ve

kimyasal özellikleri bakımından birbirlerinden farklıdırlar. Bu nedenle kullanım yerleri ve amaçları da birbirinden farklıdır.

Tablo 2.20: Çimentoların fiziksel özellikleri [32]

Dayanım Sınıfı	Basınç Dayanımı (MPa)				Priz Başlama Süresi (Dakika)	Genleşme (mm)
	Erken Dayanım		Standart Dayanım			
	2 günlük	7 günlük	28 günlük			
32.5 N	-	≥ 16	≥ 32.5	≤ 52.5	≥ 75	≤ 10
32.5 R	≥ 10	-				
42.5 N	≥ 20	-	≥ 42.5	≤ 62.5	≥ 60	
42.5 R	≥ 20	-				
52.5 N	≥ 20	-	≥ 52.5	-	≥ 45	
52.5 R	≥ 30	-				
	TS EN 197 - 1				TS EN 196 - 3	

Tablo 2.21: Çimento tipleri için gerekli kimyasal özellikler [32]

Özellik	Standart	Çimento Tipi	Dayanım Sınıfı	Özellikler
Kızdırma kaybı	EN 196-2	CEM I CEM II	Hepsi için	$\leq \% 5$
Çözünmeyen kalıntı	EN 196-2	CEM I CEM II	Hepsi için	$\leq \% 5$
Sülfat miktarı (SO ₃) olarak EN 196-2		CEM I CEM II CEM IV CEM V	32.5N 32.5R 42.5N	$\leq \% 3.5$
		CEM III		$\leq \% 4$
Klorür içeriği	EN 196-2	Hepsi için	Hepsi için	$\leq \% 0.1$
Puzolanik özellik	EN 196-5	CEM IV	Hepsi için	Deneyi sağlar

2.15 Geçmiş Araştırmaların Gözden Geçirilmesi

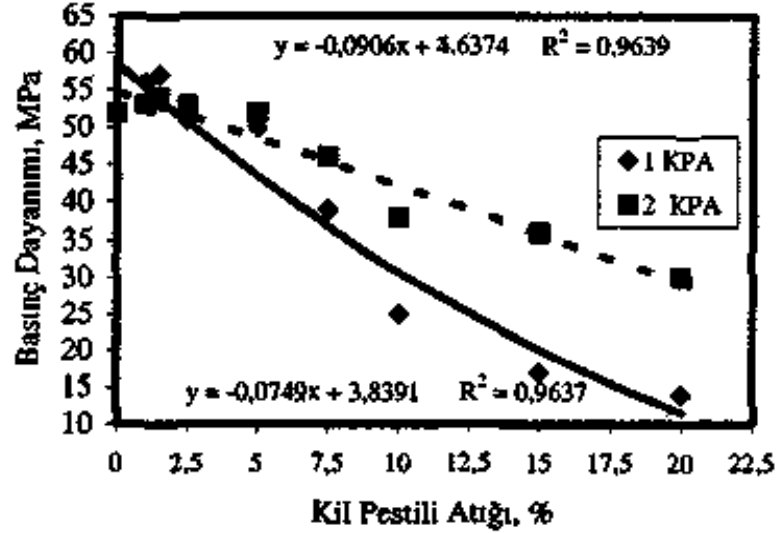
A. Uğurlu, M. Özdemir ve İ. Topçu' nun birlikte yapmış olduğu tinkal üretimi sırasında boraks minerali konsantre hale getirilirken ortaya çıkan ve kil pestili olarak adlandırılan katı atıkların çimento içerisinde kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmada, 2 farklı konsantratörden kil pestili atığı (KPA) alınmıştır. Numuneler hazırlanırken biri katkısız, diğerleri çimentodan % 1, 1.5, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20 eksiltiyle yerine katkı ilave edilen toplam 9 seri harç numunesi üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki tablolarda belirtilmiştir [35].

Tablo 2.22: Basınç ve Çekme dayanımı deney sonuçları

Katkı %	Basınç Dayanımı N/mm ²		Çekme Dayanımı N/mm ²	
	1.KPA	2.KPA	1.KPA	2.KPA
0	52	52	7.2	7.2
1	56	53	8.1	7.8
1.5	57	54	8.4	8.0
2.5	51	53	7.2	7.9
5	50	52	7.0	7.3
7.5	39	46	6.4	6.3
10	21	38	4.4	6.4
15	17	36	2.1	5.7
20	14	30	-	4.6

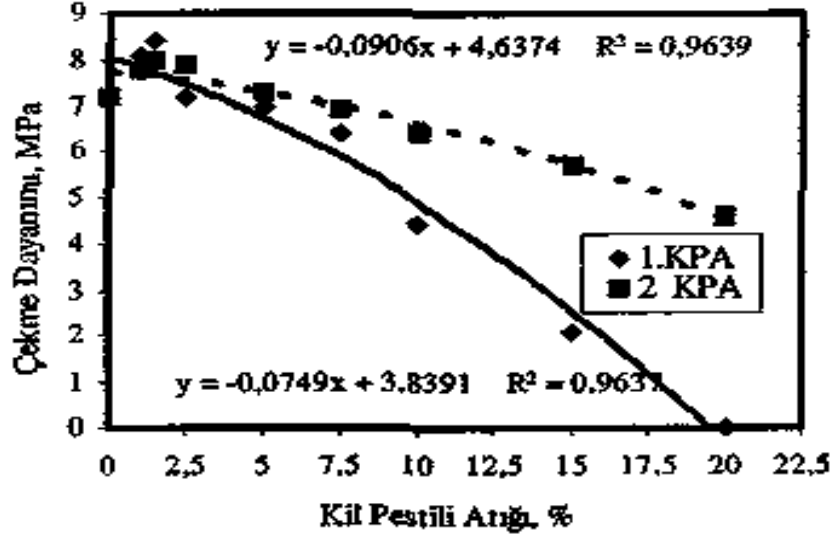
Sonuçlardan anlaşılacağı üzere kil pestili atığı çimento (dolayısıyla harç ve beton) içerisinde % 1.5 hatta % 2.5 oranında kullanılabilir. Borik oksit içeriğinin düşük olduğu 2. kil pestili ile üretilen karışımlarda bu oranı % 5' lere kadar çıkarmak da olasıdır. Bu oranların üzerinde kil pestili atığının kullanılması ile dayanımda kayıplar meydana gelmekte, atık yüzdesinin artışı ile dayanım kayıplarında da artışlar kaydedilmektedir. 2. kil pestili kullanılarak hazırlanmış numunelerde atık miktarının % 5' ten fazla olması durumlarında şahit numuneye göre ortaya çıkan dayanımdaki azalmalar 1. kil pestili kullanılarak hazırlanmış numunelere, göre daha düşüktür. Bu, daha düşük borik oksit içeriğinden kaynaklanan bir durumdur.

Buna karşılık daha yüksek boraks içeriğine sahip olan 1. kil pestili kullanılarak üretilen numunelerin basınç dayanımı, % 1.5 katkı içeriğine kadar şahit ve 2. kil pestili numune basınç dayanımlarından daha yüksektir. 28 günlük numuneler için yapılan bu yorumlar 2 ve 7 günlük numuneler için de geçerlidir.



Şekil 2.7: Basınç dayanımının kil pestili içeriğine göre değişimi

Çalışmalar kapsamında üretilen harç numuneler üzerinde gerçekleştirilen çekme dayanımı sonuçları Tablo 2.22 ve Şekil 2.8' de verilmiştir. Buradan görüleceği üzere elde edilen çekme dayanımı sonuçları kil pestili atık malzemesini harç ya da beton içerisinde % 2.5' lara kadar, hatta boraks içeriğinin düşük olduğu 2. kil pestili atığının kullanıldığı numunelerde % 5' lere kadar değerlendirmek olasıdır. Daha yüksek katkı içeriklerinde artan katkı içeriğine bağlı olarak çekme dayanımında azalmalar meydana gelmektedir. 1. kil pestili ile üretilen ve düşük katkı içeren (% 1.5' a kadar) numunelerin çekme dayanımı aynı oranda 2. kil pestili içeren karışım ve şahit numune sonuçlarına göre daha yüksektir. Elde edilen çekme dayanımı sonuçları basınç dayanımı sonuçlarıyla da uyumludur.

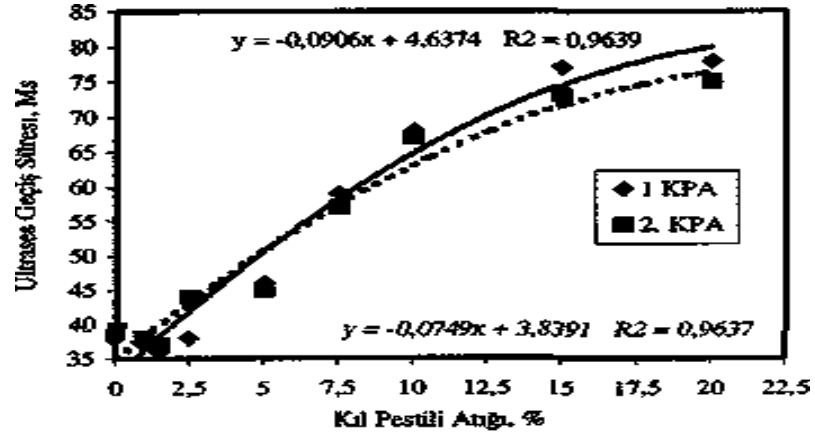


Şekil 2.8: Çekme dayanımının kil pestili içeriğine göre değişimi

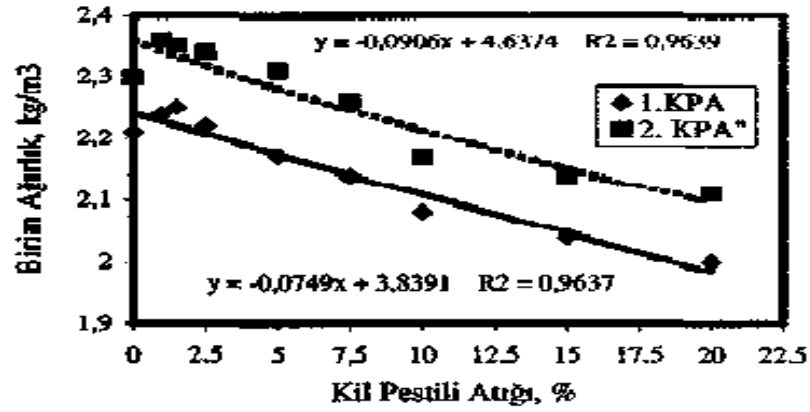
Tablo 2.23 ve Şekil 2.9' da verilen ultrases geçiş süresi deney sonuçları incelendiğinde düşük yüzdelerde (% 2.5' e kadar) kil pestili atığı kullanımı ile beton iç yapısında herhangi bir kusur oluşmadığı atık oranının yükselmesi ile geçiş süresin uzadığı tespit edilmiştir. Bu durum büyük olasılıkla birim ağırlık sonuçlarından da görüleceği üzere beton yoğunluğun düşük de olsa azalması ile ilgilidir. Elde edilen sonuçların basınç ve çekme dayanımı sonuçları ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 2.23: Ultrases geçiş hızı ve birim ağırlık deney sonuçları

Katki %	Ultrases Geç. Hızı km/s		Birim Ağırlık kg/m ³	
	1.KPA	2.KPA	1.KPA	2.KPA
0	38	39	2.21	2.30
1	37	38	2.24	2.36
1.5	36	37	2.25	2.35
2.5	38	44	2.22	2.35
5	46	45	2.17	2.31
7.5	59	57	2.14	2.26
10	68	67	2.08	2.19
15	73	73	2.04	2.14
20	78	75	2.02	2.10



Şekil 2.9: Ultrases geçiş hızının kil pestili içeriğine göre değişimi



Şekil 2.10: Birim ağırlığın kil pestili içeriğine göre değişimi

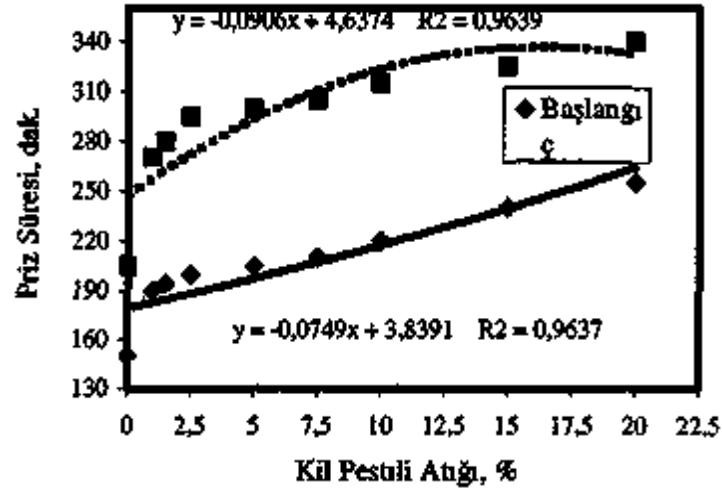
Tablo 2.23 ve Şekil 2.10' dan görüldüğü üzere her iki kil pestili atığının % 2,5' lara kadar kullanılması ile birim ağırlıklarda hafif bir artış meydana gelmekte daha yüksek atık içeriklerinde ise hafif azalmalar ortaya çıkmaktadır. 2. kil pestili atığı kullanılarak elde edilen sonuçlar birim ağırlık açısından 1. kil pestili atığı ile üretilen numunelere nazaran biraz daha yüksektir. Bu durum atık içerisindeki boraks içeriği ile açıklanabilir.

Tablo 2.24, Şekil 2.11 ve 2.12' den de görüleceği üzere katkıli numunelerin Portland çimentolu şahit numunelere göre priz başlangıç ve bitiş süreleri daha uzundur. Bu durum kil pestili içerisindeki borik oksit yüzdesi ile yakından ilgilidir. Bu nedenle 1. kil pestili atığı ile üretilen numunelerin priz süreleri 2. kil pestili atığı

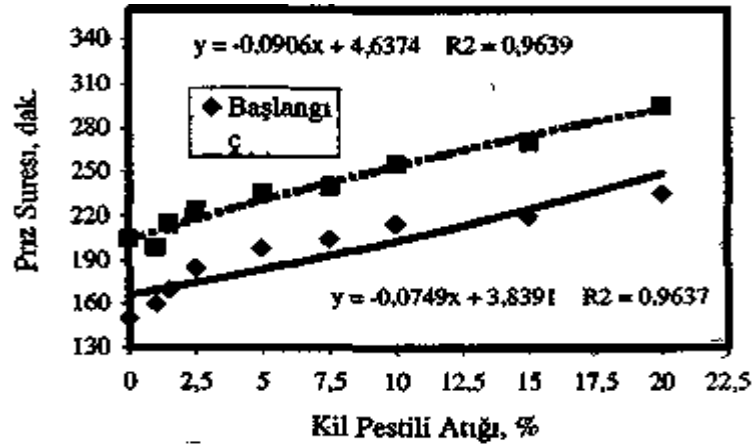
kullanılarak üretilen numunelere göre daha uzundur. Hazırlanan harç numunelerdeki katkı miktarının artması ile numunelerin priz süreleri de uzamaktadır.

Tablo 2.24: Priz süreleri ve Hacim Genleşmesi değerleri

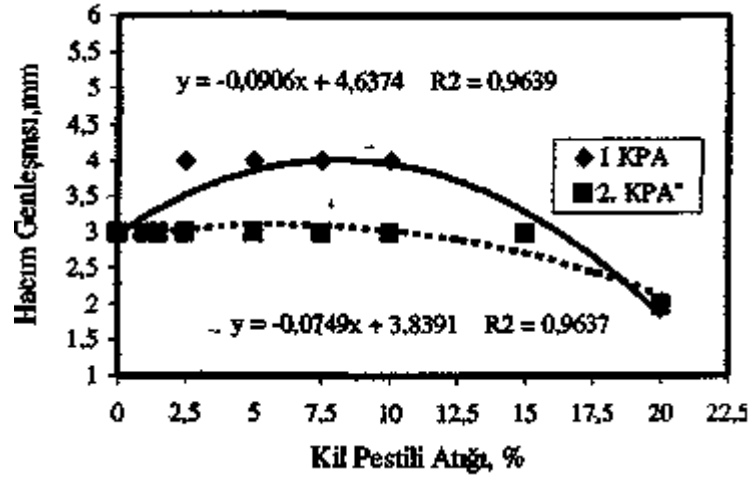
Katkı %	Priz Süresi (saat dak.)				Hacim Genleşmesi mm	
	1.KPA		2.KPA		1.KPA	2.KPA
	Baş.	Btş.	Baş.	Btş.		
0	2.30	3.25	2.30	3.25	3	3
1	3.10	4.30	2.40	3.05	3	3
1.5	3.14	4.40	2.50	3.25	3	3
2.5	3.20	4.55	3.05	3.44	4	3
5	3.25	4.59	3.18	3.55	4	3
7.5	3.30	5.05	3.25	4.00	4	3
10	3.40	5.19	3.35	4.15	4	3
15	4.00	5.25	3.40	4.30	3	2
20	4.15	5.40	3.55	4.55	2	2



Şekil 2.11: Priz süresinin 1. kil pestili içeriğine göre değişimi



Şekil 2.12: Priz süresinin 2. Kil pestili içeriğine göre değişimi



Şekil 2.13: Hacim genişmesinin kil pestili içeriğine göre değişimi

Kullanılan kil pestili atıklarının herhangi bir hacimsel genişmeye neden olup olmadığını tespit etmek üzere TS 24' de tarif edildiği gibi Le Chatelier aleti ile üretilen numuneler üzerinde hacim genişmesi deneyleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 2.24 ile Şekil 2.13' de verilmiştir [35].

Özmal ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda, kolemanit konsantratör atığını (KKA) yalnız ve çeşitli yapay puzolanlarla birlikte kullanarak çeşitli priz süreleri bulmuşlardır. Aşağıdaki tablo da incelenirse kolemanit konsantratör atığı, uçucu kül ve alümit katkılı çimentonun her türlü birleşiminin priz başlangıcı ve priz sonu sürelerini uzattığını bulmuşlardır [36].

Tablo 2.25: Priz başlangıcı ve priz sonu süreleri

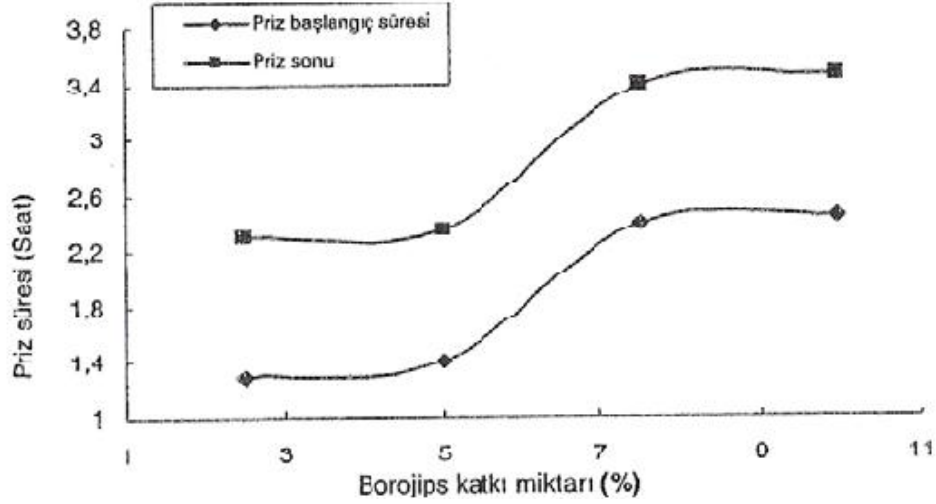
Karışım İsmi	İçeriği	Priz Başlangıcı	Priz Sonu
KKAKÇ-1	% 1 KKA Katkılı Çimento	02:30	03:10
KKAKÇ-3	% 3 KKA Katkılı Çimento	02:36	03:25
KKAKÇ-5	% 5 KKA Katkılı Çimento	02:40	03:40
KKAKÇ-7	% 7 KKA Katkılı Çimento	02:45	03:55
KKAKÇ-9	% 9 KKA Katkılı Çimento	02:55	04:15
KKAUKKÇ-5	% 1KKA+%4 UK Kat. Çim.	02:30	03:05
KKAUKKÇ-10	% 3KKA+%7 UK Kat. Çim.	03:10	04:50
KKAUKKÇ-15	% 5KKA+%10 UK Kat. Çim.	03:50	05:40
KKAUKKÇ-20	% 7KKA+%13 UK Kat. Çim.	04:20	06:25
KKAUKKÇ-25	% 9KKA+%16 UK Kat. Çim.	05:00	07:40
KKAUKAKÇ-6	% 1KKA+%4 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	03:00	04:15
KKAUKAKÇ-11	% 3KKA+%7 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	04:00	05:30
KKAUKAKÇ-16	% 5KKA+%10 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	04:00	09:45
KKAUKAKÇ-21	% 7KKA+%13 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	00:00	13:00
KKAUKAKÇ-26	% 9KKA+%16 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	-----	-----

Üretilen tüm çimento tiplerinde katkı oranının artması ile basınç dayanımları bir miktar arttığı görülmüştür.

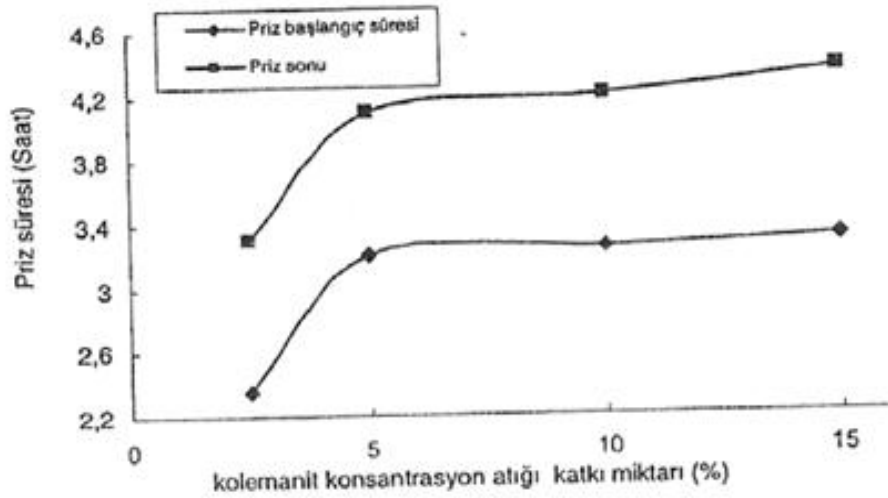
Tablo 2.26: Basınç dayanımı sonuçları

Karışım İsmi	İçeriği	Basınç Dayanımı (N/mm ²)		
		2.Gün	7.Gün	28.Gün
KKAKÇ-1	% 1 KKA Katkılı Çimento	17,2	32	45,5
KKAKÇ-3	% 3 KKA Katkılı Çimento	17	30,5	43,1
KKAKÇ-5	% 5 KKA Katkılı Çimento	16,8	27,6	41,5
KKAKÇ-7	% 7 KKA Katkılı Çimento	15	26,8	37,3
KKAKÇ-9	% 9 KKA Katkılı Çimento	13,8	24,5	34,5
KKAUKKÇ-5	% 1KKA+%4 UK Kat. Çim.	20	32,9	46,5
KKAUKKÇ-10	% 3KKA+%7 UK Kat. Çim.	19,2	31	45,4
KKAUKKÇ-15	% 5KKA+%10 UK Kat. Çim.	18,5	28,6	44,6
KKAUKKÇ-20	% 7KKA+%13 UK Kat. Çim.	16,5	27,2	42,6
KKAUKKÇ-25	% 9KKA+%16 UK Kat. Çim.	14,4	25	41,8
KKAUKAKÇ-6	% 1KKA+%4 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	18,2	35	50,4
KKAUKAKÇ-11	% 3KKA+%7 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	15,2	34,9	49,1
KKAUKAKÇ-16	% 5KKA+%10 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	12,2	33,4	50,1
KKAUKAKÇ-21	% 7KKA+%13 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	3,9	32,2	50,8
KKAUKAKÇ-26	% 9KKA+%16 UK+%1 Alünit Kat. Çim.	-----	-----	-----

Keleş ve arkadaşları, yaptıkları araştırmalarda değişik borojips oranları kullanarak elde ettikleri betonların borojips katkı oranları arttığı zaman her bir örneğin prizlenmesinin başlangıç ve bitiş süreleri artmıştır. Elde edilen grafiklerin bazıları aşağıda sunulmuştur [36].

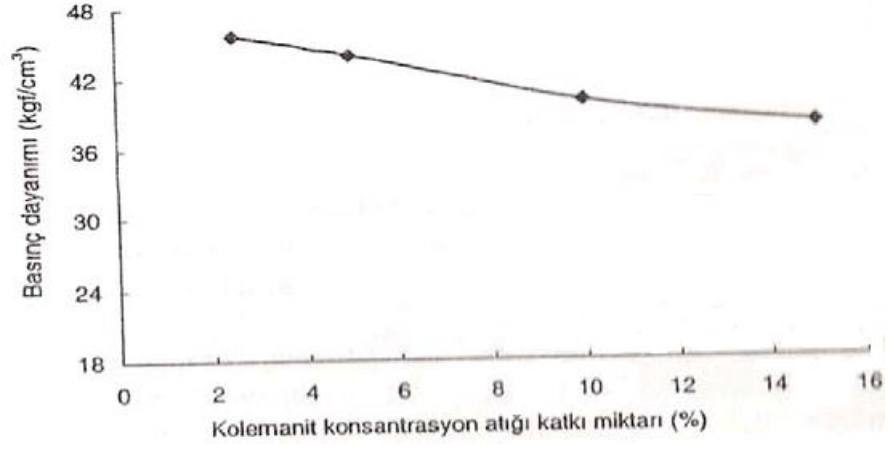


Şekil 2.14: Borojips-Priz süresi grafiği

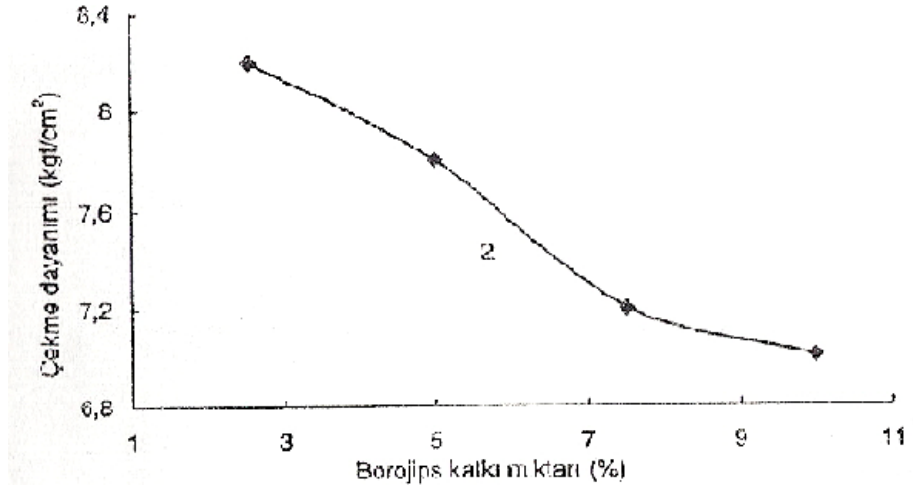


Şekil 2.15: Kolemanit konsantratör atığı-Priz süresi grafiği

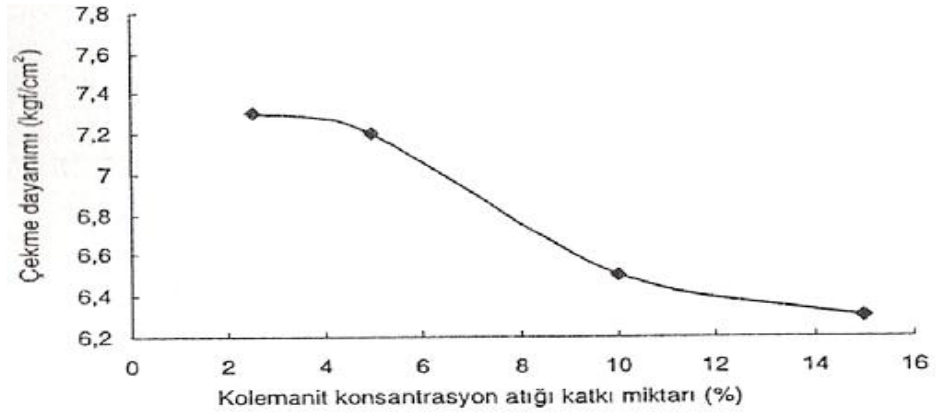
Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere, basınç dayanımı Borojips katkı miktarının % 5 atık oranına kadar artmakta ve daha sonra azalmaktadır. Benzer denemeler kolemanit konsantratör atığı ve kolemanit konsantratör atığı + borojips ile tekrarlanmış, kolemanit konsantratör atığı ile elde edilen çimentoların basınç dayanımları PÇ 42.5' e göre düşük çıktığını görmüşlerdir.



Şekil 2.16: Basınç dayanımı grafiği



Şekil 2.17: Borojips katkılı harçların 28 günlük çekme dayanımı sonuçları

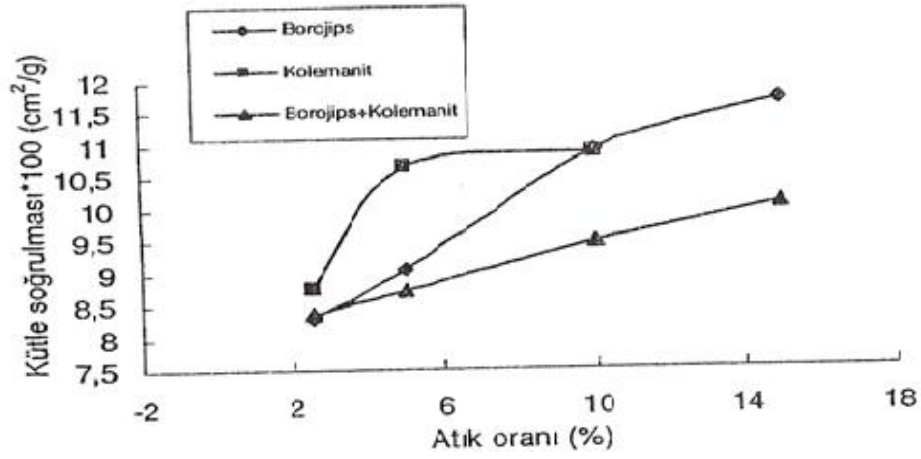


Şekil 2.18: KKA katkılı harçların 28 günlük çekme dayanımı sonuçları

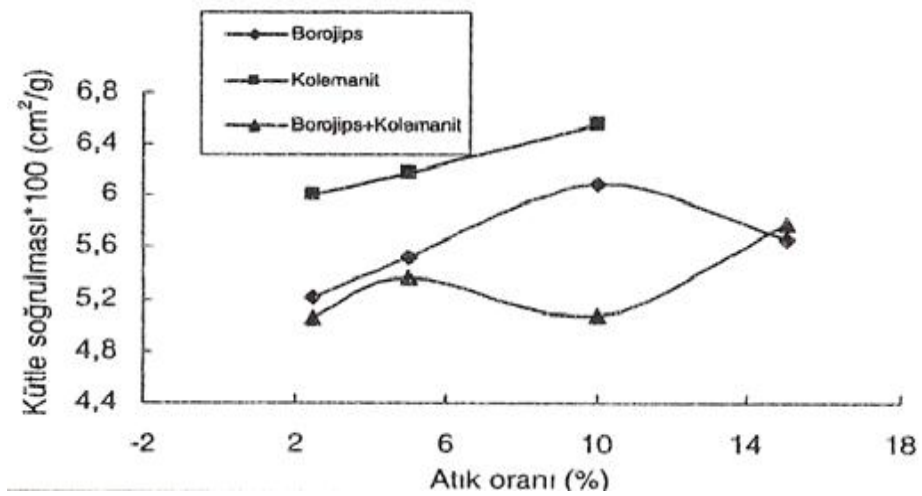
Tablo 2.27: Genleşme değerleri

Numune İçerikleri	Soğukta	Sıcakta	Toplam
%1 KKA İçeren Numuneler	1	1	2
%3 KKA İçeren Numuneler	1	1	2
%5 KKA İçeren Numuneler	1	0	1
%7 KKA İçeren Numuneler	1	1	2
%9 KKA İçeren Numuneler	1	0	1

Keleş ve arkadaşlarının çeşitli oranlarda kattıkları KKA' nın çimentoya katılma yüzdesi arttıkça radyasyon geçirgenliğinin azaldığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.19: KKA ilaveli harçların radyasyon geçirgenliği sonuçları



Şekil 2.20: KKA ilaveli harçların radyasyon geçirgenliği sonuçları

Dr. Şerif Targan, doktora çalışmasında [19]; Bir bor minerali olan kolemanit konsantratör atıklarını PÇ 42.5 klinkerine Kula Cürufu ve Bentonit ile birlikte ikili karışımlar şeklinde % 4 oranında ilave ederek alçı taşı ile birlikte karışımı kuru bir şekilde öğütürerek çimentonun mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Kolemanit konsantratörü atığının ilavesiyle oluşan çimento karışımlarında priz sonu değerleri diğer harçların priz değerlerinden daha fazla olmuştur. Basınç dayanım değerleri dikkate alındığında kolemanit konsantratörü atığı ilavesiyle oluşturulan çimento harçlarının basınç dayanım değerleri PÇ değerlerine göre düşük çıkmış ancak Kula cürufu ile birlikte ikili karışım harcı oluşturduğu için tüm basınç dayanım değerleri TS' ye uygun çıkmıştır. Fakat 60 ve 90 günlük basınç dayanım değerleri incelendiğinde % 5 Bentonit ile birlikte kolemanit konsantratör atığı kullanılarak hazırlanan çimento harçlarının basınç dayanım değerleri TS değerlerinden yüksek çıkmıştır.

İbrahim Kula [37], yapmış olduğu doktora çalışmasında; Kütahya-Emet-Hisarçık Bor konsantratör tesislerinden elde ettiği kolemanit konsantratörü atığını önce % 1, 3, 5, 7 ve 9 oranlarında tek başına PÇ klinkerine ilave etmiş ve karışımı alçıtaşı ile birlikte öğütürerek çimento karışımları oluşturmuştur. Daha sonrada; Bu miktarlardaki kolemanit konsantratörü atığı katkılı karışımlara % 4, 7, 10, 13 ve 16 oranlarında uçucu kül ilave ederek yeni seri çimento karışımları elde etmiş ve bu çimentolardan elde edilen harçların mekanik özelliklerini incelemiştir.

Elde ettiği verilere göre; kolemanit katkılı çimento harçlarının ve uçucu külle birlikte kolemanit konsantratör atığı ikili karışım harçlarının priz değerleri TS' ye uygun çıkmıştır.

Basınç dayanım değerleri incelendiğinde de kolemanit konsantratör atıklı harçların ve uçucu külle birlikte oluşturulan ikili karışım harçlarından elde edilen değerler TS değerlerine uygun bulunmuş ancak kolemanit konsantratör katkı oranı % 9' ları geçtiği takdirde standartların altında kalmaya başlamıştır.

Bu çalışmadan çıkan diğer bir sonuç da kolemanit konsantratör atığının uçucu külle birlikte kullanılmasıyla elde edilen çimento harçlarında elde edilen değerlerin TS değerleriyle daha uyumlu olduğu bazı katkı oranlarında geçtiği bile tespit edilmiştir.

Selçuk Yıldız [7], yapmış olduğu çalışmada PÇ 42.5 R çimentosuna ağırlıkça % 1, 3, 5 ve 10 oranında Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarcık Konsantratör Tesisi eski atık barajından alınan kolemanit atığı ilave edilerek kompoze PÇ 42.5 R çimentolar hazırlanmıştır.

Bu yönde yapılan çalışmalardaki sonuçlara göre katkı oranındaki artışla yoğunlukta azalma gözlenmiştir. Genel olarak katkılarla birlikte su emmelerde yükselme görülmüştür. %10' luk katkıda su emme en üst seviyeye ulaşmıştır.

Priz başlangıçları ve priz sonlarında % 1' de değişme olmamış, % 3' de azalmış, %5 ve 10' luk katkıda ise aşırı bir artış gözlenmiştir.

2, 7, 28 günlük basma mukavemeti ve eğme dayanımları deneylerinin sonuçlarında da görüldüğü gibi katkı oranı artışıyla mukavemet değerleri o derece düşmüştür.

Sonuç olarak yapılan katkı ile birlikte çimento özelliklerinde düşüş gözlenmiştir. Ancak standartların üzerinde bulunduğu ve maliyeti düşürdüğü için üretiminde bir problem görülmemiştir.

M. Sadrettin Zeybek, yapmış olduğu doktora çalışmasında; Kütahya-Emet-Hisarcık Bor Konsantre Tesislerinden elde ettiği kolemanit konsantratör atığını PÇ klinkerine çeşitli oranlarda ilave ederek çimento karışımları hazırlamış ve bu çimentolardan oluşan harçların nötron tutma kapasitelerini incelemiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; kolemanit konsantratör atığı ilavesiyle oluşturulan çimento karışımlarının katkısız çimentoya göre daha fazla suya ihtiyaç duyduğu tespit edilmiştir. Basınç dayanım değerleri de yine PÇ değerlerinden düşüktür. Borlu çimento harçlarının nötron tutma kapasiteleri incelendiğinde ise, % 7 atık ilavesiyle oluşturulan çimento numunelerinde nötron geçirgenliğinin en az olduğu belirlenmiştir. Portland çimentosuyla hazırlanan bir betonun nötronları 4 cm kalınlıkta % 60' ını tutabilirken % 15 Hisarcık elek altı katkılı çimentolarla hazırlanan beton blokların nötron tutma kapasiteleri % 76.2' dir [5].

İbrahim Fatih Erkal, yapmış olduğu yüksek lisans çalışmasında; Kütahya-Emet-Hisarcık Bor konsantre tesislerinden temin etmiş olduğu kolemanit konsantratör atıklarının değerlendirilme imkanlarını araştırmış ve kolemanit

konsantratör atıklarının çeşitli endüstri dallarında kullanılmasının ekonomiye büyük katkılar sağlayacağı sonucuna varmıştır [5].

Yüksel Sarıkaya ve Tülin Tonak, Ülkemizde bulunan bazı bor cevherleri ile bunların çimento üretiminde kullanılabilirliklerini araştırmışlardır.

Araştırmalarının sonucunda; incelenen bor cevherleri ve atıkları içinde kolemanit ihtiva eden bor cevheri ve atıklarının çimento üretimi için en uygun hammaddeler olduğunu tespit etmişlerdir [5].

K. Köseoğlu ve S.U. Bayça [14], yapmış oldukları araştırmada döküm çamuruna % 10 ve % 20 kolemanit ve üleksit atıkları ilavesinin vizkozite ve mukavemet özellikleri üzerine etkilerini incelemişler, sonuç olarak kolemanit konsantratörü atıklarının gerek mukavemet gerekse vizkozite açısından üleksit atığına göre daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya çıkarmışlardır.

K. Kavas ve Ö. F. Emrullahoğlu, Seydişehir kırmızı çamuru ile Kırka bor atık killerini değişik oranlarda karıştırarak yüksek mukavemetli ve düşük su emme özelliğine sahip kaliteli tuğla imal etmişlerdir [5].

S. Genç ve arkadaşları, yapmış oldukları araştırmalar sonucunda konsantratör atıklarının, termal genleşme katsayılarının yüksek olmasından dolayı fayans sırrında direkt olarak kullanılamayacağını, fakat genleşme katsayısını düşürecek şekilde reçete düzenlenmesi ile atıkların fayans ürünlerinde sır olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [5].

C. Yaman, yapmış olduğu fiziksel testler sonucunda Kırka tesis atıklarının yer karosunda ve fayansta maske olarak kullanılabilceğini göstermiştir [5].

E. Sönmez ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmalarında bor türevleri atık killerinin seramik sanayinde frit ve sır yapımında, pestil killerin ise hamur hazırlamada kullanılacaklarını ortaya koymuşlardır.

E. Sönmez ve S. Yorulmaz, ise bor türevleri atık killerin tuğla toprağı ile karıştırılarak tuğla yapımında kullanılabilceğini deneysel olarak göstermişlerdir [5].

A. Yamık ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada, Etibank Emet Kolemanit İşletmesi bor atığı, Seyitömer Termik Santral külü ve tuğla kili karışımının, tuğla yapımında kullanılabilirliğini araştırmışlar; bünyede bor atığının artmasıyla plastiklik suyu oranının arttığı, porozitenin arttığı, basınç dayanımının arttığını tespit edilmiştir [5].

E. Erdoğan ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada, kolemanit İşletmesi bor atığı ve Karabük Cürufu' nun birlikte farklı karışımlarının Portland Çimentosuna ilavesinin çimentonun mekanik özelliklerine etkisini araştırmışlar, yine aynı çalışmada bu oluşan karışımlara Sodyum karbonat ilave edilmesinin çimentonun mekanik özelliklerine olan etkisi de araştırılmıştır. Araştırma sonucunda elde edilen deneysel bulgulardan; kolemanit konsantratör atığı ve Karabük Cürufu' nun birlikte belirli oranlarda Portland Çimentosuna ilave edilmesi durumunda kolemanit konsantratör atığının ilave miktarı arttıkça priz başlama sürelerinde standartlara uymayan değerler ortaya çıkmış % 10 ilavesinde çok düşmüştür. Priz sonu süreleri de son derece artmıştır. Basınç dayanım değerleri de kolemanit konsantratör ilavesinin artışıyla azaldığı da araştırma bulgularındandır. Sodyum karbonat kimyasalının bu duruma olumsuz etki ettiği de araştırma bulgularındandır [5].

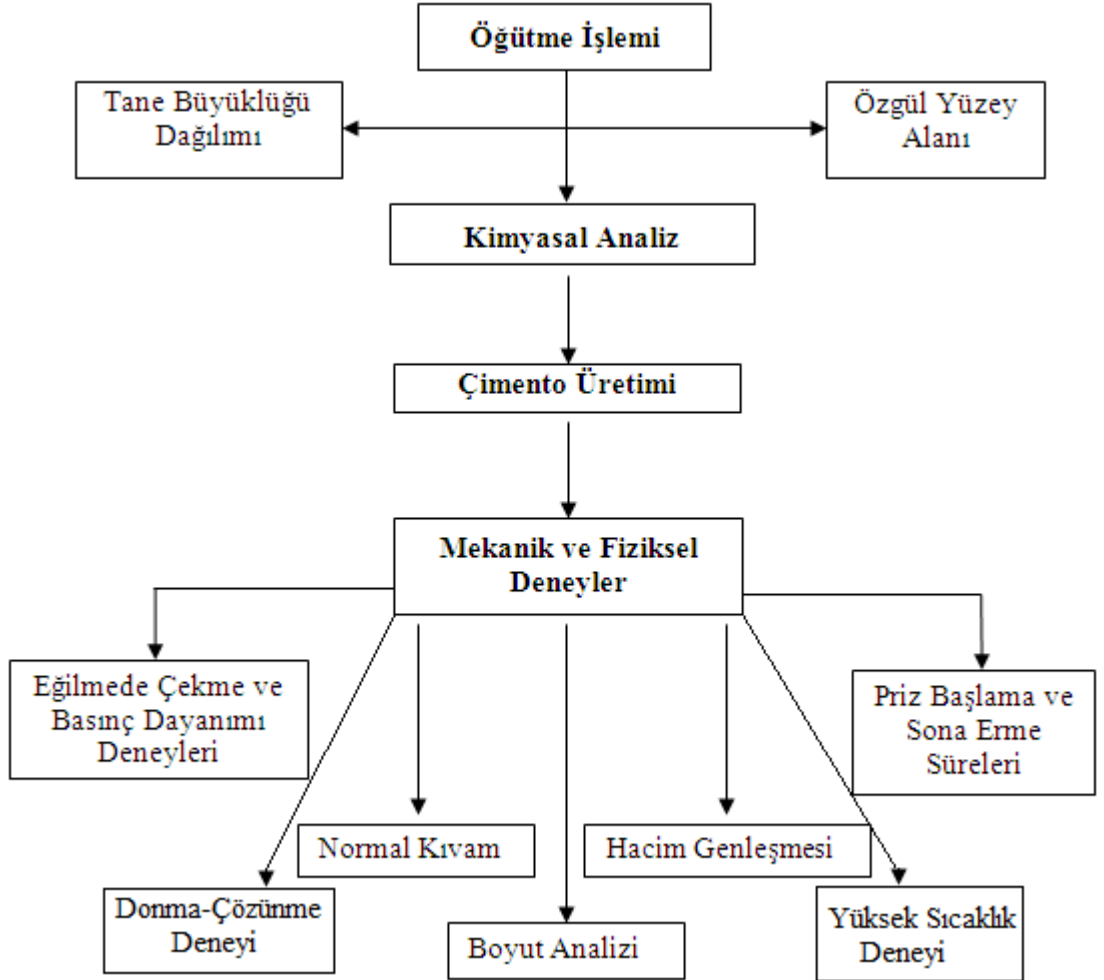
Y. Erdoğan ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Kolemanit konsantratörü atığı ilaveli Portland Çimentosu karışımına potasyum sülfat kimyasalının katılmasıyla oluşan çimento karışımlarının mekanik özelliklerindeki değişimini araştırmışlar, Deneysel bulgular neticesinde artan kolemanit konsantratör ilavesinde priz sonu sürelerinin standartların üzerine çıktığı, yine aynı şekilde basınç dayanım değerlerinin düştüğü sonucu ortaya çıkmıştır [5].

İ. Topçu ve A.R. Boğa, yapmış oldukları araştırmada; tinal üretim sırasında ortaya çıkan bor atıklarının harçlar içerisinde belli oranlarda çimento ile yer değiştirilerek kullanılması ile harçların dayanıklılığının değişimleri incelenmiştir. Dayanıklılıkla ilgili olarak sülfat etkisi, klor etkisi, donma-çözülme deneyleri yapıp bunların harçlar üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar neticesinde donma-çözülme, sülfat ve klor iyonlarının zararlı etkilerine karşı % 3 ve daha düşük oranlarda bor atığının kullanılmasının yararlı olacağı görülmüştür [36].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Çalışma Programı

Bu çalışmada; Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü konsantratör tesisi atık şlam havuzundan temin edilen, % 5.56, % 10.47 ve % 15.89 tenörlü kolemanit atık şlamı ve Limak Balıkesir Çimento Fabrikası'ndan temin edilen klinker ve alçıtaşı kullanılarak bor katkılı çimentolar hazırlanmıştır. Klinker ve alçıtaşına ağırlıkça %1, %3, %5, %10 oranlarında değişik tenörlü bor atıkları ilave edilmiştir. Bu deneysel çalışmada 12 çeşit bor katkılı çimento ve CEM I çimentosu olmak üzere toplam 13 çeşit çimento elde edilmiştir. Hazırlanan çimentolar üzerinde yapılan analiz ve deneyler Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Çalışmada uygulanan analiz ve deneylerin şematik olarak gösterimi

3.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler

3.2.1 Portland Çimentosu Klinkeri

Çalışmada kullanılan portland çimentosu klinkeri, Limak Balıkesir Çimento San. ve Tic. A.Ş.' den alınmıştır. XRF analizleri, X- Işını spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

3.2.2 Alçıtaşı

Çalışmada kullanılan alçıtaşı etüvde bekletilerek, Limak Balıkesir Çimento San. ve Tic. A.Ş.' den alınmıştır. Kimyasal bileşimi, XRF analiziyle belirlenmiştir.

3.2.3 Kolemanit Konsantratör Atığı

Kolemanit konsantratör atığı, Balıkesir' in Bigadiç ilçesindeki ETİ Maden Bor İşletmesinden alınmıştır. Bu atıklar <25 mm konsantratör atıkları olup XRF cihazıyla yapılan kimyasal analiz sonuçları elde edilmiştir. Temin edilen atıkların B₂O₃ oranları %5.56, % 10.47, % 15.89' dur. Her bir kolemanit konsantratör atığı hazırlanan çimento karışımlarına ağırlıkça; %1, %3, %5, %10 oranlarında katılmıştır.

3.2.4 Standart Kum

Harç içerisinde kullanılan kuma standart kum denir. Kumun granülometresi ve diğer özellikleri TS EN 196-1' de verilmiştir. Bütün harç karışımlarında Limak Balıkesir Çimento Fabrikası' ndan temin edilen standart kum kullanılmıştır.

3.2.5 Su

Harç Üretiminde kullanılan su Limak Balıkesir Çimento Fabrikası' nda kullanılan, içilebilen Balıkesir şehir suyudur.

3.3 Çimento Karışımlarına Katılan Malzeme Miktarları ve Kodlama

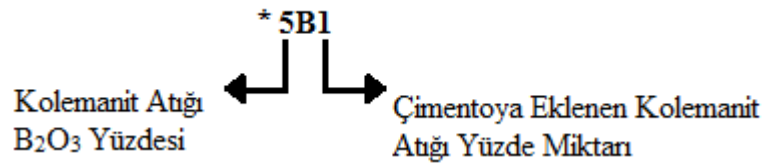
Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve elde edilen çimento karışımları kodlama sistemi ile belirtilmiştir.

B₂O₃ oranları % 5.56, % 10.47, % 15.89 olan kolemanit konsantratör atıkları, hazırlanacak olan çimento karışımlarına ağırlıkça %1, %3, %5, %10 oranlarında,

alçıtaşı ise her bir çimento karışımına sabit %5 oranında katılarak 12 farklı bor katkılı çimento oluşturulmuştur. Böylece CEM I çimentosu da olmak üzere toplam 13 tane 4500 g'lık çimento karışımları hazırlanmıştır. Oluşturulan çimento karışımları ve karışımlara katılan miktarlar Tablo 3.1' de belirtilmiştir.

Tablo 3.1: Bor katkılı çimento karışımlarına katılan malzeme miktarları ve tipleri

Çimento Tipi	Kolemanit Konsantrator Atığı			Alçıtaşı		Klinker (g)
	(%B ₂ O ₃)	%	(g)	%	(g)	
5B1*	5.56	1	14.25	5	75	1410.75
5B3		3	42.75			1382.25
5B5		5	71.25			1353.75
5B10		10	142.5			1282.5
10B1	10.47	1	14.25	5	75	1410.75
10B3		3	42.74			1382.25
10B5		5	71.25			1353.75
10B10		10	142.5			1282.5
15B1	15.89	1	14.25	5	75	1410.75
15B3		3	42.75			1382.25
15B5		5	71.25			1353.75
15B10		10	142.5			1282.5
CEM I		-		5	75	1425



3.4 Kimyasal Analizler

3.4.1 XRF Metodu

Çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal analizleri laboratuvar koşullarında yapılmıştır. Malzemelerin kimyasal analizleri için iki yöntem kullanılmaktadır. Bu

yöntemler, X-ışını kırılma yöntemi (XRD) ve X-ışını floresans spektrum (XRF) yöntemidir. X-ışını kırılma yöntemi, enerji-dağılım prensibine göre çalışarak malzemenin kristal yapısını ortaya çıkarmaktadır. X-ışını floresans yönteminde ise, dalga boyu-dağılım prensibine göre malzemenin içinde bulunan oksitlerin hangi oranda olduğu bulunmaktadır. Çimento sektöründe daha az zaman aldığı için XRF yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, numune toz veya cam tablet şeklinde hazırlanmaktadır. Toz tablet hazırlamada, ince öğütücü genellikle halkalı değirmenler ile, tablet hazırlama cihazları (pres) kullanılır. Cam tablet hazırlamak için, eritme cihazları kullanılmaktadır (Şekil 3.2). Eritme cihazlarında erime derecesini düşürmek için ergitici ve döküldüğü kalıplardan kolayca kurtaracak kimyasallar kullanılabilir. Yapılan analizin seriliği açısından toz tablet ile çalışma tercih edilmektedir. Fakat, hammadde de elementler arası etkileşim toz numunede sağlıklı sonuç alınamamasına neden oluyorsa cam tablet yapmak gerekir. Bu çalışmada, XRF yöntemi kullanılmıştır. Her bir numune için eritme cihazında hazırlanan cam tabletler ve kimyasal analizler için kullanılan X-ışını spektrometre cihazı Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Eritme cihazı



Şekil 3.3: X- Işını spektrometre cihazı

X- Işını Spektrometre Cihazı ile kimyasal analizleri yapılan çimento karışımları ve kullanılan malzemelerin kimyasal özellikleri Tablo 3.2-3-4-5' de verilmiştir. Ayrıca kimyasal analiz sonuçlarından faydalanarak Bogue Denklemleriyle, çimentoların ana bileşenlerinin miktarları hesaplanmış, sonuçlar Tablo 3.6' da verilmiştir.

Tablo 3.2: Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal analiz sonuçları

%	5B	10B	15B	Klinker	Alçı
B₂O₃	5.56	10.47	15.89	-	-
SiO₂	35.06	31.04	24.16	21.47	2.24
Al₂O₃	1.03	1.03	0.92	5.62	0.69
Fe₂O₃	0.55	0.52	0.40	3.23	0.39
CaO	18.24	21.58	20.39	66.47	30.62
MgO	18.28	15.80	12.10	2.18	1.34
SO₃	0.12	0.19	0.09	0.80	44.37
K₂O	0.14	0.15	0.16	0.92	0.10
Na₂O	0.33	0.35	0.29	0.23	0.04
K.Kaybı	22.73	23.00	37.26	0.09	22.10
Serbest CaO	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00

Tablo 3.3: % 5.56 tenörlü bor atığı ile hazırlanan çimento karışımlarının kimyasal analiz sonuçları

%	5B1	5B3	5B5	5B10
SiO₂	20.54	20.87	20.92	21.69
Al₂O₃	5.31	5.26	5.12	4.90
Fe₂O₃	3.10	3.06	3.01	2.92
CaO	64.20	63.64	62.19	60.28
MgO	2.23	2.54	2.81	3.55
SO₃	2.87	2.87	2.83	2.82
K₂O	0.86	0.85	0.83	0.80
Na₂O	0.23	0.22	0.24	0.23
K.Kaybı	1.53	1.91	2.37	3.36
Serbest CaO	0.00	0.00	0.00	0.00

Tablo 3.4: % 10.47 tenörlü bor atığı ile hazırlanan çimento karışımlarının kimyasal analiz sonuçları

%	10B1	10B3	10B5	10B10
SiO₂	20.65	20.68	20.68	21.15
Al₂O₃	5.36	5.26	5.10	4.91
Fe₂O₃	3.09	3.11	2.99	2.89
CaO	64.60	63.62	62.16	60.35
MgO	2.28	2.40	2.64	3.30
SO₃	2.89	2.86	2.81	2.83
K₂O	0.84	0.81	0.80	0.77
Na₂O	0.22	0.22	0.22	0.22
K.Kaybı	1.69	2.04	2.36	3.54
Serbest CaO	0.00	0.00	0.00	0.00

Tablo 3.5: % 15.89 tenörlü bor atığı ile hazırlanan çimento karışımlarının kimyasal analiz sonuçları

%	15B1	15B3	15B 5	15B10
SiO₂	20.62	20.66	20.43	20.64
Al₂O₃	5.34	5.26	5.10	4.90
Fe₂O₃	3.15	3.08	2.99	2.92
CaO	64.77	64.17	62.36	60.83
MgO	2.16	2.37	2.51	3.00
SO₃	2.95	2.91	2.86	2.88
K₂O	0.84	0.84	0.82	0.78
Na₂O	0.22	0.24	0.22	0.22
K.Kaybı	1.60	1.90	2.54	3.51
Serbest CaO	0.00	0.00	0.00	0.00

Tablo 3.6: Çimento ana bileşen miktarları

Çimento Tipi	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
5B1	53.497	18.715	8.826	9.433
5B3	49.132	22.957	8.762	9.312
5B5	44.054	26.932	8.475	9.159
5B10	32.164	38.116	8.044	8.886
10B1	53.889	18.736	8.976	9.403
10B3	50.453	21.414	8.677	9.464
10B5	45.977	24.791	8.456	9.099
10B10	36.497	33.294	8.122	8.794
15B1	54.677	18.055	8.821	9.586
15B3	52.715	19.650	8.728	9.372
15B5	48.538	22.140	8.456	9.099
15B10	42.183	27.538	8.044	8.886
CEM I	56.470	15.840	8.870	9.403

3.5 Fiziksel ve Mekanik Deneyler

3.5.1 Çimento Karışımlarının Öğütülmesi

Hazırlanan çimento karışımları TS EN 196-1 standartlarına göre, Limak Balıkesir Çimento Fabrikasında, bilyalı değirmen kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.4: Bilyalı değirmen

3.5.2 Normal Kıvam ve Priz Sürelerinin Bulunması

TS EN 196-1 standardında belirtilen 300 g çimento numunesine, çimento kütlesinin ilk etapta % 25' i kadar su eklenmektedir. Karışım 3 dakika karıştırıldıktan sonra 1 dakika içinde Vicat halkasına yerleştirilir ve hamurun yüzeyi spatula ile düzeltilir. Vicat sondası, hamur üst yüzeyine dokunacak kadar indirilir ve kendi ağırlığı ile serbestçe bırakılır. Normal kıvamlı hamur için su yeterli ise sondanın cam levhaya 5-7 mm kalıncaya kadar arasında batması beklenir. Bu değer sağlanana kadar su oranında oynamalar yapılır. Bulunan su miktarı, normal kıvamlı hamur elde etmek için kullanılacak değerdir. Bu değer daha sonra priz sürelerinin bulunması için oluşturulacak çimento hamurunda kullanılır.

Priz başlangıç süresinin bulunması için Vicat halkasına yerleştirilen normal kıvamlı hamura 5 dakika arayla Vicat iğnesi batırılmaktadır. Çimento hamuruna batan iğne, cam levhaya 3-5 mm uzaklıkta kaldığı an priz başlamış sayılmaktadır. Prizin sona erme süresinin bulunması için priz başlamasından sonra, iğne her 15 dakikada bir batırılır. İğnenin hamura en çok 1 mm girebildiği kıvam oluşuncaya kadar ki süre priz bitiş süresi olarak bulunmaktadır. Bu deneyler, $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve nisbi nemi % 50-60 olan bir oda içerisinde yapılmalıdır.

3.5.3 Hacim Genleşmesi Tayini

Normal kıvamda hazırlanan çimento hamuru, Le Chatelier halkasına konulmaktadır. Hamur konulduktan sonra, aletin iki çubuk uçları arasındaki uzaklık ölçülerek ilk değer okunur. Le Chatelier aleti, $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklığındaki suya konulmakta ve 24 saat sonra çubuklar arasındaki uzaklık yeniden ölçülmüştür. Daha sonra, içinde kalıpların bulunduğu su dolu beher 30-45 dakika içinde kaynamaya başlayacak şekilde ısıtılmıştır. 4 saat kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenmekte ve son ölçüm değerleri okunmaktadır. Son ölçüm ile ilk ölçüm arasındaki fark hacim genleşme değerini vermektedir.

3.5.4 Tane Büyüklüğü Tayini

Göz açıklığı 200 μm , 90 μm ve 40 μm olan elekler kullanılarak, 10 g çimento numunesinin bu eleklerden elenmesi ve elek üstü malzemenin hesaplanmasıyla bulunmaktadır. Elek üstü malzeme yüzdesi, çimentonun tane büyüklüğü hakkında

fikir vermektedir. Bu çalışmada, tane dağılımını bulmak için Alpin incelik cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.5). Cihaz, 1 MPa sabit basınç altında vakumlama sistemiyle çalışmaktadır. 0.001 g duyarlıklı terazide tartılan 10 g numune önce 40 µm boyutlu eleklerle 3 dakika boyunca elenmektedir. Daha sonra elek üstünde kalan miktar % cinsinden belirlenmektedir. Elek üzerinde kalan kısım sırasıyla 90 µm ve 200 µm boyutlu elekler içinde yapılmaktadır.



Şekil 3.5: Alpin incelik cihazı

3.5.5 Özgül Yüzey (Blaine) Ölçümü

Amaç, Blaine tayini ile çimentonun hava geçirgenliğinin ne kadar olduğu öğrenilir. TS EN 196-1 standardına göre ölçüm yapılmıştır.

50 ml' lik balon jöjeye otomatik bütetten ~20 ml gazyağı doldurulur. Üzerine 20 gr numune tartılır ve çalkalanarak iyice karışması sağlanır. Balon jöje 50 ml çizgisine kadar gazyağı ile doldurulur ve otomatik büret üzerinde yazan miktar okunur (ml).

Yandaki formüle göre hesaplama yapılır. Yoğunluk: $\frac{20}{50-\text{ml}}$ (3.1)

Blaine Tayini; Blaine cihazında ölçüm yapılabilmesi için gerekli miktarda numune alınması gerekir. Bu alınması gereken miktar özgül ağırlık belirlendikten sonra şu formüle göre hesaplanır.

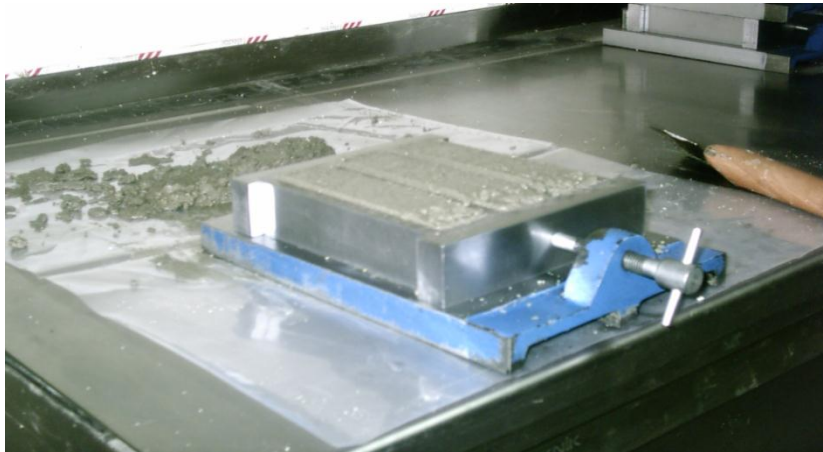
$$\text{Alınması gereken numune miktarı (gr)} = \text{özgül ağırlık} \times 0.5 \times 66.70 \quad (3.2)$$

Cihazın kabına alınması gereken miktar konur ve kapağı kapatıldıktan sonra ölçüm yapmak üzere cihaza yerleştirilir ve ~90 sn içinde ölçüm yapılır. Sonuç ekrandan okunur.

Çimento karışımları, Özgül Yüzey (Blaine) değerleri $3500 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ arasında olacak şekilde öğütülmüşlerdir.

3.5.6 Eğilmede Çekme ve Basınç Dayanımı Değerleri

Harç numuneleri, 450 g çimento, 1350 g kum ve 225 g suyun karıştırılması ile hazırlanmıştır. Harcın karıştırılması için TS EN 196-1 standardında belirtilen özel bir karıştırıcıya ihtiyaç vardır. % 50-60 nisbi nem ve $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklığa sahip bir odada hazırlanan karışım $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ boyutlarındaki standart kalıplara yerleştirilmiştir. Kalıplar daha sonra, 20-24 saat süresince % 90 nisbi nemli, $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bekletilmiştir. Kalıplardan çıkarılan harç numuneleri istenen kür koşullarında deney günü gelinceye kadar bekletilmiştir. TS EN 196' da belirtilen şekilde hazırlanan numuneler için uygun kırım yaşları 2, 7 ve 28 gün olarak verilmiştir. Bu çalışmada, dayanım gelişimini daha geniş bir aralıkta incelemek için 2, 7, 28, 56 ve 90 günlük basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır.



Şekil 3.6: Harcın kalıplara yerleştirilmesi



Şekil 3.7: Basınç dayanım cihazı



Şekil 3.8: Eğilme cihazı

3.5.7 Donma Çözülme Deneyi

28 gün bakımı yapılan harç numunelerine, -20 °C' de 4 saat donma işlemi uygulanmıştır. Sonrasında numuneler su içerisinde 4 saat bekletilerek çözümleri sağlanmış ve bu şekilde 25 döngü tamamlanmıştır. 5×5×5 cm boyutlarındaki standart küp kalıplar kullanılmıştır. Her bir harç numunesine uygulanan donma-çözülme işlemleri sonrası basınç dayanım değerleri belirlenmiştir.

3.5.8 Yüksek Sıcaklık Deneyi

300 °C, 600 °C ve 900 °C' lerde gerçekleştirilen yüksek sıcaklık deneyinde, 28 gün bakımı yapılan harç numuneleri kullanılmıştır. NÜVE marka kül fırını kullanılmış, numuneler fırın içine yerleştirildikten sonra fırın çalıştırılmıştır. 2 saat fırında bekletilen numuneler daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. 5×5×5 cm boyutlarındaki standart küp kalıplar kullanılmıştır.

Deney öncesinde ve sonrasında numunelerin ağırlıkları ölçülerek, ağırlık kayıpları % olarak hesaplanmıştır. Daha sonra basınç dayanım deneylerine tabi tutulmuşlardır.

3.5.9 Tane Boyut Analizi Ölçümü

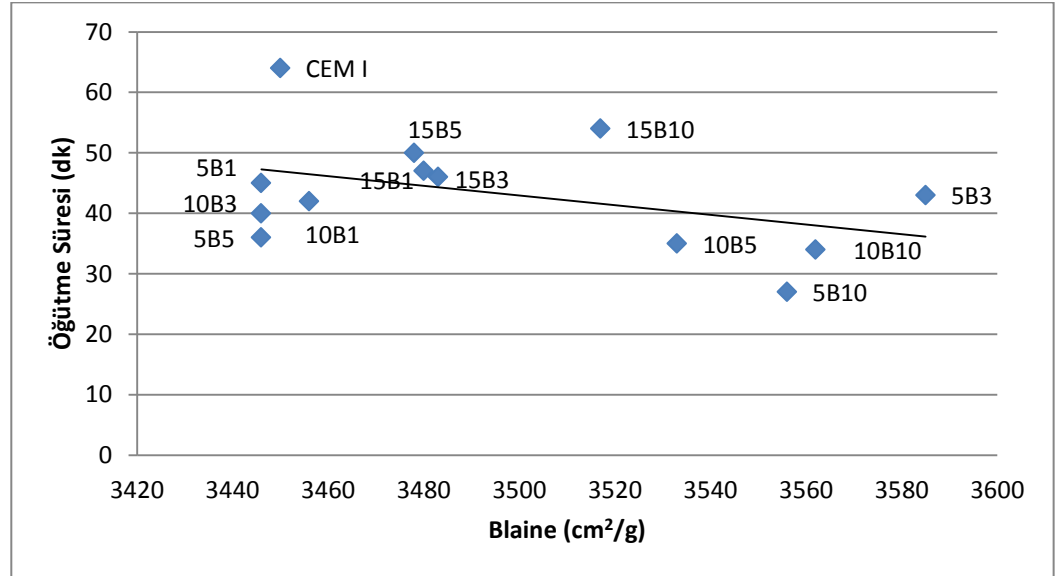
Malzemelerdeki sağlamlık, kimyasal reaktiflik, opaklık, akışkanlık gibi özellikler ve malzeme mukavemeti, malzemelerin içindeki tane boyu karakteristiklerine bağlıdır. Küçük tanelerin boyutlarını ölçmek için Mie Teorisi kullanılır. Mie Teorisi ışığın ortam içerisinde tane boyu etrafındaki hem kırılmasını hem de geçirgenliğini dikkate alır. Bu çalışmada tane boyut analizleri, Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ekler kısmında verilmiştir.

4. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

4.1 Özgül Ağırlık, Özgül Yüzey, Öğütme Süresi ve Elek Analizi Değerleri

Yapılan çalışma sonucunda, üretilen çimento numunelerinin özgül ağırlık, özgül yüzey, öğütme süresi ve elek analizi değerleri belirlenmiştir. Çimento numunelerinin Blaine değerleri 3500 ± 100 cm^2/g olacak şekilde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. 40μ , 90μ ve 200μ ' luk elekler kullanılarak aşağıdaki incelik değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 4.1 incelendiğinde, 5B ve 10B kodlu numunelerde, çimento içerisindeki katkı miktarlarının arttırılmasıyla birlikte öğütme sürelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. 15B kodlu numunelerde ise, çimento içindeki katkı miktarının arttırılması öğütme sürelerinin de artmasına neden olmuştur.

Bu konuyla ilgili daha önce yapılan bir çalışmada, 40μ ve 90μ elek üstü bakiyeleri eşitlenmiş çimentoların Blaine değerleri belirgin farklılıklar göstermiştir [38]. Bu bulgular, inceliğin tayin edilmesinde Blaine ve elek analizi deneylerinin birbirlerinin alternatifi olmadıklarını göstermektedir. Tanecik dağılımının daha belirgin olarak görülebilmesi için, elek analizi ve Blaine deneylerine ek olarak lazerli tanecik ölçümü deneyinin yapılması faydalı olmaktadır.



Şekil 4.1: Katkı oranları ve Blaine değerlerine göre değişen öğütme süreleri

Ekler kısmında verilen tane boyut analizi grafiklerinde, farklı çimento tiplerine ait eğriler arasında önemli ölçüde farklılıklar olmadığı görülmüştür. Zaten, çalışmada Blaine değerleri $3500 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ olacak şekilde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1: Özgül ağırlık, Özgül yüzey, Öğütme süresi ve Elek analizi değerleri

Çimento Tipi	Özgül Ağırlık (g/cm^3)	Özgül Yüzey (cm^2/g)	Öğütme Süresi (dk)	İncelik		
				40 μ	90 μ	200 μ
5B1	3.169	3446	45	11.80	0.70	0.30
5B3	3.165	3585	43	10.00	0.40	0.20
5B5	3.140	3446	36	11.50	0.60	0.30
5B10	3.100	3556	27	13.70	0.70	0.40
10B1	3.200	3456	42	10.00	0.40	0.20
10B3	3.161	3446	40	8.50	0.30	0.10
10B5	3.140	3533	35	9.20	0.40	0.20
10B10	3.100	3562	34	11.10	0.50	0.30
15B1	3.186	3483	46	10.20	0.30	-
15B3	3.178	3480	47	12.00	0.30	0.10
15B5	3.140	3478	50	14.20	0.40	0.20
15B10	3.108	3517	54	13.80	0.70	0.20
CEM I	3.177	3450	64	12.50	0.60	0.30

4.2 Normal Kıvam, Hacim Genleşmesi, Priz Süresi Değerleri

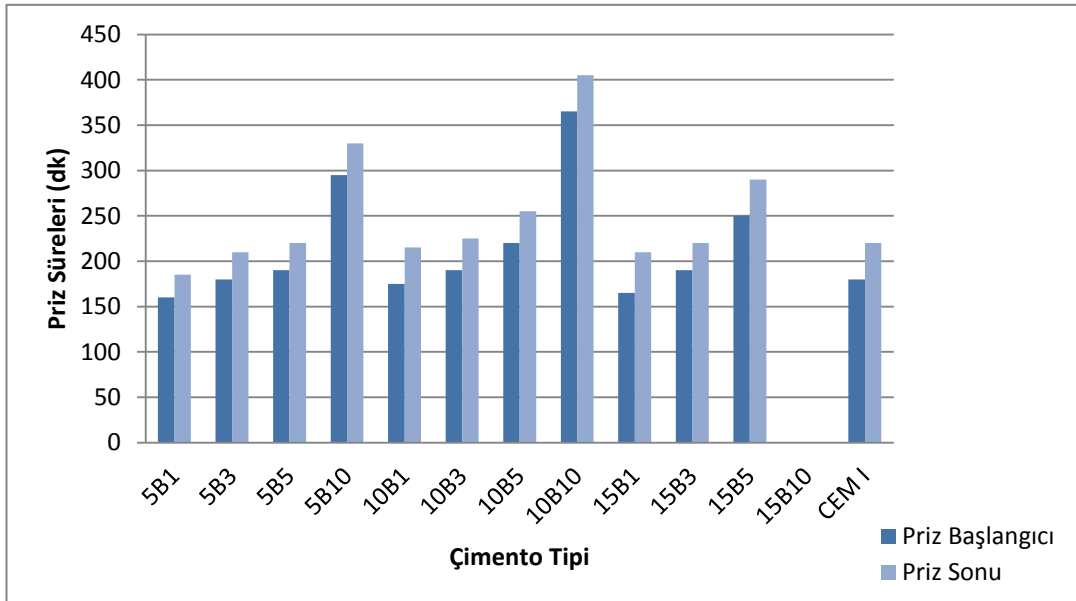
Tablo 4.2' de görüldüğü üzere, 5B-10B-15B kodlu çimentolar kendi içlerinde incelendiğinde, çimento içerisindeki katkı oranlarının artırılmasıyla çimento harçlarının prizlerini daha geç aldıkları belirlenmiştir. Özellikle % 10 katkılı çimento harçlarının priz sürelerinin, diğer katkı oranlarına göre daha uzun olduğu görülmüştür. Hatta 15B10 numunesinin priz süreleri tespit edilememiştir. Ayrıca ilk ve son priz süreleri incelendiğinde, %1 katkılı çimento numunelerinin değerleri, CEM I çimentosuna kıyasla düşük çıkmıştır. %3, %5, %10 katkılı çimentoların ise, priz süresi değerleri CEM I çimentosunu yakalamakta hatta geçmektedir.

Kıvam suyu ihtiyacının genellikle çimento içerisindeki katkı oranının artırılmasıyla arttığı bilinmektedir. Oluşturulan katkılı çimentoların kıvam suyu ihtiyaçlarının, CEM I çimentosuna kıyasla arttığı da gözlemlenmiştir.

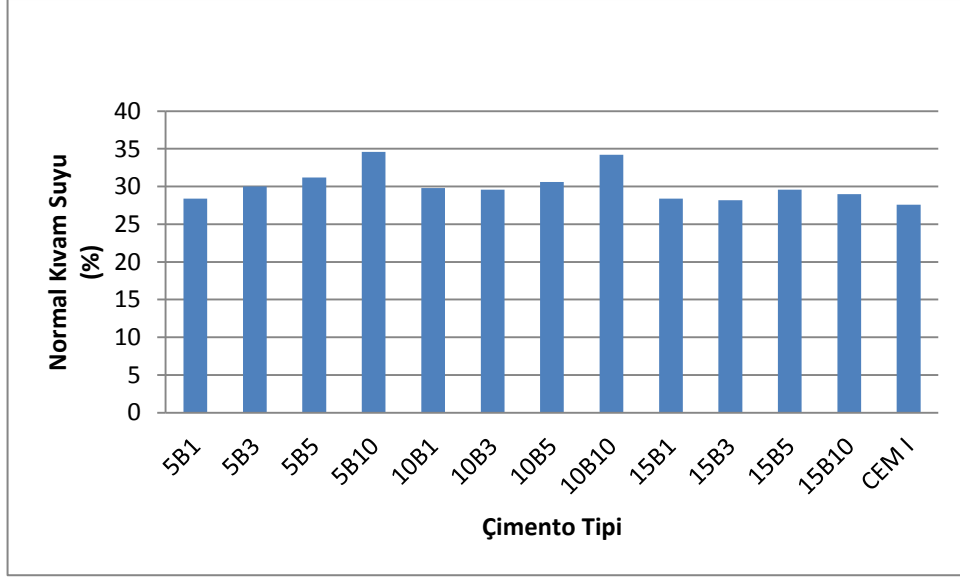
Hacim genişmesi değerleri incelendiğinde sonuçların, standartlarda belirtilen 1-10 mm arasında çıktığı görülmüştür.

Tablo 4.2: Norma kıvam, Hacim genişmesi ve Priz süresi değerleri

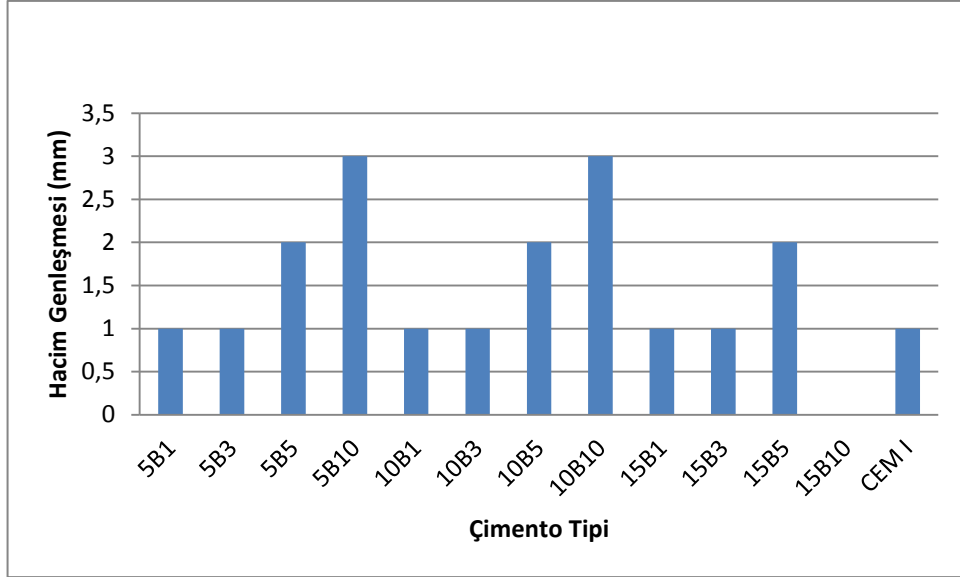
Çimento Tipi	Normal Kıvam Suyu (%)	Hacim Genişmesi (mm)	Priz Süresi (dakika)	
			İlk Priz	Son Priz
5B1	28.40	1	160	185
5B3	30.00	1	180	210
5B5	31.20	2	190	220
5B10	34.60	3	295	330
10B1	29.80	1	175	215
10B3	29.60	1	190	225
10B5	30.60	2	220	255
10B10	34.20	3	365	405
15B1	28.40	1	165	210
15B3	28.20	1	190	220
15B5	29.60	2	250	290
15B10	29.00	-	-	-
CEM I	27.60	1	180	220



Şekil 4.2: Katkı oranlarına göre değişen numunelerin priz süreleri



Şekil 4.3: Katkı oranına bağlı olarak değişen normal kıvam değerleri



Şekil 4.4: Katkı oranına bağlı olarak değişen hacim genleşmesi değerleri

4.3 Basınç Dayanımları

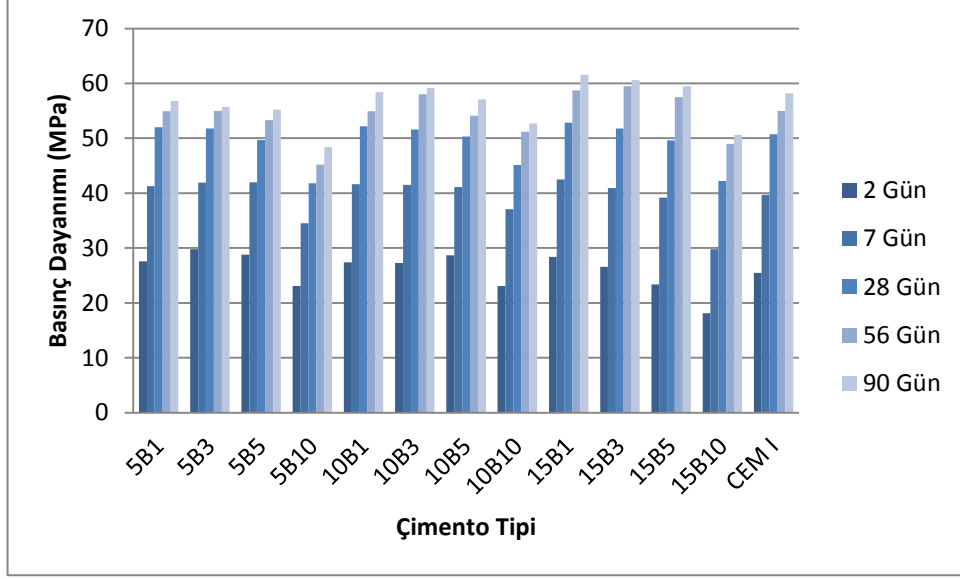
Basınç dayanımı deneyleri TS EN 196 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. 20 °C’ de 2, 7, 28, 56 ve 90 gün bakımı yapılan harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.3 ve Şekil 4.5 incelendiğinde, %10 katkılı harç numuneleri dışındaki numunelerin, ilk yaşlardaki basınç dayanımları, CEM I çimentosu ile üretilen

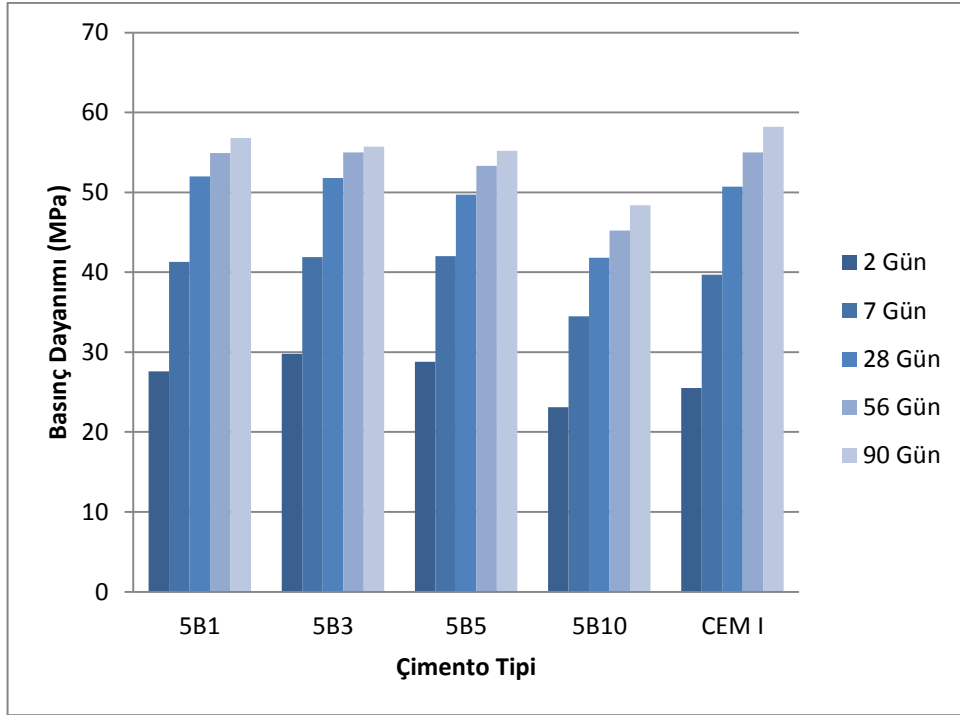
numunelerin dayanım değerlerini genellikle geçtikleri gözlemlenmiştir. 28 günlük basınç dayanımları karşılaştırıldığında ise katkı oranının artmasıyla basınç dayanımı değerleri azalmıştır. 5B1, 5B3, 10B1, 10B3, 15B1 ve 15B3 çimentoları ile üretilen numunelerin dayanımlarının, CEM I çimentosu ile üretilen numunenin basınç dayanımını geçtikleri gözlemlenmektedir. 10B1, 10B3 ve 15B1, 15B3 çimentolarıyla üretilen numunelerin tüm yaşlardaki basınç dayanımı değerleri CEM I çimentosuyla üretilen numunenin basınç dayanımı değerini geçmiştir. 10B1, 10B3, 15B1, 15B3 ve 15B5 çimento numunelerinin 90 günlük basınç dayanımları CEM I çimentosuna kıyasla yüksek çıkmıştır. Fakat farklı tenörlerdeki % 10 katkılı üretilen tüm harç numunelerinin hem ilk hem ileriki yaşlardaki basınç dayanımları, CEM I çimentosuyla üretilen harç numunesinin basınç dayanımlarından düşük çıktığı görülmüştür.

Tablo 4.3: Harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri

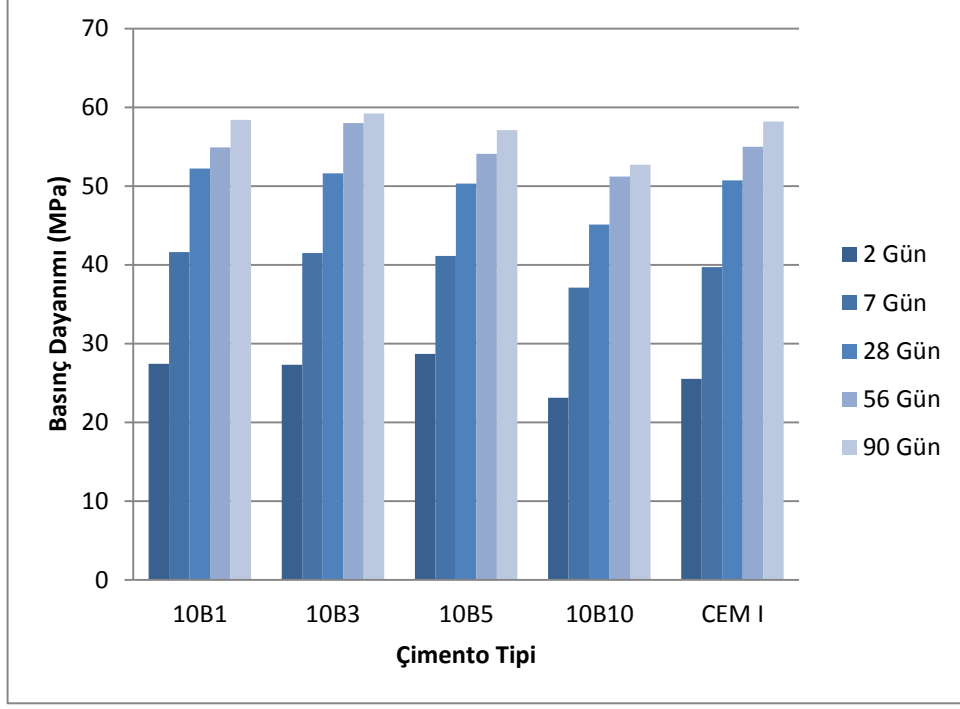
Çimento Tipi	Basınç Dayanımı (MPa)				
	2 Gün	7 Gün	28 Gün	56 Gün	90 Gün
5B1	27.60	41.30	52.00	54.90	56.80
5B3	29.80	41.90	51.80	55.00	55.70
5B5	28.80	42.00	49.70	53.30	55.20
5B10	23.10	34.50	41.80	45.20	48.40
10B1	27.40	41.60	52.20	54.90	58.40
10B3	27.30	41.50	51.60	58.00	59.20
10B5	28.70	41.10	50.30	54.10	57.10
10B10	23.10	37.10	45.10	51.20	52.70
15B1	28.40	42.50	52.80	58.70	61.60
15B3	26.60	40.90	51.80	59.50	60.60
15B5	23.40	39.20	49.60	57.50	59.50
15B10	18.10	29.80	42.20	49.00	50.60
CEM I	25.50	39.70	50.70	55.00	58.20



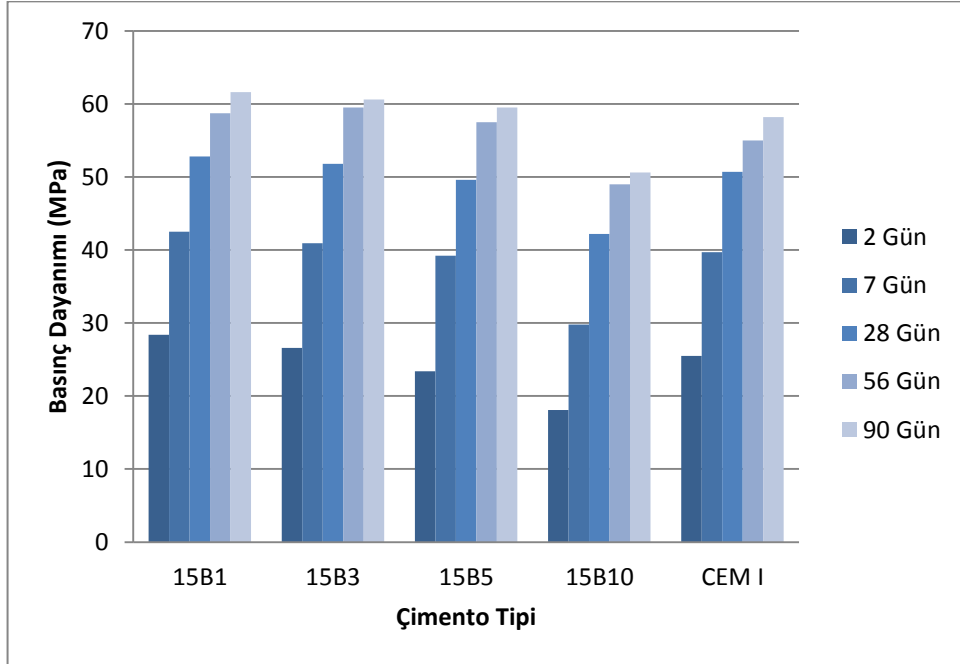
Şekil 4.5: Katkı oranlarına göre değişen numunelerin basınç dayanım değerleri



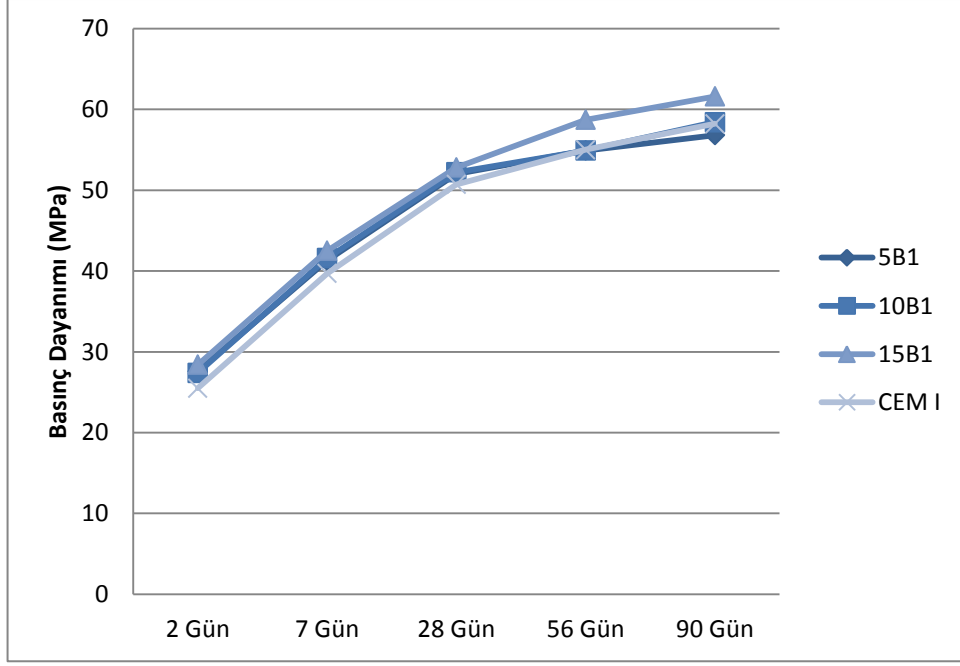
Şekil 4.6: % 5.56 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi



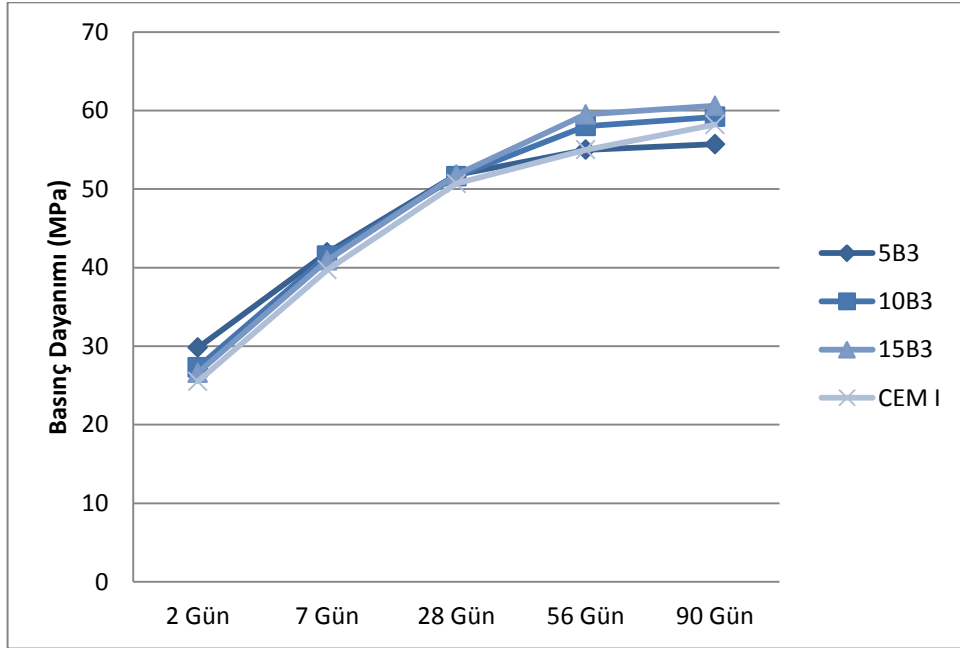
Şekil 4.7: % 10.47 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkıli çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi



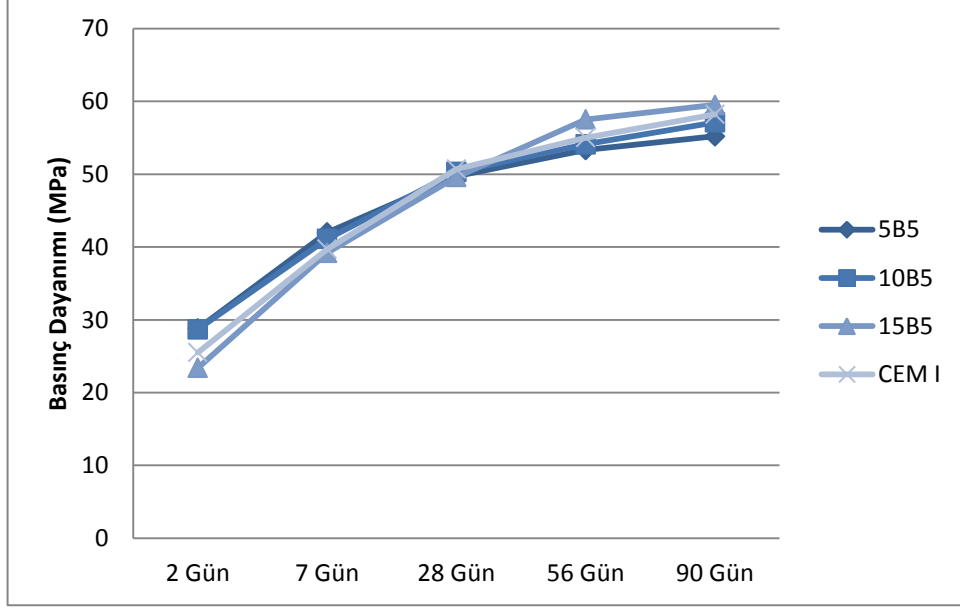
Şekil 4.8: % 15.89 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkıli çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi



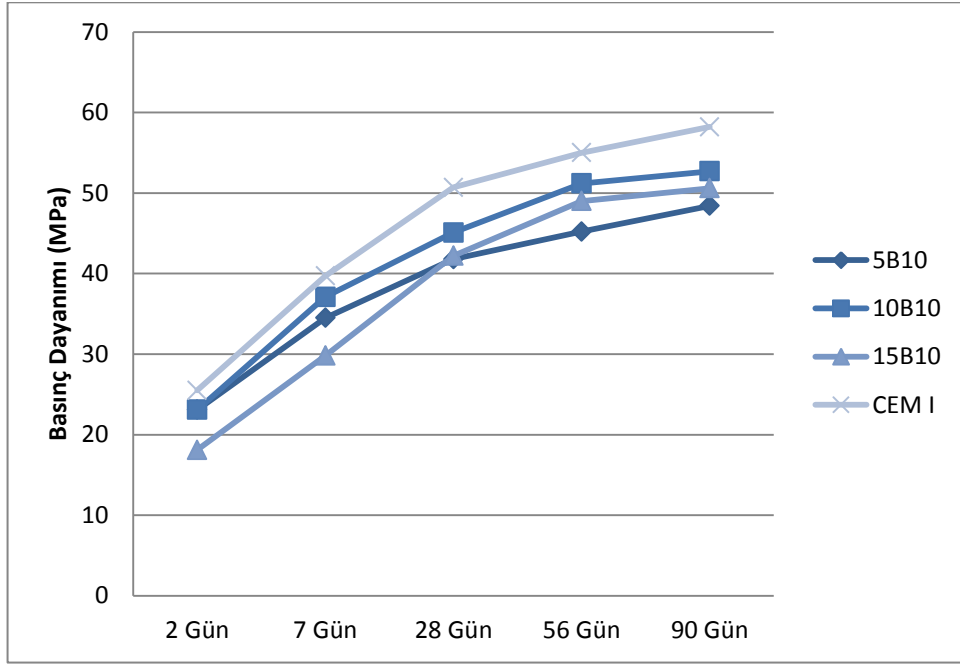
Şekil 4.9: Farklı tenörlü % 1 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi



Şekil 4.10: Farklı tenörlü % 3 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi



Şekil 4.11: Farklı tenörlü % 5 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi



Şekil 4.12: Farklı tenörlü % 10 katkılı çimento harçlarının basınç dayanımı-numune yaşı ilişkisi

4.4 Eğilme Dayanımları

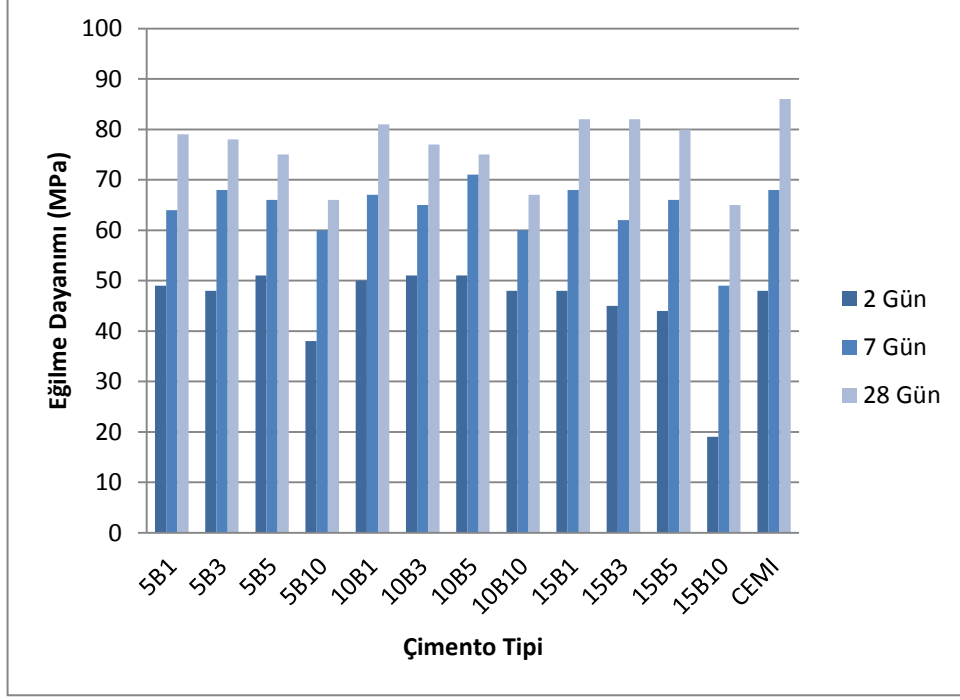
Eğilme dayanımı deneyleri TS EN 196 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. 20 °C' de 2, 7 ve 28 gün bekletilen harç numunelerinin eğilme dayanımı değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.4 incelendiğinde, katkıli üretilen çimento harçlarının bazılarının 2 ve 7 günlük eğilme dayanımı değerleri, CEM I çimento harcının eğilme dayanım değerlerini yakalamakta hatta geçebilmektedir. Fakat söz konusu 28 günlük değerler olduğunda üretilen katkıli çimentoların eğilme dayanımlarının, CEM I çimentosunun dayanım değerlerini geçemedikleri görülmüştür.

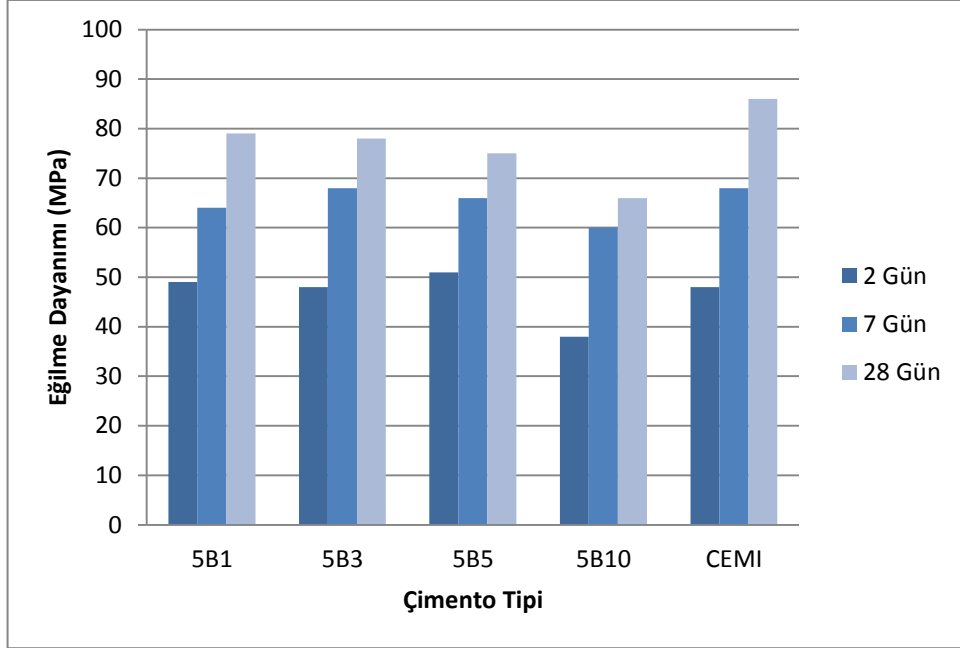
% 10 katkıli çimento numunelerinin eğilme dayanımı değerleri, diğer çimento numunelerine kıyasla en düşük değerleri almıştır. 28 günlük eğilme dayanım sonuçlarına bakıldığında, katkı oranının artmasıyla eğilme dayanımlarının azaldığı görülmüştür. Aynı şekilde basınç dayanım değerlerinde de farklı tenörlerde % 10 katkıli çimento numuneleri diğer katkıli çimento numunelerine kıyasla en düşük değerleri almış ve 28 günlük sonuçlarda da, katkı oranının artmasıyla basınç dayanımlarının azaldığı görülmüştü. Buradan da anlaşılıyor ki çekme dayanımı sonuçları, basınç dayanımı sonuçlarıyla büyük oranda uyumluluk göstermektedir.

Tablo 4.4: Harç numunelerinin eğilme dayanımı değerleri

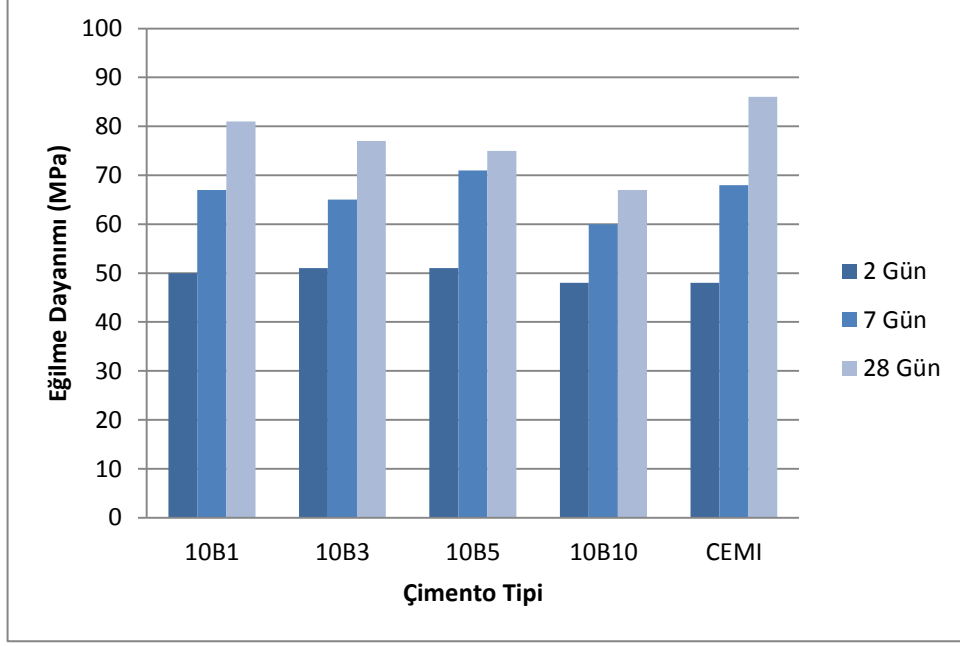
Çimento Tipi	Eğilme Dayanımı (MPa)		
	2 Gün	7 Gün	28 Gün
5B1	49	64	79
5B3	48	68	78
5B5	51	66	75
5B10	38	60	66
10B1	50	67	81
10B3	51	65	77
10B5	51	71	75
10B10	48	60	67
15B1	48	68	82
15B3	45	62	82
15B5	44	66	80
15B10	19	49	65
CEM I	48	68	86



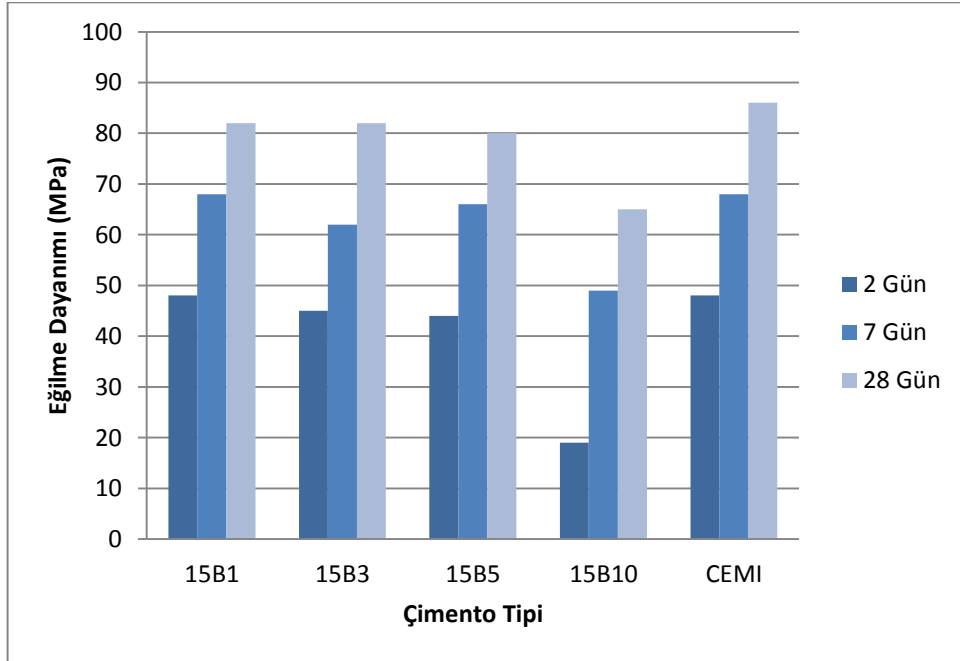
Şekil 4.13: Katkı oranlarına göre değişen numunelerin eğilme dayanım değerleri



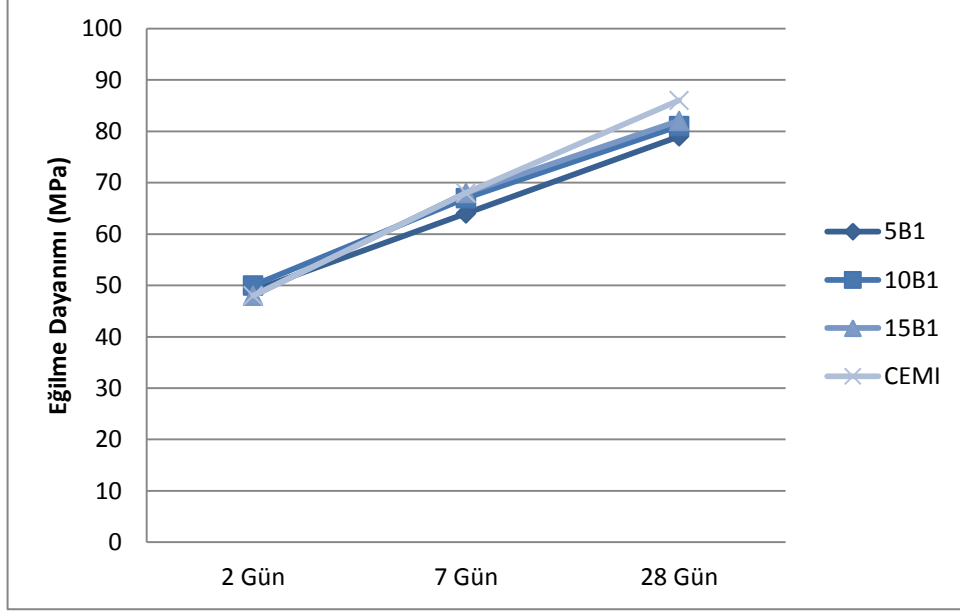
Şekil 4.14: % 5.56 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi



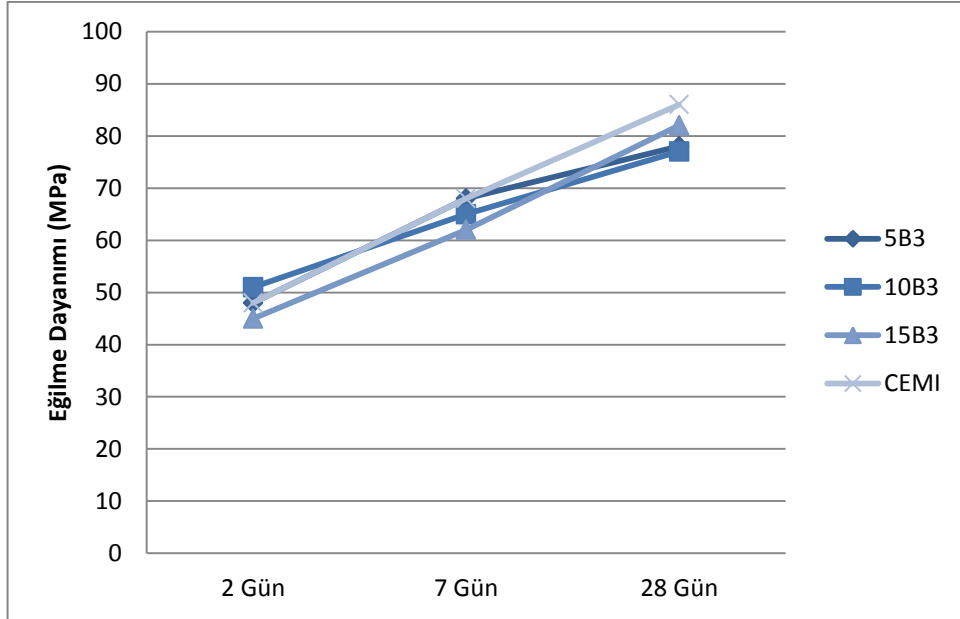
Şekil 4.15: % 10.47 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi



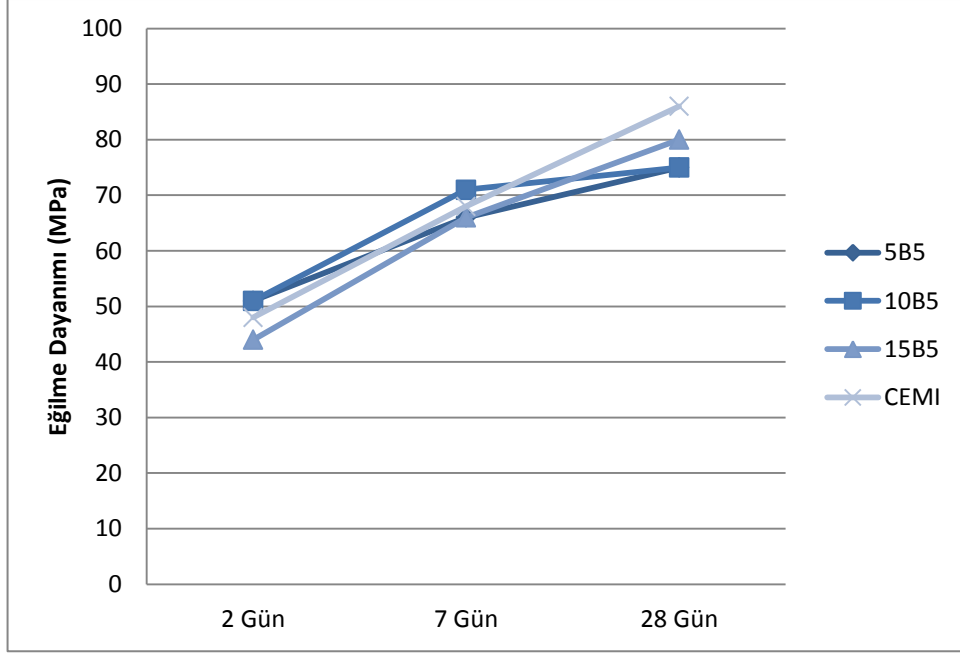
Şekil 4.16: % 15.89 tenörlü kolemanit konsantratör atığı katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi



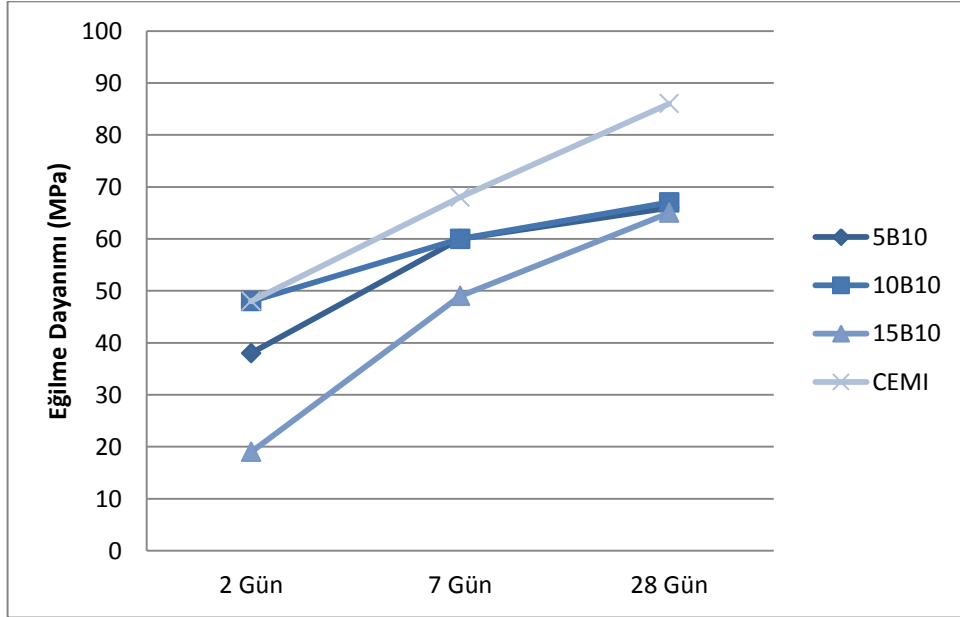
Şekil 4.17: Farklı tenörlü % 1 katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi



Şekil 4.18: Farklı tenörlü % 3 katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi



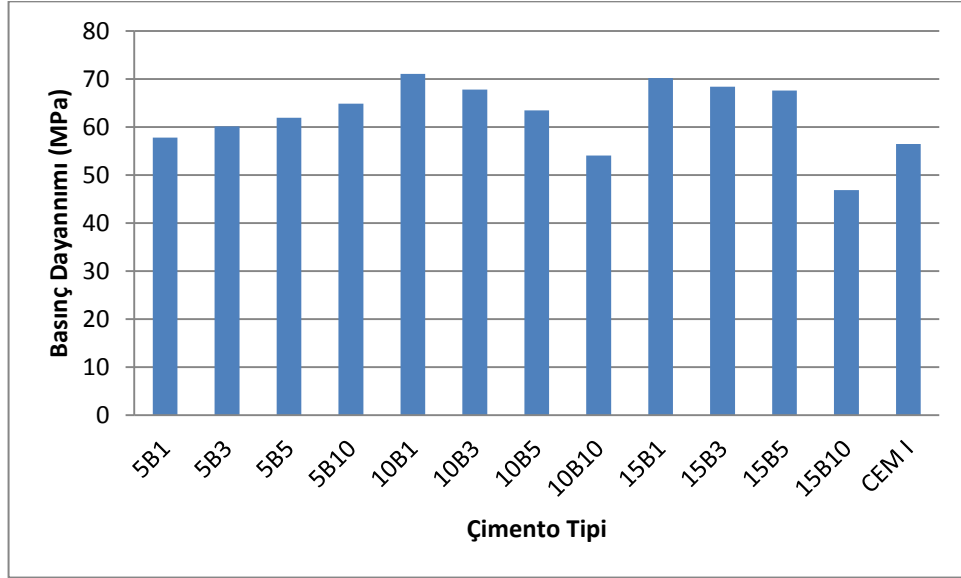
Şekil 4.19: Farklı tenörlü % 5 katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi



Şekil 4.20: Farklı tenörlü % 10 katkılı çimento harçlarının eğilme dayanımı-numune yaşı ilişkisi

4.5 Donma-Çözülme Deneyi

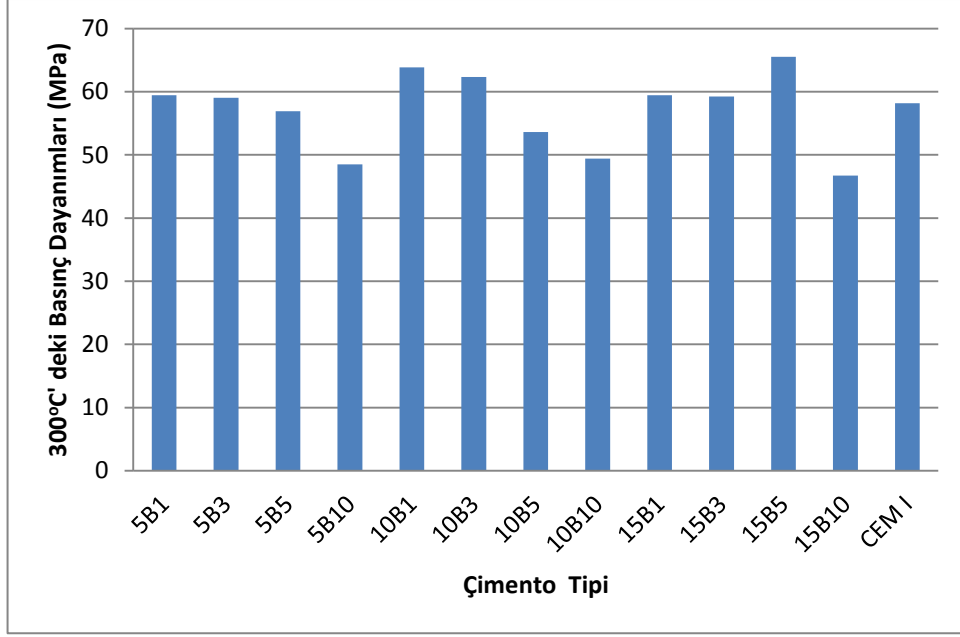
Donma-Çözülme uygulanan harç numunelerinin basınç dayanımları sonuçları incelendiğinde, 10B10 ve 15B10 numunelerinin CEM I numunesine kıyasla basınç dayanımlarının düşük çıktığı görülmüştür. 5B numunelerinde katkı miktarının artmasıyla basınç dayanımları artmıştır. 10B ve 15B numunelerinde ise katkı miktarının artmasıyla basınç dayanımlarının azaldığı görülmüştür.



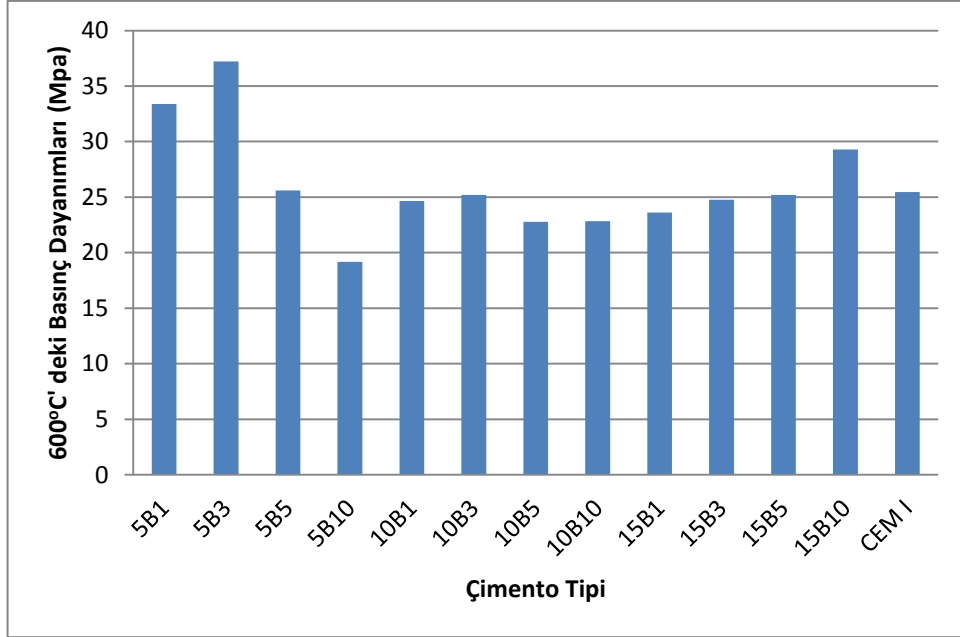
Şekil 4.21: Donma-Çözülme deneyi basınç dayanımı sonuçları

4.6 Yüksek Sıcaklık Deneyi

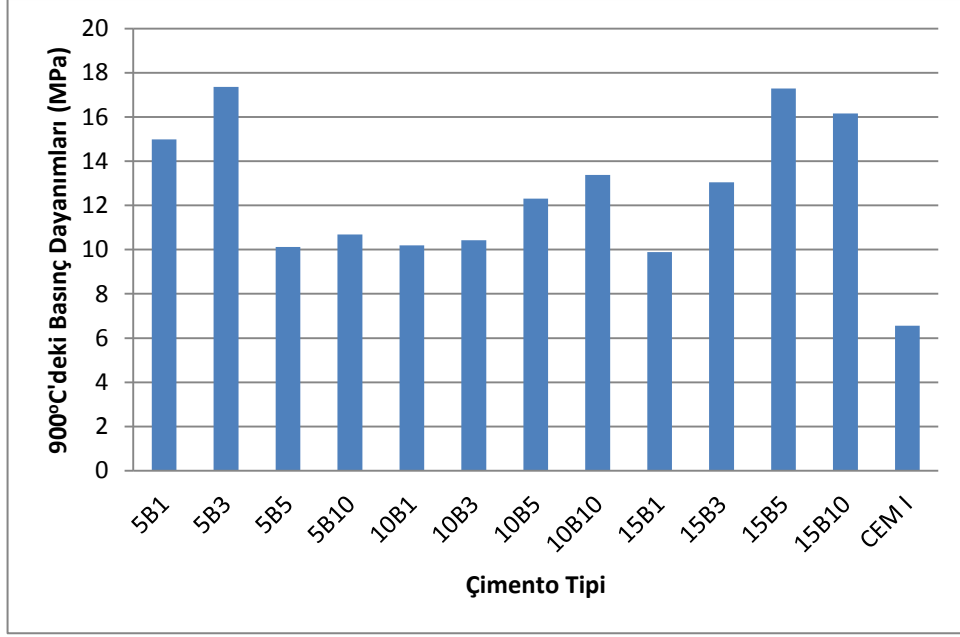
300 °C, 600 °C ve 900 °C’ de gerçekleştirilen yüksek sıcaklık deneyinde 600 ve 900 °C’ lerde numunelerin üzerinde çatlakların meydana geldiği görülmüştür. Artan yüksek sıcaklıkta betonun kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklerle, dayanım ve dayanıklılığında azalmalara neden olmaktadır. 900 °C’ de bor katkılı çimentoların basınç dayanımları, CEM I çimentosu basınç dayanımından bir hayli yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda beton dayanımındaki düşüşün nedeni olarak aderans bozulması ve çimento hamurunda kalsiyum silika hidrat jellerinin yapısının bozulması ve agregadaki ısıl genleşme farklılıkları olarak değerlendirilmektedir.



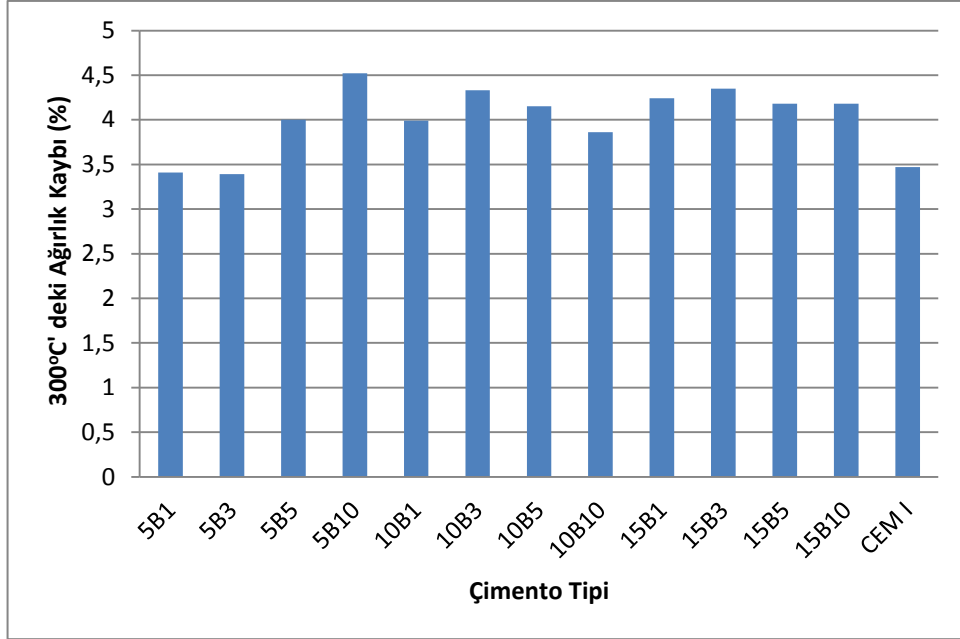
Şekil 4.22: 300 °C' de yüksek sıcaklık deneyi basınç dayanımı değerleri



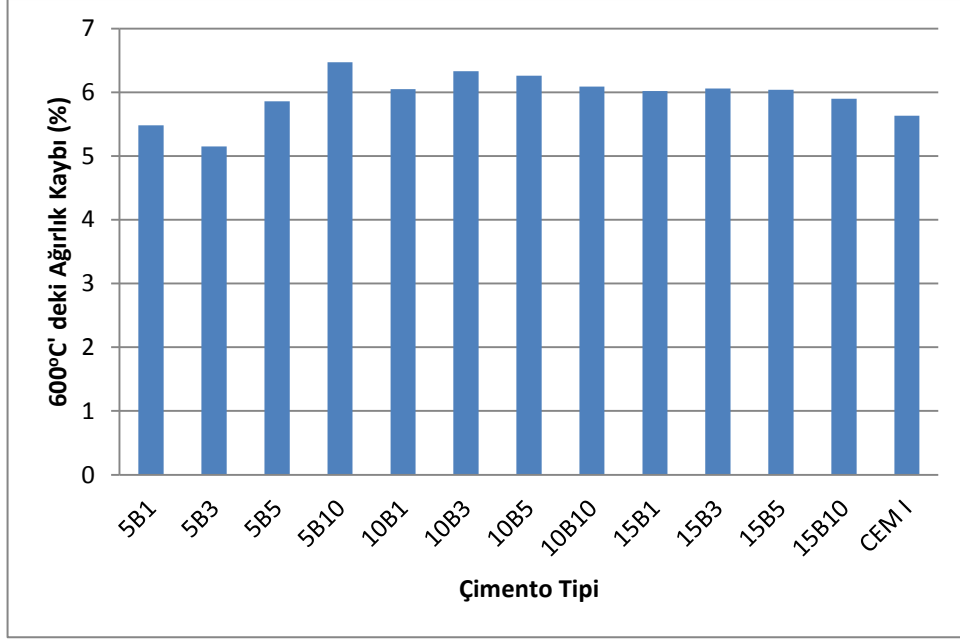
Şekil 4.23: 600 °C' de yüksek sıcaklık deneyi basınç dayanımı değerleri



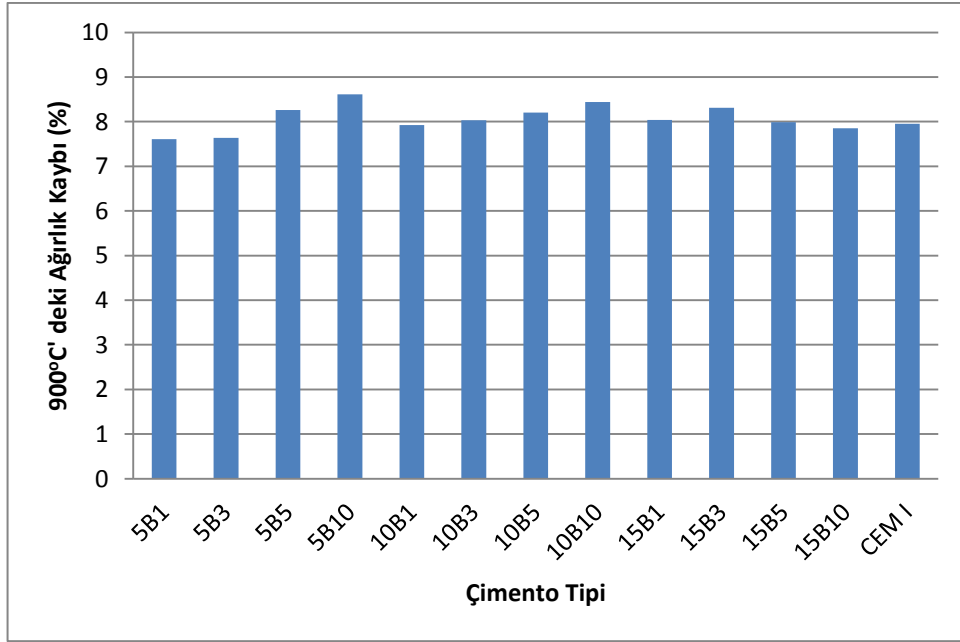
Şekil 4.24: 900 °C' de yüksek sıcaklık deneyi basınç dayanımı değerleri



Şekil 4.25: 300 °C' de yüksek sıcaklık deneyi ağırlık kaybı % değerleri



Şekil 4.26: 600 °C' de yüksek sıcaklık deneyi ağırlık kaybı % değerleri



Şekil 4.27: 900 °C' de yüksek sıcaklık deneyi ağırlık kaybı % değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışma sonunda, elde edilen verilere dayanarak aşağıdaki sonuçlara varmak mümkündür.

1. Deneylerde kullanılan klinker özellikleri incelendiğinde, klinkerin kimyasal bileşiminin ve fiziksel özelliklerinin standartlarda belirtilen sınırlar içinde olduğu görülmektedir. Serbest kireç miktarının düşük olması klinker için istenilen bir özelliktir. C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF değerleri literatürde öngörülen kriterlere uygundur. Bu sonuçlar, denemelerde kullanılan klinkerin üretiminde hammaddelerin uygun bir şekilde karıştırıldığını, öğütüldüğünü ve karışımın iyi bir şekilde pişirildiğini göstermektedir.

2. Çimento numunelerinin Blaine değerleri $3500 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ olacak şekilde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. CEM I çimentosuyla kıyaslandığında, bor ilavesi öğütme sürelerini azaltmıştır. 5B ve 10B kodlu numunelerde, çimento içerisindeki katkı miktarlarının artırılmasıyla birlikte öğütme sürelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. 15B kodlu numunelerde ise, çimento içindeki katkı miktarının artırılması öğütme sürelerinin de artmasına neden olmuştur.

3. 5B-10B-15B kodlu çimentolar kendi içlerinde incelendiğinde, çimento içerisindeki katkı oranlarının artırılmasıyla çimento harçlarının prizlerini daha geç aldıkları belirlenmiştir. Özellikle % 10 katkılı çimento harçlarının priz sürelerinin, diğer katkı oranlarına göre daha uzun olduğu görülmüştür. Hatta 15B10 numunesinin priz süreleri tespit edilememiştir. Ayrıca ilk ve son priz süreleri incelendiğinde, %1 katkılı çimento numunelerinin değerleri, CEM I çimentosuna kıyasla düşük çıkmıştır. %3, %5, %10 katkılı çimentoların ise, priz süresi değerleri CEM I çimentosunu yakalamakta hatta geçmektedir.

Hacim genleşmesi değerleri incelendiğinde sonuçların, standartlarda belirtilen 1-10 mm arasında çıktığı görülmüştür.

4. 20 °C' de 2, 7, 28, 56 ve 90 gün bakımı yapılan harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri karşılaştırılmıştır. %10 katkılı harç numuneleri dışındaki numunelerin, ilk yaşlardaki basınç dayanımları, CEM I çimentosu ile üretilen

numunelerin dayanım değerlerini genellikle geçtikleri gözlemlenmiştir. 28 günlük basınç dayanımları karşılaştırıldığında ise katkı oranının artmasıyla basınç dayanımı değerleri azalmıştır. 5B1, 5B3, 10B1, 10B3, 15B1 ve 15B3 imentoları ile üretilen numunelerin dayanımlarının, CEM I imentosu ile üretilen numunenin basınç dayanımını geçtikleri gözlemlenmektedir. 10B1, 10B3 ve 15B1, 15B3 imentolarıyla üretilen numunelerin tüm yaşlardaki basınç dayanımı değerleri CEM I çimentosuyla üretilen numunenin basınç dayanımı değerini geçmiştir. 10B1, 10B3, 15B1, 15B3 ve 15B5 imento numunelerinin 90 günlük basınç dayanımları CEM I çimentosuna kıyasla yüksek çıkmıştır. Fakat farklı tenrlerdeki % 10 katkılı üretilen tüm harç numunelerinin hem ilk hem ileriki yaşlardaki basınç dayanımları, CEM I çimentosuyla üretilen harç numunesinin basınç dayanımlarından düşük çıktığı grlmştir.

5. 20 °C’ de 2, 7 ve 28 gün bekletilen harç numunelerinin eğilme dayanımı değerleri karşılaştırılmıştır. Katkılı üretilen imento harçlarının bazılarının 2 ve 7 günlük eğilme dayanımı değerleri, CEM I imento harcının eğilme dayanım değerlerini yakalamakta hatta geçebilmektedir. Fakat söz konusu 28 günlük değerler olduğunda üretilen katkılı çimentoların eğilme dayanımlarının, CEM I imentosunun dayanım değerlerini geçemedikleri grlmştir.

% 10 katkılı imento numunelerinin eğilme dayanımı değerleri, diğer imento numunelerine kıyasla en düşük değerleri almıştır. 28 günlük eğilme dayanım sonuçlarına bakıldığında, katkı oranının artmasıyla eğilme dayanımlarının azaldığı grlmştir. Aynı şekilde basınç dayanım değerlerinde de farklı tenörlerde % 10 katkılı imento numuneleri diğer katkılı imento numunelerine kıyasla en düşük değerleri almış ve 28 günlük sonuçlarda da, katkı oranının artmasıyla basınç dayanımlarının azaldığı görülmüştü. Buradan da anlaşılıyor ki çekme dayanımı sonuçları, basınç dayanımı sonuçlarıyla büyük oranda uyumluluk göstermektedir.

6. 28 gün bakımı yapılan, sonrasında Donma-zlme deneyi uygulanan harç numunelerinin basınç dayanımları sonuçları incelendiğinde, 10B10 ve 15B10 numunelerinin CEM I numunesine kıyasla basınç dayanımlarının düşük çıktığı grlmştir. 5B numunelerinde katkı miktarının artmasıyla basınç dayanımları artmıştır. 10B ve 15B numunelerinde ise katkı miktarının artmasıyla basınç dayanımlarının azaldığı grlmştir.

7. 300 °C, 600 °C ve 900 ° C' de gerçekleştirilen yüksek sıcaklık deneyinde 600 ve 900 °C' lerde numunelerin üzerinde çatlakların meydana geldiği görülmüştür. Artan yüksek sıcaklıkta betonun kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklerle, dayanım ve dayanıklılığında azalmalara neden olmaktadır. 900 °C' de bor katkılı çimentoların basınç dayanımları, CEM I imentosu basınç dayanımından bir hayli yüksek çıkmıştır.

8. Gerçekleştirilen alışma sonucunda, B₂O₃ oranlarının farklı olması, genellikle deney sonuçlarında önemli ölçüde farklılıklar ortaya çıkarmamıştır. Sonuçlardaki farklılıklarda, katkı miktarının değişmesi daha çok etkili olmuştur. Bazı imento numunelerinin ise CEM I çimentosuna kıyasla yüksek performans gösterdikleri görülmüştür.

Bor atıklarının çimentoda kullanımı üzerine son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Bu atıkların çevreye ve canlılara verdiği zararlar da dikkate alındığında durumun önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Bor atığı imento ve beton özelliklerine katkı sağlar, fakat nakliyeden kaynaklanan maliyet imento üretimine de yansıtacağından her atığın bulunduğu bölge şartlarında değerlendirilmesi anlamlı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Akbulut, M.E., “Üçüncü Bileşen Şartlarında Bor Atık Katkılı Çimentonun Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon, (2009).
- [2] Uğurlu, A., “Boraks Üretiminde Ortaya Çıkan Atık Malzemenin Çimento İçerisinde Puzolanik Malzemeler İle Birlikte Kullanılmasının Çimento Üzerindeki Etkileri”, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2009).
- [3] Zorer, Y., “Kolemanit Katkılı Çimento Üretiminde Öğütülebilirliğin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, (2005).
- [4] Woods, “Ten Reasons Why TQM Doesn’t Always Work”, 6-7, Mc Graw-Hill, New York, 1994.
- [5] Erdoğan, E., “Çimentoya Bor Katkısı, Uçucu Kül, Yüksek Fırın Cürufu İlavisiyle Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2006).
- [6] Anonymous., “Dünyada ve Türkiye’ de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeleri” M.T.A Enstitüsü Yayınları, No:187, Ankara, (1982).
- [7] Yıldız, S., “Emet Bor İşletmesi Hisarcık Konsantratör Atıklarının Portland Çimentosu Özelliklerine Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon, (2008).
- [8] Donan, D.J. ve Lower, L.D., “Boron Compounds”, Kirk and Othmer, Enc. Chem. Eng., 3rd Ed., 80-92, John Wiley and Sons, New York, (1978).
- [9] Öner, U., “Türkiye’ nin Alternatif Enerji Kaynakları ve Bor Madeninin Endüstride Kullanım Alanlarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul*

Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2008).

[10] Yenialaca, Ç., “Bor ve Kullanım Alanları”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara, (2009).

[11] D.P.T., VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, “Bor Tuzları”, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Cilt II s. 65, (2001).

[12] Bor Hakkında, (3 Mart 2013), www.etimaden.gov.tr

[13] Türk Tipi Çimento, (7 Mayıs 2013), www.boren.gov.tr , 2009.

[14] Bayça, S.U. ve Köseoğlu, K. ve Batar, T., “Bor Mineral ve Bileşiklerinin Endüstride Başlıca Kullanım Alanları”, (7 Mayıs 2013), <http://somamyu.cbu.edu.tr/docs/dergi/sayi2/2SA2.pdf>

[15] İTO, “Türkiye’ nin Stratejik Yeraltı Kaynakları Ekonomik Değerleri ve Uluslararası Yeri”, 2003-37, İstanbul: İstanbul Ticaret Odası Yayınları, 143s, (2003).

[16] Postacıoğlu, B., “Beton (Bağlayıcı maddeler)”, Cilt I, İstanbul: Matbaa Teknisyenleri Basımevi, (1986).

[17] Roumain, J.C. and Sarkar, S.L., “Cements of the 21th Century”, *Second International Symposium on Cement and Concrete Technology*, İstanbul,1: 29-40, (2000).

[18] D.P.T, “Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri”, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Cilt 1,80, (1996).

[19] Targan, Ş., “Kula Cürufu ve Bentonit ile Termik Santral ve Kolemanit Konsantratör Atıklarının Çimento Üretiminde Katkı Maddesi Olarak Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (2001).

[20] Çimento Sektörü Raporu, (8 Ağustos 2013), www.sgm.sanayi.gov.tr , (2013).

- [21] Mindess, S., and Young, J. F., “Concrete”, Prentice-Hall Inc., Eaglewood Cliffs, New Jersey, USA, (1981).
- [22] Troxell, E.G., Davis, E.H. and Kelly, J.W., “Composition and Properties of Concrete”, 2nd Edition, McGraw - Hill Book Company, New York, (1979).
- [23] Neville, A.M., “Properties of Concrete”, 3rd Edition, Longman Group Limited, England, (1986).
- [24] TS EN 196-1, “Çimento Deney Metotları-Bölüm 1: Dayanım Tayini”, TSE, Ankara (2002).
- [25] Pilevneli, C.C., “Bilyalı Bir Karılaştırmalı Değirmende İnce Boyutlu Klinker Öğütmesinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, (2003).
- [26] D.P.T, “Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri” Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, (1986).
- [27] TMMOB Maden Mühendisleri Odası, “Madencilik Sektörü”, Türkiye Mühendis Mimarlar Odası, *Maden Mühendisler Odası Dergisi* (2005).
- [28] Neville, A.M. and Brooks, J.J., “Concrete Technology”, Longman Group Limited 285, England (1987).
- [29] ASTM C 618, “Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement, Concrete”, *Annual Book of ASTM Standards*, USA, (1991).
- [30] ASTM C 989, “Standard Specification for Ground Iron Blast-Furnace Slag for Use in Concrete and Mortars”, *Annual Book of ASTM Standards*, USA, (2002).
- [31] TS 25, “Tras”, TSE, Ankara, (1975).
- [32] TS EN 197-1, “Genel Çimentolar-Bölüm I: Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri”, TSE, Ankara, (2002).

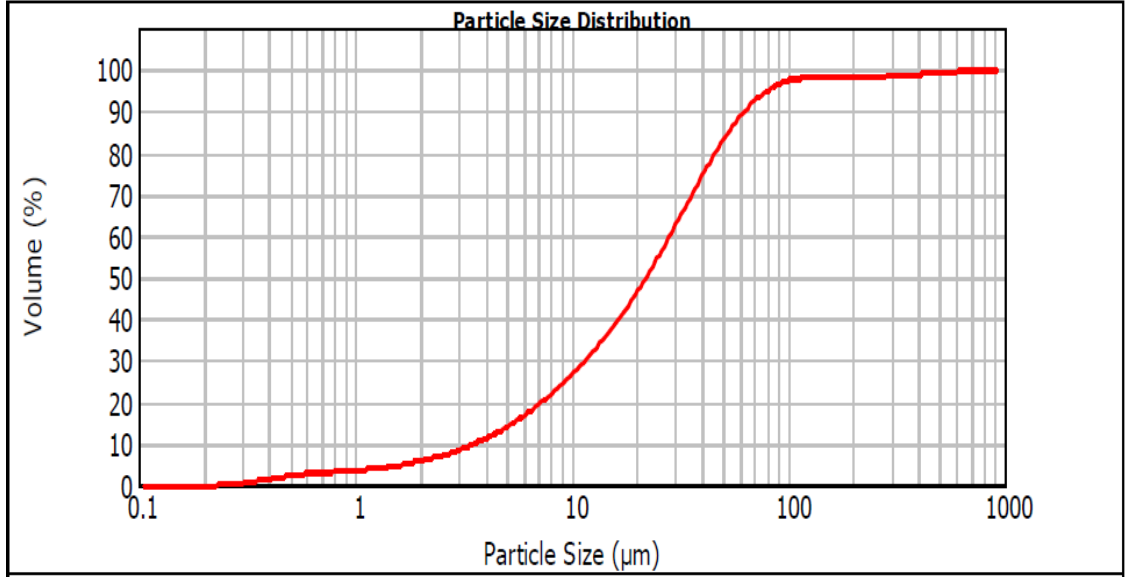
- [33] ASTM C 618-78, “ Specification for Fly Ash & Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete”, USA, (1978).
- [34] Çimentoda Yeni Standartlar ve Mineral Katkılar, (8 Mayıs 2013), www.imo.gov.tr , (2003).
- [35] Uğurlu, A., Özdemir, M. ve Topçu, İ., “Bor İçeren Kil Atıklarının Çimento İçerisinde Değerlendirilmesi”, *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, (2004).
- [36] Özmal, F., Erdoğan, Y., Olgun, N.A., Atar, N., Kula, İ., Kalfa, O.M., “Bor Endüstri Atıkları, Uçucu Kül ve Alünit İçeren Çimentoların Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi”, *1. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, Ankara, (2005).
- [37] Kula, İ., “Bor Endüstri Atıklarının Çimento Üretiminde Katkı Maddesi Olarak Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya, (2000).
- [38] KILINÇKALE, F.M., ve ark., “Mineral Katkı Maddelerinin Çimento Harcının Özelliklerine Etkileri”, *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, (2004)

EKLER

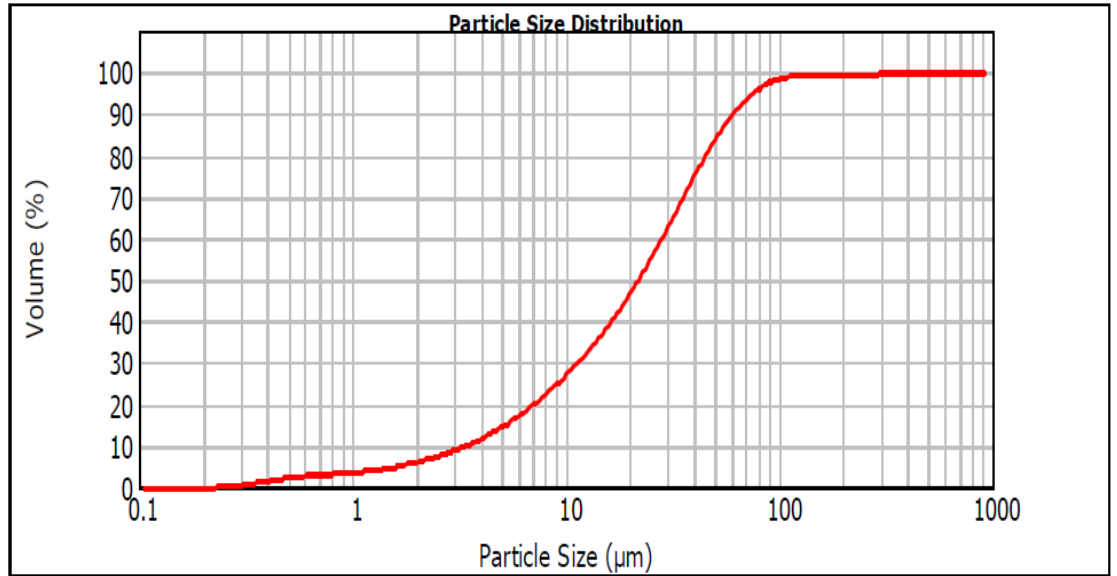
7. EKLER

EK A

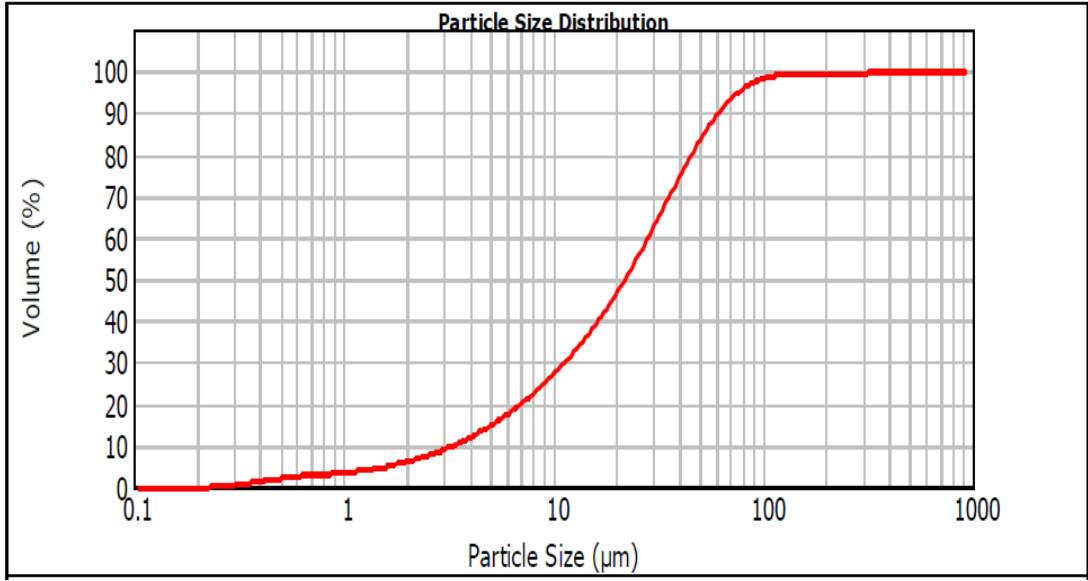
Tane Boyut Analizi Ölçümleri



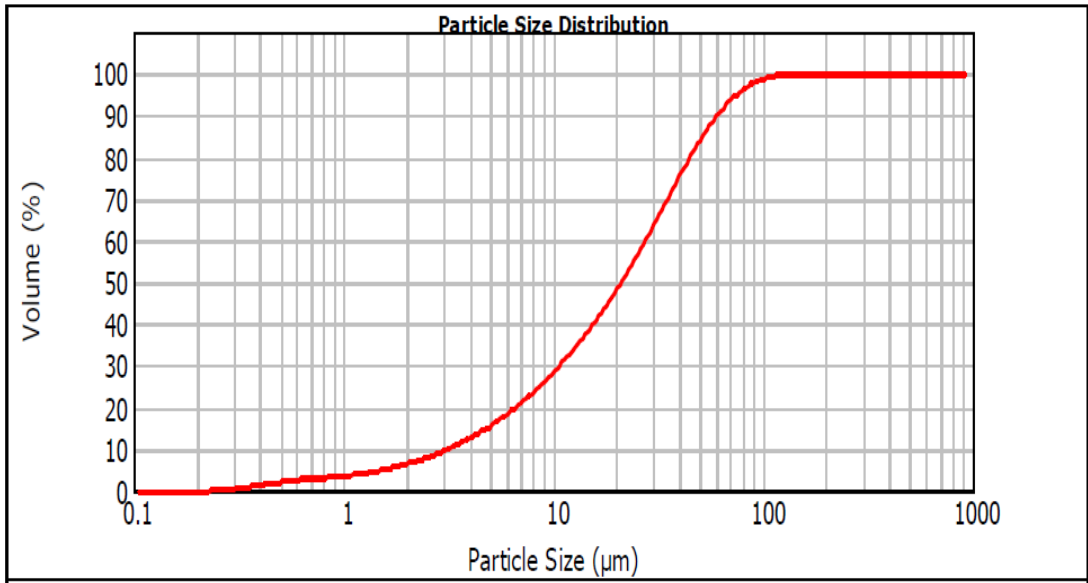
Şekil A1: 5B1 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



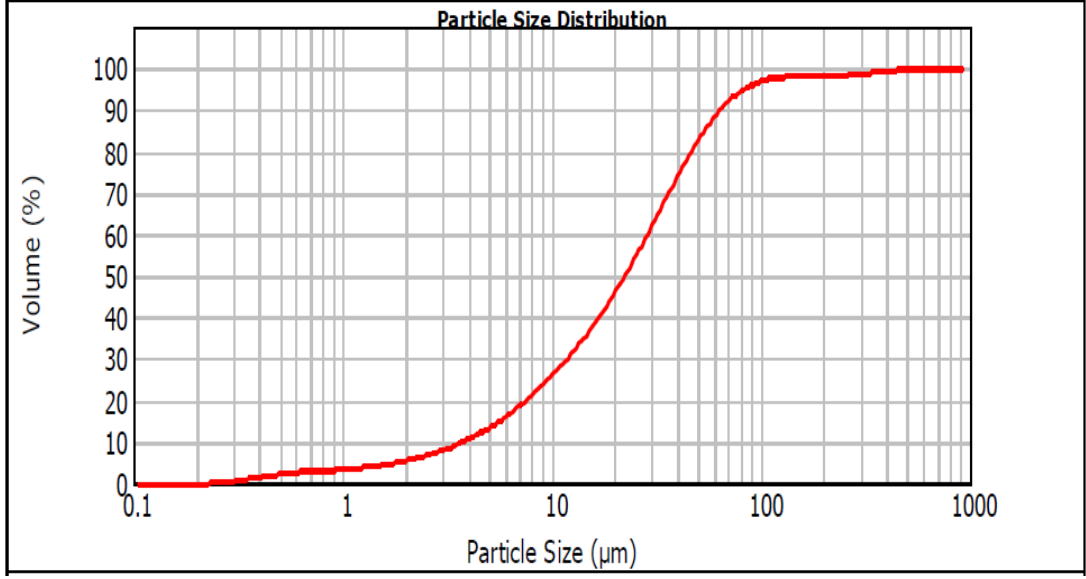
Şekil A2: 5B3 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



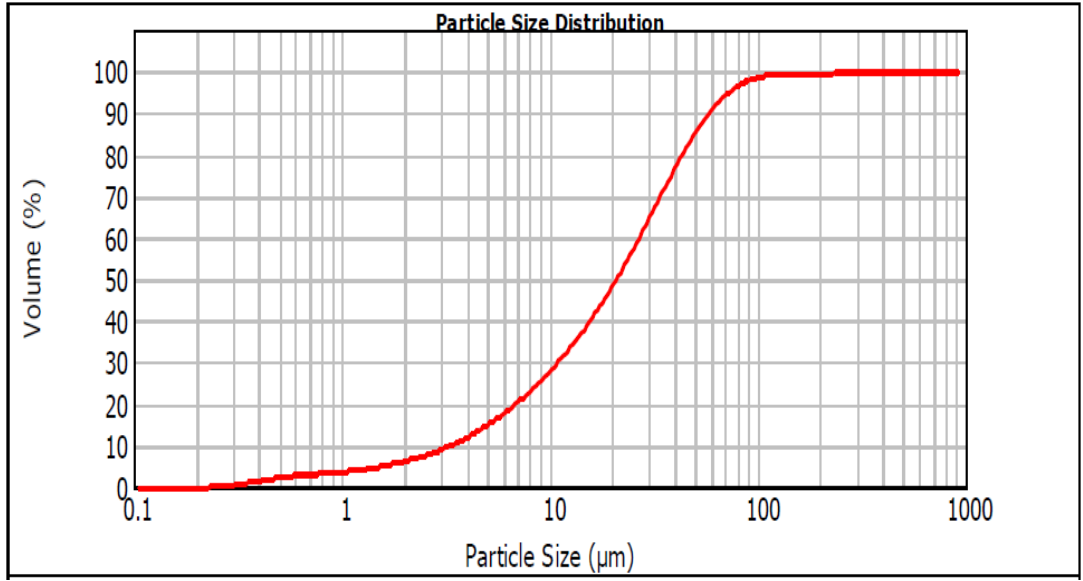
Şekil A3: 5B5 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



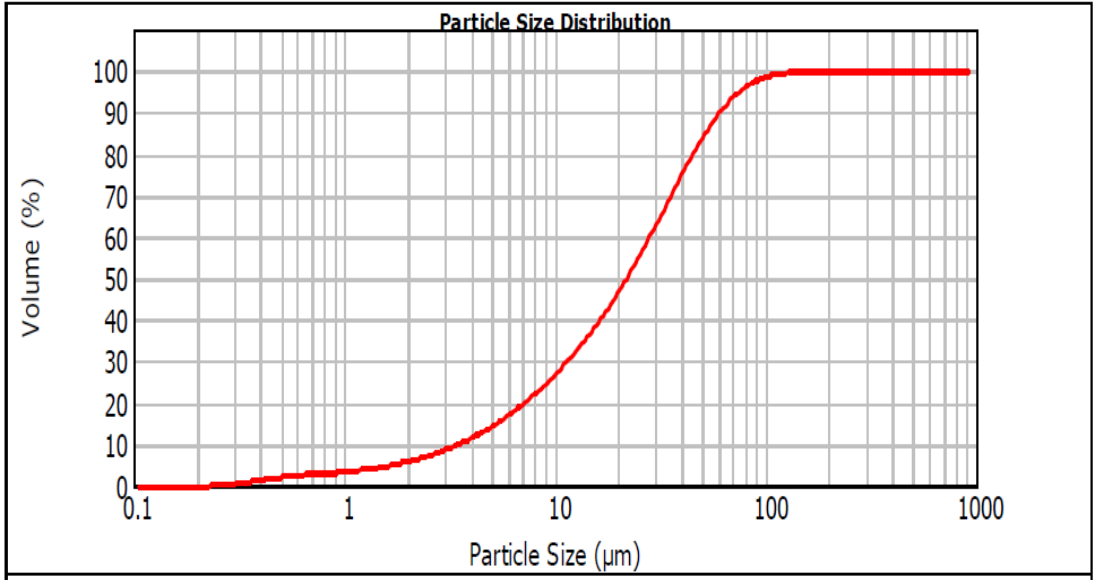
Şekil A4: 5B10 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



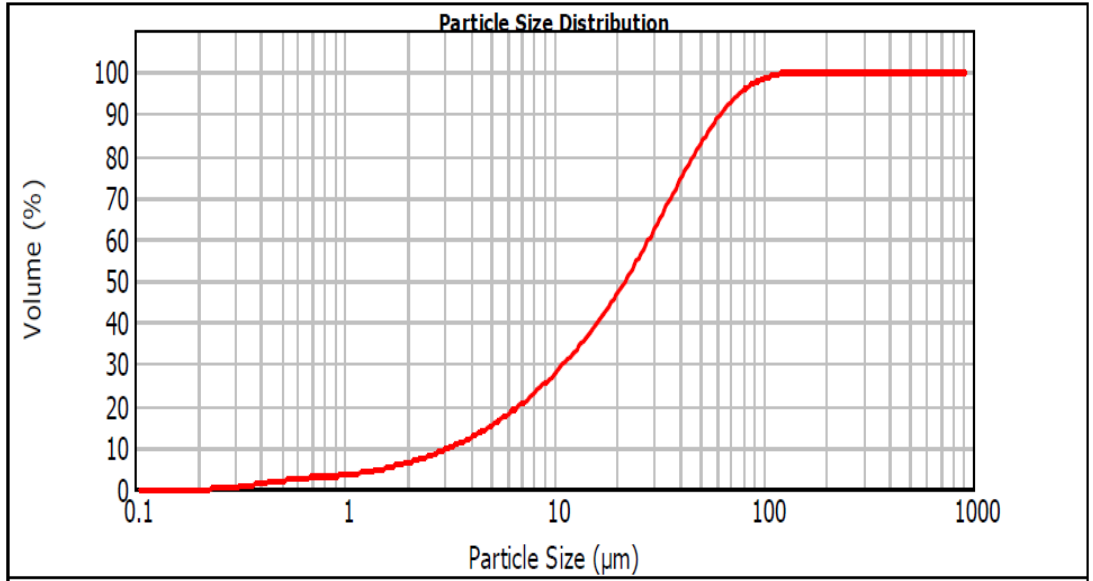
Şekil A5: 10B1 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



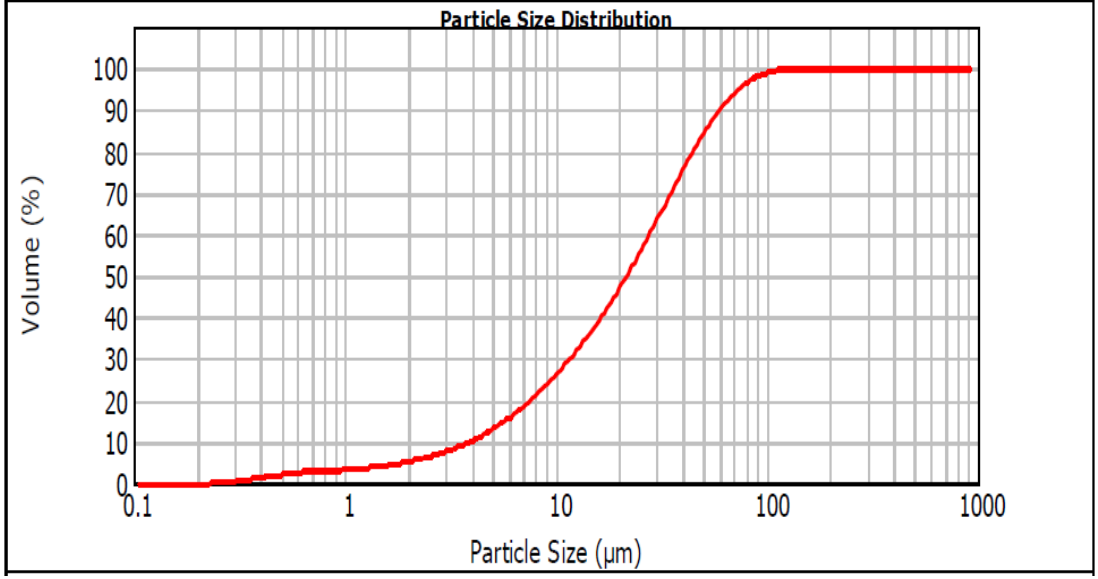
Şekil A6: 10B3 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



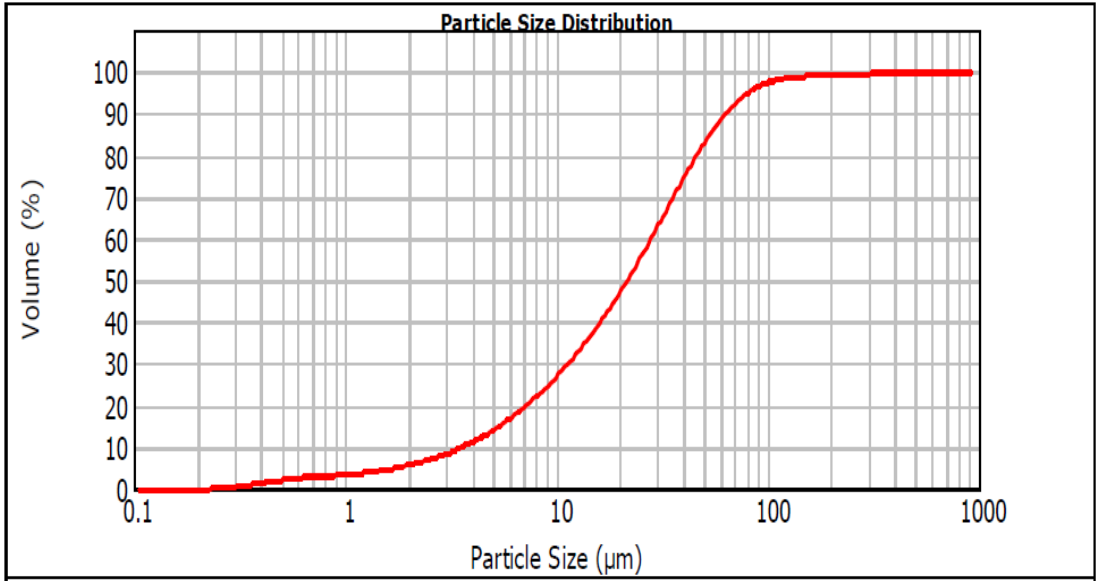
Şekil A7: 10B5 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



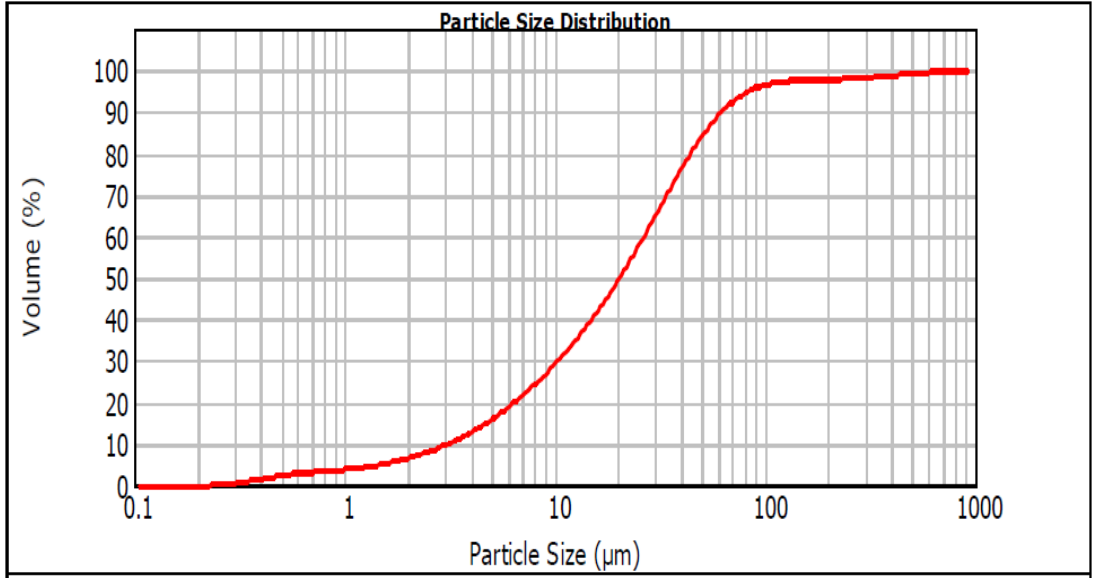
Şekil A8: 10B10 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



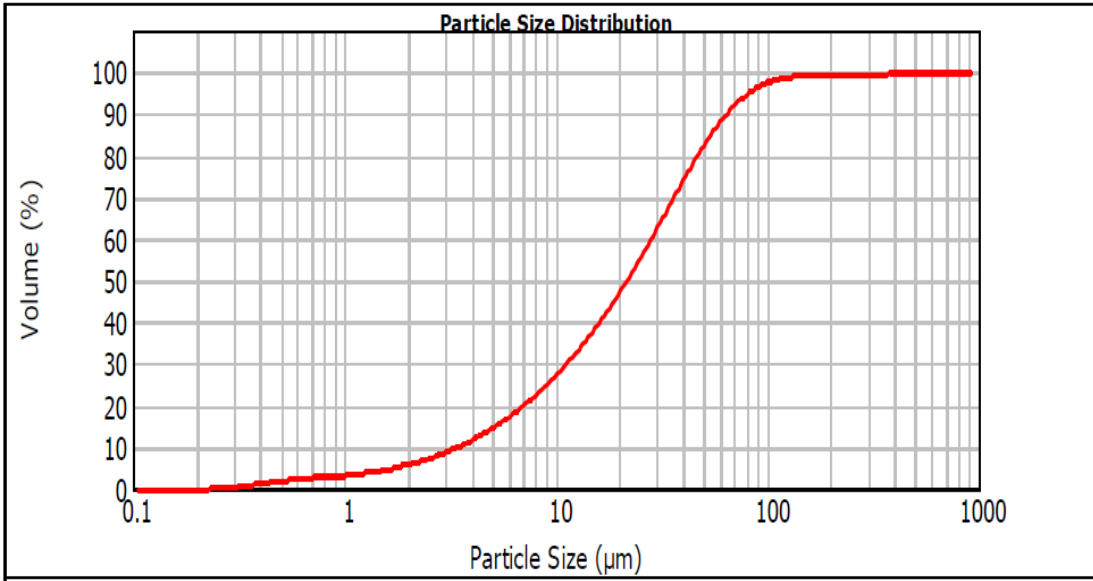
Şekil A9: 15B1 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



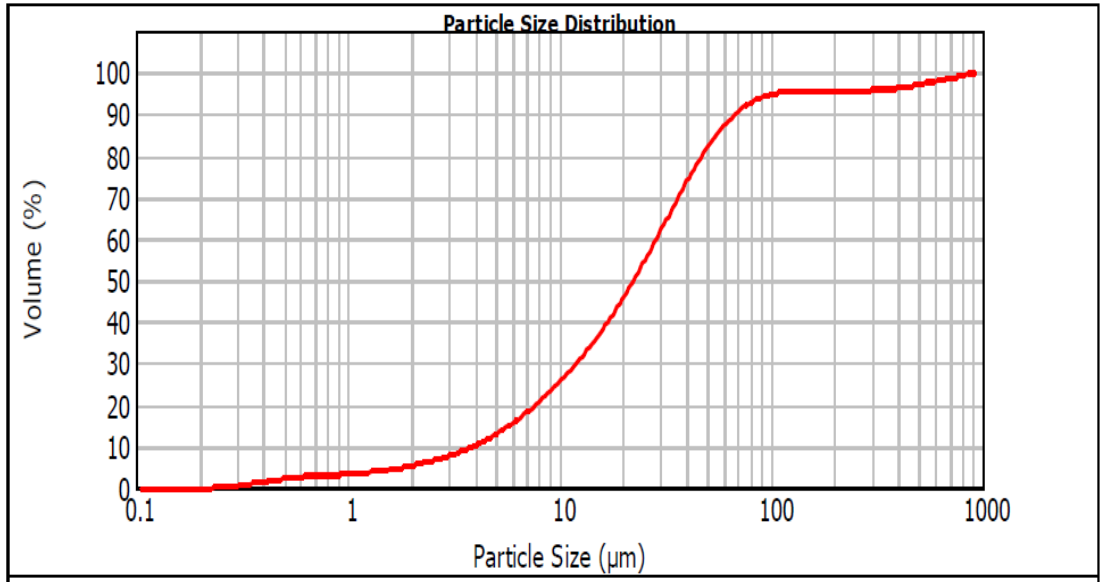
Şekil A10: 15B3 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



Şekil A11: 15B5 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



Şekil A12: 15B10 çimentosu tane boyut analizi sonuçları



Şekil A13: CEM I çimentosu tane boyut analizi sonuçları