

Çimento Süspansiyonlarında
Cr + Bileşiklerinin
Zeolite Adsorbsiyonunun Araştırılması
Behide ŞEN
Yüksek Lisans Tezi
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Eylül-2006

ÇİMENTO SÜSPANSİYONLARINDA
Cr + BİLEŞİKLERİNİN ZEOLİTLE ADSORBSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Behide ŞEN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Bülent YILMAZ

Eylül -2006

KABUL ve ONAY SAYFASI

Behide ŞEN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı ÇİMENTO SÜSPANSİYONLARINDA CR + BİLEŞİKLERİNİN ZEOLİTLE ADSORBSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI baŐlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

11/ 10/ 2006

Üye : Prof.Dr. İskender IŞIK

Üye : Prof..Dr. YaŐar UÇBAŐ

Üye : Yrd.Doç.Dr. Bülent YILMAZ

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun//..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıŐtır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÇİMENTO SÜSPANSİYONLARINDA Cr + BİLEŞİKLERİNİN ZEOLİTLE ADSORBSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Behide ŞEN

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2006

Tez Danışmanı: Yrd. Doç.Dr.Bülent Yılmaz

ÖZET

Bu çalışmada, Manisa-Gördes bölgesine ait klinoptilolit tipi zeolitlerin doğal halde ve aktive edilerek, çimento süspansiyonlarında bulunan Cr +6 ve Cr +3 bileşiklerini adsorblama kapasitesi araştırılmıştır. Adsorbsiyon kapasitesini artırmak amacı ile klinoptilolitlere ısı, asit ve baz aktivasyonu uygulanmıştır. Isıl aktivasyonda kalsinasyon sıcaklıkları 400°C, 500°C ve 600°C olarak seçilmiş ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Asit aktivasyonunda HNO₃ ve H₂SO₄, baz aktivasyonunda KOH ve NaOH kullanılmıştır.

Çalışmanın iki amacından biri, demir sülfatla kromu +6'dan +3'e indirgenen çimentoya zeolit ilavesiyle kromun +3 formunda adsorblanarak yeniden oksidasyonunun önlenmesi, diğeri ise +6 formundaki kromun adsorblanmasının araştırılmasıdır. Bu amaçlarla klinoptilolitler, Cr+6 değeri 2 ppm ve 14 ppm olan CEM I tipi katkısız çimentolara % 5, % 10, % 20 ve % 40 oranlarında eklenerek 6 ay süresince krom analizleri yapılmıştır. Zamanla demir sülfatlı çimentodaki krom +3 yükseltgenirken, klinoptilolit eklenen çimentolarda bu artış görülmemektedir. 6 ay sonucunda portland çimentosundaki Cr +6 miktarı 9 ppm'e yükselirken, klinoptilolitli çimentolarda 0-1 ppm olarak kalmaktadır. 14 ppm Cr+6 içeren demir sülfatsız çimentoya klinoptilolit ilavesiyle, değer 4 ppm'lere kadar düşürüldüğü görülmüştür. Adsorblama kapasiteleri bakımından en iyi sonuç asitlerle (HNO₃ > H₂SO₄) elde edilmiştir. Baz aktivasyonunun sonuçları doğal ve ısı aktivasyonunki kadar etkili olmamakla birlikte kendi içinde KOH > NaOH olarak sıralanabilir. Isıl aktivasyonda kalsinasyon sıcaklığının değişiminin adsorblama kapasitesine etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Adsorbsiyon, Aktivasyon, Çimento, Klinoptilolit, Krom, Zeolit

INVESTIGATION OF THE ADSORPTIONS OF Cr + COMPOUNDS WITH ZEOLITE IN CEMENT SUSPENSIONS

Behide ŞEN

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2006

Thesis Supervisor: Assist.Prof.Dr.Bülent YILMAZ

SUMMARY

In this study, It has been investigated that the adsorption capacity of Cr+6,+3 compounds in clinoptilolite type zeolites which is both natural and the one which has been activated. Zeolites have been taken from Manisa-Gördes area. Thermal, acidic and basic activations have been applied to zeolites to increase the adsorption capacity. Calsination temperatures have been chosen as 400°C, 500°C and 600°C to see the effect of different temperatures. It has been used HNO₃ and H₂SO₄ for acidic and KOH and NaOH for basic activations.

One of the two aim in this study is to prevent the re-oxidation because of the adsorption of +3 value chrome by adding of the zeolites to the cements in which the iron sulfate chrome has been degraded from +6 to +3. Another aim is determine the investigation of adsorption of +6 value chrome. By this aim, clinoptilolites have been added to the pure cements which have 2 ppm and 14 ppm chrome +6 values as 5, 10, 20, 40 wt% ratios. The samples have been analyzed to determine the chrome +6 content throughout 6 month. By the time, the cement which includes iron sulfate +3 chrome has been oxidated. However, the cements has been added clinoptilolite have not been oxidated. At the end of 6 months, the chrome +6 concent of the portland cements has been increased to 9 ppm, meanwhile chrome concent of the cement whith clinoptilolite has been remained 0-1 ppm. It has been reduced to 4 ppm chrome content to the cement which has 14 ppm chrome content by adding the clinoptilolite. The best results have been got with acids (HNO₃> H₂SO₄). The results of the basic activations could not be affected as acidic and thermal activations. However, it can be arranged like KOH > NaOH. It has been observed that the different calcination temperatures does not affect the adsorption capacity.

Keywords: Activation, Adsorption, Cement, Chromium, Clinoptilolite, Zeolite

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması sırasında, konu belirlemesinden tezin sonuçlanmasına kadar çalışmalarımı destekleyen, yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Bülent YILMAZ' a, Seramik Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr.İskender IŞIK' a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmaların yapılmasında bana tüm imkanları sağlayan Çimentaş A.Ş yetkililerine, Kalite Kontrol Şefi Sayın Nilüfer Azrak KARAKAŞ' a ve personeline yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşantım ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiç esirgemeyen bugünlere gelmem için her türlü fedakarlığa katlanan annem, babam ve kardeşlerime minnettarım.

Öğrenim hayatımda yanımda olarak bana destek veren çok kıymetli hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. PORTLAND ÇİMENTOSU	5
2.1. Çimento Ana Bileşenleri	6
2.2. İkincil Elementler	7
2.3. Çimento Üretiminde Kullanılan Yardımcı Hammaddeler.....	10
2.3.1. Alçıtaşı	10
2.3.2. Tras	10
2.3.4. Çimento Modülleri	11
2.4.1. Hidrolik modül.....	11
2.4.2. Silika modülü	11
2.4.3. Silisik asit oranı	12
2.4.4. Alümina modülü	12
2.4.5. Kireç doygunluk faktörü (LSF)	13
2.5. Çimento Hidratasyonu	13
2.5.1. C ₃ A'nın hidratasyonu.....	15
2.5.2. C ₄ AF' nin hidratasyonu	16
2.5.3. C ₂ S ve C ₃ S' in hidratasyonu	16
3. PUZOLANLAR	18
3.1. Puzolanik Davranış	19
3.2. Puzolan İçeren Çimentolardaki Reaksiyonlar.....	19
3.3. Puzolanik Reaksiyon Ürünleri	22

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4. Puzolanik Aktivite.....	22
3.5. Puzolanların Sınıflandırılması.....	24
3.6. Puzolan Olarak Zeolit Kullanımı.....	26
4. ZEOLİT	28
4.1. Zeolitlerin Yapısı	29
4.2. Zeolitlerin İyon Değişirme Mekanizması.....	31
4.3. Klinoptilolit	32
4.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	33
4.5. Türkiye’deki Zeolit Yatakları.....	35
5. KROM.....	37
5.1. Krom (Cr) Elementinin Genel Özellikleri	37
5.2. Kromun Çevrede Bulunuşu.....	39
5.3. Kromatın Redoks Reaksiyonları	40
5.4. Kromun İnsan Sağlığı Üzerinde Etkisi.....	41
5.5. Cr (VI)’nın Analiz Yöntemleri.....	44
6. MALZEME VE YÖNTEM.....	45
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	58

EKLER

1. Doğal Klinoptilolit XRD Analizi
2. Isıl Aktive Edilen Klinoptilolit XRD Analizi
3. Asitle Aktive Edilen Klinoptilolit XRD Analizi
4. Bazla Aktive Edilen Klinoptilolit XRD Analizi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	Sayfa
1. 1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları	1
2.1. Çimento üretimi akış şeması	5
2.5.1. Hidratasyon sonucunda portland çimentosu harcında meydana gelen fiziksel ve mekanik değişiklikler	13
2.5.2. Çimento hidratasyonunun şematik gösterimi	14
2.5.3 Zaman içinde portland çimentosu hidratasyonu ile oluşan bileşenler	15
3.2.1. Puzolanik tepkimelerin şematik gösterimi	21
3.5.1. Puzolanların sınıflandırılması	25
3.6.1. Farklı çimento numunelerinin mukavemet grafiği	26
4.1.1. Zeolitlerin kafes yapıları	30
4.2.1. Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri	31
4.5.1. Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri	35
5.1.1. Cr (VI) formundaki krom bileşiğinin kristal yapısı	38
5.1.2. Cr (III) formundaki krom bileşiğinin kristal yapısı	38
5.2.1 25 °C’de +6 değerlikli krom iyonlarının kararlılık bölgeleri	39
5.2.2. Kromun indirgenme potansiyeli	40
5.4.1. Cr (VI)’nın insan vücudunda etki mekanizması	43
6.1. Cr (VI) analizi deney düzeneği	48
7.1. Çimento numunelerinin Cr(VI) analiz sonuçlarının karşılaştırılması	53
7.2. Eklenen klinoptilolit türü ve miktarına göre Cr(VI) miktarının değişimi	54
7.3. Kalsinasyon sıcaklıklarının karşılaştırılması	55
7.4. Deneylerde kullanılan asitlerin karşılaştırılması	56
7.5. Deneylerde kullanılan bazların karşılaştırılması	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.1. Tipik bir portland çimentosunun ana bileşen miktarı	6
2.2.1. Tipik bir PÇ ile deneylerde kullanılan PÇ'nin oksit analizi sonuçları	9
2.5.1. Çimento ana bileşenlerinin hidrasyon özellikleri	14
4.1.1. Zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri	30
4.3.1. Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler	33
4.5.1. Türkiye'deki zeolit yatakları ve türleri	36
5.1.1. Kromun fiziksel özellikleri.....	39
6.1. CEM I tipi (FeSO ₄ 'lü) çimentonun XRF yöntemiyle elde edilen kimyasal analiz sonuçları	45
6.2. Deneylerde kullanılan klinoptilolit kimyasal kompozisyonu	46
6.3. Klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için belirlenen optimum asit-baz aktivasyonu koşulları	47
7.1. Doğal klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri	49
7.2. 400 °C'de kalsine klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri	50
7.3. 500 °C'de kalsine klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri	50
7.4. 600 °C'de kalsine klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri	50
7.5. HNO ₃ ile aktive klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri	51
7.6. H ₂ SO ₄ ile aktive klinoptilolitli çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri	51
7.7. KOH ile aktive klinoptilolitli çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri	52
7.8. NaOH ile aktive klinoptilolitli çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri	52
7.9. Demir sülfatsız yüksek kromlu PÇ'nin Cr(VI) değerlerinin klinoptilolit ilavesinden sonraki değişimleri	54

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

μ	Mikron
mg	Miligram
nm	Nanometre
M	Molarite
Meq	İyon Değişirme Kapasitesi Birimi

Açıklama**Kısaltmalar**

PÇ	Portland Çimentosu
D.K	Doğal Klinoptilolit
K.K	Kalsine Klinoptilolit
A.K	Asitle Aktive Klinoptilolit
B.K	Bazla Aktive Klinoptilolit

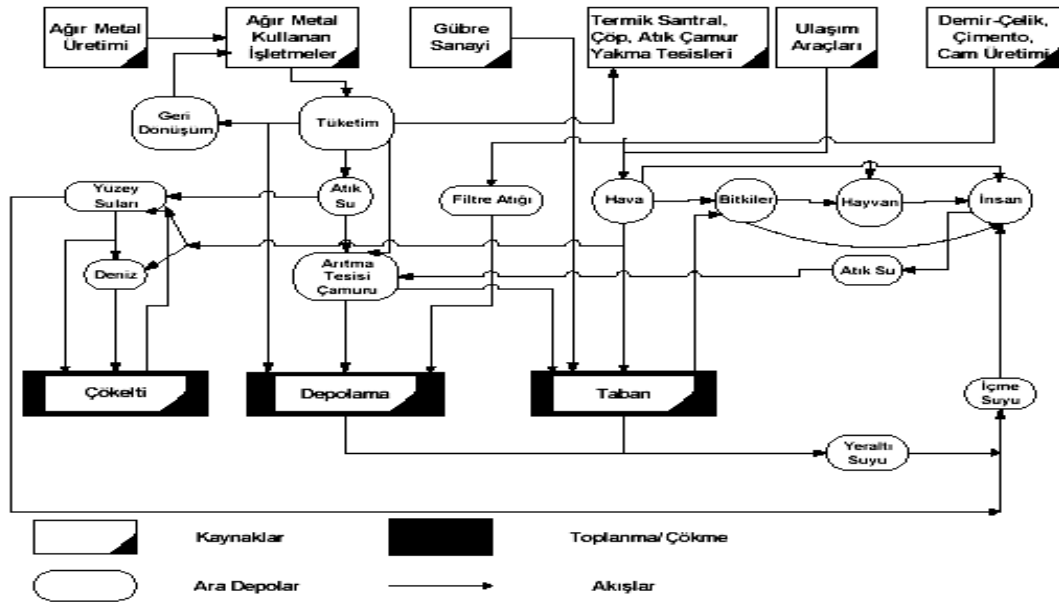
Açıklama

1. GİRİŞ

Çimento, yapıların ve inşaat mühendisliği uygulamalarının temel malzemesi olup, çimento sanayi ürettikleri ile modern toplumun ana gereksinimlerini karşılar ve sürdürülebilir kalkınmaya yardımcı olur. Ancak çimento üretimi, çimento hammaddelerinin içinde bulundurduğu ağır metallerin çevreye yayılımı hususunda etkin rol oynamaktadır. Kromunda içinde bulunduğu, “Ağır metaller” olarak nitelendirilen bazı metaller yüksek yoğunluğa sahiptir ve çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösterebilirler. Bu metallerin belirli bir zaman aralığında, canlı organizmalarda diğer metallerle kıyasla birikiminin fazla olması, olumsuz etkilerinin de gittikçe artmasına sebep olmaktadır.

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımlarına bakıldığında, doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkilerle yayınının söz konusu olduğu görülmektedir [1].

Şekil 1.1’de ağır metallerin çevreye yayınımları gösterilmektedir. Buradan görüldüğü gibi etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir-çelik sanayii, termik santraller, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir.



Şekil 1.1 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları [1].

Ağır metaller, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve ırmak, göl ve yeraltı sularına bulaşmasıyla su kaynaklarına geçerler. Sularla taşınan ağır metaller, aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorbsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda, havadan aerosol olarak veya toz halinde hayvan ve insanlar tarafından solunabileceği gibi ağır metallerce kirlenmiş partiküllerin tozlaşması veya endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla da hayvanlar ve insanlar üzerinde etkin olurlar [1].

Ağır metallere den biri olan krom, doğada genellikle Cr (VI) ve Cr (III) olarak bulunan, +2'den +6'ya kadar değişen değerlikler alabilen, bir redoks aktif metalidir. Bu iki form farklı özelliklere sahiptir. Cr (III) formu toksik olmayan ve suda çözünmez özellikte olmasına rağmen, Cr (VI) formu suda çözünür, toksik özellikte ve yaygın bir çevre kirliliğidir. Cr (VI)'nın Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından "kansere yapan maddeler" arasına alınmasıyla endüstriyel ürünlerdeki krom (VI) miktarlarına kısıtlamalar getirilmiştir.

Çimento içinde, genellikle kil hammaddelerinden geldiği düşünölen ve suda çözünür halde bulunan kromun, çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri tespit edilmiş ve çimento üretiminde krom miktarlarında sınırlamalar getirilmiştir. Bu sınır şimdilik 2 ppm olarak belirlenmiştir.

Çimento üretiminde Cr (VI)'nın olumsuz etkilerinin giderimine yönelik uygulanan teknolojik yöntem, Cr (VI) bileşiklerinin indirgeme reaktifi kullanılarak suda çözünmez haldeki Cr (III) formuna indirgenmesidir. İndirgeme reaktifi olarak genellikle demir sülfat ($FeSO_4$) kullanılmaktadır. Ancak nem, sıcaklık ve pH gibi faktörlerin etkisiyle Cr (III) zamanla okside olarak tekrar Cr (VI) formuna dönüşüp, suda çözünür hale geçerek çevreye yayılmaktadır. Çimentonun pH'ının yüksek olması ve kullanımında suyla karıştırılması göz önüne alındığında bu sürenin çok uzun sürmesi düşünölmemektedir. Bu olay, çimento endüstrisinde demir sülfatın bozunma süresi olarak adlandırılmakta ve bu süre genellikle 3-6 ay olarak belirlenmektedir.

Son yıllarda kromun daha uzun süreli suda çözünmez halde tutulabilmesi için çalışmalar hızla sürmekte, ancak etkili bir çözüm yoluna ulaşılamamaktadır. Bu alanda yapılan en önemli gelişmeler kromatı sabitlemek ve tutmak için çeşitli malzemelerin araştırılmasıyla başlamıştır. Kromun Fe (II) ile indirgenmesi ve katılar üzerinde adsorblanması çalışmaları Fendorf (1995) tarafından, γ Al_2O_3 üzerinde Cr adsorblanması Wu tarafından, MnO_2 üzerindeki kromat adsorblama çalışmaları Bhutani tarafından yapılmıştır. Daha sonra bu çalışmaları kromatı TiO_2 ve melamin-formaldehit reçine üzerine adsorblamaya yönelik çalışmalar izlemiş fakat tatmin edici ve ekonomik sonuçlara ulaşılamamıştır [2].

Ağır metallerin potansiyel çevre kirliliği tehdidi sebebiyle, endüstriyel atık suların uzaklaştırılması çalışmaları yapılmıştır. Kanserojen bir ağır metal olması sebebiyle de kromu adsorblama çalışmaları gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Gümüş ve diğ. [3] yapmış olduğu çalışmada, doğal bir zeolitin (klinoptilolit) seyreltik sulu çözeltilerdeki uranyumun tutulmasındaki kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu tür çalışmaların ardından sepiyolit ve zeolit gibi minerallerin adsorblama özellikleri gündeme gelmiştir [4,5,6,]. Kromu adsorbsiyon yoluyla uzaklaştırma konusunda çok fazla bir çalışma bulunmamakla birlikte, bu konuda yapılan sınırlı araştırmalar doğal zeolit minerali olan klinoptilolitin krom adsorbsiyonunda etkili olduğunu göstermektedir [7,8,9]. Toprak ve Girgin [10,11] tarafından yapılan çalışmada, klinoptilolitlerin asit aktivasyonunu takiben deri sanayi atık sularından kromun uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmış, klinoptilolitin adsorbsiyon ve iyon değiştirme özelliklerinin asit aktivasyonu yöntemi ile daha da arttırılabildiğini göstermişlerdir.

Çimentoda kromun indirgenmesi ve hidratasyona etkisinin araştırılmasında ilk çalışmalar Flatt ve Cusani [12] tarafından yapılmış, araştırmacılar çimentoda Cr (VI)' nın Cr (III)' e düşürülmesi ile ilgili metodlar geliştirmeye çalışmışlardır. Lin ve arkadaşları [13] tarafından yapılan bir başka çalışmada ise çimento fazlarına bağlı olan, kalsiyum krom silikatların ($CaCrSi_4O_{10}$), ve kalsiyum krom hidratların ($CaCr_4.2H_2O$), kalsiyum dikromatın ($CaCr_2O_7$) hidratasyona etkisi araştırılmış, Cr (VI)' nın Cr (III)' e indirgemek amacıyla bağlanma mekanizmaları da açıklanmaya çalışılmıştır. Omosoto ve arkadaşları [14] tarafından yapılan çalışmada çeşitli analitik teknikler kullanarak indirgenmiş, Cr (III)' ün Tri kalsiyum silikata bağlanma mekanizması araştırılmış ve Cr (III)' ün C-S-H fazlarında CaO ' e bağlı olarak bulunduğunu göstermişlerdir. Serclerata ve arkadaşları [15] ise portland çimentosu klinkerinden yapılmış harçlarda Cr'un tutunma mekanizmasını incelemişler ve Krom sülfat

olarak ve etrengit fazında tutunduğunu göstermişlerdir. Frias ve Rojas [16] İspanyol çimentolarında krom miktarını hammaddeye bağlı araştırmışlar ve krom kaynağı olarak kil hammaddesinin etkili olduğunu belirtmişlerdir. Pettine ve arkadaşları [17] tarafından yapılan bir çalışmada Hidrojen sülfür kullanılarak atıklarda Cr (VI) indirgenmeye çalışılmıştır. Mytych ve diğerlerinin [18] yaptığı çalışmada alkollü ortamda Cr (VI) fotokimyasal olarak indirgenmeye çalışılmıştır.

Günümüzde çimento endüstrisinde bu problemin çözümü için uygulanan teknolojik yöntem, Cr(VI)'yı indirgeme reaktifi (FeSO_4) kullanılarak Cr (III) formuna indirgemektir. Ancak bu yöntemle indirgenen Cr (III), zamanla okside olarak tekrar Cr (VI)'ya yükseltgenmektedir. Ayrıca kullanılan FeSO_4 pH'nın düşük olması nedeni ile korozyona sebep olarak çimento öğütme sistemlerine zarar vermektedir.

Son günlerde yapılan bir başka çalışmada, Fe (II)'nin olumsuz etkileri ve kısa süreli kararlılığı nedeniyle indirgeyici reaktif olan FeSO_4 'a alternatif olarak Sn (II) kullanımı araştırılmış ve kararlılık süresinin 6 aya kadar çıkarıldığı öne sürülmüştür. Bu metodun dezavantajı olarak da kalay sülfatın hidroskopik olduğu için az miktarının çok miktarda çimento içinde iyi bir dağılım göstermesi gerektiği belirtilmiştir. Yapılan çeşitli analizlerin ışığında görülmüştür ki, çimento matriksinde suda çözünen Cr (VI), ne Fe (II) bileşenleri ne de bilinen diğer bileşenler tarafından gerekli olan 2 ppm seviyesi altına kalıcı olarak indirgenememiştir [19].

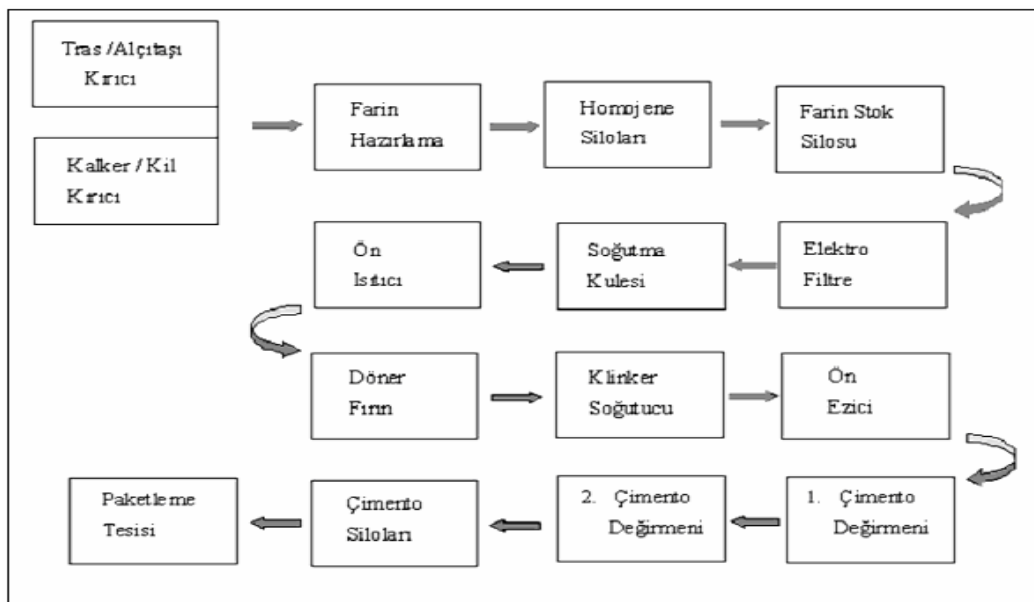
Bu çalışmada, kromun Cr (III) formuna indirgenmesini takiben, bir adsorban tarafından tutularak, Cr(VI) formuna dönüşmesinin önlenebileceği düşünülmüş ve çimento üretiminde zaten puzolan olarak kullanılması araştırılması [20,21] sonucunda mevcut puzolanlara göre daha olumlu sonuçlara ulaşılmış olan, aynı zamanda boşluklu kafes yapısıyla yüksek adsorblayıcı özelliği ile bilinen zeolit minerali (klinoptilolit) kullanılmıştır.

2. PORTLAND ÇİMENTOSU

Çimento, agregaları birarada tutmak için kullanılan, havada veya su ile temasında sertleşebilen bunun için “hidrolik bağlayıcı” adını alan, esas itibariyle silisli ve kalkerli bağlayıcılardır.

Çimento hammaddeleri genel olarak kalker ve killi kalkerlerdir. Pişirme sıcaklığını düşürmek amacıyla çimentoda alüminyum ve demir oksitlerin de bulunması gerekir. Kilin içinde yeterince bulunmadıkları takdirde ayrıca katılırlar.

Portland çimentoları kalkerli ve killi hammaddelerin döner fırında pişirilmesi sonucunda elde edilen klinkere az miktarda (%5) alçı ilave edilerek, 0.5 - 80 µm boyutlarında öğütülmesiyle elde edilir. Çimento üretimi akış şeması Şekil 2.1’ de verilmektedir. “Farin” diye tabir edilen hammadde karışımı öğütüldükten sonra eğik bir döner fırında 1500° C civarında pişirilmesiyle hammadde tanelerinin yarı ergimiş halde birbirlerine yapışmaları sonucu “klinker” denilen yaklaşık 1 cm çapında küresel tanecikler meydana gelir. Standart tanımlamasına göre, klinkere alçıdan başka bir madde katılmayan çimentolara “ Portland Çimentosu” denir [23,24].



Şekil 2.1 Çimento üretimi akış şeması.

2.1 Çimento Ana Bileşenleri

İsteğe uygun ham karışımın kısmi ergime derecesine kadar (% 20-30 sıvı faz) pişirilmesiyle elde edilen klinker başlıca 4 ana kristal yapıya sahip kalsiyum bileşiği karışımından oluşur. Bunların ikisi silika, birisi alümina öteki de demir oksitlerinin birlikte bulunduğu kalsiyum bileşikleridir. Çizelge 2.1.1' de tipik bir portland çimentosunda bu 4 ana bileşenin miktarları verilmektedir.

Çizelge 2.1.1 Tipik bir portland çimentosunun ana bileşen miktarı.

Ana Bileşen	Miktar (%)
C ₃ S	54.1
C ₂ S	16.6
C ₃ A	10.8
C ₄ AF	9.1

Kimyasal açıdan ana bileşenlerini kristal yapıdaki kalsiyum silikatlar ve alüminatlar oluşturur. Bunlar;

- **C₃S:** Trikalsiyum silikat (3CaO.SiO₂ Alite). Hidrolik özelliği en yüksek olan bileşendir, artmasıyla çimentonun dayanımı artar, ögünme kolaylaşır. Klinker bileşiminde %55-64 arası olması idealdir, fazlasında pişirme zorluğu yaşanır, dayanım düşer.
- **C₂S:** Dikalsiyum silikat (2CaO.SiO₂ Belit). Hidratasyon ısı ve ilk dayanımı düşüktür. Çimentonun yüksek geç dayanım almasında etkilidir. Klinker bileşiminde % 20-25 arasında bulunur.
- **C₃A:** Trikalsiyum alüminat (3CaO.Al₂O₃ Selit). Hidratasyon ısı çok yüksektir ve ilk dayanımları olumsuz etkiler, çimentonun işlenebilirliğini sağlar. Klinker bileşiminde %8-12 arasında bulunur.

- **C₄AF:** Tetra kalsiyum alümina ferrit (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ Ferrit). Çimentonun rengini etkiler, dayanım üzerine etkisi yoktur. Klinker bileşiminde %10-13 oranındadır, fazlası dayanımı azaltır [25].

Klinkerde başlıca kalsiyum oksit (CaO), silika (SiO₂), alümina (Al₂O₃) ve demir oksit (Fe₂O₃) ana yapı elemanından başka, alkali metal oksitler (Na₂O , K₂O), magnezyum (MgO) ve kükürtlü bileşikler (başlıca alkali metal ve kalsiyum sülfatları olarak) içeren ve klinkerin % 2-6'sı oranında bir miktarını oluşturan bir çok ikincil bileşiklerde bulunmaktadır.

2.2 İkincil Elementler

- **Çözünmez Kalıntı:** Asitle çözünmeyen maddeleri ifade etmekte olup, genellikle ilave edilen alçı taşından gelen topraklardan oluşmaktadır. Genellikle silisli kil türünde bir malzemedir. Az bir kısmı da klinkerdeki bileşenlerin silisli kalıntılardan veya klinkere geçen fırın astar malzemesinden oluşur. Şartnamelerde belirtilen metoda göre tayin edildiklerinde % 1.5' u geçmemesi gerekmektedir.
- **Manganez:** En çok Mn₂O₃ halinde bulunur ve C₄AF oluşumunda demire benzer bir reaksiyon gösterir. Normalde etkisi önemsenmemekle beraber fazla miktarda mevcut olursa alümina ve silikat modüllerini düşürür.
- **Titanyum:** Katı silikat çözeltinde TiO₂ halinde ve diğer fazlarda muhtemelen kalsiyum titanat halinde bulunur.
- **Fosfor:** Bu elementin en fazla, dikalsiyum silikat fazındaki katı çözeltide bulunduğu sanılmaktadır. Az miktarda mevcut olduğundan (% 0.2-0.3 P₂O₅ optimum aralıklarda) çimento üzerinde olumlu bir etkisi vardır.
- **Magnezyum Oksit:** MgO belli bir oranda CaO gibi davranır. Böylece çimentonun kireç doygunluk faktörünü etkin bir şekilde arttırır ve kompozisyonu büyük ölçüde etkiler. Bu bileşiğin, alüminyum oksidin bir kısmı ile birlikte C3S' in yapısına katı çözelti olarak girdiği bilinmektedir. Magnezyum ve alüminyum oksit birlikte, mevcut alite' in % 5' ini oluşturabilir. Pişirme sıcaklığında sıvı faz C₃A ve C₄AF' den oluşur. Bu faza biraz silika ve kalsiyum oksit fazlası ile % 5' e kadar MgO (sıvı bileşen olarak) girebilmektedir. Klinker soğuduğu zaman

MgO, C₃A ve C₄AF' nin yapısına girer ve belli bir seviyeye kadar da C₂S' deki CaO' in yerini alabilir. MgO' nun klinkerde % 2' ye kadar bu şekilde bünyede kalabildiğine ve çimento ana bileşenleri arasına girebildiğine inanılmaktadır. MgO fazlası veya düzensiz dağılımından dolayı bünyeye girmemiş olan MgO, birleşmemiş MgO olarak periklas şeklinde bulunur. Bu serbest MgO, hidrasyona uğramış çimento harçları ve betonun bozulmasına yol açar. Çünkü hidrasyonun yavaş olması nedeniyle zaten sertleşmiş olan malzemede tahrip edici genişleme kuvvetleri doğacaktır. Bu yüzden portland çimentosundaki MgO varlığı için % 4' e kadar bir sınırlama getirilmiştir.

- **Kükürt trioksit (SO₃):** Çimentodaki SO₃' ün iki kaynağı vardır. Bu oksit ya alçı taşı ya da birden fazla CaSO₄ türü olarak bünyeye girer veya kullanılan yakıttaki kükürdün yanması ile klinkere karışıp klinker öğütüldüğü zamanda çimentoya geçer. Klinker sülfatını genellikle alkali sülfatlar oluşturur. Fakat % 0.50 veya daha fazla SO₃ içeren klinkerlerde CaSO₄ oranı çimentonun SO₄ ve alkali konsantrasyonlarına göre giderek artar. Böyle durumlarda CaSO₄, K₂SO₄ ile bir çift tuz teşkil eder. Bu şekliyle aktif bir çözünür formda bulunur. Klinker sülfatları çok nadiren susuz CaSO₄ şeklinde bulunur. Bu tip CaSO₄ çok yavaş çözüldüğü için serleşmenin geciktirilmesi açısından oldukça düşük bir aktiviteye sahiptir. Çimentoda izin verilen kükürt miktarı (SO₃) cinsinden, C₃A miktarı % 7' den yüksekse %3.0' ü, C₃A miktarı % 7' ya da daha düşükse % 2.5' u geçmemelidir.

- **Kızdırma kaybı (KK):** Su ve CO₂'den kaynaklanır. Su, ilave edilen alçı taşından gelen CaSO₄' e bağlı olarak bulunur ve serbest kalsiyumoksit'in bir kısmına Ca(OH)₂ olarak bağlanmasıyla sisteme girer. CO₂ miktarı az olabilir. Bu da serbest veya bağlı kirecin öğütme sırasındaki kısmi kombinasyonundan ya da %1' lik bir seviyeye kadar, genelde ilave edilen alçı taşında mevcut olabilecek CaCO₃' ten ileri gelebilir. Bu ikinci durumda, biline gelen kireç doygunluk faktörü hesaplamaları gerçek rakamdan %2 daha yüksek çıkabilir. Bunun sebebi de CaCO₃' ten oluşan CaO' in bağlı kireç gibi ifade edilmesidir. Havalandırılmış çimentoda genellikle suyun içinde eser miktarda kalsiyum alüminat ve silikat hidratlara bağlı hidrasyon suyu bulunur ve çimento elemanlarının CO₂' yi bağlaması nedeniyle de CO₂ oranı yükselir. Ortalama iklim koşullarında toplam kızdırma kaybı %3' ü, tropikal iklimlerde ise % 4' ü geçmemelidir.

- **Alkaliler** : Alkaliler, özellikle K_2O , sülfat şeklinde mevcuttur. Ama her zaman klinkerde bunları tamamen bağlayacak miktarda sülfat bulunmamaktadır. Sülfat şekline giremeyen alkaliler çimento klinkerinin ana elemanlarına CaO ikame etmek üzere girerler ve böylece tıpkı MgO' da olduğu gibi kireç doygunluk faktörünün etkili bir biçimde yükselmesine ve bileşimin C_3S miktarı artacak yönde değişmesine yol açarlar. Aslında alkalilerin büyük bir kısmı eğer sülfat şeklinde bağlanmamış ise kalsiyum alüminat ve silikat fazlarında yer almayı tercih etmektedirler [23,24].

Çizelge 2.2.1' de tipik bir portland çimentosunun ve deneylerde kullanılan portland çimentosunun oksit analizi sonuçları verilmektedir.

Çizelge 2.2.1 Tipik bir portland çimentosu ile deneylerde kullanılan portland çimentosunun oksit analizi sonuçları.

Oksit	Kısaltma	Tipik PÇ Miktar (%)	Kullanılan PÇ Miktar (%)
CaO	C	63	64.75
SiO ₂	S	20	18.89
Al ₂ O ₃	A	6	4.68
Fe ₂ O ₃	F	3	3.91
MgO	M	1.5	1.15
SO ₃	S	2	2.74
Na ₂ O + K ₂ O	N+K	1	0.97
Kızdırma kaybı	K.K.	2	2
Çözünmeyen kalıntı	Ç.K.	0.5	0.5
Diğer	-	1	0.5

2.3 Çimento Üretiminde Kullanılan Yardımcı Hammaddeler

2.3.1 Alçıtaşı

Alçıtaşı, ham karışım içinde hammadde olarak kullanılmaz, ancak klinkere % 4-5 oranında (standartlarda SO₃ için verilen spesifikasyonlara göre) katılarak çimento üretiminde kullanılır.

Alçıtaşı, 2 mol kristalize su ile kalsiyum sülfattan oluşmaktadır (CaSO₄-2H₂O). Deniz suyunun buharlaşması ile oluşmuş kuru iklim koşullarında sedimenter kayaç olarak meydana gelmiştir.

100 °C’ de ısıtıldığında, alçıtaşı, içindeki kristalize suyu dışarı verir ve hemihidrat kalsiyum sülfata dönüşür. Buna “ alçı ” denir.



Alçı öğütülerek, toz halinde iken su ile karıştırıldığında lifli alçıtaşı kristalleri şeklinde sert bir kütleye dönüşür. Bu özelliği ile geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Eğer çimento klinkeri alçı ilave edilmeden öğütülürse, su ile reaksiyona girdiğinde hızlı bir şekilde priz tutar. Bunun önüne geçmek için, SO₃ için verilen limitler aşılmadığı sürece belli bir oranda alçı klinkere karıştırılır. Çimento su ile karıştırıldığında, alçıtaşından gelen sülfatlar çimentodaki C₃A ile birleşerek etrengit (kalsiyum sülfat alüminat) denilen çözünmez koruyucu jeli oluşturur. Bu jel partiküllerin etrafını sararak hidrasyonu geciktirir ve işlenebilirliği sağlar.

Alçıtaşının 130 °C’ de hemihidrat (CaSO₄ · ½ H₂O) veya çözünür anhidrit (CaSO₄) haline geçmesiyle “hatalı priz” veya “donma” denilen olay meydana gelir ve çimento hemen donar. Bu nedenle çimento değirmenlerinde sıcaklıklar 120 °C’ nin altında olacak şekilde çalışır.

2.3.2 Tras

Traslar doğal puzolanlardır. Hidrasyon ürünlerinden olan kalsiyum hidroksit’ in olumsuz etkilerini gidermek amacıyla çimentoya katılır. Puzolan olarak kullanılan malzemeler ve bunların çimentoya etkileri “PUZOLANLAR” başlığı altında açıklanmaktadır.

2.4 Çimento Modülleri

Portland çimentosunun kimyasal bileşimi, içinde bulunan elemanların miktarına göre değişir. Çimentonun kimyasal yapısı, çimento özelliklerini belirleyen değişik faktörler cinsinden ifade edilmektedir. Bu faktörler, hidrolik modül, silika modülü, silisik asit modülü, alümina ve kireç doygunluk faktörüdür.

2.4.1 Hidrolik modül

Bu modül aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$H.M = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1)$$

Kaliteli çimentoların hidrolik modülü 2' ye yakındır. Hidrolik modülü 1,7' den az olan çimentolar yeterli dayanıma sahip değildir, 2,4' den yüksek olanlar ise hacim açısından dengesizdir.

Görüleceği üzere, hidrolik modül çimentoyu, CaO' in toplam hidrolik faktörü içindeki oranı ile karakterize eder (Örneğin, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃). Genellikle H.M 1,7' den 2,3' e kadar sınırlıdır. Hidrolik modül ne kadar yüksekse, klinkeri pişirmek için o kadar fazla miktarda ısıya ihtiyaç vardır. Diğer taraftan ilk dayanımlar ve hidrasyon ısıları ne kadar yüksekse, kimyasal reaksiyonlara dayanımın o kadar az olacağı bulunmuştur. Çimentoların değerlendirilmesi için daha sonraları silis ve alümina modülleri geliştirilmiştir. Bu modüller HM yerine geçmiştir [24].

2.4.2 Silika modülü

Bu modül Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içindeki SiO₂' nin kütle miktarını vermektedir.

$$S.M. = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

Silika modülü 1,9 ile 3,2 değerleri arasında değişmektedir. Silika modülü için en uygun değerler, 2.2 ile 2.6 arasındadır. Bazen, özellikle beyaz portland çimentosu ve yüksek silisli

çimentolarda bu değer 3.5' e kadar çıkmaktadır. Aynı şekilde 1.5-2.0 gibi düşük değerlere de rastlamak mümkündür.

Silika modülünün artması sıvı faz miktarını düşürür. Klinkerin pişirilmesi güçleşir. Fırında kemer oluşturur. Çimentonun prizini ve donmasını yavaşlatır. Silika modülünün azalması ise sıvı faz miktarını artırır ve böylece pişirilebilirlik artar ve fırında istenmeyen kemer oluşması ihtimali azalır.

2.4.3 Silisik asit oranı

$$M.O. = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (3)$$

Bu orana, Mussgeng silisik asit/Al₂O₃ oranı denir. Fırında klinkerin pişmesi sırasında, bu oranın değeri 2,5-3,5 ve Alümina modülünün oranı 1,8 – 2,3 ise, bu durum kemer oluşması için çok uygundur.

2.4.4 Alümina modülü

Bu modül çimentoda alümina'nın demiroksit'e oranı olarak gösterilir.

$$Al.M. = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (4)$$

Bu oran genellikle 1,5 – 2,5 arasında değişir. Yüksek alüminalı çimentolarda 2,5' in üzerinde, düşük alüminalı çimentolarda ise 1,5' in altındadır. Alümina modülü, molekül oranlarından gelen oksitlerin içindeki sıvı fazın kompozisyonunu gösterir. Düşük alümina modülü klinkerde yalnızca tetraalüminaferrit'in (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃) oluşumuna sebep olur.

Bunun için sayısal olarak klinkerde trikalsiyum alüminat (3CaO.Al₂O₃) bulunmaz. Bu durum genellikle, düşük hidrasyon, yavaş priz ve düşük çekme özellikleri ile tanımlanan demirli çimentolarda görülür. Yüksek alümina modülü ve düşük silika modülü bulunmasının sonucu, çabuk priz tutan, ve priz süresinin ayarlanabilmesi için çok miktarda alçı ilavesine gerek duyulan çimentolar üretilir.

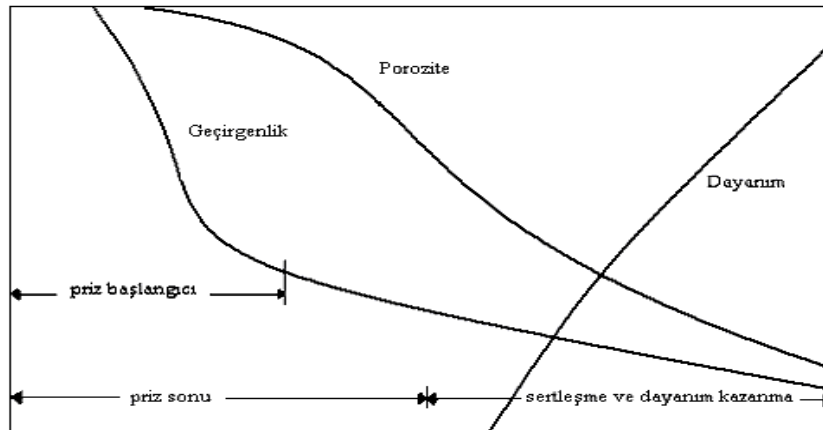
2.4.5 Kireç doygunluk faktörü (LSF)

$$LSF = \frac{CaO - 0,7 SO_3}{2,8 SiO_2 + 1,2 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3} \leq 1,2 - \geq 0,66 \quad (5)$$

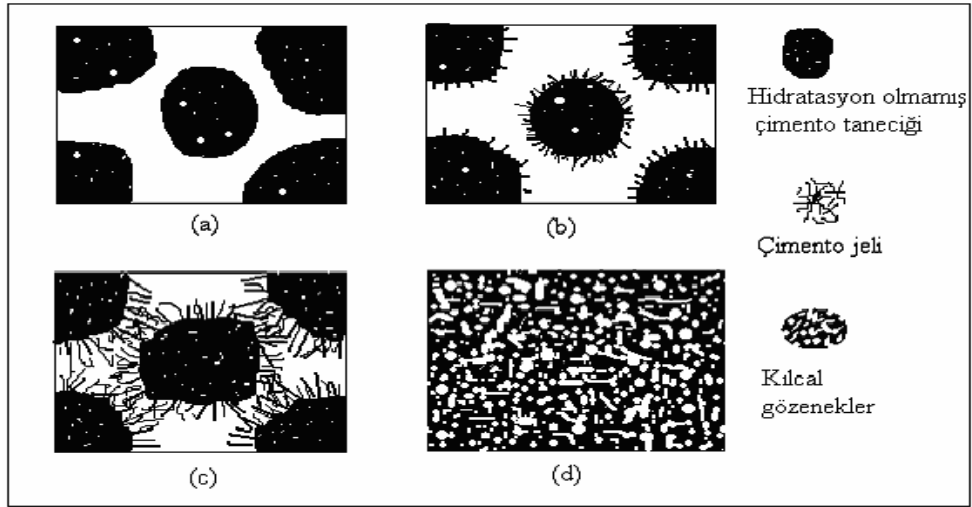
“Kireç Doygunluk Faktörü” aynı zamanda İngiliz standartlarında kireç miktarının sınırlarının tayininde kullanılır. Portland çimentosu için tipik kireç standart değerleri 90 - 95 arasındadır. Yüksek kireç standardı normal olarak çimentoda yüksek dayanım demektir. Ancak 100’ ün üzerindeki kireç, klinkerde serbest kireç oluşturur. Yüksek kireç standardı klinker pişirmede yüksek ısı gerektirir.

2.5 Çimento Hidratasyonu

Çimentoların su ile yaptığı kimyasal reaksiyona hidratasyon adı verilir. Hidratasyon reaksiyonları ile ilgili olarak birkaç değişik teori bulunmakla birlikte, en yaygın kabul göreni şöyle açıklanmaktadır; Suyla temas eden çimento bileşenleri, iyonlaşarak erime özellikleri düşük ürünler meydana getirirler. Bunlar daha sonra eriyikten ayrılıp çimento hamuru içindeki mikro boşluklara çöklerler. Böylece, porozite azalır, dayanım ve geçirimsizlik artar. Bu değişim şematik olarak Şekil 2.5.1.’ de verilmiştir. Bu reaksiyonlar son derece kompleks olmakla birlikte, hidratasyon mekanizmasını Şekil 2.5.2’ de gösterildiği gibi basit olarak açıklamak mümkündür.



Şekil 2.5.1 Hidratasyon sonucunda portland çimentosu harcında meydana gelen fiziksel ve mekanik değişiklikler [24].



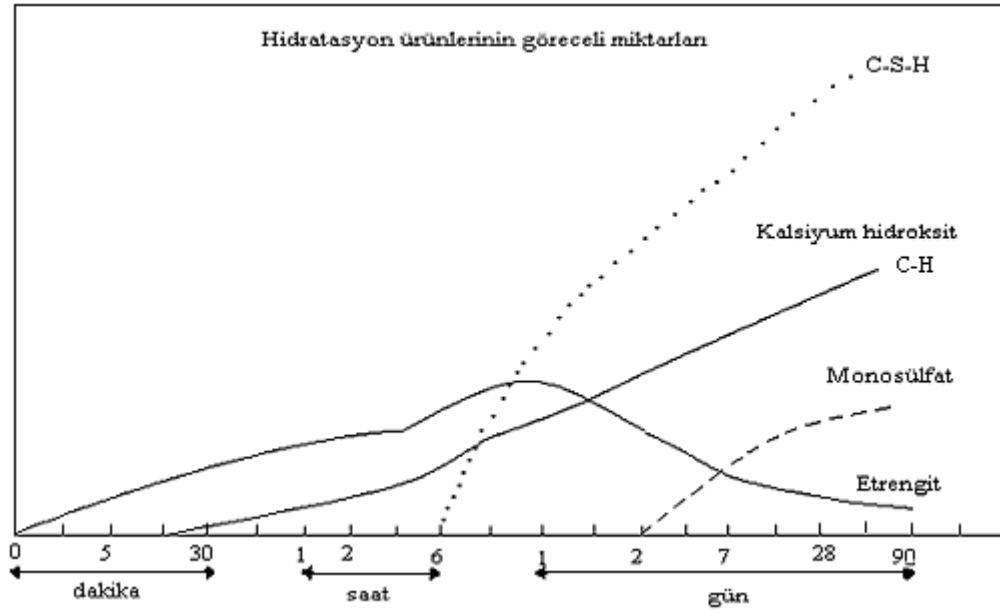
Şekil 2.5.2 Çimento hidratasyonunun şematik gösterimi [24].

Çizelge 2.5.1’ de çimentonun ana bileşenlerinin, hidratasyon sırasındaki ısı, reaksiyon hızı ve bağlayıcılık değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.5.1 Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon özellikleri.

Bileşen	Hidratasyon Isısı	Reaksiyon	Bağlayıcılık Değeri
C_3A	Çok Yüksek	Hızlı	Az
C_4AF	Orta	Orta	Az
C_2S	Düşük	Yavaş	Önce Az Sonra Fazla
C_3S	Orta	Orta Hız	Fazla

Tek tek bileşenlerin hidratasyonları ile portland çimentosu içindeki hidratasyonları farklıdır. Çimento içindeki ana bileşenler, birbirlerinin davranışlarını etkilemektedir. Bir portland çimentosunun hidratasyonu sonucunda meydana gelen ürünler ve göreceli miktarları Şekil 2.5.3’ de gösterilmektedir.



Şekil 2.5.3 Zaman içinde portland çimentosu hidratasyonu ile oluşan bileşenler [24].

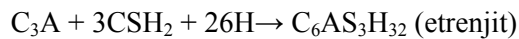
Çimentonun dört ana bileşeninin su ile reaksiyonları ve ilgili stokiometrik denklemler aşağıda belirtilmiştir.

2.5.1 C₃A'nın hidratasyonu

Su ile en hızlı reaksiyona giren çimento bileşenidir. İlk olarak C₄AH₁₄ ve C₂AH₁₈ gibi ürünler elde edilir. Ancak, bunlar kararlı yapıda olmadığından C₃A'nın kendi başına hidratasyonu, aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.



Bu reaksiyon çok hızlıdır, çok yüksek ısı açığa çıkar ve “ani priz” meydana gelir. Katılan çimento hamurunda çatlaklar görülür ve fazla dayanım elde edilemez. Bu reaksiyonu yavaşlatmak için alçıtaşı klinker ile birlikte öğütülmektedir. Alçı ile birlikte reaksiyon şöyle gelişir;



Buradaki hidratasyon ürünü olan etrenjit, kısa iğneler şeklinde kristalleşir ve hacim genişmesi meydana getirir. Zamanla ortamdaki sülfat azalıp C₃A' nın devam eden hidratasyonu sonucu alüminatlar arttığında etrenjit “monosülfat hidrat” a dönüşür.

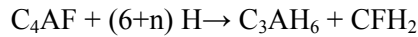


İleri yaşlarda çimento içinde monosülfat bulunur. Etrenjit oluşumu sırasındaki hacim genişmesi çimento hamuru henüz plastik iken meydana geldiği için bir sakınca yaratmaz. Ancak beton sertleştikten sonra sülfatların ortama girmesi halinde monosülfat hidrat tekrar etrenjit' e dönüşür ve bu kez hacim genişmesi betonda çatlamalara yol açar. Bu nedenle sülfatlara dayanıklı olması istenen çimentolarda C₃A miktarının çok az (%4-5 den az) olması öngörülür.

Taze çimento harcı içinde sülfatların bulunmaması halinde ani priz meydana gelirken, C₃A miktarının fazla olması ve gerektiğinden, az alçı katılması durumunda çabuk priz alan çimentolar elde edilir. C₃A miktarı fazla olan çimentolarda yeterli miktarda alçı katılması ile uygun sürede priz meydana gelirken, çok miktarda etrenjit oluşması işlenebilmeyi biraz erken etkileyebilir.

2.5.2 C₄AF' nin hidratasyonu

Gerçekte C₂A - C₂F katı eriyiğinin ortalama bileşiği olan C₄AF' nin hidratasyonu da C₃A' nın kine benzeyen ürünlerle sonuçlanır. Alçı bulunmadığında yine hidrojenet oluşur:



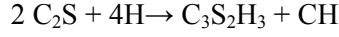
Daha sonra, alçılı ortamda, sülfat yoğunluğuna bağlı olarak C₆AFS₃H₃₂ ve C₄AFSH₁₂ gibi, sırasıyla etrenjit ve monosülfat hidrata benzeyen yapılarda bileşikler meydana gelir. Genellikle ferroalüminatların reaksiyonu C₃A' ya oranla daha yavaştır.

2.5.3 C₂S ve C₃S' in hidratasyonu

Çimentonun yaklaşık %75' ini oluşturan kalsiyum silikatların hidratasyonu sonucu, lifli düzensiz kristal yapı ile örgü yapı arasında değişen bir dizi hidrat meydana gelir. CaO / SiO₂ oranları ve kristal suyu miktarları değişmekle beraber, fiziki yapıları boşluklu bir rijit jel olarak birbirine benzeyen bu hidratlar “C-S-H” veya “tobermorit” jeli olarak adlandırılırlar.

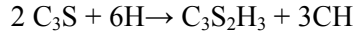
Çimentonun hidrolik bağlayıcı özelliği kalsiyum silikat hidratlardan kaynaklanır. C_2S ve C_3S ' in hidrasyonundan C-S-H jeline ilaveten $Ca(OH)_2$, yani kalsiyum hidroksit de elde edilir. Çimento kimyasında CH olarak gösterilen ve "kireç hidrat" da denilen kalsiyum hidroksit kristalleri, genellikle hegzagonal tabakalıdır.

β C_2S göreceli olarak daha sıkı bir yapıdadır ve C_3S 'ten daha yavaş hidrate olur.



Bu ifadeye göre hidrasyon için gerekli su %21 olup hidrasyon ürünlerinin % 82' si C-S-H jeli, %18' i CH yani kalsiyum hidrattır.

C_3S daha hızlı hidrate olarak benzer hidrasyon ürünleri oluşturur.



Hidrasyon için gerekli su % 24' tür. Hidrasyon ürünlerinin % 61'i CSH, % 39'u ise CH' dir.

C_2S geç yaşlardaki dayanıma katkıda bulunurken C_3S 'e oranla daha fazla C-S-H jeli meydana getirir. Erken dayanım sağlayan C_3S ise C_2S ' e oranla daha fazla CH oluşturur.

Kireç hidrat (CH), beton içinde istenmeyen bir maddedir. Suda çözünüp yıkanarak beton dışına çıkar ve betonda boşluk bırakır. Betonun zararlı kimyasal maddelere karşı direncini azaltır. Ayrıca havada CO_2 ile reaksiyona girerek $CaCO_3$ oluşturur. Bunun sonucu olarak hacim değişir buda yapıda çatlamalara neden olur. Bu durumda C_2S miktarı fazla olan çimentoların uzun vadede daha yüksek dayanım potansiyeline ve dayanıklılığa sahip olacağı söylenebilir. Ancak, normal olarak portland çimentolarında C_3S miktarının C_2S ' in kinin yaklaşık iki katı olduğu ve çimentonun bağlayıcılığı üzerinde C_3S ' in en etkili bileşen olduğu dikkate alınmalıdır.

Hidrasyon sonucunda meydana gelen kalsiyum hidrat (CH)' in olumsuzluklarını önlemek için çimentoya puzolanlar katılır. Puzolanlar CH ile reaksiyona girerek C-S-H jeli oluştururlar.

3. PUZOLANLAR

Puzolanlar; silisli veya alüminyum silikatlı veya bunların bileşiminden oluşan doğal veya endüstriyel maddelerdir. Puzolanlar kendi başlarına bağlayıcı özelliğe sahip olmadıkları halde, ince öğütülmüş şekilde ve rutubetli ortamda, kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerek bağlayıcı özelliğe sahip bileşenler oluştururlar. Bu özelliğe “puzolanik özellik” denilmektedir. Doğal puzolanlar % 50 -70 oranında SiO₂ içerirler. Bu SiO₂'nin aktif olan kısmı “aktif silis” olarak adlandırılır.

Puzolanlar, başka bir deyişle “kendi başlarına bağlayıcı özelliğe sahip olmayan, ancak ince öğütülmüş halde ve rutubetli ortamda CH ile reaksiyona girerek bağlayıcı özelliğe sahip bileşenler oluşturan, silisli veya silisli alüminli malzemeler” olarak tanımlanmaktadır.

Çimentoda katkı malzemesi olarak kullanılan puzolanlar, klinkerin öğütülmesi sırasında direkt olarak kullanılarak önemli ölçüde enerji tasarrufunun yanı sıra, çevre kirliliği ve üretilen çimentonun kalitesinin artması açısından olumlu gelişmeler sağlar.

Uygun puzolanın uygun miktarlarda kullanılması çimento ve beton endüstrisine ekonomik, teknik ve çevresel yararlar sağlamaktadır. Bu nedenle kimyasal direnci arttırması, hidrasyon ısını düşürmesi, termal büzülme, daha fazla işlenebilirlik, kuruma küçülmesini azaltması ve ekonomiklik gibi teknik avantajları nedeni ile son yıllarda özellikle uçucu kül, silika dumanı ve zeolitler gibi puzolanların kullanımı yaygın bir şekilde giderek artmaktadır.

İyi puzolanlara sahip ülkelerde çimentolar, portland çimentolarıyla mukayese edildiğinde kullanımlarının, başta bunların arttırılmış dayanıklılığı olmak üzere birçok nedenlerden dolayı hızlı bir şekilde yayıldığı görülür. Bu karakteristiklerin, puzolanlı çimentolardan yapılmış (denizle ilgili yapılar- su kuvvetiyle işleyen ve yer altı yapıları) yapılarda 80 yılı aşkın bir süredir uygulanıyor olmalarıyla doğrulanmış ve geçerliliği teyit edilmiştir[25].

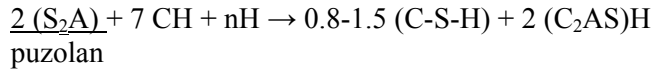
Isı gelişiminin düşüklüğüyle bağlantılı olarak, puzolanik çimentolar geniş kütleli beton kalıplarında büyük ölçüde kullanılmıştır. Son yıllarda ABD’de puzolanik çimentoların, alkali-agrega reaksiyonunun sebep olduğu genleşmeyi önlemek üzere kullanılabileceği bulunmuştur[25].

Puzolanlı çimentoların uygunluğunun 15 ülkede doğruluğu kabul edilmekte ve puzolanların kabul edilebilir en yüksek miktarları %20 - %40 aralığı olarak belirtilmektedir.

3.1 Puzolanik Davranış

Puzolanların ince öğütülmüş ve rutubetli ortamda kalsiyum hidroksit (CH) ile reaksiyonu, puzolanik reaksiyon olarak adlandırılır. Bir puzolanın CH ile davranışı, camı bileşik miktarı ve incelik gibi puzolanın bazı özellikleri kadar, sıcaklık ve katkı malzemeleri gibi dış faktörler ile ilişkilidir.

Puzolanik katkıları, CH'ı kullanarak aşağıdaki denkleme benzer bir şekilde daha fazla çimentolaşabilen bileşenler meydana getirirler.



Puzolanların aktif silis ve alüminası hidrasyon sırasında erir ve jelle dönüşür. Bu jel ortamda CH ile birleşerek çimentonun bağlayıcı özelliğini sağlayan C-S-H'ı oluşturur. Jel oluşması hacmin artmasına dolayısıyla puzolanlı çimentolarda yoğunluğun artmasına sebep olur. Böylece dayanım artar.

3.2 Puzolan İçeren Çimentolardaki Reaksiyonlar

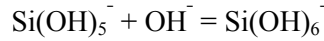
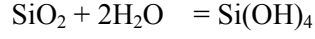
Puzolanik tepkimeler, nemli ortamlarda puzolanik malzemeler ile kalsiyum hidroksit arasında oluşan ve tepkime sonucunda portland çimentosu hidrasyon ürünlerine benzeyen, hidrolik bağlayıcı nitelikte ürünler verebilen tepkimelerdir.

Puzolanik malzemelerle tepkimeye girecek kireç, ya doğrudan sönmüş kireç ya da portland çimentosu hidrasyonu süresince ortaya çıkan kalsiyum hidroksit olabilir.

Puzolanik malzemeler ise SiO₂ ve Al₂O₃ içeriği yüksek, kristalin yapıları genellikle bozuk olan silikatlardır.

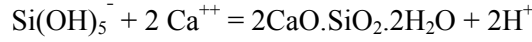
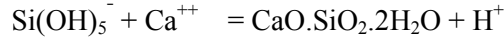
Kristal yapısı bozuk silikatlar pH'ı yüksek alkalın ortamlarda OH⁻ iyonlarının etkisi ile çözülebilirler. Kristal yapısının bozukluk derecesinin artması ile doğru orantılı olarak çözünürlük de artar. Doygun Ca(OH)₂ çözeltisinin pH'ı da 13.5-13.9 civarında olup bu tür silikatların çözünmesine olanak sağlayabilecek bir alkali ortamıdır.

Portland çimentosu veya kirecin su ile tepkimesi sonucu ortaya çıkan OH^- iyonlarının ortamdaki puzolanik malzemenin yüzeyinde soğurulması ile çözünme işlemi başlar. Bunun sonucu olarak silikanın yüzeyindeki silisyum-hidroksil bileşiğinin koordinasyon sayısı yükselir, alttaki oksijen atomu ile olan bağı zayıflar ve yüzeyde silisik asit oluşur:

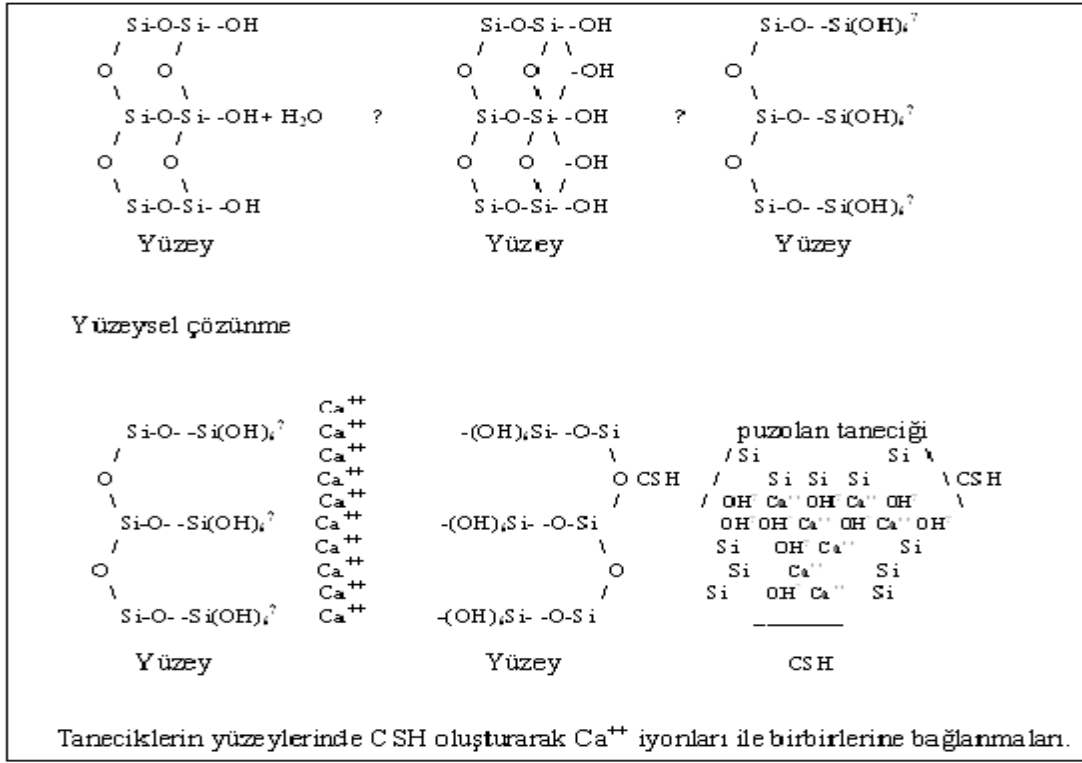


pH'ı 11'den yüksek olan çözeltilerde ortamda daha çok $\text{Si}(\text{OH})_6^-$ bulunur.

Yüzeydeki silis atomunun bağlarının zayıflaması ile oluşan $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ ve $\text{Si}(\text{OH})_6^-$ 'ların negatif yükleri Ca^{++} , K^+ ve Na^+ iyonları ile nötralize edilebilir. Ca^{++} iyonu diğerlerinden daha büyük bir kuvvetle yüzeyde soğurulduğu için önce Ca^{++} oluşan negatif yükleri nötrleştirir. Negatif yüklerin bir kısmı da diğer alkali iyonlar (K^+ , Na^+) tarafından nötrleştirilir. Ca^{++} 'un bir H^+ ile yer değiştirmesi sonucu kalsiyum silikatlar oluşur:



Puzolanik tepkimeler, sanıldığı gibi silikatlı malzemenin tamamen çözünüp $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyonu sonucu yeni ürünlerin oluşmasından ziyade, puzolanik malzeme taneciklerinin, yüzeysel çözümleri ile çözünen kısım $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyona girmekle yüzeylerinde oluşan CSH ile birbirlerine bağlanmaktadır. Şekil 3.2.1'de bu tepkimeler şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2.1 Pozzolanik tepkimelerin şematik gösterimi [2.].

Bu tepkimeler sürerken, silikat, çözeltideki silis konsantrasyonu doygunluğa erişinceye kadar çözünmeye devam etmek isteyecektir. Ancak pozzolanın yüzeyinde oluşan CSH, OH^- iyonlarının geçişini engelleyerek çözünmeyi yavaşlatacak ve durduracaktır. Bu nedenle, bir kireç çözeltisindeki, Ca^{++} konsantrasyonu yükseldikçe, çözeltilinin çözülmüş silika konsantrasyonunda azalma görülür. Eğer silikanın çözünme sürecinde ortamda yeterli miktarda Ca^{++} bulunmaz ise veya silikatın çözünme hızı CSH kristallenme hızından yüksek olur ise, ki bu da ortamda alkali iyonlarca nötrleştirilmesi sonucunda tepkime ürününün bir alkali silikat jel olduğu alkali silika tepkimesi gerçekleşecektir. Bu tepkimenin çimento ve betondaki etkileri pozzolanik tepkimelerden farklıdır.

Kristalin silikatların öğütülmeleri esnasında yüzeylerindeki molekül yapılarının bozunması ile pozzolanik özellik kazanmaları da bu tepkimelerin malzemelerin yüzeylerinde geliştiğinin bir işaretidir.

Tepkime sürecinde puzolanik malzemeler tamamen çözünmedikleri için bünyelerinde taşıdıkları alkalilerin çimentonun gözenek çözeltisine geçmeleri de olanaksızdır, dolayısıyla çimento gözenek çözeltisinin alkali içeriğinde bir değişikliğe yol açmazlar.

3.3 Puzolanik Reaksiyon Ürünleri

Genel olarak kabul edilen kalsiyum hidroksit-doğal puzolan reaksiyonlarının ürünleri aşağıda verilmektedir:

- Kalsiyum silikat hidrat, C-S-H
- Kalsiyum alüminat hidrat, C_4ASH_x (x, 9-13 arasında değişken)
- Hidrate olmuş gehlenit, C_4ASH_8
- Kalsiyum karboalüminat, C_4ACH_{12}
- Etrenjit, $C_6AS_3H_{32}$
- Monosülfat kalsiyum alüminat, C_4ASH_{12}

Bununla birlikte, bütün ürünler aynı zamanda bulunmayabilirler. Bulunmaları ise kirecin (kalsiyum hidroksit) kullanılabilmesine, hidratasyon reaksiyonlarının derecesine, hidratasyon sırasında çevre koşulları ile puzolanın kimyasal ve mineralojik bileşenlerine bağlı olmaktadır.

3.4 Puzolanik Aktivite

Bir puzolanı değerlendirmek ve kullanmak için, onun puzolanik aktivitesini belirlemek esastır. Puzolanik aktivite bir puzolanın bağlayabileceği en fazla $Ca(OH)_2$ miktarını ve bağlanma hızını ifade eder. Puzolanik aktiviteyi belirlemek için, hız ve hassasiyet açısından kabul edilebilir olan genel bir test metodu hala yoktur. Çünkü, puzolanik aktivite bir çok faktöre bağlıdır. Puzolanik aktiviteyi belirleyen ya da buna önemli ölçüde katkıda bulunan faktörlerin başlıcaları; kimyasal bileşim, termodinamik kararsızlık ve özgül yüzey alanıdır. Prensip olarak, bir maddenin puzolanik aktivitesini değerlendirmek için olan metodlar kimyasal, fiziksel ve mekanik olarak üçe ayrılabilir.

En yaygın olarak kullanılan kimyasal metodlar, Vicat' a kadar eskiye dayanan bir prosedüre, hidratlı kireç veya portland çimentosuyla karıştırılan puzolanın sabitleştirdiği kireç miktarını belirlemeye dayanırlar.

Test sonuçları, maddenin yapı ve inceliğine, kireç-puzolan oranına ve sıcaklığa bağlıdır.

Diğer metodlarda, reaksiyonu hızlandırmak için, çimento-puzolan veya kireç hidroksit-puzolan süspansiyonları kaynama noktasına getirilmelerine karşın, kireç-puzolan reaksiyonuna dayanırlar.

Metodun birinde, 24 saat süren bir işleme, portland çimentosunun hidrolizinin, kirecin etkisiyle eriyen silika ve alüminyum oksit belirlenir. Bir başka metoda, bir puzolan-kalsiyum hidroksit süspansiyonu bir saat kaynatılarak ve bu işlem başında ve sonunda görülen serbest kireç miktarını karşılaştırılıp, maddenin puzolanik aktivitesi hızlı bir biçimde değerlendirilir.

Puzolanik aktivitenin bir diğer ölçümü, son olarak, puzolanların kireçle reaksiyonunda eriyen silis ve alüminyum oksit metodlarından elde edilmektedir.

Bir diğer metod olan Florentin metodu, analitik belirleme için kullanılır. Uçucu küllerin puzolanik kalitesi, puzolan-kalsiyum karbonat karışımından ve aynı karışımın 1000 °C'de bir saat kalsine edilmiş halinden HCl'de çözünmeyen miktarlarını karşılaştırarak değerlendirilebilir.

Puzolanların aktiviteleri, fiziksel metodlarla da değerlendirilebilir. Bunlardan kalorimetrik ve kimyasal bir metoda, puzolanın nitrik-floridik karışım içinde erimesi sırasında ve bir saatlik aşındırma sonunda çözünmeyen kalıntının erimesiyle açığa çıkan ısıya bakılarak puzolanı değerlendirir.

Puzolanik maddeleri değerlendirmenin bir başka kriteri, puzolan içeren çimento pastalarındaki özgül yüzeyin artış hızını ölçmekle gerçekleştirilir. Değişik kalsiyum kalsiyum hidroksit-emme hızlarına, benzer özgül yüzey artış hızları karşılık gelir.

Puzolanik aktiviteyi değerlendirme metodlarının üçüncü grubu, puzolan-kireç ve puzolan-çimento harçlarının mekanik sağlamlığını ölçmeye dayanır. Kireç daha sabit bir karakteristiğe sahip olduğundan, puzolan-kireç harcı, çok daha iyi değerlendirilip testin standartlaşmasını sağlar. Öte yandan, puzolan-çimento harcı, klinker-puzolan birleşiminin doğrudan değerlendirilmesini olası kılar.

3.5 Puzolanların Sınıflandırılması

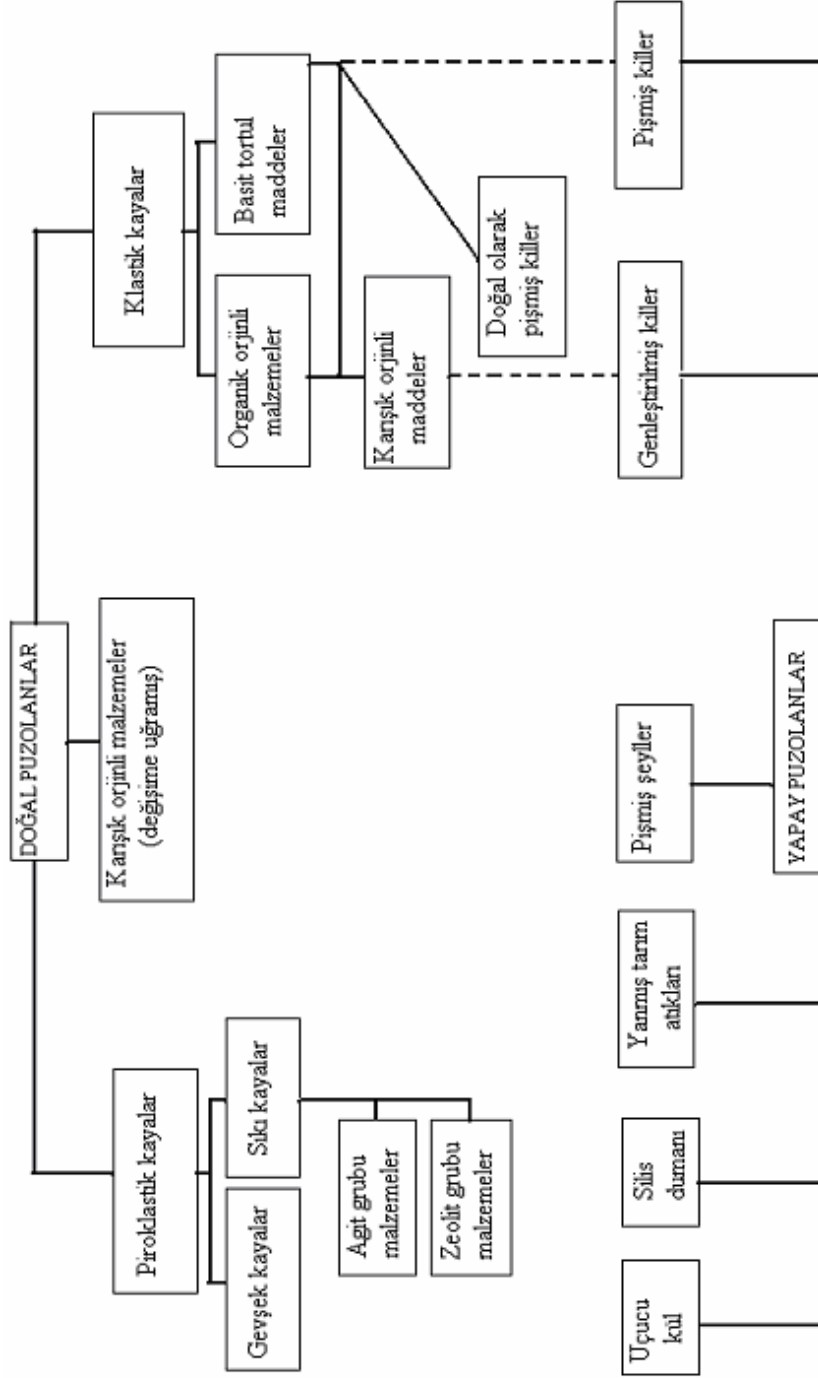
Puzolanlar ya da puzolanik malzemeler, doğal ve yapay olarak iki ana gruba ayrılırlar. Şekil 3.5.1’de görülen sınıflandırma Massazza tarafından yapılmıştır. Doğal puzolanlar, bu sınıflandırmaya göre 3 ana gruba ayrılırlar. İlk grup olan proklasik, eriyik haldeki magmanın şiddetle dışarı atılması sonucunda biçimlenir ve sonra hızla soğuması ile içinde gaz kabarcıkları ulunan cam gibi bir malzeme meydana gelir. Bu nedenle, bu malzemelerin kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. Minerolojik bakımdan bu puzolanların kalitesi, anortit miktarında bir artma, camsı fazda ise bir azalma olduktan sonra anortit tercihinde, alkali feldispat içeren bir kompozisyonla birleşmiş olarak görüldüğü kaydedilmektedir.

Massazza’nın sınıflandırmasına göre doğal puzolanların ikinci grubu, değişime uğramış yüksek silisli malzemelerden meydana gelir. Bu puzolanlar, su içinde eriyen oksitlerin ayrılması ile kimyasal değişime uğrayan genellikle açık renkli kayaların, durgun sularda farklı orjinli malzemelerle birlikte çökmesiyle şekillenirler. Bu malzemeler, genellikle puzolanik özelliği azaltan kil ile karışık olarak bulunurlar.

Doğal puzolanların son grubu, kil ve diatomit toprağını içine alan klastik orjinlidir. Kilin puzolanik davranışının eksik olması, portland çimentosu ikame malzemesi olarak kullanılmasına imkan vermemektedir. Bununla birlikte uygun sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon, kilin puzolanik özelliğini önemli ölçüde yükseltir.

Diatomlar ise, yüksek silisli organik çökeltiler olup daha çok kil ve diğer çökeltilerle karışık durumda bulunurlar. Diatomit toprağı, gerek öğütülmeden önce gerekse öğütüldükten sonra puzolanik özellik göstermektedir. Ancak içinde kil bulunması halinde, yeterli puzolanik özellik göstermesi için kalsinasyona ihtiyacı vardır .

Yapay puzolanlar ise Şekil 3.5.1’de görüldüğü gibi uçucu kül, silis dumanı, yanmış tarım atıkları, kalsine edilmiş şeyller, genişletilmiş kiler ve kalsine olmuş kayalar olmak üzere 6 gruba ayrılmaktadır .

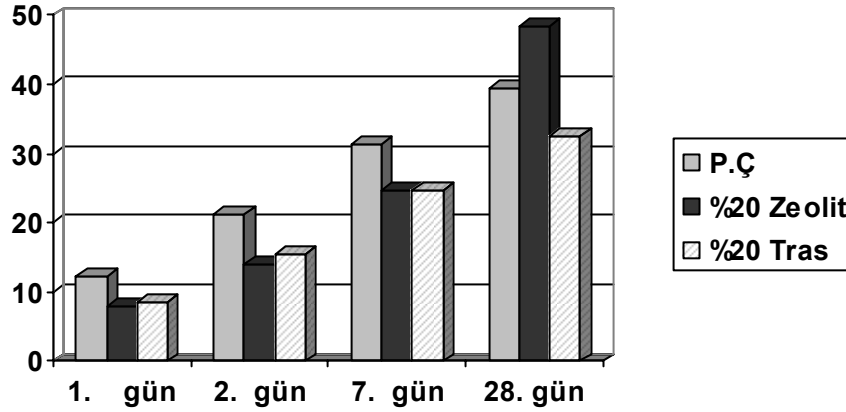


Şekil 3.5.1. Puzolanların Sınıflandırılması

3.6 Puzolan Olarak Zeolit Kullanımı

Eski Bizanslıların Napoliten yeşil tüfleri yol, su kanalları ve kentsel binaların yapımında kullanmaları puzolanik materyalin ilk ve yoğun kullanıldığı en eski dönemlerdir. İtalya'nın diğer bölgeleri ve Almanya'daki Eyfel bölgesindeki benzer özelliklerdeki altere tuf ve volkanik küller, bu dönemde Romalılar tarafından bütün Avrupa'nın çimento üretiminde kullanılmak amacıyla işletilmişlerdir. Puzolan çimento ve beton endüstrisinde; zeolitik tuf yatakları birçok ülkede puzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolitik puzolanlar, son beton ürünün daima olarak yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin su altyapılarda kullanılacak puzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılaşıma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmelerindedir.

Zeolitlerin puzolan olarak en önemli uygulama alanı son ürünün sürekli yeraltı suyu korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimento içerisindedir. Zeolit katkısı stabiliteyi sağlamaktadır. Zeolit materyalin kullanıldığı en çarpıcı örnek 1912 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde 386 km uzunluğundaki su kanalı imalidir. Yugoslavya, Bulgaristan, Rodos ana bileşeni klinoptilolit ve analsimden oluşan zeolit materyalin, çimento katkı maddesi olarak geniş kullanım alanı bulunduğu diğer bölgelerdir.



Şekil 3.6.1 Farklı çimento numunelerinin mukavemet grafiği [20,21].

Puzolan olarak doğal zeolitin kullanıldığı çimento numunelerinin mukavemet deney sonuçlarından görüldüğü gibi zeolitli çimentonun 1-2 ve 7 günlük mukavemet değerleri Normal Portland Çimentosundan biraz düşük ve traslı çimentolarla hemen hemen aynı seviyelerdeyken, 28 günlük ve daha sonraki mukavemet değerleri diğerlerinden oldukça yüksektir. Yani doğal zeolit puzolan olarak kullanılarak çimentoya uzun süreli yüksek mukavemet kazandırmaktadır. Bunun sebebi yapısındaki “aktif silis”lerin fazla olması sebebiyle puzolanik aktivitesinin yüksekliği ve yapıda sağladığı yoğunluktur. Ayrıca betonun kimyasal direncini önemli ölçüde artırması da zeolitin çimentodaki faydalarından biridir.

4. ZEOLİT

Zeolit kelime olarak kaynayan taş anlamına gelmektedir. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir. İlk olarak 1756 yılında İsveç’li mineralog Frederich Cronstedt tarafından bulunmuştur. İlk bulunan zeolit numuneleri volkanik (igneous zeolite) orijinli olanlardır. Daha sonra hidrotermal ve çökeltme yolu ile “sedimenter zeolit” oluşumları da bulunmuştur. Ülkemizde ise varlıkları ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir. Zeolitler dünyada ancak, 1960’lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlanmıştır [26].

Doğal zeolitler, yaygın kullanım alanlarının varlığı ve büyük pazar potansiyeline rağmen bir çok pazar alanında daha yeni yeni kabul görmeye başlamıştır. Doğal zeolitlerin, tabiatta büyük rezervler halinde bulunup işletilmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuz olmasının yanı sıra, sentetik zeolitlerden daha ucuz olmasına rağmen, doğal zeolit madenciliği dünyada son yıllarda gelişmeye başlamış ve doğal zeolitlere olan rağbet biraz artış göstermiştir. Fakat doğal zeolitler dünya pazarında henüz tam yerini almış değildir. Bunun başlıca nedeni de istenilen saflık ve istenilen gözenek çaplarında üretilebilen sentetik zeolitlerin endüstride daha yaygın olarak kullanılmalarına karşın, doğal zeolitlerin kullanım alanlarının sentetik zeolitlere göre daha sınırlı olmasıdır. Ancak doğal zeolitlerin yakın zamanda sentetik zeolitlere üstünlük sağlamaları ve daha yoğun bir şekilde kullanılmaları uzak bir ihtimal değildir[26].

Ancak; bugüne kadar önemli rezerv potansiyeline sahip olan ülkemizde, yeterli düzeyde arama ve rezerv geliştirme çalışmaları yapılmamıştır. 1971 yılında başlatılan çalışmalar sadece bulgular ve devamlılık arz edebilen zeolitli seviyelerin belirlenmeleri düzeyinde kalmıştır. Bu çalışmalar zeolitlerin bugünkü önemi yanında yetersizdir. Tespit edilen rezervlerin, kullanım alanlarının ve teknolojik özelliklerinin araştırılması gereklidir [11]. Dünyada çok çeşitli kullanım alanları bulan zeolitler son zamanlarda sık sık gündeme gelmekte ve zeolitlerin değerlendirilmesi çalışmalarına hız verilmektedir.

4.1 Zeolitlerin Yapısı

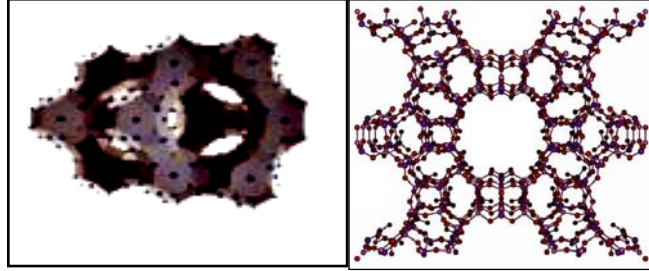
Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatlarıdır. Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak çözümlenebilmiştir.

Zeolitler çerçeve yapılı (Al-O-Si) kristal silikatlar grubundandır. Zeolitlerin yapıları, toplam hacmin % 20- % 50'si arasında değişen boşluklar içermekte olup, bal peteği veya kafes görünümündedirler. Bu boşluklarda çeşitli katyonlar ve su bulunabilmektedir. Katyonlar genellikle alkali ve toprak alkali metallere aittir. Zeolitlerin bal peteği veya kafes yapısı, 2-12 Å arasında kanal veya boşluk boyutuna sahiptir. Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından iyonlarını kolaylıkla değiştirebilmektedirler. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. Gözeneklerinin içindeki su molekülleri de ısıtılarak kolaylıkla zeolitik yapıyı terk etmekte veya tekrar adsorblanabilmektedir.

Zeolit yapısında “ temel yapı birimi” SiO_4 veya AlO_4 dördüzlüdür. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al atomları, köşelerde ise oksijen atomları vardır. Bu dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzenlenmeleri sonucu “ikincil yapı birimi” denilen tek veya çift- dörtlü, beşli ve altılı dörtyüzlülerden meydana gelmiş birimler oluşur. İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli çokyüzlüler (polihedr) ve sonuçta bu çok yüzlülerin bileşimi ile, zeolitlerin üç boyutlu, iskelet yapıları ortaya çıkar[27].

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzlülerin arasındaki boşluklardır. Yapı içinde tek tip kanal olabileceği gibi, farklı boyutlu birkaç tip kanalda bulunabilir. Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda katyonlar ve su molekülleri bulunur. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir. Ancak, zeolit mineral türleri arasında farklılık gösterirler. Bazı katyonlar ise kolay değiştirilemeyen yerlerde, yani çok yüzlü yapı içindedir ve bunlar iyon değişiminde rol almazlar. Yapıdaki su molekülleri ise genellikle 100-400 °C arasındaki dehidrasyon sonucunda yapıyı terk ederler. Ancak, bu sıcaklıkta suyunu kaybeden zeolitik yapı iskeleti bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmesi mümkündür[27].

Şekil 4.1.1 'de zeolitlerin bal peteği veya kafes görünümündeki kanal şeklinde boşluklar içeren yapılarını gösterilmektedir.



Şekil 4.1.1 Zeolitlerin kafes yapıları.

Doğal zeolit minerallerinden bazılarının fiziksel özellikleri Çizelge 4.1.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1.1 Zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri [26].

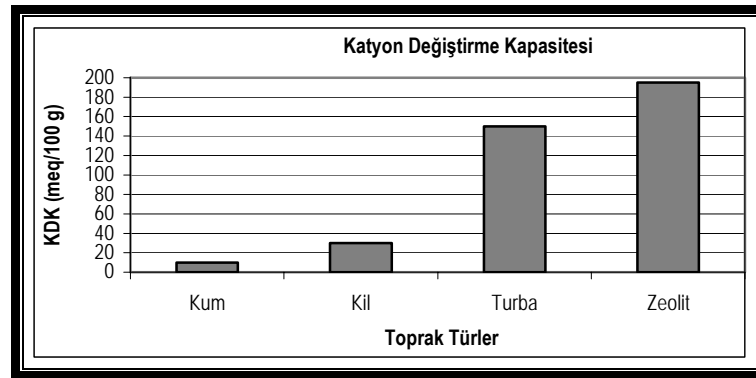
İsim	Formül	Boşluk Kısım(%)	Özgül ağırlık (gr/cm ³)
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	2,24- 2,29
Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	47	2,05- 2,10
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$	34	2,16
Erionit	$(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_9\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})27\text{H}_2\text{O}$	35	2,02- 2,08
Fojasit	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384})24\text{H}_2\text{O}$	47	-
Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})18\text{H}_2\text{O}$	28	-
Hölandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$	39	2,18- 2,20
Lamontit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$	34	2,20- 2,30
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2,12- 2,15
Filipsit	$(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	2,15- 2,20

4.2 Zeolitlerin İyon Değişirme Mekanizması

Doğada iyon değişimi yapma kabiliyetine sahip bir çok madde bulunmakta ve uygulamada kullanılmaktadır. Bunları esas itibariyle Alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri zeolitler teşkil etmektedir. Zeolitlerin katyon değişirme kapasiteleri silikat minerallerine göre 3-10 kat daha fazladır. Kil minerallerinin ve zeolitlerin sahip oldukları iyon değişirme özellikleri, üç temel unsurdan kaynaklanır. Birinci unsur, kristal yapıyı oluşturan SiO_4 tetrahedralindeki Si atomu yerine Al atomunun geçmesidir. Al atomu nedeniyle yapıda meydana gelen pozitif yük ihtiyacını karşılamak üzere kristal yapı içerisine farklı pozitif değerliğe sahip değişebilir özellikteki katyonlar yerleşir. İkinci unsur, boyut küçültme (kırma, öğütme) işlemleri sırasında meydana gelen bağ kırılmaları ve kristal yapı kusurlarıdır. Bağ kırılması sonucu oluşan negatif veya pozitif yükleri dengelemek için tane yüzeyine değişebilir özellikte katyonlar (H^+ vb.) veya anyonlar (OH^- vb.) adsorbe olabilir. Üçüncü unsur ise kristal yapıda bulunan hidroksil iyonlarına bağlı H^+ iyonlarıdır. Yapıdaki bu H^+ iyonları da değişebilir özellikte olup, diğer katyonlarla yer değiştirebilir[26].

Zeolitler gram başına 3 -4 meq' a kadar iyon değişimi kapasitesine sahip olduklarından çok iyi iyon değiştiricidirler. Yapılan literatür araştırmalarında zeolit iyon değişimi açısından Na formunun (klinoptilolit) uygun form olduğu görülmüştür. Bunun için deneylerde klinoptilolit tipi zeolit kullanılmıştır.

Şekil 4.2.1'de kum, kil, turba ve zeolitlerin katyon değişirme kapasiteleri grafik olarak verilmektedir.



Şekil 4.2.1 Zeolitlerin katyon değiştirme kapasitesi [32].

4.3 Klinoptilolit

Klinoptilolit'in Latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristalleşmektedir. Tabakalar birbirlerine birkaç yerinden bağlıdır ve araları oldukça açıktır. Tabakalar 8-10 kenarlı açık halkalardan oluşmaktadır. Bu halkalar, istiflenerek tabakalar oluşturur, tabakalar da istiflenerek kristal içinde kanal ve boşluklar oluşturur. Kanalların boyutları, bazı molekülleri geçirip bazılarını geçirmediği için kimyasal elek görevi görmektedir.

Klinoptilolit en çok bilinen değil ama en yararlı olan doğal zeolit mineralidir. Klinoptilolit, magnezyum ve potasyum bakımından zengin bir zeolit türüdür. Kalsiyumca zengin olanlarına Ca-klinoptilolit denir.

Klinoptilolit, amonyak ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorblamaktadır. Bu nedenle sağlık nedenleri veya kokudan kurtulmak amacıyla filtre görevi görmektedir. Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır. Tüfler volkanik küllerdir. Camsı yapılar, sıcakta tuzlu sularla reaksiyona girince devitrifikasyon oluşumu gerçekteşir. Klinoptilolit volkanik kayalar içinde de basalt, rilyolit ve andesit şeklinde oluşmaktadır. Derin denizlerde değişik bir şekli olan filipsit şeklinde, çökelti halinde borat mineralleri ile birlikte oluşmaktadır. Klinoptilolite ait genel bilgiler Çizelge 4.3.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.3.1 Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler [27].

Kimyası	$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$ Hidrate sodyum, potasyum, kalsiyum alumina silkat
Sınıfı	Silikatlar
Alt sınıfı	Tekno silkat
Grubu	Zeolit
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklık	Camsı,inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Kristal sistemi	Monoklinik 2/ m
Sertliği	3,5- 4
Özgül ağırlığı	2,2
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Birlikte bulunduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit,hektorit, kuvarst apofilite, opal, kil,pirit, Halit, mordenit, heulandit, şabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dachiardit, filipsit ve çeşitli borat mineralleri
Bulunduğu yerler	Türkiye, Arizona, nevada, Washington, Kaliforniya, Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya,Japonya, Yeni Zelanda, Çin Hindistan

4.4 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin alterasyona uğramış volkanik küller şeklinde yapı malzemesi olarak kullanımları iki bin yıl öncesine dayanmaktadır. Tarihsel gelişim içerisinde farklı özelliklere sahip zeolit türlerinin katılımları ile doğal zeolitlerin bir çok ülkede yapı malzemesi amaçlı kullanımları artan bir eğilimle sürmektedir.

Zeolitlerin endüstriyel proseslerde ilk kullanımları, kristalin zeolitlerin moleküler elek davranışları ve bu özelliklerin kullanıldığı ayırım işlemlerindeki yüksek performanslarına dayalı olarak 1940'lı yılların son döneminde başlamıştır. Devam eden yıllarda, kristalin, yapı, içerik ve özellikleri iyi şekillendirilmiş sentetik zeolitlerin üretilmesi ile zeolitler, adsorbsiyon ve katalitik proseslerde bilinen adsorban ve katalitik malzemeler yerine etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır[26].

Doğal zeolitlerin sedimenter yataklar içindeki büyük potansiyel yataklarının bulunmalarından sonra artan kullanımlarına ek olarak, son yıllarda termal ve kimyasal reaksiyonlara modifiye edilmiş doğal zeolitlerin özel amaçlı kullanımları ile endüstriyel prosesler için zeolit talebi artarak gelişimini sürdürmektedir. Günümüzde kırka yakın doğal zeolit minerali, yüz ellinin üzerinde sentetik zeolit bulunmakla birlikte bilinen doğal zeolitlerin %10' u, sentetik zeolitlerin ise %10'd an fazlası başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Doğal zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutlu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorbsiyon kapasiteleri gibi nitelikler önemlidir.

Zeolitler, geniş uygulama alanları için spesifik kullanımı sağlayan, karakteristik yapısal özelliklere sahiptir. Bu özellikler;

- Yüksek hidrasyon enerjisi,
- Hidrate oldukları zaman sahip oldukları düşük yoğunluk ve boşluk hacmi,
- Katyon değişimi özellikleri,
- Dehidrate olmuş kristaller içerisindeki düzgün moleküler boyutlu kanal sistemlerine sahip olması,
- Elektriksel iletkenlik,
- Gaz ve su buharı adsorbsiyonu,
- Katalik davranışları, şeklinde özetlenebilir.

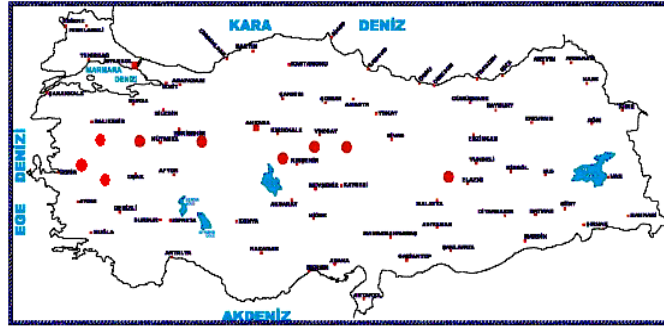
Doğal zeolitlerin başlıca kullanım alanları; kirlilik kontrolü (radyoaktif atıkların, atık suların, baca gazlarının, petrol sızıntılarının temizlenmesi ve oksijen üretimi), enerji (kömürün işlenmesi, doğal gazların saflaştırılması, güneş enerjisinden faydalanma ve petrol ürünleri

üretimi), tarım ve hayvancılık (gübreleme ve toprak hazırlanması, tarımsal mücadele, toprak kirliliğinin kontrolü, besicilik, organik atıkların muamelesi ve su kültürü), madencilik ve metalurji (maden yataklarının aranması ve metalurji), kağıt endüstrisi, inşaat sektörü, sağlık sektörü ve deterjan sektörüdür[26].

4.5 Türkiye'deki Zeolit Yatakları

Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına rağmen, ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkanik tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanmıştır. Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv 1995 yılında tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde kesin doğal zeolit rezerv tespit çalışması bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda volkanikler içerisindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır. Ancak, Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitik zonlar gerekse kayalar içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitik tuf rezervini ortaya koymuştur. Özellikle Gördes ve Bigadiç' de kayalar içerisindeki zeolit oranı ortalama %80 civarındadır[11,26,28,29].

Şekil 4.5.1'de Türkiye'deki zeolit yatakları verilmektedir.



Şekil 4.5.1 Türkiye’deki zeolit yatakları

Türkiye’de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri Çizelge 4.5.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.5.1 Türkiye’deki zeolit yatakları ve türleri [26].

Zeolit Yatağı	Zeolit Türü
Bahçelik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Mülk, Ayaş, Oğlakçı	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliççik	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Analsim
Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Gediz-Hisarcık	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya bölgesi	Klinoptilolit Şabazit Erionit

5. KROM

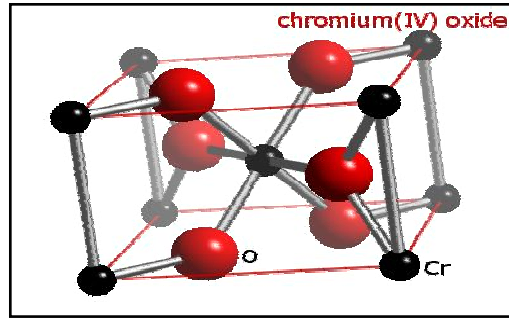
5.1 Krom (Cr) Elementinin Genel Özellikleri

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom; metalürji, kimya ve refrakter sanayinin temel elementlerinden biridir. Krom periyodik cetvelde IV A grubunda yer alır ve atom numarası 24 dır. Krom içeren 25 kadar mineral bilinmekte olup en önemlileri ve kimyasal bileşimleri; Kromit (Mg, Fe)(CrAlFe)₂ O₄ Uvarovit (Cr-granat) Kemererit (Cr- klorit)' tir. Ama krom metalinin ekonomik olarak üretilebildiği tek minerali kromittir. Kromit mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olup, küp sisteminde kristallenir. Teorik formülü FeCr₂O₄ olmakla birlikte, doğada bulunan Kromit mineralinin formülü (Mg, Fe)(CrAlFe)₂ O₄ olarak verilmektedir. Kromit mineralinin bazı fiziksel özellikleri şöyledir. Özgül ağırlığı 4,1 – 4,9 g / cm³, sertliği 5,5 , rengi parlak siyah ve çizgi rengi kahverengidir. Genelde manyetik özellik taşımaz. Krom cevherinin kimyasal bileşimini, Kromit mineralinin kimyasal bileşimi ile kromit'in içinde bulunduğu ve genelde olivin, piroksen ve serpantin minerallerinden oluşan gangın kimyasal bileşimi kontrol etmektedir. Cr, Al, Fe², Fe³ ve Mg, kromit mineralinden kaynaklanan; Si, Mg, Ni, Ca ise gangdan kaynaklanan elementlerdir [1].

Krom cevherinin kimyasal bileşimi cevherin sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Kimyasal analizlerde SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃ % miktarları ve Cr/Fe oranı çok belirleyici olmaktadır. Kromit mineralinin doğada bilinen en yüksek Cr₂O₃ içeriği % 68'dir [1].

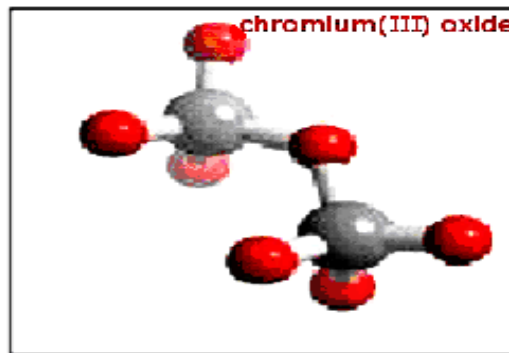
Krom cevherinin endüstrideki kullanım alanlarına göre kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri ile ilgili sınırlamalar söz konusudur. Teknolojik gelişmelere uygun olarak cevherin kimyasal bileşiminden kaynaklanan kullanım sınırlamaları giderek daha esnek hale gelmektedir. Kimyasal cevher olarak tanımlanan yüksek demirli krom cevheri, gelişen teknolojiyle artık metalurji sanayiinde de kullanılabilir.

Şekil 5.1.1’de kromun (VI) formunda kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 5.1.1 Cr (VI) formundaki krom bileşiğinin kristal yapısı.

Şekil 5.1.2’de kromun (III) formunda kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 5.1.2 Cr (III) formundaki krom bileşiğinin kristal yapısı.

Krom elementine ait genel bilgiler ve bazı fiziksel özellikler Çizelge 5.1.1’de verilmektedir.

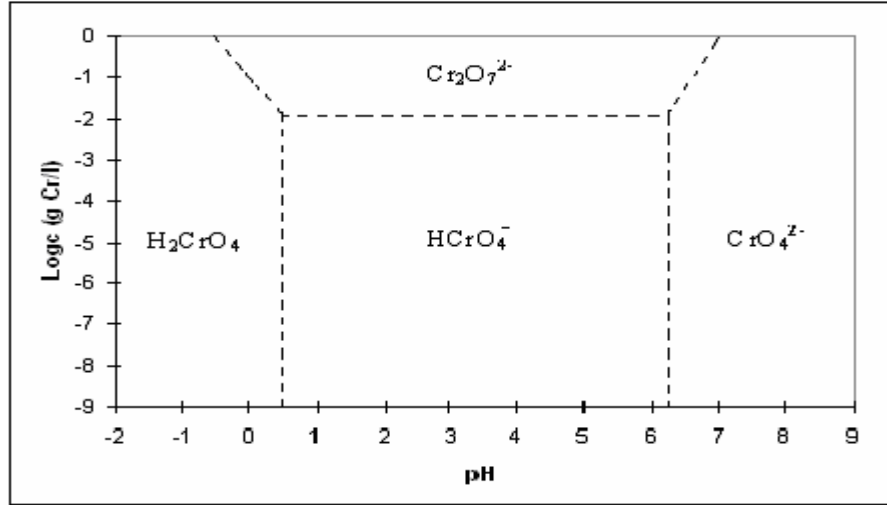
Çizelge 5.1.1 Kromun fiziksel özellikleri.

Yoğunluğu	7.140g/mL
Erime-Kaynama noktası	1907 °C -2671 °C
Molar hacmi	7.23 ml/ mol
Mineral Sertliği	8.5
Özgül ısı	0.45 J g ⁻¹ K ⁻¹
Isı iletkenliği	0.94 W/cmK
Buharlaşma Entalpisi	339 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi	397 kJ mol ⁻¹

5.2 Kromun Çevrede Bulunuşu

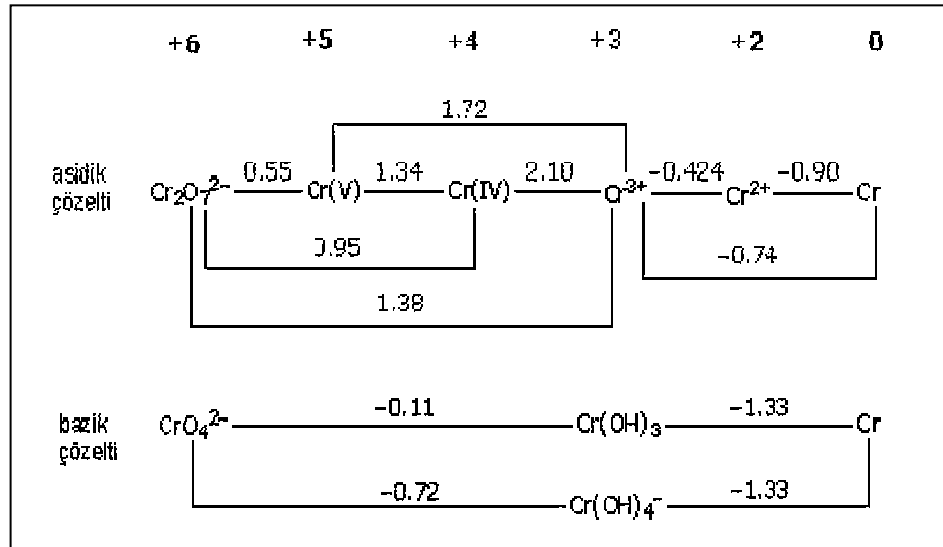
Kimyasal olarak +2’den +6’ya kadar değerlikler alabilen krom dünya kabuğunda ana konsantrasyonuyla en çok bulunan 21. elementtir.

Şekil 5.2.1’deki Krom-Su sistemleri için çizilmiş pH-potansiyel ve logaritmik değişim-pH diyagramlarından (Pourbaix,1996) da görüldüğü gibi, +6 değerlikli krom sulu ortamda CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$ ve H_2CrO_4 şeklinde bulunmaktadır [10].



Şekil 5.2.1 25 °C’ de +6 değerlikli krom iyonlarının kararlılık bölgeleri [10].

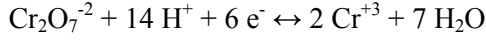
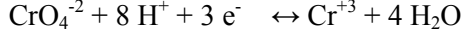
Şekil 5.2.2’de Kromun asidik ve bazik çözeltilerdeki indirgenme potansiyelleri verilmektedir.



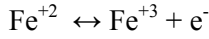
Şekil 5.2.2 Kromun indirgenme potansiyeli.

5.3 Kromatin Redoks Reaksiyonları

Kromatların ana özelliği yüksek oksitleme yetenekleridir. Kromatların, oksitlenebilen maddelerin eklenmeleri ile birlikte +3 değerlikli kroma dönüşmek için oldukça yatkınlıkları vardır.



Oksitlenme etkisi asit çözeltilerinin içinde fazla olmamakla birlikte baziklik arttıkça bu özellik hızla azalır. Katkı maddelerinin etkileri takip edilerek çimento matriksinin içinde krom (VI) indirgenmesi için kullanılabilirler [19].



Yukarıdaki dengeden krom (VI)'nın , krom (III)'e indirgenmesinde kullanılan 1 elektron temin edilir.

(III) değerlikli krom asit çözeltileri içerisinde indirgenmeye ve yükseltgenmeye karşı oldukça dayanıklıdır. Fakat baz özelliğinin artması ile bu dayanıklılık azalır. Çimento matriksinde bu uygulanır. Bu denge yüzünden Cr (III)'ten Cr (VI)'ya yavaş bir oksitlenme gerçekleşir. Suyun eklenmesi ile birlikte suda çözünen bütün Cr (VI) iyonları serbest kalmayabilir. Su içerisinde Cr (VI) iyonlarının serbest kalması geçici olarak geciktirilmiş olduğu için bu gerçekte önemsizdir [19].

Bir kromat indirgeyici için gerekli olan özellik, bütün potansiyel kullanıcılar için zararlı olan suda çözünen Cr (VI) iyonlarını çok hızlı bir şekilde risksiz olan Cr (III) iyonuna döndürülmesidir. Daha fazla demir iyonuyla reaksiyonların ilerleyişi etkilenmez, çünkü demir iyonları ilk 3 dakikada $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çöker. Diğer taraftan, bu sistemin içinde Cr (III)'ten kromit olarak adlandırılan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oluşur. Kromhidroksit amfoteriktir bu yüzden hem asit hem de baz içerisinde çözünür. İlk etapta oksidasyon dirençli krom(III) tuzları Cr^{+3} oluşur, daha sonra ise düşük oksitlenme yeteneğine sahip olan kromit $\text{Cr}(\text{OH})_6^{-3}$ oluşur.



Demir (II) ve krom(III) hidroksit'in kimyasal etkileşmelerinden sonra demir (II) sülfat'ın çimento matriksi içerisine indirgen olarak sokulması oldukça zordur. Kromat, endüstriyel bir tehlikedir. Kromat VI içeren taze beton yer altı sularıyla temas ettiğinde çevreyi

kirletebilir. Kirlenme problemini ortadan kaldırmak için çimentoya kromat indirgeme sistemleri uygulanmalıdır [19].

5.4 Kromun İnsan Sağlığı Üzerinde Etkisi

Krom bileşiklerinin insan sağlığı üzerindeki etkisi daha çok deri ve solunum sistemi üzerinde görülür. Kromat bilenen en genel alerjen maddedir. Deri üzerindeki etkisi korozif reaksiyon, ülser ve ülseratif olmayan dermatitler şeklindedir. Krom bileşiklerine maruz kalınması halinde korozif etki ve bunun sonucu olarak da ülserleşme ve krom delikleri denilen tipik lezyon meydana gelir. Bunlar asit kromik sodyum, potasyum kromat ve dikromatın deride kalması sonucu, krom iyonlarının etkisi ile oluşurlar. Bu lezyonların ortaya çıkması için deride tahriş meydana gelmiş olmalıdır. Kromun bir karakteristiği olan krom delikleri, zımba ile delinmiş gibi muntazam bir görünümündedirler. Krom ülserleri, tırnak dipleri, elin üst kısımları, bilek, ön kol ve daha çok temasa açık olan vücut kısımlarında meydana gelir. Bu ülserlerin kemiğe kadar derinleşerek, kemik nekrozlarına sebep oldukları bilinmektedir [1,22].

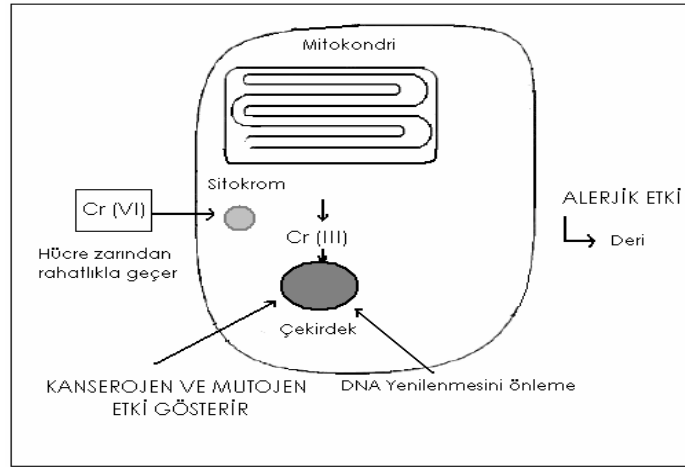
Solunum sistemi üzerindeki etkisi, (VI) değerli krom bileşiği içeren toz, duman ve sis teneffüs edildiği takdirde solunum sistemi mukozasında tahriş, öksürük ve nefes darlığı ve burun kanamasına sebep olur. Kroma karşı alerji gösteren insanlarda da astım krizleri görülmektedir. Cr (III)' ün hava ile alınması solunum yollarına Cr (VI) kadar negatif etki yapmamaktadır. Bileşik ile temas ortadan kalktığı anda iyileşme kendiliğinden başlar [22].

Ayrıca kromatların akciğer kanserine neden olduğu düşünülmektedir. Bu görüş ilk kez 1930'larda kromat üreten işyerlerinde çalışan işçiler arasında çok fazla akciğer kanseri görülmesi nedeni ile ortaya atılmıştır. Laboratuvar denemelerinde Cr (VI)' nin kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Elde edilen istatistiksel bilgiler kromatların akciğer kanserine neden olduğunu göstermektedir ve bu görüş genellikle kabul görmektedir [1,22].

(VI) değerli krom bileşiklerinin biyolojik membranlardan geçme özelliği (III) değerlikli krom bileşiklerine göre daha fazladır. Yani hegzavalent krom (Cr 6+), trivalent kroma (Cr 3+) göre daha toksiktir. Solunum sisteminde adsorbe edilme dereceleri iyi bilinmemektedir. Ancak vücutta en çok krom içeren organ akciğerdir. Çevre havasındaki krom bileşiklerine maruz kalmak akciğerde bulunan krom miktarını artırmaktadır.

Krom (III) bileşikleri kullanılan işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına rastlanmamıştır. Ayrıca Cr (III) ile yapılan testlerde deney hayvanları üzerinde her hangi bir negatif etki gözlenmemiştir. Kimyasal ve biyolojik olarak stabil özellik gösteren Cr (III) (oksidant değildir, tahrip edici değildir, hücre zarına geçmez...) kanserojen bir madde olarak düşünülmektedir. Ancak Cr (VI) hücre zarından kolaylıkla geçer. Cr (VI) havada ve suda nispeten kararlı olmasına rağmen, organik yapılarda tekrar Cr (III) formuna indirgenir. Hezavalan kromun biyolojik etkisi bu indirgenmede reaksiyonundan kaynaklanır. Cr (VI) hücre içindeki öğelere Cr (III) gibi bağlanarak bu öğelerin fonksiyonlarına zarar verir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr (VI)'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA) ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr (VI) gen kopyalanmasını ve onarımını değiştirmektedir [1].

Cr (VI)'nın biyolojik etki mekanizması Şekil 5.4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.4.1 Cr (VI)'nın insan vücudunda etki mekanizması [1].

Cr (VI), uzun süre maruz kalındığında böbreklerde ve karaciğerde hasara yol açabildiği gibi kan dolaşım sistemini ve sinir dokularını tahrip edebilir [1].

Çevreye yayılan Cr (VI) deniz suyunda fotosentezi bozar, deniz alglerinde (yosunlarda) üremeyi engeller, balıklarında ölüme neden olur. Ayrıca kromun daha çok suda birikerek

çoğaldığı dikkate alındığında, yüksek seviyelerde kroma maruz kalmış deniz ürünlerinin tüketilmesi oldukça zararlıdır[1].

Kromun insan ve çevre sağlığı üzerindeki bu etkilerinden dolayı, çimentolardaki (VI) değerli krom tuzların suda çözündüğü ve su ile karıştığında potansiyel tehlike risklerine haiz çözeltiler meydana getirdiği görülmektedir.

5.5 Cr (VI)'nın Analiz Yöntemleri

Cr (VI)'nın bilinen analiz yöntemi difenilkarbazit'in oksitlenmesi ile yapılmaktadır. Bu metod komplekstir ve reaksiyon oldukça yüksek asidik aralıkta, renkli kompleks difenilkarbozon'un oluşmasıdır. Bu renkli ürünün renk yoğunluğunun ölçülmesi ile reaksiyonda bulunan Cr (VI) miktarı tespit edilebilmektedir.

Analizler iki farklı yöntemle yapılabilmektedir. Bunlardan ilki Avrupa metodu olarak da bilinen harç metodudur. Bu yöntemle çimento numuneleri kum ve su ile karıştırılarak harç hazırlanır. Karıştırmayı takiben filtrasyon işlemi yapılır. Filtrat difenilkarbazit ile muamele edilir. pH (2.1-2.5) olacak şekilde asitleme yapılır. İndikatör ilavesi yapılarak red-violet kompleks oluşumu sağlanır. 540 nm'de spektrometrik olarak ölçüm ve hesaplama yapılarak Cr (VI) miktarı tespit edilir.

Diğer yöntem ise Danimarka metodudur. Bu yöntemde ise, çimentoya su eklenip, 15 dakika süresince karıştırılır. Sonra bu süspansiyon süzgeç kağıdı konulmuş huniden süzülür. Elde edilen süzüntü saf su ile seyreltilir ve difenilkarbazit eklenerek renklenmesi için 5 dakika reaksiyona girmesi beklenir. Sonra Cr (VI) cihazında renk ölçümü ile değeri okunur. Deneylerde Cr (VI) analizi bu yöntemle yapılmıştır.

6. MALZEME VE YÖNTEM

Deneylerde kullanılan çimentolar Çimentaş A.Ş'nin ürünüdür. Deneylerde iki tip çimento kullanılmıştır. Birincisi, (VI) değerlikli kromu demir sülfatla (III) formuna indirgenmiş ve 2 ppm'in altına düşürülmüş CEM I tipi katkısız çimento, ikincisi demir sülfat kullanılmamış Cr (VI) miktarı 14 ppm olan CEM I tipi katkısız çimentodur. Kullanılan çimentoların XRF yöntemiyle belirlenen kimyasal kompozisyonu Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1 CEM I tipi (FeSO_4 'lü) çimentonun XRF yöntemiyle elde edilen kimyasal analiz sonuçları.

Bileşen	Miktar (%)	Bileşen	Miktar (%)
CaO	64.75	Kalker	2.68
SiO ₂	18.89	Alkali	0.69
Al ₂ O ₃	4.68	C ₃ S	75.19
Fe ₂ O ₃	3.91	C ₃ A	5.79
SO ₃	2.74	C ₄ AF	11.90
MgO	1.15	Kireç Standardı	103
K ₂ O	0.80	K.K.	3
Na ₂ O	0.17		

Deneyleerde adsorblayıcı malzeme olarak, Manisa-Gördes dolaylarındaki yataktan elde edilen klinoptilolit tipi doğal zeolit kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan klinoptilolitin kimyasal bileşimi Çizelge 6.2’de verilmektedir.

Klinoptilolitin tane boyu $< 100 \mu$ ‘dur. Bu değer adsorblama işlemi için ideal olduğundan klinoptilolite öğütme işlemi yapılmamıştır. Klinoptilolitler, adsorblama kapasitesinin artırılması amacı ile asit , baz ve ısıl aktivasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

Çizelge 6.2 Deneyleerde kullanılan klinoptilolitin kimyasal kompozisyonu.

Bileşen	Miktar (%)
SiO ₂	71.33
Al ₂ O ₃	15.05
CaO	2.96
K ₂ O	3.50
MgO	1.3
Na ₂ O	1.1
Fe ₂ O ₃	0.4

Klinoptilolitler, ısıl aktivasyonun ve kalsinasyon sıcaklığının adsorblama kapasitesi üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla laboratuvar tipi fırınlarda 3 dk / °C hızla 400°C, 500°C ve 600°C’ lerde kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi için laboratuvar tipi fırınlar kullanılmıştır. Numunelerin kurutulması için etüvler, karıştırma işlemleri için manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

Klinoptilolitin asitle aktivasyonu üzerine daha önce yapılan çalışmalarda, asitlerin aktivasyon için uygunluk sırasının HNO₃ > H₂SO₄ > HCl şeklinde olduğu görülmüştür [10]. Bunun için deneyleerde asit olarak HNO₃ ve H₂SO₄ kullanılmıştır.

Baz aktivasyonu için KOH ve NaOH bazları kullanılmıştır.

Asit ve baz aktivasyonu için çözeltiler hazırlanmış ve klinoptilolitler bu çözeltilerde karıştırarak aktivasyon işlemi yapılmıştır. Hazırlanan asit-baz çözeltilerinin özellikleri daha önce yapılmış olan çalışmalarda elde edilen optimum koşullar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 6.3 'te verilmektedir.

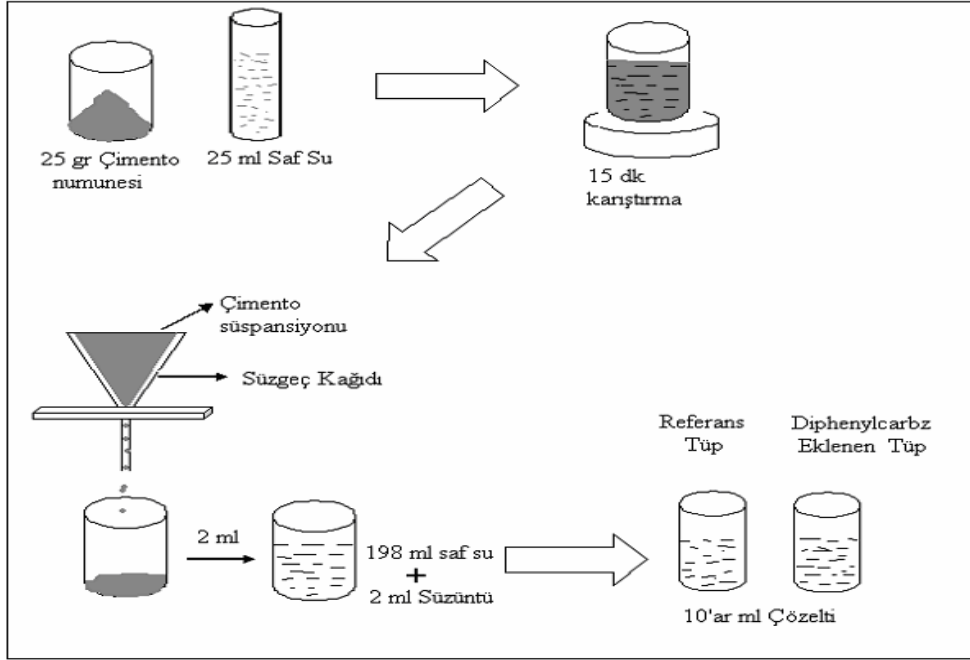
Çizelge 6.3 Klinoptilolit adsorbsiyon kapasitesini arttırmak için belirlenen optimum asit-baz aktivasyonu koşulları [10].

Asit - Baz	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KOH	NaOH
Sıcaklık (°C)	50	40	40	40
Derişim (M)	2	3	3	3
Asit-Baz /Klinoptilolit oranı (ml/mg)	3/1	4/1	3/1	3/1
Aktivasyon süresi (dakika)	30	120	45	45

Asit aktivasyonu işleminde, asit derişiminin artmasıyla klinoptilolit yapısını oluşturan alüminyumun çözünürlüğü artmakta ve yüksek asit derişimlerinde yapı tamamen bozulmaktadır[10]. Bu sebeple deneylerde asit ve baz derişimi yükseltme yoluna gidilmemiştir.

Çizelge 6.3'de belirtilen oranlarda tartımı yapılan doğal klinoptilolit numuneleri hazırlanan asit ve baz çözeltilerin içine konularak manyetik karıştırıcıda tüm taneler askıda kalacak hızda, belirtilen süre ve sıcaklıklarda karıştırılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süspansiyon, klinoptilolit tanelerinin ayrılması için 45µ'luk süzgeç kağıdı yerleştirilen vakumlu fitler pres yardımı ile süzölmüş ve defalarca de iyonize su ile yıkandıktan sonra 105 °C etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur.

Doğal ve aktive edilerek hazırlanan klinoptilolit numuneleri farklı oranlarda portland çimentosu numunelerine eklenmiş ve Cr +6 analizleri yapılmıştır. Numunelerin Cr +6 tayinleri Danimarka metodu ile Hach markalı cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Cr +6 Tayini Deney düzeneği Şekil 6.1'deki gibidir.



Şekil 6.1 Cr (VI) analizi deney düzeneği.

Bu işlemden, 25 gram çimento numunesi tartılır (deneylerde önce klinoptilolitler çimentolara farklı oranlarda karıştırılmış, tartımlar bu karışımlardan alınmıştır), 25 ml saf su ölçülerek çimentoya eklenir ve manyetik karıştırıcıda 45 dev/dk hızda 15 dk karıştırılır. Karıştırma işlemi sırasında çimentodaki Cr (VI) suda çözünür özellikte olduğu için süspansiyondaki suya karışmaktadır. Sürenin bitimiyle karıştırıcıdan alınan süspansiyon hiç bekletilmeden , içine 125µ süzgeç kağıdı konulan huniye dökülerek suyunun alttaki behere süzülmesi beklenir. Alttaki süzüntü Cr (VI) tayininin hassas yapılması için seyreltilir. Bu işlem için başka bir behere 198 ml saf su konulur. Beherdeki süzüntüden pipetle 2 ml ölçülerek saf suyun içine karıştırılarak 200 ml seyreltilmiş Cr (VI) çözeltisi elde edilir. Bu çözeltiden krom cihazının tüplerinden 2 tanesine 10'ar ml konulur. Tüplerden biri referans olmak üzere kapağı kapatılır. Diğerinin içine krom (VI) ile reaksiyona girerek renk veren madde olarak,

difenilkarbazit (magnezyum sülfat, potasyum pyrosülfat) eklenerek 5 dk süresince reaksiyona girmesi beklenir. Sürenin sonunda önce referans tüp cihaza konularak cihaz sıfırlanır sonra da içine konulmuş tüp cihaza konularak krom değeri okutularak sonuç alınır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneylerde amaçlanan, FeSO_4 ile Cr(III) formuna indirgenen kromun bu formda iken klinoptilolit tarafından tutularak tekrar Cr(VI) formuna dönüşmesini engellemektir. Bu amaçla doğal halde ve aktive edilmiş klinoptilolit numuneleri krom miktarı FeSO_4 ile 2ppm'e düşürülmüş olan portland çimentosu örneklerine %5, %10, %20, %40 oranlarında ilave edilerek 6 ay süre ile krom (VI) analizleri yapılmıştır. Krom miktarının artışını gözlemek amacı ile her ölçümde referans olarak klinoptilolit ilave edilmemiş portland çimentosunun da ölçümleri yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Çizelge 7.1-Çizelge 7.8'de verilmektedir.

Çizelge 7.1 Doğal klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri.

Ölçüm süresi (ay)		1 ay	2 ay	3 ay	4 ay	5 ay	6 ay
Klinoptilolit miktarı (%)	İlk ölçüm	sonra	sonra	sonra	sonra	sonra	sonra
Referans (% 0)	2	2	2	3	6	7	9
% 5 DK	2	2	2	3	5	6	8
% 10 DK	2	2	2	2	1	1	1
% 20 DK	1	3	1	1	1	1	1
% 40 DK	1	3	0	0	0	0	0

* DK: Doğal klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) değerleri.

Referans (% 0)	2	2	2	3	6	7	9
% 5 K.K (600 °C)	2	2	2	3	4	7	8
% 10 K.K (600 °C)	2	2	2	1	1	1	1
% 20 K.K (600 °C)	1	1	1	1	1	1	1
% 40 K.K (600 °C)	1	0	0	0	0	0	0

Çizelge 7.5 HNO₃ ile aktive edilen klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri.

Ölçüm zamanı (ay)	İlk ölçüm	1 ay sonra	2 ay sonra	3 ay sonra	4 ay sonra	5 ay sonra	6 ay sonra
Klinoptilolit mik.(%)							
Referans (% 0)	2	2	2	3	6	7	9
% 5 A.K (HNO ₃)	2	2	2	3	4	7	8
% 10 A.K (HNO ₃)	2	2	2	1	1	1	1
% 20 A.K (HNO ₃)	1	1	1	1	1	1	1
% 40 A.K (HNO ₃)	1	0	0	0	0	0	0

Çizelge 7.6 H₂SO₄ ile aktive edilen klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri.

Ölçüm zamanı (ay)	İlk ölçüm	1 ay sonra	2 ay sonra	3 ay sonra	4 ay sonra	5 ay sonra	6 ay sonra
Klinoptilolit mik.(%)							
Referans (% 0)	2	2	2	3	6	7	9
% 5 A.K (H ₂ SO ₄)	2	2	2	3	4	7	8
% 10 A.K (H ₂ SO ₄)	2	2	2	1	1	1	1
% 20 A.K (H ₂ SO ₄)	1	1	1	1	1	1	1
% 40 A.K (H ₂ SO ₄)	1	0	0	0	0	0	0

* AK: Asitlerle aktive edilen klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) değerleri.

Çizelge 7.7 KOH ile aktive edilen klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri.

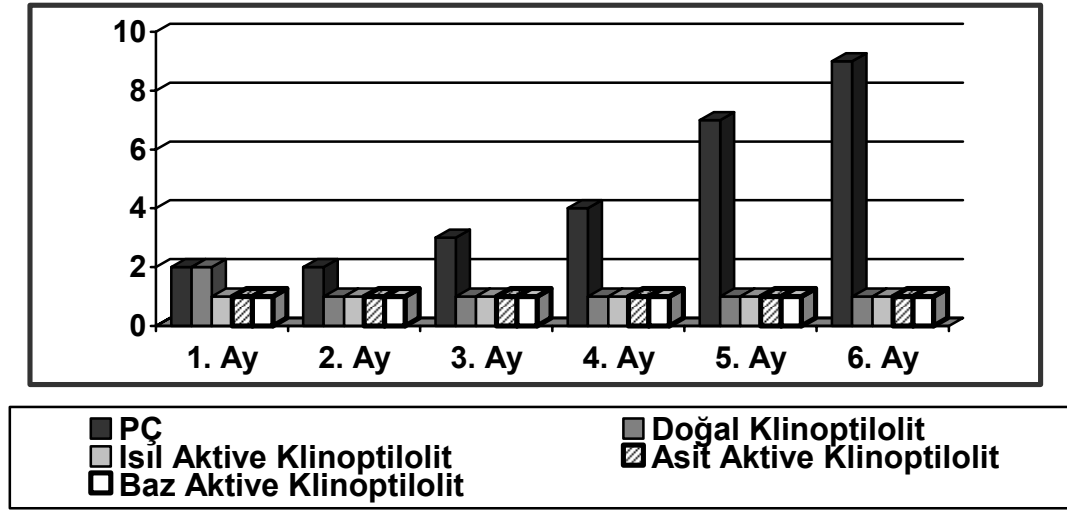
Ölçüm zamanı (ay)	İlk ölçüm	1 ay	2 ay	3 ay	4 ay	5 ay	6 ay
Klinoptilolitik mik.(%)		sonra	sonra	sonra	sonra	sonra	sonra
Referans (% 0)	2	2	2	3	6	7	9
% 5 B.K (KOH)	2	2	2	3	4	7	8
% 10 B.K (KOH)	2	2	2	1	1	1	2
% 20 B.K (KOH)	1	1	1	1	1	1	1
% 40 B.K (KOH)	1	1	0	0	0	0	0

Çizelge 7.8 NaOH ile aktive edilen klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) analizleri.

Ölçüm zamanı (ay)	İlk ölçüm	1 ay	2 ay	3 ay	4 ay	5 ay	6 ay
Klinoptilolitik mik.(%)		sonra	sonra	sonra	sonra	sonra	sonra
Referans (% 0)	2	2	2	3	6	7	9
% 5 B.K (NaOH)	2	2	2	3	4	7	8
% 10 B.K (NaOH)	2	2	2	1	1	1	1
% 20 B.K (NaOH)	1	1	1	1	1	1	1
% 40 B.K (NaOH)	1	1	0	0	0	0	0

* BK: Bazlarla aktive edilen klinoptilolit eklenen çimento numunelerinin Cr (VI) değerleri.

Şekil 7.1’de %10 ve %20 klinoptilolit ilave edilen portland çimentosunun Cr (VI) analizi verilerine göre hazırlanan grafik verilmektedir. Deney sonuçlarına göre; klinoptilolit eklenmeyen portland çimentosunun Cr (VI) değeri zamanla yükselmekte iken %10, %20 ve %40 klinoptilolit ilavesi ile Cr (III)’ün adsorbe edildiği ve zamanla Cr (VI) formuna dönüşmesi engellendiği için bu artışın olmadığı görülmektedir. Ayrıca klinoptilolit oranı %40’lara çıkarıldığında Cr (VI) değerinin 1. aydan itibaren sıfırlandığı gözlemlenmektedir. Grafikte 1.ayda doğal klinoptilolitine aktive klinoptilolitlere göre farklı değer göstermesinin nedeninin içindeki nemden dolayı karıştırma işlemi sırasında diğer klinoptilolitlere nazaran daha az su tutmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



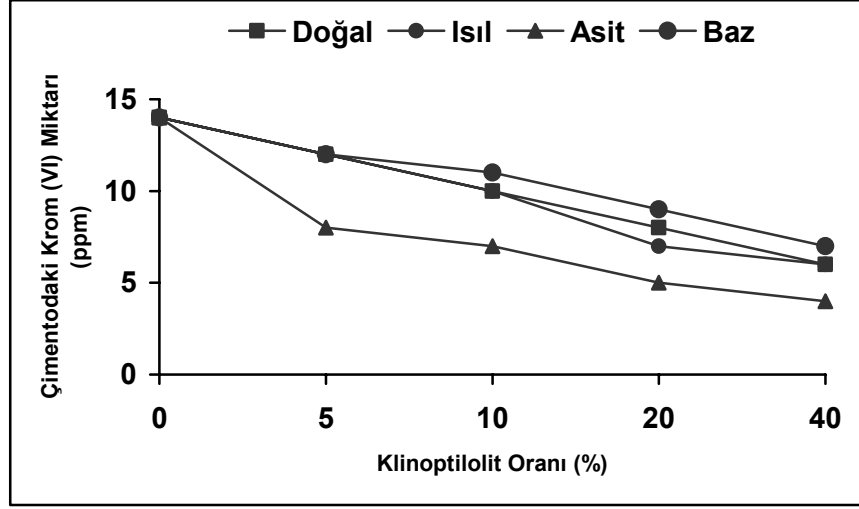
Şekil 7.1 Çimento numunelerinin Cr(VI) analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

Klinoptilolit katyon seçiciliği bakımından Cr (III) formunu rahatlıkla adsorbe edeceği düşünülmekle birlikte Cr (VI) formunu da adsorblama kapasitesinin gözlenebilmesi için bir dizi deney daha yapılmıştır. Bu deneylerde $FeSO_4$ eklenmemiş ve Cr (VI) miktarı yüksek olan (14 ppm) portland çimentosuna da doğal ve aktive edilmiş klinoptilolit numuneleri eklenerek Cr (VI) tayinleri yapılmış ve klinoptilolit Cr (VI)’yı adsorblama kapasitesi gözlenmiştir. Bu deneylerin verileri Çizelge 7.9’ da verilmektedir.

Çizelge 7.9 Demir sülfatsız yüksek kromlu P.Ç'nin Cr(VI) değerlerinin klinoptilolit ilavesinden sonraki değişimleri.

Klinoptilolit	Referans (% 0)	% 5	% 10	% 20	% 40
D.K	14	12	10	9	6
K.K (400 °C)	14	12	10	8	7
K.K (500 °C)	14	13	11	10	7
K.K (600 °C)	14	12	10	9	7
A.K (HNO ₃)	14	9	8	5	4
A.K (H ₂ SO ₃)	14	10	9	6	5
B.K (KOH)	14	11	10	9	7
B.K (NaOH)	14	12	12	11	9

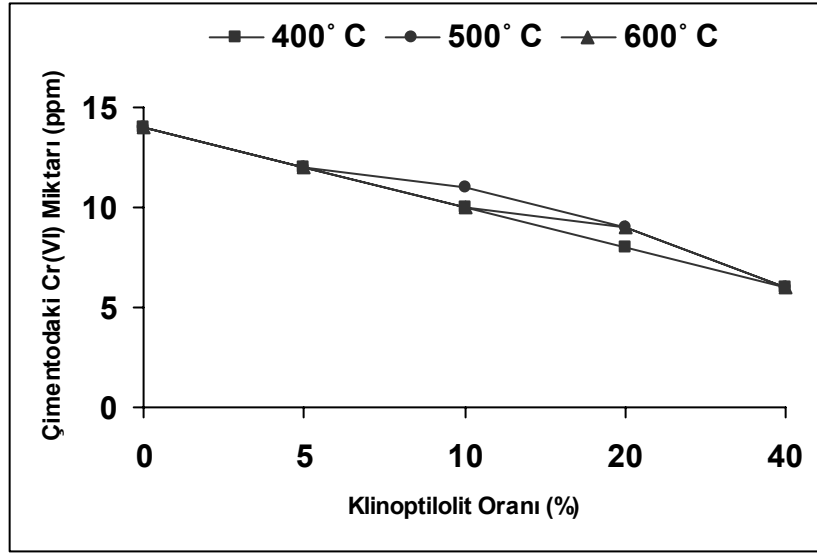
Çizelge 7.9'da verilen deney sonuçlarına göre, değişen klinoptilolit miktarı ve türüne bağlı olarak tutulan Cr (VI) miktarındaki değişiklikleri gösteren bir grafik hazırlanmıştır. Bu grafik Şekil 7.2'de verilmektedir.



Şekil 7.2 Eklenen klinoptilolit türü ve miktarına göre Cr(VI) miktarının değişimi.

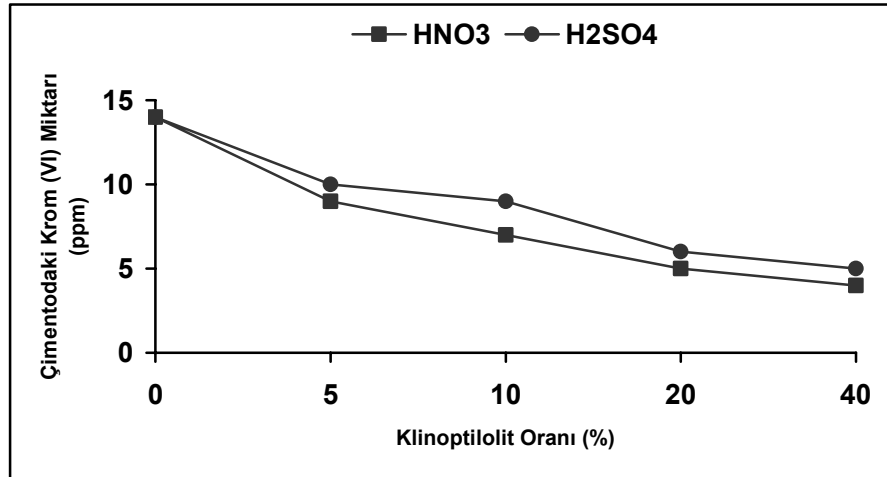
Grafikte görüldüğü gibi 14 ppm olan krom değeri klinoptilolit ilavesi ile 4 ppm'e kadar düşürülmüştür. Klinoptilolit aktivasyon şeklinin farklı olmasına karşın bütün denemelerde klinoptilolit ilavesi krom değerini düşürmeyi başarmış ve en etkili sonuç asit aktivasyonu ile sağlanmıştır. Doğal klinoptilolit ile Isıl aktivasyona uğramış klinoptilolit arasında çok az farkın olduğu, karşılaştırılırsa kısmen ısıl aktivasyonun daha başarılı olduğu söylenebilir. Bazlarla aktive edilmiş klinoptilolit Cr(VI)'yı diğer bütün klinoptilolitlerden daha az adsorbladığı görülmektedir.

Doğal klinoptilolit içindeki suyun alınmasıyla yapıdaki herhangi bir bozulmanın adsorblama kapasitesini arttıracak amacı ile yapılan kalsinasyon işleminde, kalsinasyon sıcaklığının adsorblama kapasitesine etkisi de araştırılmış ve deneylerden elde edilen sonuçlara göre 400°C, 500°C ve 600°C' lik kalsinasyon sıcaklıklarının değişmesinin adsorblama kapasitesine etkisini gösteren grafik hazırlanmıştır. Bu grafik Şekil 7.3'te verilmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığının adsorblama kapasitesi üzerindeki değişikliği yok denecek kadar az olmakla beraber, nispeten en iyi sonucun 400°C' ye ait olduğu görülmektedir.



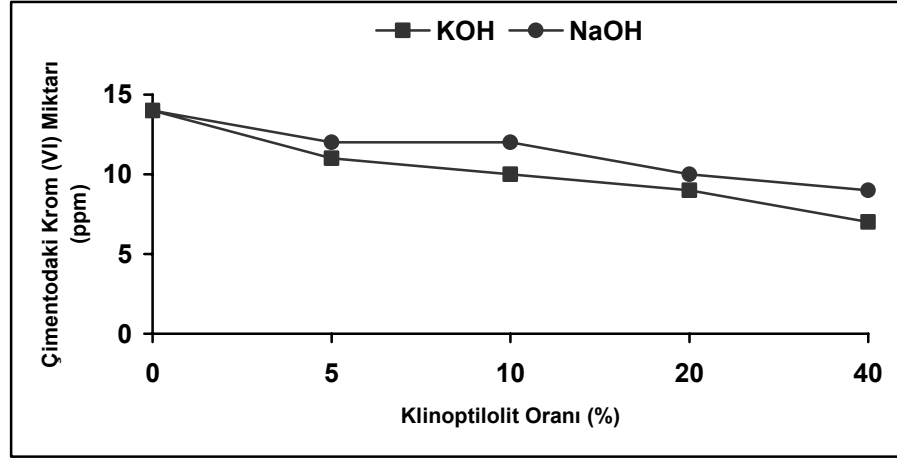
Şekil 7.3 Kalsinasyon sıcaklıklarının karşılaştırılması.

Asit olarak kullanılan HNO_3 ve H_2SO_4 'ten elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında HNO_3 'ün H_2SO_4 'e nazaran daha etkili olduğu görülmektedir. Asitlerin karşılaştırılmasıyla elde edilen grafik Şekil 7.4'te verilmektedir.



Şekil 7.4 Deneylerde kullanılan asitlerin karşılaştırılması.

Baz olarak kullanılan KOH ve NaOH'dan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında; KOH'ın NaOH'a nazaran daha etkili olduğu görülmektedir. Bazların karşılaştırılmasıyla elde edilen grafik Şekil 7.5'te verilmektedir.



Şekil 7.5 Deneylerde kullanılan bazların karşılaştırılması.

Deney sonuçları; Çimentoya klinoptilolit ilavesi ile Cr(III)'ün klinoptilolit bünyesinde tutularak yükseltgenmesinin engellendiğini aynı zamanda Cr (VI)'nın da tutulabildiği ve böylece suya geçmesinin önlendiğini göstermektedir. Sonuçların kalıcılığı 6 ay süresince gözlemlenmiş ancak herhangi bir değişikliğe rastlanmamıştır.

Konu ile ilgili yapılacak çalışmalarda, deneylerde kullanılan klinoptilolitleri aktive etmekte kullanılan asit türleri ve derişimlerini değiştirerek deneyler yapılabilir. Ayrıca klinoptilolit ile benzer özelliklerde başka malzemelerinde Cr + bileşiklerini tutma kapasiteleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., “Metallerin Çevresel Etkileri-I”, İTÜ Metalurji ve, Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [2] Faghihian,H. , Bowman,S., 2005 “Adsorption of Chromate by Clinoptilolite Exchanged With Various Metal Cations”
- [3] DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu” Ankara 2001.
- [4] Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ., “Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi”DEÜ, Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt No.3 Sayı:2, 13-19, Mayıs-2001
- [5] Beyhan,M. “ Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması”, YTÜ fbe Çevre Mühendisliği, Doktora Tezi, 2003.
- [6] Viraraghavan, T. and Rao, G.A.K., “Adsorption of Cadmium and Chromium from Wastewater by Fly Ash”, J. Environ. Sci. Health, A26(5), 721-753, 1991
- [7] Ouki S.K., Kavannagh M.,“Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites”, Water Science & Technology, Vol.39, No. 10-11, pp 115-122, 1999
- [8] Sand LB., Mumpton F.A., “The Selectivity of Clinoptilolite for Certain Heavy Metals Natural Zeolites” Occurrence, Properties, Use. Semmens and Seyfearth.Sand,1976.
- [9] Mabel Vaca Mier, Raymundo Lopez callejaz, Blanca, E., “Heavy Metal Removal With Mexican Clinoptilolite: Multi-Component Ionic Exchange” January, 2000.
- [10] Toprak, R. ve Girgin, İ., 1999, Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayii atık sularında kromun giderilmesi , TÜBİTAK, 343-351, 9 s.
- [11] Toprak, R., Girgin, İ., “Balıkesir-Bigadiç Klinoptilolitlerinin Adsorblama Özelliklerinin İyileştirilmesi İçin Anorganik Asitlerle Aktivasyonu”, Yerbilimleri, 21, 201-209, 1999.
- [12] Flatt,R. And Cusani,P. “Sur le Dosage du Chrome Dans Les Produits de l’industrie du ciment” Analytica Chimica Acta Volume 21, 1959, pp 181-186.
- [13] Chiou-Kuo Lin,Jong-Nan Chen, Cheng-Chong Lin, “An NMR, XRD and EDS study of solidification /stabilization of chromium with Poartland cement and C₃S” Journal of Hazardous Materials 56, 1997, pp 21-34
- [14] O.E Omosoto, D.G. Ivey, R. Mikula. “Containment mechanism of trivalent chromium in tricalcium silicate” Journal of Hazardous Materials 60, 1998, pp 1-28

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [15] I. Serclerata, P. Moszkowicza, B.Polletb “Retentionmechanisms in mortars of the trace metals contained in portland cement clinkers” Waste Management 20, 2000 pp 259-264
- [16] Frias, M., Isabel Sanchez de Rojas, M., 2002, Total and soluble chromium, nickel andcobalt content in the mainmaterials used in the manufacturing of Spanish commercial cements, Cement and concrete Research 32, pp 435-440
- [17] Pettine, M., Barra, I., Campanella, L. And Millero, J., 1998, Effect of metals on thereduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide, Water Research Vol. 32, No 9,pp 2807-2813.
- [18] Mytych, P., Karocki, A., Stasicka, Z., 2003, Mechanism of photochemical reduction of chromium (VI) by alcohols and its environmental aspects, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry160, pp 163-170.
- [19] TCMA, 2006, Kromat VI İndirgenmesi, Çimento ve Beton Dünyası Dergisi.
- [20] Yılmaz, B., Oteyaka, B, “Doğal puzolanların, puzolanik aktivite ve mekanik özelliklerine mineral fazlarının etkisi” (yayımlanmamış).
- [21] Yılmaz, B., Uçar, A., Öteyaka, B., “Zeolitik puzolanların minerolojik yapısının, puzolanik ve mekanik özelliklerine etkisinin ön incelenmesi” (yayımlanmamış).
- [22] “Galuaana sektöründe meslek hastalıkları, zehirlenmeler ve ilk yardım”, 2005.
- [23] TCMA Eğitim ve Değerlendirme Müdürlüğü, 1998, Ders Notları Serisi “ Doğal Çimento Hammaddesi Ocak İşletmeciliği ve Kırıcılar” Ankara.
- [24] Bursa Çimento Fabrikası A.Ş, 2002, “Eğitim Notları”, Bursa.
- [25] Çimentaş A.Ş, 2004, “Eğitim Notları”, İzmir.
- [26] DPT, 1996, Diğer Endüstri Mineralleri, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara , cilt 19, Yayın No. DPT: 2421-OIK 480 s.
- [27] Yener, S., 2003, Kapiler seramik filtre üretiminde doğal zeolit ve kurşun-borlu frit kullanımı, Yüksek lisans tezi DPÜ Seramik Mühendisliği, 22 s. (yayımlanmamış).
- [28] Köktürk U., Gümüş A. “Bigadiç ve Gördes Zeolitlerinde Belirlenen Lifsi Yapılı Mineraller”, YerBilimleri, Haziran, Sayı 26, syf. 33-45, 1995.
- [29] Köktürk, U., Yılmaz, H., “ Ege Bölgesi Zeolit Oluşumları ve Çevre Sağlığına Etkileri”, Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu, DEÜ, Jeoloji Müh. Böl., 8-14 Mart 1994, İzmir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [30] Perraki, Th., Kakali, G., Kontoleon, F., “ The Effect of Natural Zeolites on the Early Hydration of portland Cement”, Microporous and Mesoporous Materials 61 (2003) 205-212, July-2002.
- [31] Ortega, E.A., Cheeseman, C., Knight, J., Loizidou, M., “Properties Of Alkali-Activated Clinoptilolite”, Cement and Research 30(2000) 1641-1646, 17-February-2000.
- [32] Ayan, S., “Bitki Yetiştirme ortamı Olarak Zeolitin Kullanılabilirliği”, Gazi Üniversitesi Kastamonu Orman Fakültesi Silvi Kültür Anabilim Dalı.