

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Mineral Katkı Kullanımıyla Çimentolardan Cr (VI) İndirgenmesi

Aycan TANERİ AKAKÇE

Danışman : Dr.Öğr.Üyesi KEMAL KÖSEOĞLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

İzmir , 2020

Aycan TANERİ AKAKÇE tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “ *Mineral Katkı Kullanımıyla Çimentolardan Cr (VI) İndirgenmesi* ” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 14/01/2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:**İmza**

Jüri Başkanı	:	
Raportör Üye	:	
Üye	:	



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi / Doktora Tezi olarak sunduğum “*Mineral Katkı Kullanımıyla Çimentolardan Cr (VI) İndirgenmesi* ” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

14 / 01 / 2020

Ayca TANERİ AKAKÇE



ÖZET

Mineral Katkı Kullanımıyla Çimentolardan Cr (VI) İndirgenmesi

TANERİ AKAKCE , Aycan

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr.Öğr.Üyesi Kemal KÖSEOĞLU

Ocak 2020, 92 sayfa

Islak çimentonun sahip olduğu yüksek pH, suda çözünen maddelerin deriye nüfuzu kolaylaştırmakta ve deride (stratum corneum) değişiklik yapabilmektedir. Cr(VI)'nın cilt tarafından absorpsiyonu kontakt dermatit rahatsızlığına sebebiyet vermektedir (Scientific Committee On Toxicity,2002). Krom alerjisinin yaygınlığının azaltılması için çimento içerisindeki Cr(VI) miktarı 2 ppm'den düşük olması durumunda ise zararsız olduğu belirlenmiştir (TRGS 613,1993).

Avrupa Parlemtosu Meclis' inin 2003/53/EC direktifine göre 17 Ocak 2005 den itibaren üye ülkelerinde kullanılan ve satılan çimentolardaki Cr(VI) içeriğinin 2 ppm' den fazla olması istenmemektedir. Ülkemiz çimento sektörünün Avrupa Birliğine giriş sürecinde karşılaştığı bir problem de çimentolarda çözünebilen Cr(VI) miktarının yüksekliğidir.

Bu çalışmada, Türkiye'deki başlıca doğal zeolit rezervi olan Manisa-Gördes bölgesine ait klinoptilolit tipi zeolitlerin ve Eskişehir – Sivrihisar bölgesi sepiyolitlerinin doğal, ısı ve kimyasal koşullandırmalar uygulanarak, çimentoda bulunan Cr(VI) bileşimini adsorblama kapasitelerine etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Isıl aktivasyonda kalsinasyon sıcaklığı 300°C'de uygulanmış ve asit aktivasyonunda HCl, baz aktivasyonunda NaOH kullanılmıştır. CEM I tipi katkısız çimento standartlarında sınır değerler göz önüne alınarak, şahit çimento klinkerinde Cr(VI) değeri 23 ppm olarak belirlendiği haline, kil mineralleri doğal olarak ve modifikasyon uygulanmış halleri ile öğütme aşamasında %5 oranlarında ikamesi ile 0-7-28-60-90 günlük süreçlerde krom analizleri ile Cr(VI) tutma kapasiteleri incelenmiştir. Koşullandırılan örneklerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi XRD, BET ve SEM analiz sonuçları ile ortaya konmuştur. Sepiyolit in ısı olarak 300 °C de aktivasyonu ile raf ömrü açısından en uzun sürede Cr(VI) tutma kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorbsiyon, Aktivasyon, Çimento, Klinoptilolit, Cr(VI), Zeolit, Sepiyolit.



ABSTRACT**Reduction of Cr (VI) from Cements,
With Using Mineral Additives**

TANERI AKAKCE , Aycan

MSc in Civil Eng.

Supervisor: Dr. Faculty Member Kemal KÖSEOĞLU

January 2020, 92 pages

The high pH of wet cement water-soluble substances that make it easier to penetrate the skin(stratum corneum) can make changes to the skin. Cr (VI), which is absorbed by the skin, causes contact dermatitis (Scientific Committee On Toxicity,2002). In order to reduce the chromium allergy, it was determined that if the amount of Cr (VI) in the cement was below 2 ppm, it was harmless (TRGS 613,1993).

According to the Directive 2003/53 / EC of the European Parliament, the Cr (VI) content in the cements used and sold in the member states is not wanted to be more than 2 ppm since 17 January 2005. Our country is a major problem faced by the cement industry in the accession process to the European Union Cr (VI) can be dissolved in cement is the height of the amount.

In this study, clinoptilolite type zeolite in Turkey supplied from Manisa-Gördes and also sepiolites supplied from Eskişehir - Sivrihisar has been investigated experimentally for their effects on Cr (VI) compound adsorption capacity in cement by applying natural, thermal and chemical conditioning. Calcination temperature was determined as 300 °C in thermal activation and HCl was used in acid activation and NaOH was used in base activation. Considering the limit values in CEM I type additive-free cement standards, the Cr (VI) value in the witness cement clinker is determined as 23 ppm, with the natural conditions and modified states of clay minerals Cr (VI) retention capacities were investigated by chromium analysis in 0-7-28-60-90 day processes . These examinations have been provided by 5 % substitutions at the grinding stage. Increased adsorption capacity of the modified samples was confirmed by XRD, BET and SEM analysis results. It has been observed that sepiolite has the capacity to maintain Cr (VI) adsorption in the longest time in terms of shelf life with thermal activation at 300 °C.

Keywords: Adsorption, Activation, Cement, Clinoptilolite, Cr (VI), Zeolite, Sepiolite.

ÖNSÖZ

Bu çalışma , çimento klinkeri içerisinde bulunan ve organizmalar üzerinde toksik etkiye sahip Cr(VI)'nın Manisa-Gördes bölgesine ait klinoptilolit tipi zeoliti ve Eskişehir – Sivrihisar bölgesi sepiyoliti tarafından doğal halde ve aktive edilerek, adsorblama kapasitelerini belirleyebilmek amacıyla ortaya konmuştur. Günümüzde çimento endüstrisinde bu problemin çözümü için uygulanan teknolojik yöntem, Cr(VI)'yı indirgeme reaktifi (FeSO₄) kullanılarak Cr (III) formuna indirgemektir. Ancak bu yöntemle indirgenen Cr (III), zamanla okside olarak tekrar Cr (VI)' ya yükseltgenmektedir. Ayrıca kullanılan FeSO₄ pH'nın düşük olması nedeni ile korozyona sebep olarak çimento öğütme sistemlerine zarar vermektedir. Kimyasal katkı kullanımı dezavantajları bertaraf edebilmek ve üretim maliyetine etkisini en aza indirebilmek adına ülkemizin doğal kil minerali kaynaklarından edinilen zeolit ve sepiyolitin klinkeri öğütme aşamasında ikameleri ile Cr (IV)'nın tutulması hedeflenmiştir.

Bu çalışma Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksekokulu öğretim üyesi Dr. Kemal Köseoğlu'nun danışmanlığında hazırlanarak Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

İZMİR

14 / 01 / 2020

Aycan TANERİ AKAKÇE



İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Çimento Hakkında Genel Bilgi.....	2
2.1.1 Çimento Hammaddeleri	2
2.1.1.1 Bazik Karakterli Ham Maddeler	3
2.1.1.2 Asit Karakterli Ham Maddeler	5
2.1.2 Çimento Sanayinde Kullanılan Katkı Maddeleri	9
2.1.2.1 Puzolanik Maddeler.....	9
2.1.2.2 Uçucu Küller	10
2.1.2.3 Sülfatlar	10
2.1.3.2.4 Granüle Yüksek Fırın Cürufu.....	10
2.1.3 Çimento Hammaddelerinin Sınıflandırılması	11
2.1.4. Çimento Tipleri	11
2.1.5. Çimento Üretimi.....	14
2.1.5.1. Hammadde Karışımının Hazırlanması	17
2.1.5.2 Hammadde Karışımı Hazırlamada Kullanılan Kimyasal Parametreler.....	17
2.1.5.2.1. Hidrolik Modül	17
2.1.5.2.2. Silikat Modülü	18
2.1.5.2.3. Alüminyum Modülü	18
2.1.5.2.4. Kireç Doygunluk Faktörü (<i>LSF</i>).....	18
2.1.5.3. Homojen Karıştırma İşlemi ve Karışımların Pişirilmesi	19
2.2. Krom	21
2.2.1 Kromun Kimyasal Özellikleri	21
2.2.3 Kromun Kullanım Alanları	22
2.2.4 Kromun Canlılar Üzerine Etkileri	22
2.2.5 Krom(VI) ve Kontakt Dermatit.....	23
2.2.5 Çimentodaki Krom(VI) Kaynakları	24
2.2.6 Çimentolardan Krom Giderim Yöntemleri	25
2.2.6.1 Çimentodan Cr(VI) İndirgemedede Kullanılan İndirgenler.....	25
2.2.6.1.1 Kalay Sülfat	25
2.2.6.1.3 Lignin.....	26

İÇİNDEKİLER (devam)

2.2.6.1.4 Mangan Sülfat.....	26
2.2.6.1.5 Antimon(III) Oksit.....	26
2.2.6.1.6 Demir(II) Sülfat	27
2.3. Adsorpsiyon	27
2.3.1 Adsorpsiyon Türleri	27
2.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	28
2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	28
2.3.1.3 İyonik adsorpsiyon	28
2.3.2 Adsorpsiyon İzoterm Sınıfları.....	29
2.3.2.1 Langmuir İzoterm Denklemi	30
2.3.2.2 Freundlich İzoterm Denklemi.....	30
2.4. Zeolitler.....	31
2.4.1. Yapıları Ve Genel Özellikleri	31
2.4.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	34
2.4.3 Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri	36
2.4.4 Zeolitlerin Fizikokimyasal Özellikleri	36
2.4.4.1 İyon değiştirme	36
2.4.4.2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon	38
2.4.3.3 Dehidratasyon.....	39
2.5. Sepiyolitler.....	39
2.5.1 Yapıları Ve Genel Özellikleri	40
2.5.2 Sepiyolitlerin Kullanım Alanları.....	41
2.5.3 Sepiyolitlerin Fiziksel Özellikleri	42
2.5.4 Sepiyolitlerin Fizikokimyasal Özellikleri	42
2.5.4.1 Sorptif Özellikleri.....	42
2.5.4.2 Yüzey Alanı Modifikasyonları	42
2.5.4.3 Termal Özellikleri	43
2.5.4.4 Katalitik Özellikleri	43
2.5.4.5 Kolloidal Özellikleri	43
2.5.4.6 Reolojik Özellikleri	44

İÇİNDEKİLER (devam)

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1. Materyal	45
3.2 Kullanılan Cihazlar	46
3.3 Kullanılan Kimyasallar	49
3.4 Yöntem.....	49
3.4.1. Aktivasyon deneyleri.....	51
3.4.1.1 Numunelerin Hazırlanması	51
3.4.1.2 NaOH ile Modifikasyon.....	51
3.4.1.3 HCl ile Modifikasyon	52
3.4.1.4 Isıl Modifikasyon	52
3.4.2 Krom(VI) Derişiminin Tayini ve Hesaplama.....	53
3.4.2.1 İndikatör Çözeltilsinin Hazırlanması	53
3.5.2.2 Cr(VI) Analizlerinin Yapılması.....	53
3.4.3 XRD analizleri ve BET-yüzey alanı ölçümleri	56
3.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile mikro yapı görüntülemesi	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	57
5. SONUÇ.....	66
KAYNAKLAR.....	67
TEŞEKKÜR	70
ÖZGEÇMİŞ.....	71



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 1.Hammadde üretimi ve hazırlama,2.Piştirme Prosesi,3.Çimento öğütme.....	16
2.2. Cr(VI)'nın birim molekül yapısı.....	21
2.3. Bir çimento işçisinin ellerindeki kontakt dermatitin görüntüsü.....	23
2.4. Adsorban yüzeyde adsorplanan reaktif filmlerinin olası yapıları.....	29
2.5. Zeolit yapısının ana yapıtaşı olan düzgün dörtyüzlü.....	31
2.6. Zeolitlerin ikincil yapı birimleri ve gösterimleri.....	32
2.7. Zeolit kristal yapısının oluşum mekanizması.....	33
2.8 . Zeolitlerde ve çeşitli moleküler eleklerde bulunan n'li halkalar ve bağlı büyüklükleri.....	34
2.9. Sepiolit yapısını temsil eden şematik bir model. (a) İki tetrahedral tabaka arasında oktahedral magnezyum tabakadan oluşan yapısal blok. (b) İdeal bir sepiyolit lifini oluşturan yapısal bloklarınçapraz kesiti.....	40
2.10. Sepiyolit kullanım alanları.....	41
2.11. Farklı başlangıç pH'larda kıvamlandırılan sepiyolit süspansiyonlarının pH-profilleri.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bond değirmeni	47
3.2. Hassas terazi	47
3.3. XRF Cihazı.....	47
3.4. UV-VIS Spektrofotometre cihazı.....	48
3.5. XRD Cihazı	48
3.6. SEM Cihazı.....	48
3.7. Karıştırma işleminin yapılış aşaması.....	51
3.8 Suda çözünebilir Cr(VI) tayini deney şeması.....	53
3.9. Suda çözünebilir Cr(VI) tayini; a), b), c) çimento numunesinin filtre kağı- dından süzülmesi işlemi, d) şahit numunenin eldesi, e) filtrasyon düzeneği, f) difenilkarbazit metodu uygulaması.....	55
4.1. CEM I 42,5 R çimentosunun XRD analizi.....	61
4.2 Isıl işlemler öncesi ve sonrasında XRD analizlerinden elde edilen kırınım desenleri, a) zeolit , b) sepiyolit.....	61
4.3 SEM mikrografları i) Doğal klinoptilolit (zeolit) , ii)300°C’de aktive edilmiş zeolit,iii) 0,5M HCl ile aktive edilmiş zeolit,iv) 2 M NaOH ile aktive edilmiş zeolit.....	64
4.4 SEM mikrografları i) Doğal β-sepiyolit, ii) 300°C’de aktive edilmiş sepiyolit, iii) 0,5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit, iv) 2 M NaOH ile aktive edilmiş sepiyolit.....	65



TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kalker: Kil Oranlarına Göre Marnların Adlandırılması.....	6
2.2 Çimento Hammaddeleri Sınıflandırması.....	11
2.3 Genel çimento ailesindeki 27 ürün.....	13
2.4 Almanya’da mesleki deri hastalıklarının yapı sektörüne dağılımı.....	24
2.5 Zeolitlerin fiziksel özellikleri.....	36
2.6 Bazı zeolit grubu minerallerin iyon değiştirme özellikleri.....	37
2.7 Sepiyolitlerin fiziksel özellikleri.....	42
3.1 Zeolit ve sepiyolit numunelerinin tam kimyasal analizleri.....	45
3.2 CEM I 42,5 R tipi portland çimentosunun kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	46
4.1 Çalışmada kullanılan CEM I Çimentosu ,sepiyolit ve zeolit numunelerinin kimyasal bileşimleri.....	57
4.2 Cr(VI) analiz sonuçları.....	58
4.3 BET sonuçları.....	60
4.4 CEM I 42,5 R çimentosunun XRD analizi.....	61
4.5 Isıl işlemler öncesi ve sonrasında XRD analizlerinden elde edilen kırınım desenleri, a) zeolit , b) sepiyolit.....	61



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PBU	Primary Building Unit, Birincil yapı birimleri
SBU	Secondary Building Unit, İkincil yapı birimleri
CBU	Composite Building Unit, Kompozit yapı birimleri
UV-VIS	Ultraviolet–visible , Görünür Ultraviole
XRF	X-ray fluorescence , X ışını floresansı
XRD	X-ray diffraction , X-Işını Kırınım yöntemi
BET	Brunauer-Emmett-Teller yöntemi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Krom, çimento içerisinde Cr(III) formunda bulunmasının yanı sıra Cr(VI), Cr(V) ve Cr(IV) formlarında da bulunabilmektedir. Cr(VI) formu, diğer formlara kıyasla yüksek çözünürlüğe, yüksek oksitleme özelliğine sahip olması ve kimyasal kararsızlığı sebebiyle daha reaktif olması sağlık risklerini de beraberinde getirmektedir. Çimentonun cilt ile temasında çimento içerisindeki Cr(VI), deriden nüfuz ederek dermatit oluşumlarına neden olmaktadır (Hills and Johansen,2007).

Klinker ve çimento içerisindeki Cr(VI)'nın olası sebepleri olarak, hammadde ve yakıtla birlikte sisteme giren toplam kromun klinkerin pişirilmesi esnasında fırındaki yükseltgen atmosferde oksitlenmesi, fırında refrakterlerin krom magnezit tuğlalardan tercih edilmesi, prosesteki kırıcılar ve değirmenlerde krom alaşım kullanılması ve priz düzenleyici olarak alçıtaşı kullanımı ve katkı olarak puzolanların krom ihtiva etmesi ve yüksek fırın cürufu gibi maddelerin kullanılması gibi nedenler sayılabilir.

Çimentolardaki hammadde kaynaklı Cr(VI)'nın kimyasal indirgenmesi ilk olarak Burchhardt tarafından bugün de kullanılan FeSO_4 ile indirgeme metotudur(Yalçın ve Yılmaz, 2007). FeSO_4 , çimento üretimi esnasında oluşan sıcaklık nedeniyle indirgeme özelliğini önemli ölçüde kaybetmektedir. Ayrıca yüksek oranlarda indirgen kullanımı ve indirgenen Cr (III)'ün bir süre sonra tekrar Cr(VI)'ya dönüşüm sorunu mevcuttur. SnSO_4 ise yüksek maliyetleri bu yöntemlerin çimentolarda kullanımını sınırlamaktadır.

Bu çalışmada, TS EN 197-1 – CEM-I - 42,5 R (Yüksek Dayanımlı Çimento) kullanılmıştır. CEM-I Çimentosu TSE'nin belirlemiş olduğu standartlara göre %95 bileşen olarak klinker , geriye kalan %5 lik kısmı ise alçı taşı oluşturmaktadır. Bu çimentolarda Cr(VI) miktarının 2 ppm ve altına düşürülebilmesinde önemli dezavantajları ve maliyet gereksinimi barındıran kimyasal indirgen madde kullanımına alternatif bir yöntem sunulmuştur. Türkiye'de ve Dünya'da bol bulunan, yüksek iyon değiştirme kapasiteleri , moleküler elek özellikleri sebebiyle klinoptilolit türündeki doğal kil mineralleri olan zeolit ve sepiyolit tercih edilmiştir.

Zeolitler ve sepiyolitler, negatif yüke sahiptir ve yapısında değişebilir katyonlar bulundurmaktadır. Yüksek katyon tutma kapasitesine sahip olan bu doğal kil minerallerinin Cr(VI) gibi anyonik yapıda bulunan metalleri tutma kapasitesi düşüktür. Bu nedenle adsorbsiyon kapasitelerini artırmak amacı ile klinoptilolitlere ve sepiyolitlere ısıtıl, asit ve baz aktivasyonu uygulanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Çimento Hakkında Genel Bilgi

"Çimento" kelimesi, yontulmuş taş kırıntısı anlamındaki Latince "caementum" sözcüğünden türemiş olup sonraları "bağlayıcı" anlamında kullanılmaya başlamıştır. Çimento inşaat teknolojisine göre yapı malzemeleri grubuna giren hidrolik bağlayıcı bir inşaat malzemesidir. Çimentoya özelliklerini kazandıran iki öğeden biri hammadde bileşimi, diğeri ise klinkerin ısısal işlemleridir(Postacıoğlu, 1986).

Kalker, kil ve gerekiyorsa bir miktar alüminyum ve demir oksitler istenilen kimyasal bileşimi sağlamak üzere orantılı olarak harmanlanıp öğütülürler. Farin olarak adlandırılan hammadde karışımı döner fırında -1450°C civarında bir sıcaklığa kadar pişirilir. Fırının çıkış ucuna doğru farin taneleri önce ergiyerek ve sonra çeşitli reaksiyonlar sonucu granüle halde "klinker" adı verilen toprakları meydana getirirler. Klinkerin az bir miktar kalsiyum sülfat ile birlikte mikron mertebesinde öğütülmesi sonucu oluşan toz halindeki hidrolik bağlayıcı olan ürüne "Çimento" denir(Yeğınobalı, 1999).

2.1.1 Çimento Hammadeleri

Çimentonun temel ham maddeleri, kireç taşı ve kildir. Silis, alümin ve demir oksitle birleşme özelliği vardır. Kil, saf olmayan alüminyum, kalsiyum ve demir silikattır. Çimento üretiminde amaç, bu maddeleri belirli oranlarda karıştırmak ve yüksek sıcaklıkta ($1350 - 1500^{\circ}\text{C}$) pişirmektir. Yüksek sıcaklıkta temel maddeler değişikliğe uğrar. Kireç taşından CaO , kilden SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 meydana gelir. Bu maddeler yine yüksek sıcaklıkta aralarında birleşerek çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran silikat ve alüminatları meydana getirirler. Çimento üretiminde hammadde olarak, klinkere %3 – 6 oranında alçı taşı ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) katılır. Klinker ve alçı taşı birlikte öğütülür. Alçı taşının görevi, çimentoda priz süresini ayarlamaktır. Klinkere öğütme sırasında katkı maddesi olarak %2 – 3 gibi az bir oranda, kireç taşı da katılmaktadır. Kireç taşı klinkerden daha kolay öğütülebilen bir malzemedir. Böylece klinker daha iri, kireç taşı malzemeleri daha küçük olur ve taneler arasındaki boşlukları doldurarak çimentonun mukavemetini ve işlenebilirliğini artırır,yayılmasını kolaylaştırıcı etkiye sahiptir sağlar (Postacıoğlu, 1986).

Çimento ham maddeleri iki ana gruba ayrılmıştır ;

1. Bazik özellik gösteren maddeler; kireç taşı, alçı taşı, dolomit ve magnezit.
2. Hidrolik özellik gösteren maddeler; kil, marn, silisli kireç, silis, boksit ve demir (Gündeşli, 2008).

Klinker üretiminin ana bileşenleri olarak CaO için kalker (kireçtaşı); SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ için de kil mineralleri temel kaynaklardır. Marn gibi bu dört oksiti bünyesinde bulunduran diğer malzemeler de çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Çimento üretiminde kullanılacak hammaddelerin uygunluk dereceleri onların kimyasal bileşimleri ile orantılıdır. Kireçtaşı bileşeni için kireç standardı bir kriter olarak kullanılmaktadır. Bu değer SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi bileşenler hakkında bilgi verir ve aynı zamanda CaO içeriği konusunda da aydınlatıcıdır. Kil minerali olarak kullanılacak kayalarda silikat ve alümina oranı dikkate alınarak değerlendirilmektedir (DPT,2001).

2.1.1.1 Bazik Karakterli Ham Maddeler

a. Kireç Taşı: Kimyasal bileşiminde en az %90 CaCO₃ (kalsiyum karbonat) bulunan kayalara kalker ya da kireç taşı adı verilmektedir. Çimento sanayisinin temel hammaddesidir, çoğunluğu kalsiyum karbonat olan bir mineraldir. Genellikle içinde az miktarda SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ gibi bileşikler bulunur. Kalkerin en saf biçimi kalsit ve aragonit olarak bilinmektedir. İkisi de kristal haldedirler. Kalsit kalkerlerin hekzagonal/rombohedral yapılarda kristalleşmiş biçimleridir. Kalsitik bir oluşumun kimyasal yapısı kuramsal olarak %56,03 CaO ve %43,97 CO₂ olarak ortaya çıkmaktadır. Kalker doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. İkincil derecede değişik madde ve bileşiklerin içinde yer alması nedeniyle orjinal halde sarı, kahverengi ve siyah renklerde de görülebilmektedir.

Kalkerin sertlik derecesi 3, özgül ağırlığı 2.5-2.7 gr/cm³ arasındadır. Yer altı sularında travertenler şeklinde, deniz yada tatlı sularda ise kimyasal organik veya mekanik çökeltme sonucu kalker yatakları oluşur. Oluşum süreçlerinden de anlaşılacağı üzere kalker üç ana grup altında toplanabilmektedir.

Aragonit ise kalsite benzemekle birlikte kristal yapısı orthorombik/prizmatik özellikler göstermektedir. Daha yoğun olup, özgül ağırlığı kalsite göre daha yüksektir.

Yüzde yüz saf bir aragonit oluşumunun kimyasal bileşimi kalsitte olduğu gibi %56,03 CaO ve %43,97 CO₂ şeklindedir(Göçer,2009).

b. 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.



Eğer çimento klinkeri alçı ilave edilmeden öğütülürse, su ile reaksiyona girdiğinde hızlı bir şekilde priz alır. Bun önlemek için, SO₃ için verilen limitler aşılmadığı sürece klinkere belli bir oranda alçı katılır. 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 . 1/2 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.

CaSO₄·2H₂O çimentoların priz süresini kontrol amacıyla genellikle %3-5 oranında ilave edilir. Asitlerde kolaylıkla çözünmez. Kuru iklim şartlarında deniz suyunun buharlaşması neticesinde çökelerek meydana gelir. Alçıtaşının anhidrit hali (CaSO₄) içerisinde kristal suyu bulunmadığından çimento klinkerine karıştırılmaması gerekir. Aksi halde, çimentonun sertleşme süreci üzerine ters etki yapar (Tunç,2007).

c. Dolomit:

Dolomit taşı, magnezit ve kalsit taşlarının ikili oluşumundan meydana gelmiştir. CaMg(CO₃)₂ olarak kimyasal kompozisyonunda bir çift karbonat bileşiği

içeren dolomit, kireçtaşlarından CaO'ın yerini kısmen veya tamamen MgO'ın alması ile oluşmaktadır (Yeprem,2003).

2.1.1.2 Asit Karakterli Ham Maddeler

a. Kil:

Kayaçların hava, su ve erozyon etkisiyle parçalanması sonucu oluşan çökeltilerdir. Büyük çoğunluğunu illit, kaolinit ve montmorillonit mineralleri oluşturur. Killer genellikle kuvarz, kalsit, alçı, limonit, pirit, feldspat gibi diğer minerallerle birlikte bulunurlar. Kil, çimentodaki silisyum, alüminyum ve demir oksitlerin kaynağıdır. Kil bu ana oksitlerden herhangi birisini karşılayamadığında, silika sağlayıcı olarak kum, kumtaşı, çakıl, alumina sağlayıcı olarak boksit, şeyl, uçucu kül, alüminyum sanayi atıkları ve demir sağlayıcı olarak hematit, pirit külü ve yüksek fırın curufu kullanılır (Kuleli,2009).

Kil minerallerinin ana unsuru kimyasal bileşimlerinden alüminyum oksitbulunması ve sulu alüminyum silikatlardan meydana gelmesidir. Bunların başlıcaları kimyasal ve minerolojik yapılarına göre dört grup altında toplanmışlardır.

1. Kaolinit Grubu Kil Mineralleri (İki Tabaklı Kil Mineralleri):

- a) Kaolinit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SiO}_2\text{O}_5)$
- b) Dikit ve Nakrit: $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- c) Hollosit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- d) Metahollosit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2. Montmorillonit Grubu Kil Mineralleri (Üç Tabakalı Kil Mineralleri):

- Montmorillonit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Beiderit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Montronit: $(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Saponit (Hektorit): $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Sautonit: $2\text{ZnO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Atapulgit, Sepiolit, v.s. : $(\text{Mg}, \text{Al})_2(\text{OH})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

3. Kil Mineralleri Grubu:

- a) Hidrofillit
- b) Vermikülit
- c) Hidromuskovit
- d) Hidrobiyotit
- e) İllit

4.Amorf Killer Grubu:

Allofonit: $X.Al_2O_3.Y.SiO_2.Z.H_2O$

b. Marn:

Kalker ve kilin doğada % 50 - 70 oranında kalker ve % 30 - 50 oranında kil karışımından oluşmuş kayaca marn denilmektedir.

Çimento klinkeri ortalama % 70 kalker ve % 30 kil içeren hammadde karışımının öğütüldükten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilmektedir. Marn doğal olarak bu bileşimi taşıdığından veya bu bileşime çok yakın özellikte bulunduğu için ideal çimento hammaddesidir.

Marn, sedimentasyon neticesi meydana gelmiş kil kalker karışımı bir hammadde. Kalsiyum karbonat ve killi maddelerin simültane bir şekilde çökmesi ile oluşmuştur. Yoğunluğu $2.0 - 2.9 \text{ gr/cm}^3$ arasındadır. Marn içindeki kil ve kalker miktarı aralıkları oldukça geniştir. Marn, çimento sanayi için önemli bir hammadde, kalker ve kilin homojen bir şekilde içinde bulunduğu doğadaki tek maddedir(DPT,2001).

Schmassmann'a göre kalker: kil oranları ile Tablo 2.1'de verilen adlandırma da kullanılmaktadır.

Tablo 2.1 Kalker: Kil Oranlarına Göre Marnların Adlandırılması

Kayaç Adı	Kalker: Kil Oranı (Max)
Kalker	9:1
Marnlı Kalker	7:3
Kalkerli Marn	1:1
Marn	1:4
Marnlı Kil	1:9
Kil	1:9 , 1:10

c. Silis:

Silis doğada çeşitli şekillerde bulunur. Üç belirli kristalin şekli tanımlanır ki bunlar kuvars, tridimit ve kristobalittir. Her üç şekilde değişik kristal yapıdadır ve birden fazla modifikasyonlara sahiptir. Bu üç mineral arasındaki ilişkiler, silisin üretim ve kullanımında büyük bir öneme sahiptir(Çelik ve Tekmen, 2004).

d. Boksit:

Sert ve düzgün partiküllerden oluşmuş kil şeklinde bulunur. Esas itibarıyla : Al_2O_3 , 2SiO_2 , Fe_2O_3 , ve H_2O ' dan oluşmuş olan boksit içerisinde %3 kadar TiO_2 ve eser miktarda da V_2O_5 bulunabilir. Alüminyum üretiminde en önemli hammaddedir. Yüksek ısıya dayanıklı ateş tuğlalarının ve diğer seramik maddelerin üretilmesinde de boksit kullanılmaktadır. Son zamanlarda boksit; petrol, benzin, gazyağı ve parafinlerin rafine işlemlerinde de kullanılmaktadır(Tunç,2007).

e. Demir Cevheri

Sanayinin en önemli hammaddelerinden birini oluşturan demir, saf halde gümüş parlaklığında olup kolayca oksitlendiğinden doğada nabit (serbest) halde ender olarak bulunur. Demir cevherleri oksitler, sülfürler, sülfatlar ve karbonatlar olmak üzere dört grupta toplanırlar.

1. Oksitli Demir Cevherleri

- a) Manyetit (FeO , Fe_2O_3 veya Fe_3O_4)
- b) Hematit-Olijist (Fe_2O_3)
- c) Götite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- d) Limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

2. Sülfürlü Demir Cevherleri

- a) Pirotin ($\text{FeS} \cdot (\text{S})$ veya Fe_5S_7 ile $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$ arası)
- b) Pirit (FeS_2) Kübik kristalli
- c) Markasit (FeS_2) Rombik kristalli

3. Sülfatlı Demir Cevherleri

- a) Melenterit (FeSO_4)

4. Karbonatlı Demir Cevherleri

- a) Siderit (FeCO_3)

Demir cevherleri içinde demir çelik sanayiinde en çok kullanılanlar; manyetit, hematit, limonit ve siderittir. Çimento sanayiinde kullanılanlar ise, hematit-olijist, götit ve limonittir. Demir yanında alümina kaynağı olarak da çimento sanayiinde şamozit ve türingit kullanılabilir. Çimento sanayiinde kullanılan hematit ve limonitin minerolojik özelliklerine aşağıda değinilmiştir.

Hematit: Kristalleri kalın veya ince levhamsı şekillerde olur. Yaprıksı şeklinde olanına demirgülü denir. Jel durumdan kristallenmiş duruma geçen hematit, ışınlı, kılımsı, böbreğimsi olur ve üstü yumrulu yapıda bulunur. Hematit metal parıltılı ve mat olabilir. Rengi kristal durumda demir siyahı ve agrega halindeyken de kırmızıdır. Çizgi rengi kırmızımsıdır. Kolay kırılır, kırılma yüzeyi midye kabuğu şeklindedir. Sertliği 6.5, özgül ağırlığı 5.2 gr/cm^3 'dür. Hematitin bileşiminde %70 Fe ve %30 oksijen vardır. Çoğunlukla FeTiO_3 (İlmenit) ve MgTiO_3 ile izomorf olarak bulunur. Toz halinde iken asitlerde çözünür. Hematit, hidrotermal, pnömatolitik, metazomatik ve metamorfik olarak bulunur ve magnetitin değişmesinden oluşur. Hematitin değişmesinden limonit oluşur.

Limonit: Kısmen amorf ve kısmen de rombosal sistemde kristallenmiş olan limonitte çeşitli yapıda demir hidroksitler bulunur. Bununla beraber kriptokristalli demirhidroksitler de vardır. Üst yüzeyi yumrulu, salkımimsı olup, ışınlı, kılımsı, sert olduğu gibi, sık, oolitle gevrek ve toprağımsı olarak da bulunur. Rengi sarımsı kahverengi, kırmızımsı kahverenk ve siyahımsıdır. Çizgi rengi ise daima kahverengidir. Salkımimsı veya yumrulu olanın üstü çoğunlukla parlatılmış gibi düz ve siyah olur.

Sertliği 5 - 5.3 aralığında ve özgül ağırlığı 3.34 - 4.30 gr/cm^3 'dür. Kızdırıldığında bileşimindeki su azalır ve rengi kırmızılaşır. Limonit çok yaygın ve her yerde bulunduğu gibi arasına büyük yataklar yapan bir mineraldir. Taşların ve toprakların kahverengi ve kırmızımsı renkleri limonitten ileri gelir. Siderit, pirit, hematit, magnetit ve başka bütün demirli minerallerin ve demirli taşların değişmesi ve su almasından oluşur. Bundan dolayı demirli minerallerin değişim zonu için karakteristik bir mineral sayılır. Saf limonitte %82 Fe_2O_3 ve %14 H_2O vardır (DPT, 2000).

2.1.2 Çimento Sanayinde Kullanılan Katkı Maddeleri

Çimentonun kalitesini artırmak ve standartlara uygun hale getirmek için katkı maddeleri eklenir. Bu katkı maddeleri; tras, demir cevheri, yüksek fırın curufu ve uçucu küldür(DPT,2001).

2.1.2.1 Puzolanik Maddeler

Puzolanik madde kendi başına hidrolik bağlayıcı özellik göstermeyen ancak ince olarak öğütüldüğünde, normal çevre sıcaklığında ve suyun varlığında kalsiyum hidroksitle ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) tepkimeye girerek bağlayıcı özellik gösteren maddelerdir. Tepkimeye girdiğinde kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat bileşikleri oluşturan puzolanik maddeler alüminyum silikatlı veya bunların bileşiminden oluşan doğal maddelerdir (DPT,2001).

Puzolanlar asıl olarak reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) ten oluşur. Bu maddelerden kalan kısım ise demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer oksitlerden oluşur. Sertleşme için reaktif kalsiyum oranı ihmal edilebilirken reaktif silisyum dioksit miktarı kütlece %25.0' den az olmamalıdır. Puzolanik madde üretim ve teslim durumuna göre seçilmeli, homojenize edilip, kurutulup, ısıtılardan geçirildikten sonra öğütülmelidir. Uçucu kül ve silis dumanı da puzolanik maddelerdir.

a. Doğal Puzolan

Belirtilen özelliklere genel olarak uygun kimyasal ve minerolojik bileşimi ile uyan volkanik tüflerdir.

b. Doğal Kalsine Edilmiş Puzolan

Genel özelliklere uygun, ısıtılarda aktifleştirilmiş volkanik orjinli malzemeler, killeri, şistler ve tortul kayalardır.

2.1.2.2 Uçucu Kül

Uçucu kül, pülverize kömür yakılan fırınlardan atılan baca gazındaki toz taneciklerinin elektrostatik veya mekanik yollarla çöktürülmesi ile elde edilir (DPT,2001). Uçucu kül silissi veya kalkersi yapıda olabilir. Silissi uçucu külün puzolanik özellikleri vardır. Kalkersi uçucu kül ise hidrolik özelliklere ek olarak puzolanik özellikler içerir. Uçucu külün kızdırma süresi standarda göre belirlenerek ancak bir saat olarak tutulur ve kütlece %5'i geçmemelidir.

a. Silissi Uçucu Kül

Silissi uçucu kül çoğunluğu puzolanik özelliğe sahip küresel parçacıklardan oluşan ince bir tozdur. Esas olarak reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) ten oluşur. Geriye kalan kısım ise demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer bileşikler içerir.

b. Kalkersi Uçucu Kül

Kalkersi uçucu kül reaktif kalsiyum oksit (CaO), reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) ten oluşan hidrolik ve/veya puzolanik özelliğe sahip ince bir tozdur. Geri kalan kısım ise demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer bileşikler içerir (DPT,2001).

2.1.2.3 Sülfatlar

Kalsiyum sülfat, jips (kalsiyum sülfat dihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hemi hidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) veya anhidrit susuz kalsiyum sülfat (CaSO_4), veya bunların karışımları olabilir. Ayrıca bazı endüstriyel proseslerin yan ürünü olarak da temin edilebilir. Çimentonun öğütülmesi sırasında % 3-5 oranında katılabilmektedir. Kalsiyum sülfat üretim sırasında çimentonun diğer bileşenlerine prizi kontrol için ilave edilir (DPT,2001).

2.1.3.2.4 Granüle Yüksek Fırın Cürufu

Demir cevheri yüksek fırında eritilip arıtılırken uygun bileşimdeki erimiş cürufun hızla soğutulması ile elde edilen maddeye granüle yüksek fırın cürufu denir. Kütlece en az 2/3 oranda camsı cüruf ihtiva eden granüle yüksek fırın cürufu uygun şekilde aktifleştirildiğinde hidrolik özellik gösterir. Granüle yüksek fırın cürufunun kütlece en az 2/3'ü kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO) ve silisyum dioksit (SiO_2) toplamından ibaret olmalıdır. Geri kalan kısmı az miktarda diğer bileşikler ve alüminyum oksit (Al_2O_3) içerir (DPT,2001).

2.1.3 Çimento Hammaddelerinin Sınıflandırılması

Çimento Sanayiinde kil, kalsiyum ve magnezyum karbonat % miktarlarına göre yapılan ayırım ve sınıflama olarak bir çok ülkede ve ülkemizde de kullanılan bir adlandırma olarak Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Çimento Hammaddeleri Sınıflandırması

% CaCO ₃ Oranı	Hammadde Adı	MgCO ₃ Miktarı (%)	
		5 - 30	30 'dan fazla
99-100	Mermer	Dolomitik Kalker	Dolomit
90-98	Kalker		
85-90	Marnlı Kalker	Dolomitik Marn	Marnlı Dolomit
70-85	Kalkerli Marn	Dolomitik Kalkerli Marn	Dolomitik Marn
50-70	Marn	Dolomitli Marn	Dolomitli Marn
30-50	Killi Marn	Dolomitik Killi Marn	Dolomitik Killi Marn
10-30	Marnlı Kil	Dolomitik Kil	Dolomitik Marnlı Kil
0-10	Kil	Kil	Kil

2.1.4. Çimento Tipleri

TS EN 197-1 standardına göre genel çimentolar 5 ana tipte gruplandırılmıştır ve her bir tip çimentonun bileşimi Şekil de verilen çizelgeye uygun olmalıdır (TS EN 197-1,2012).

1. CEM I Portland çimentosu
2. CEM I Portland-kompoze çimento
3. CEM III Yüksek fırın cürufu çimento
4. Puzolanik çimento
5. Kompoze çimento

Bunların dışında gerek klinker üretimi sırasında, gerekse sonradan ilave edilen mineral katkıları sayesinde özel kullanım amaçlı olarak üretilmiş, TS EN 197-1 standardının kapsadığı 5 çeşit daha çimento bulunmaktadır. Bunlar: Bunların dışında gerek klinker üretimi sırasında, gerekse sonradan ilave edilen mineral katkıları sayesinde özel kullanım amaçlı olarak üretilmiş, TS EN 197-1 standardının kapsadığı 5 çeşit daha çimento bulunmaktadır. Bunlar:

1- Sülfatlara dayanıklı çimento: Trikalsiyum alüminat miktarı maksimum % 5 olarak üretilen kalsiyum sülfat ile birlikte öğütülmesiyle elde edilen çimentodur.

2- Beyaz Portland çimento: Özel nitelikli kil ile kireçtaşının birlikte pişirilmesiyle elde edilen beyaza yakın klinkerin bir miktar kalsiyum sülfat ile birlikte öğütülmesiyle elde edilir.

3- Harç çimentosu: Dayanım gelişmesi için Portland çimentosu klinkeri içine ince öğütülmüş hidrolik bağlayıcıdır. İlave bileşene ihtiyaç duyulmadan sadece kum ve su karıştırılarak duvar, sıva ve kaplama işlerinde kullanılan uygun harç yapımını sağlar. Su ile tepkisinde sertleşerek etrafındaki maddeleri birbirine yapıştırma özelliğine sahip malzemelere “Hidrolik Bağlayıcı” adı verilmektedir. Çimento; hava ile suda sertleşen ve sertleştikten sonra da suda çözünmeyen hidrolik bağlayıcı bir maddedir.

4- Yüksek fırın cürufu katkılı düşük erken dayanımlı çimento: Sınırlandırılmış hidrasyon ısisına sahip, yüksek fırın cürufu katkılı ve erken dayanımı düşük olan çimentodur.

5- Çok düşük hidrasyon ısıli özel çimento: Su ile karıştırıldığında hidrasyon reaksiyonları ve prosesler nedeniyle priz alan ve sertleşen bir hamur oluşturan, sertleşme sonrası suyun altında bile dayanımı ve kararlılığını koruyan ve geliştiren, genel çimentoların hidrasyon reaksiyonlarına sahip olan çimentodur. Kimyasal bileşimi belirli sınırlar içinde tutulan Portland çimentolarının hammadde bileşiminde meydana gelen küçük değişimler elde edilen çimentonun fiziksel özelliklerinde önemli farklılıklar doğurur. Böylece hammadde bileşimi değiştirilerek çeşitli tipte Portland çimentosu elde etmek mümkün olabilir. Diğer taraftan klinker içine değişik pozolanlar katılarak fiziksel özellikleri tamamen farklı çimento çeşitleri de üretilmektedir. Böylece hem kullanım amacına uygun çimentoyu seçebilmek mümkün olmakta, hem de daha ucuza maliyet sağlanmaktadır.

Tablo 2.3 Genel çimento ailesindeki 27 ürün

Ana Tipler	27 ürüne ait işaret (Genel Çimento Tipleri)		Bileşim (kütlete % olarak)											
			Ana bileşenler										Minör ilave bileşen	
			Klinker	Yüksek fırın çürufu	Silis dumanı	Puzolan		Uçucu Kül		Pişmiş Şist	Kalker			
						Doğal	Doğal kalsine edilmiş	Silissi	Kalkersi		L	LL		
			K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Portland çimento	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
CEM II	Portland çürufu çimento	CEM I/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
		CEM I/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
	Portland silis dumanlı çimento	CEM I/A-D	90-94	-	6 - 10	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
		CEM I/A-P	80-94	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	0.5	
	Portland puzolanik çimento	CEM I/B-P	65-79	-	-	21- 35	-	-	-	-	-	-	0.5	
		CEM I/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0.5	
		CEM I/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0.5	
		CEM I/A-V	80-94	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	0.5	
	Portland uçucu küllü çimento	CEM I/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0.5	
		CEM I/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0.5	
		CEM I/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0.5	
		CEM I/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0.5	
	Portland pişmiş şistli çimento	CEM I/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0.5	
		CEM I/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0.5	
	Portland kalkerli çimento	CEM I/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0.5
		CEM I/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0.5
		CEM I/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0.5
	Portland kompoz çimento ^{c)}	CEM I/A-M	80-88	← 12 - 20 →								-	0.5	
		CEM I/B-M	65-79	← 21 - 35 →								-	0.5	
CEM III	Yüksek fırın çürufu çimento	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	
CEM IV	Puzolanik çimento ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	← 11 - 35 →					-	-	-	0.5	
		CEM IV/B	45-64	-	← 36 - 55 →					-	-	-	0.5	
CEM V	Kompoz çimento ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	← 18 - 30 →			-	-	-	-	0.5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	← 31 - 49 →			-	-	-	-	0.5	

^{a)} Çizelgedeki değerler ana ve minör ilave bileşenlerin toplamı ile ilgilidir.

^{b)} Silis dumanının oranı % 10'la sınırlanmıştır.

^{c)} Portland kompoz çimento CEM I/A-M ve CEM I/B-M'de, Puzolanik çimento CEM IV/A ve CEM IV/B'de, Kompoz çimento CEM V/A ve CEM V/B'de klinkerin dışındaki diğer ana bileşenler çimentoya ait işaretlerle beyan edilmelidir (Örneğin, Madde 8'e bakılmalıdır).

Genel çimentolar için dayanım bakımından ise 32,5 sınıfı, 42,5 sınıfı ve 52,5 sınıfı olmak üzere 3 farklı standart dayanım sınıfı belirlenmiştir(TS EN 197-1,2012).

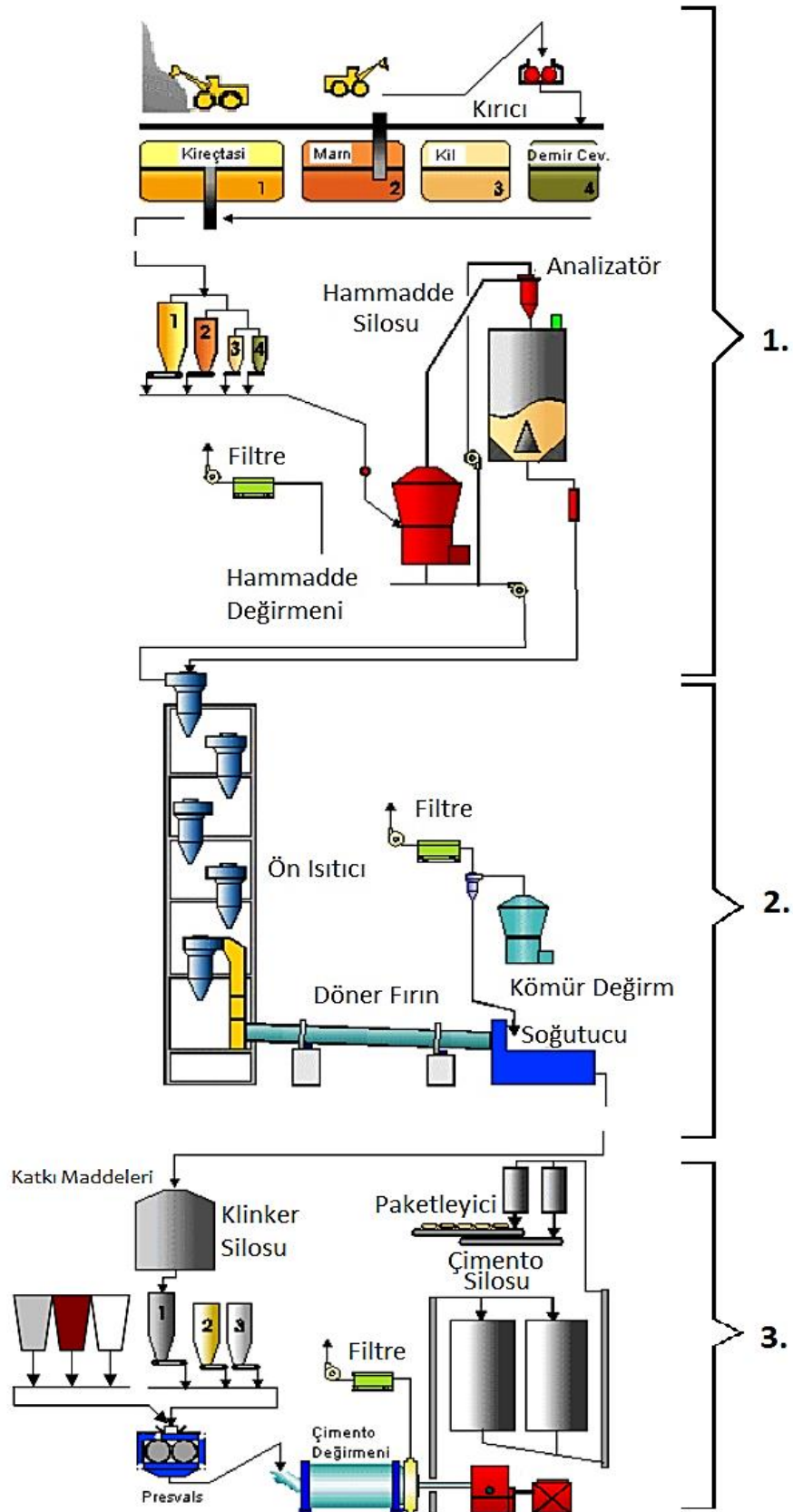
2.1.5. Çimento Üretimi

Çimento üretimi jeoloji, kimya, fizik, termodinamik, fiziksel kimya gibi çok sayıda bilim dallarındaki bilgilerin birlikte kullanılmasını gerektirir. Ana hatları ile üretim aşamaları; “hammadde üretim ve hazırlama prosesi”, “pişirme prosesi” ve “çimento öğütme ve paketlenme prosesi” olarak incelenebilir. Şekil 2.1’ de Tipik bir çimento fabrikasının malzeme akış diyagramı görülmektedir. Çimento üretirken amaç; mevcut hammaddenin beraberinde getirdiği kısıtlamalara rağmen, üretim prosesinin ekonomik olmasının sağlanması, çimento dayanımları, çalışabilirlik ve donma karakteristikleri gibi pazarlanacağı ülkenin kalite standartlarındaki testlerde yeteri performansı sağlayacak çimentoyu üretmektir (DPT,2001).

Çimento üretimi üç şekilde gerçekleşir :

- a. **Yaş Sistem** : Kalker ve kil karışımına %30 – 40 oranında su ilave edilip öğütme işleminden sonra çamur haline getirilen karışımın pişirilmesi ile gerçekleşir. Gerekli düzeltmeleri yapılmış ve homojenize edilmiş çamur zincirli uzun fırınlara sevk edilip, zincir bölgesinde nemini kaybeder, orta bölümde kalsine olur ve çıkış tarafındaki sinter bölgesinde klinkerize olup soğutucuya dökülür (Scientific Committee On Toxicity,2002) Bu sistem ancak hammadde çok nemli ise ve sedimanter marn ve kilden oluşuyorsa ekonomiktir (İncesu, 2000).
- b. **Yarı Kuru Sistem** Hammaddeler kuru olarak öğütülür ve eğik duran döner bir tabak üzerine konulup su püskürtülerek leblebi veya fındık büyüklüğünde granüller haline getirilir. Daha sonra Lepol ızgarasında kurutulup pişirmeye verilen bu granüller sevkedildikleri hareketli ızgarada nemini kaybedip kısmen kalsine olur ve kısa döner fırında kalsinasyonu tamamlayıp klinkerizasyonları gerçekleşir (İncesu, 2000).

- c. **Kuru Sistem** Kalker ve kil kurutularak öğütüldükten sonra toz halinde iken pişirilir ve çimento değirmenlerinde öğütülür. Kuru sistemde hammadde konkasörde kırılır ve farin değirmeninde öğütülerek homojenize edilir. Öğütme işlemi sırasında farin, fırından alınan yanma gazları ile kurutulur. Bu kurutma ve ısıtma işlemleri yaş ve yarı kuru sistemdeki gibi döner fırında gerçekleşmez. Bu nedenle de fırın boyu diğerlerine göre kısadır. Kuru sistem fırında sadece kalsinasyon ve sinterleşme işlemleri yapılır (TS EN 197-1,2012). Yaş ve kuru sistem arasındaki en önemli fark kavurma ve soğutma aşamalarında döner fırında harcanan yakıt miktarı ile ilgilidir. Yaş sistemde harcanan enerji 1200– 1650 kcal/kg iken kuru sistemde bu değer 550–650 kcal/kg'dır (İncesu, 2000).



Şekil 2.1 1.Hammadde üretimi ve hazırlama, 2. Pişirme Prosesi , 3. Çimento öğütme (DPT,2001).

2.1.5.1. Hammadde Karışımının Hazırlanması

Hammadde karışım oranlarını hesaplamanın amacı hammadde komponentlerinin ağırlıkça oranlarını tespit ederek pişmiş klinkerin istenilen kimyasal ve mineralojik kompozisyona sahip olmasını sağlamaktır. Çimento hammaddesinin temel bileşenleri kireçtaşı ve kil olup bulundurduğu oksitler temel olarak SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 , Na_2O ve K_2O 'dur. Eğer kireçtaşı ve kil bileşenlerinden elde edilen hammadde karışımında gerekli olan bir oksit yeterli miktarda bulunmuyorsa karışıma düzeltme maddeleri ilave edilir. Mesela silis miktarını artırmak için ilave ya da düzeltme maddesi olarak kum, diatome toprağı gibi malzemeler kullanılır. Demir oksit eksikliğinde ise sülfürik asit fabrikası artıkları (yanmış prit), demir cevheri v.s. kullanılır. Hammadde karışım oranları modül adı verilen sabit oranlarla belirlenir. Bu modüller, kimyasal analiz yoluyla miktarı belirlenen oksitlerin ilgili formülde yerlerine konmasıyla hesaplanır(Güngörmüş,2015).

2.1.5.2 Hammadde Karışımı Hazırlamada Kullanılan Kimyasal Parametreler

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.

2.1.5.2.1. Hidrolik Modül

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

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. Genellikle H.M 1,7' den 2,3' e kadar sınırlıdır. Hidrolik modül ne kadar fazlaysa, klinkeri pişirmek için o kadar yüksek miktarda ısıya ihtiyaç duyulmaktadır(Şen, 2006).

2.1.5.2.2. Silikat Modülü

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Bu modül Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içindeki SiO_2 'nin kütle miktarını vermektedir. Silika modülü 1.9 ile 3,2 değerleri arasında değişmektedir. Silika modülü için en uygun değerler aralığı 2.2 ile 2.6'dır. 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(Şen, 2006).

2.1.5.2.3. Alüminyum Modülü

$$AlM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Bu modül çimentoda alümina'nın demiroksit'e oranı olarak gösterilir. 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. 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(Scientific Committee On Toxicity,2002)

2.1.5.2.4. Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)

$$LSF = \frac{100 \times CaO}{2,80 \times SiO_2 + 1,18 \times Al_2O_3 + 0,65 \times Fe_2O_3}$$

İngiliz standartlarında kireç miktarının sınırlarının tayininde kullanılır. 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(İncesu, 2000).

2.1.5.3. Homojen Karıştırma İşlemi ve Karışımların Pişirilmesi

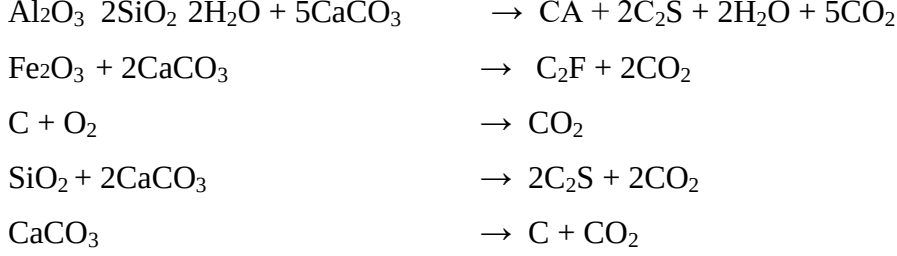
İnce bir şekilde öğütülerek uygun oranlarda bir araya getirilen kalkerli ve killi hammadde karışımına Fransızca’ da un anlamına gelen farin denir. Hammadde karışımı olan farinin etkin bir şekilde ısıtılıp kalsine edilebilmesi için önce öğütülmesi gerekir. Öğütme, düşey değirmenlerde veya yatay bilyalı değirmenlerde gerçekleşir. Pişirme sıcaklığını düşürmek için karışımda alüminyum ve demir oksitler bulunmalıdır. Eğer kil içinde yeterince bu bileşenleri içermiyorsa karışıma fazladan bu bileşenler ilave edilirler. Farin ilk olarak ön ısıtma ile ısıtılır. Böylece fırına girmeden önce enerji tasarrufu sağlanmış olur. Bazı ön ısıtma işlemlerinde kulenin altında döner fırından hemen önce bir ön kalsinasyon ünitesi mevcuttur. Döner fırın kalsinasyonun en önemli aşamasıdır. Bu aşamada CO₂ malzemedan tamamen ayrışır ve kimyasal reaksiyon başlar (Güngörmüş,2015).

Fırın sonuna doğru sıcaklığın artması ile bu maddeler arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu klinker olarak adlandırılan ve yapısında çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran silikatlar ve alüminatlar bulunan bir malzeme meydana gelir.

Oksitlerin eriyik haline dönüşmeye başlamasından sonra çimento bileşenleri ortaya çıkar, sıcaklığın artması ile birlikte bu reaksiyonlar daha da hızlanarak başlı başına bir ürün olan klinker meydana gelir. Döner fırından çıkan klinker soğutulduğunda henüz bağlayıcılık özelliği yoktur. Bu nedenle değirmenlerde öğütülerek toz haline getirilir. Öğütülme sırasında klinker içerisine %3-6 arasında alçı taşı (CaSO₄.2H₂O) eklenerek birlikte öğütülür. Alçıtaşı ilavesi çimentonun priz süresini düzenlemek amacıyla yapılır. Daha sonra tane boyutu 90 ile 6,5 mikron arasında değişen çimento elde edilir (Tunç,2007).

Döner fırında klinker oluşumuna kadarki kimyasal reaksiyonlar şunlardır;

650 – 1050 °C



1250 – 1450 °C



4CaO . Al₂O₃ . Fe₂O₃ = C₄AF : Su ile reaksiyonu ve bağlayıcılık özelliği fazla olmayan bir bileşendir .

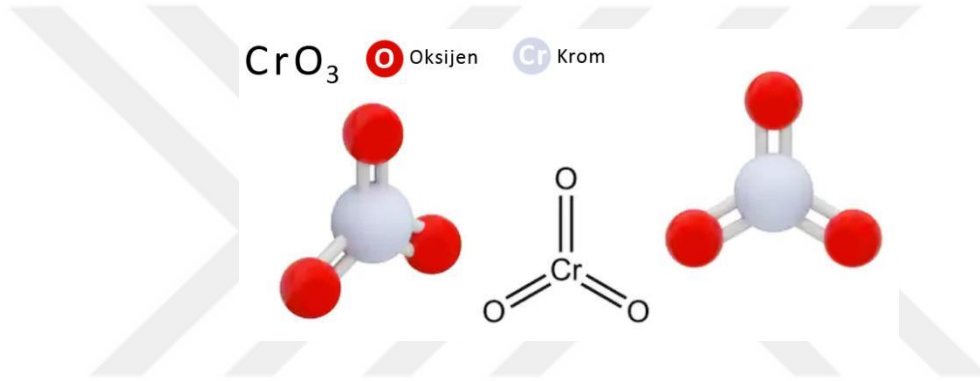
3CaO . Al₂O₃ = C₃A : Su ile çabuk reaksiyona giren ve çok miktarda ısı açığa çıkaran bir bileşendir. Çimento hamurunun çabuk katılaşmasına neden olur ve bu etkiyi yavaşlatmak için klinker alçıtaşı ile öğütülür. Bağlayıcı özelliği az olan bu bileşen yıpratıcı sülfat etkilerine karşı çimento direncini azaltır.

2CaO . SiO₂ = C₂S : Su ile reaksiyonu yavaş olan ve az miktarda ısı açığa çıkaran bu bileşenin bağlayıcılık özelliği kendini ilerki yıllarda gösterir.

3CaO . SiO₂ = C₃S : Su ile reaksiyonu da çıkardığı ısı da orta değerde olan C₃S'nin bağlayıcılık özelliği yüksektir ve ilk yıllardan itibaren kendini gösterir (Güngörmüş,2015).

2.2. Krom

Krom toprak yapısında, yerin iç katmanlarında ve tüm canlıların vücudunda bulunan, dünyadaki en yaygın elementlerden biridir. Kromun çoğunluğu, mağmatik çevrede oluşan, demir içeren kromit cevheri halinde bulunur(Kahraman, 2012). Bileşikler halinde bulunan ve çeşitli endüstri alanlarında kullanımı önemli yer tutan bir elementtir. Çelik endüstrisi, demirli veya demirdışı metallerin ve alaşımların üretimi, refrakter ve kimya sanayi gibi alanlar bunlardan başlıcaları sayılabilir. Kromun oksidasyon basamakları +2, +3, +4, +5 ve +6 olabilmekte iken doğada en çok Cr(III) ve Cr(VI) oksidasyon basamaklarında bulunur(Güngörmüş,2015) . Şekil 2.2’de +6 değerlikli kroma ait birim molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 2.2 Cr(VI)'nın birim molekül yapısı.

2.2.1 Kromun Kimyasal Özellikleri

Krom, periyodik cetvelde, d bloğunda, 4. Sıra ve 6B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Atom numarası 24, nötron sayısı 28 ve atom ağırlığı, 51.996'dır. Kromun atom ağırlığı, 50, 53, 54 olan izotopları mevcuttur. Kübik kristal yapıdadır ve atomik yarıçapı 1,17 Å'dur. kristal kafes yapının birim hücresinin kenar uzunluğu 0,2888 nm'dir. Parlak metalik gri renklidir. Suda çözünmez, HCl ve seyreltik H₂SO₄ içinde çözünür. Elektron dağılımı 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁵ 4s¹ şeklindedir. Elektron dağılımından görülebileceği gibi, 4s orbitalinde iki tane elektron bulunması gerekirken, elektronlardan birinin, 3d orbitaline aktarılmasıyla, [Ar] 3d⁵ 4s¹ haline geçmiştir. 3d ve 4s orbitalleri yarı dolu durumdadır, Argondan 6 elektron fazlası vardır, d bloğu özelliği olarak, Cr (III) iyonu oluşurken önce 4s orbitalindeki bir elektron ve sonra 3d orbitalinden iki elektron kaybedilir, krom reaksiyonları bu dağılımın sonucudur(Kahraman, 2012).

2.2.3 Kromun Kullanım Alanları

Krom bileşikleri metal kaplamada kağıt ve kağıt ürünlerinin üretiminde, temizlik malzemelerinde, patlayıcı madde yapımında kullanılır. Kromun yaklaşık %80'i metalurjik uygulamalarda kullanılmaktadır. Kromun sahip olduğu yüksek erime sıcaklığının nedeniyle refrakter tuğla ve çelik alaşımları yapımında, aşınma engelleyici kaplamalar için de krom kullanılmaktadır. İnert ve korozyona dirençli olması nedeniyle de krom laboratuvar ve tıp aletlerinin yapımında, uçak ve otomotiv sanayinde ve birçok malzemenin krom kaplanması kullanılır. Ayrıca, krom ile hazırlanan ısıya dayanıklı süper alaşımlar, askeri amaçlı uygulamalar için üretilmektedir. Petrokimya, gübre sanayi ve termik enerji santrallerinin atıkları da krom içermektedir(Kahraman, 2012).

2.2.4 Kromun Canlılar Üzerine Etkileri

Biyolojik özellikleri açısından bakıldığında ise Cr(III), canlılardaki bazı vücut fonksiyonlarında önemli bir role sahipken Cr(VI) ise biyolojik sistemler için toksik etkisi göstermektedir. Krom bileşiklerinin toksisitesi, pH, sıcaklık, oksidasyon basamağı ve söz konusu organizmanın türüne göre değişiklikler gösterir. +3 değerlikli krom yaşam için vazgeçilmez bir öneme sahiptir. Vücuttaki enzim ve hormonların yapısında bulunması ve dolayısıyla yaşamsal fonksiyonların sağlıklı bir şekilde sürdürülebilmesi açısından hayati önemdedir. Cr(III) bileşiklerine memelilerin vücudunda ihtiyaç duyulmasına karşılık, miktarının yüksek olması, toksik etkilere sebep olabilir. Tam tersine +6 değerlikli krom ise toksik özelliği nedeniyle canlılar için çok büyük tehlike arz etmektedir. Cr(VI) insanlarda, temas durumunda, deri ve solunum yollarının mukozal dokularında, tahriş, yara ve ülserlere sebep olan yanıklar oluşturur. Çok yükseltgen bir madde olan krom(VI)'nın en önemli etkilerinden biri de akciğer kanserine sebep olmasıdır(Güngörmüş,2015).

2.2.5 Krom(VI) ve Kontakt Dermatit

Kromun sebep olduğu rahatsızlıklarda kontakt dermatit hastalığı ilk sırada yer almaktadır. Gelişmiş endüstriye sahip olan ülkelerde kromla temas ile meydana gelen alerjik rahatsızlıklar, hala yaygındır. Krom kaynaklı kontakt dermatit hastalığı, mesleki hastalıklar arasında yer almaktadır ve başta çimento işçileri olmak üzere, krom içerikli metal sanayi işçileri, deri kaplama işinde çalışanlar ve seramik endüstrisinde çalışanlarda sıklıkla görülmektedir.

Kontakt dermatit rahatsızlığı deride kuruma, kızarıklıklar ve çatlakların oluşumuyla başlar. Deride yanma hissine eşlik eden kaşıntıya neden olur. Gün geçtikçe çatlaklarda ve ciltte, özellikle çatlaklar üzerinde, sulanmış bir görüntü oluşur. Bu belirtiler daha da ağırlaşarak, su dolu keselere, diğer bir ifadeyle küçük enfeksiyonlara dönüşebilir(Güngörmüş,2015).

Kontakt dermatit hastalığından muzdarip bir çimento işçisine ait olan görsel Şekil 2.3’de verilmiştir(Elian and Henk, 2008).



Şekil 2.3 Bir çimento işçisinin ellerindeki kontakt dermatitin görüntüsü(Elian and Henk, 2008).

Alerjik kontakt dermatit için alerjik reaksiyonun ortaya çıkmasında gerekli olan +6 değerlikli krom seviyesi insanlar arasında değişkenlik gösterebilmektedir. Cilt ile temasında bazı bireylerde 10 ppm civarlarında tahriş edici tepki görülebilirken, bazılarında 1 ppm’de bile reaksiyon verebilir(Güngörmüş,2015).

Yapı malzemeleri farklı oranlarda krom bileşikleri ve özellikle Cr (VI) içerirler(Yalçın ve Yılmaz, 2007). Meslek hastalıkları olarak yapılan araştırmada 1990–1999 yılları arasında Almanya’da yapı sektörü çalışanlarında kontakt dermatit vakaları incelenmiş ve malzemelerdeki krom içeriği ile dermatit oluşumu arasındaki ilişki Tablo 2.4’deki gibi saptanmıştır.

Tablo 2.4. Almanya’da mesleki deri hastalıklarının yapı sektörüne dağılımı(Bock and Schmidt ,2003).

Meslek Dalları	Rapor Edilen Hasta	Kontakt Dermatitli Hasta	%
İnşaat Sektörü	491	335	68,2
Çimento İşçileri	238	177	74,4
Duvar Karosu İşçileri	60	52	86,7
Boyacılar	101	55	54,5
Ağaç İşçileri	92	51	55,4

2.2.5 Çimentodaki Krom(VI) Kaynakları

Kromun kullanım alanları incelendiğinde inert ve korozyona dirençli olması nedeniyle büyük bir kısmının metalurjik üretim sanayinde ve sahip olduğu yüksek erime sıcaklığı nedeniyle refrakter tuğla ve çelik alaşımları yapımında, aşınma engelleyici kaplamalarda kullanıldığı görülmektedir. Bu durum çimento üretimi açısından ele alındığında , fırındaki yükseltgen ortamın klinkerin pişirilmesi sırasında oksitlenmesine sebep olması, krom magnezit tuğlaların refrakter olarak fırınlarda kullanılması, krom alaşımların kırıcılar ve değirmenlerde kullanılması, priz düzenleyici olarak kullanılan alçıtaşı ve katkı olarak puzolan ve yüksek fırın cürufu gibi krom içeren maddelerin kullanılması, sisteme giren toplam kromun nedenlerini oluşturan etkenler olarak sıralanır.

Ek olarak, Cr(III) çimentoda en fazla bulunan krom formu olduğu göz önüne alınarak, çimento değirmenindeki yüksek hava akımı, alçıtaşının dehidratasyonu sonucunda açığa çıkan nem, sistemi soğutulmasında su verilmesi, öğütme kolaylaştırıcılar ve çimentonun pH’ı gibi koşullar da metalik kromun Cr(VI) formuna yükseltgenmesine sebep olabilmektedir.

2.2.6 Çimentolardan Krom Giderim Yöntemleri

Krom kirliliğini önlemek için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme ve adsorpsiyon gibi birçok kimyasal ve fiziksel yöntem uygulanmaktadır.

2.2.6.1 Çimentodan Cr(VI) İndirgemedede Kullanılan İndirgenler

Çimentoda Cr(VI) indirgemedede kullanılan başlıca indirgen maddeler alt başlıklarda belirtilmiştir.

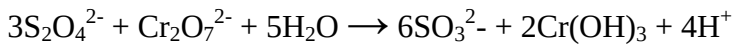
2.2.6.1.1 Kalay Sülfat

Cr(VI) indirgemedede değirmendeki üretim aşamasındaki çimentoya toz ve/veya sıvı halde eklenir. Doğru dozajlama yapılabilmesi için sıvı olarak kullanımı daha uygundur. Demir sülfata göre çok daha pahalı bir yöntem olduğundan yaygın olarak kullanılmamaktadır.

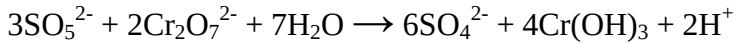
2.2.6.1.2 Kükürtlü Bileşikler

Başlıca indirgeme bileşikleri, Sodyum ditiyonit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Sodyum metabisülfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve Tiyosülfat iyonu, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 'dur. Bu bileşiklerle Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme reaksiyonları aşağıdaki kimyasal denklemlere göre gerçekleşmektedir.

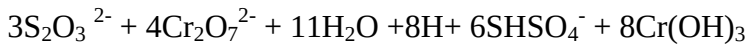
Sodyum ditiyonit ile;



Metabisülfat ile;



Tiyosülfat ile;



Fatih Yalçın'ın referans olarak demir (II)sülfat heptahidrat bileşiğini kullandığı çalışmasında; çimentodaki Cr(VI)'yı indirgemedede sodyum ditiyonit bileşiği, demir(II) sülfat heptahidrat'tan daha düşük miktarlarda kullanımında aynı etkiyi göstermiştir. Cr(VI) giderilmesinde verimli görünen sodyum ditiyonitin raf ömrü testine tabi tutulduğunda indirgeme özelliğini önemli ölçüde kaybettiğini tespit etmiştir. Diğer iki indirgenin ise

çimentoda Cr(VI) giderilmesi için kullanılmasının pratik ve hesaplı olmadığı görülmüştür(Yalçın ve Yılmaz, 2007).

2.2.6.1.3 Lignin

Lignin odunun yapısında selüloz yapısında olmayan esmerimsi ve amorf yapıda bir polimerdir. Lignin, bir nevi çimento gibi polisakkarit liflerinin arasındaki boşlukları doldurarak onları birbirine bağlar ve odun dokusuna dayanıklılık ve sertlik verir. Turgay Tunç tarafından kağıt endüstrisi atığı olan lignin likörü ile Cr(VI) indirgeme çalışmaları yapılmıştır. Testlere tabi tutulan çimento içindeki Cr(VI) miktarını 2 ppm'in altına düşürebilmek için gerekli olan lignin kullanımında dayanım ve priz süresi deneylerinden olumlu performans alınamamıştır. Priz süresi testlerine bakıldığında sıvı ve katı halde lignin kullanımında priz sonunun standart süre olan maksimum 10 saati geçtiği not edilmiştir(Güngörmüş,2015).

2.2.6.1.4 Mangan Sülfat

Mangan(II) sülfat monohidrat, porselen sırlarında, gübre katkılarında katalizör olarak görev alır. Klemm, 1994 yılındaki araştırmasında 19,70 ppm Cr(VI) içeren klinkere % 5,0 alçıtaşı ve %0,75 mangan sülfat ikamesinin laboratuvar değirmeninde ürettiği çimentodaki Cr(VI) seviyesini 0 ppm'e düşürdüğünü göstermiştir(Hills and Johansen,2007).

2.2.6.1.5 Antimon(III) Oksit

Beyaz bir toz formda olan Sb_2O_3 (antimon(III) oksit) yaygın olarak metal kaplamada, seramik, emaye ve plastikte beyaz boya kimyasalı olarak kullanılmaktadır. Yangın geciktirici kimyasallarda katkı maddesi olarak kullanımına ek olarak günümüzde Cr(VI) indirgemedede de endüstriyel olarak kullanımına başlanmıştır.

2.2.6.1.6 Demir(II) Sülfat

Hammadde kaynaklı Cr(VI)'nın çimentolardan kimyasal indirgenmesi Burchhardt tarafından keşfedilmiştir ve bugün de FeSO_4 ile indirgeme metodu olarak çiment endüstrisinde kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemin kronik sorunlarından olan yüksek oranlarda indirgen gereksinimi ve indirgenen Cr (III)'ün bir süre sonra yeniden Cr (VI)'ya dönüşümü, uygulamada yeni indirgenlerin kullanılması hususunda araştırmacıların farklı çalışmaları sürmektedir (Yalçın ve Yılmaz, 2007).

Bu tez çalışması kapsamında çimentodan krom giderim yöntemi olarak uygulamada kullanılan demir(II) sülfat ile indirgeme yöntemine alternatif olarak adsorpsiyon mekanizması üzerinde araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle ağırlıklı olarak adsorpsiyonun kavramsal temellerine değinilecektir.

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon en genel hatları ile, gaz veya çözünmüş maddelerin konsantrasyonunun bir yüzey veya ara kesit üzerinde yoğunlaşması olayıdır. Esas itibarı ile de çözünmüş haldeki bazı bileşenlerin bir katı yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeyde tutunma olayıdır. Çözünmüş maddelerin, katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çekilmesi ile yüzey kuvvetlerinde denge sağlanmış olur. Yüzeyde yoğunlaşmış maddeye adsorplanmış madde veya adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorplayıcı veya adsorban denir. Adsorbatın yüzeyde artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması halinde ise negatif adsorpsiyondan bahsedilmektedir(Güngörmüş,2015). Adsorpsiyon işlemi, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim özelliklerine göre, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişimi olmak üzere 3 grupta incelenmektedir.

2.3.1 Adsorpsiyon Türleri

Gözenekli yapıya sahip olan katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Bu tez çalışması, katı partiküllerin katı yüzeye adsorpsiyonu konusu ile ilgili olacağından, bundan sonraki bölümlerde sadece katı-katı ara yüzeyinde adsorpsiyon ve onun genel esasları anlatılacaktır.

2.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış moleküller adsorban yüzeyine van der Waals bağlarıyla bağlıdır. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve dengeye çabuk ulaşılır. Adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir(Karataş,2011). Düşük adsorpsiyon ısı ile fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşme eğilimindedir. Bu nedenle denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. “Van der Waals adsorpsiyonu” olarak da anılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbanın tüm yüzeyini ilgilendirmektedir. Adsorbanlar, adsorbat yüzeyi üzerinde hareketlidir. Adsorblanan madde, adsorban yüzeyinden kolaylıkla desorbe olabilmektedir.

2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküller ile adsorban yüzeyinde kimyasal etkileşim söz konusudur. Adsorban ve adsorbat arasında güçlü kovalent bağ oluşumu ile adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısı düzeyindedir. Belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirmediği için yavaş bir süreçtir. Adsorplanmış tabaka tek moleküler kalınlıktadır. Adsorplanmış tabaka tek bir molekül kalınlığındadır(Karataş,2011). Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen bu tip adsorpsiyonda yaklaşık 200°C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ oluşturabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyona “aktiflenmiş adsorpsiyon” da denilmektedir(Güngörmüş,2015). Yüzey bileşiği oluşumu nedeni ile adsorpsiyon işlemi tersinmezdir.

2.3.1.3 İyonik adsorpsiyon

İyon değişimine bağlı gerçekleşen bu adsorpsiyon türü, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti sonucu gerçekleşmektedir. Katı faz yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik olarak bağlı olan değişebilir iyonlar ile sıvı fazdaki benzer yüklü iyonların yer değiştirmesi olarak tanımlanan iyon değişimi de bu başlık altında incelenmektedir. İyon değişimi, stokiometrik ve tersinir olmakla birlikte bir difüzyon prosesidir. İyon değiştiriciler, çoğunlukla seçicidirler.

2.3.2.1 Langmuir İzoterm Denklemi

Langmuir izoterm denklemi aynı enerjiye sahip, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit sayıda alanın adsorpsiyonla tersinir olduğu varsayımına dayanır. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır. Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir(Moral,2006).

$$C_e/q_e = 1/Q_b + C_e/Q$$

Denklemde;

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mmol/L)

Q : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

b : Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit (L/mmol)

2.3.2.2 Freundlich İzoterm Denklemi

Adsorplanmış molekül etkileşmelerinin homojen olmayan yüzeyler etkisiyle meydana gelmesinden dolayı Langmuir izoterm denkleminden sapmalar meydana gelebilir. Adsorplanmış madde miktarı ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi ifade eden bir diğer adsorpsiyon izotermi ise Freundlich izoterm denklemidir. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir(Moral,2006) .

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

Denklemde;

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mmol/L)

n : Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit

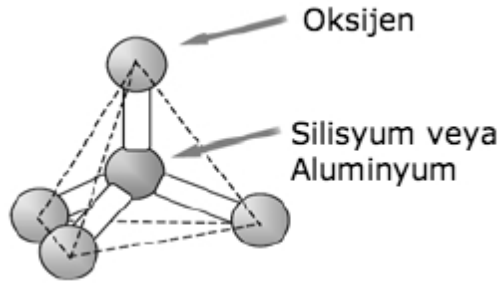
K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

2.4. Zeolitler

Zeolitler, sahip oldukları geniş uygulama alanları ve büyük pazar potansiyeline rağmen birçok endüstri dalında daha yeni tanınmaya başlamıştır. Doğal zeolitlerin, doğadaki büyük rezervlerinin keşfedilerek işletilmesi diğer madenlere göre daha basit ve ekonomiktir. Buna rağmen doğal zeolitlerin istenilen saflık ve gözenek çaplarına sahip olamamaları sebebiyle dünya pazarındaki yerini almaları konusunda bazı dezavantajları bulunmaktadır.

2.4.1. Yapıları Ve Genel Özellikleri

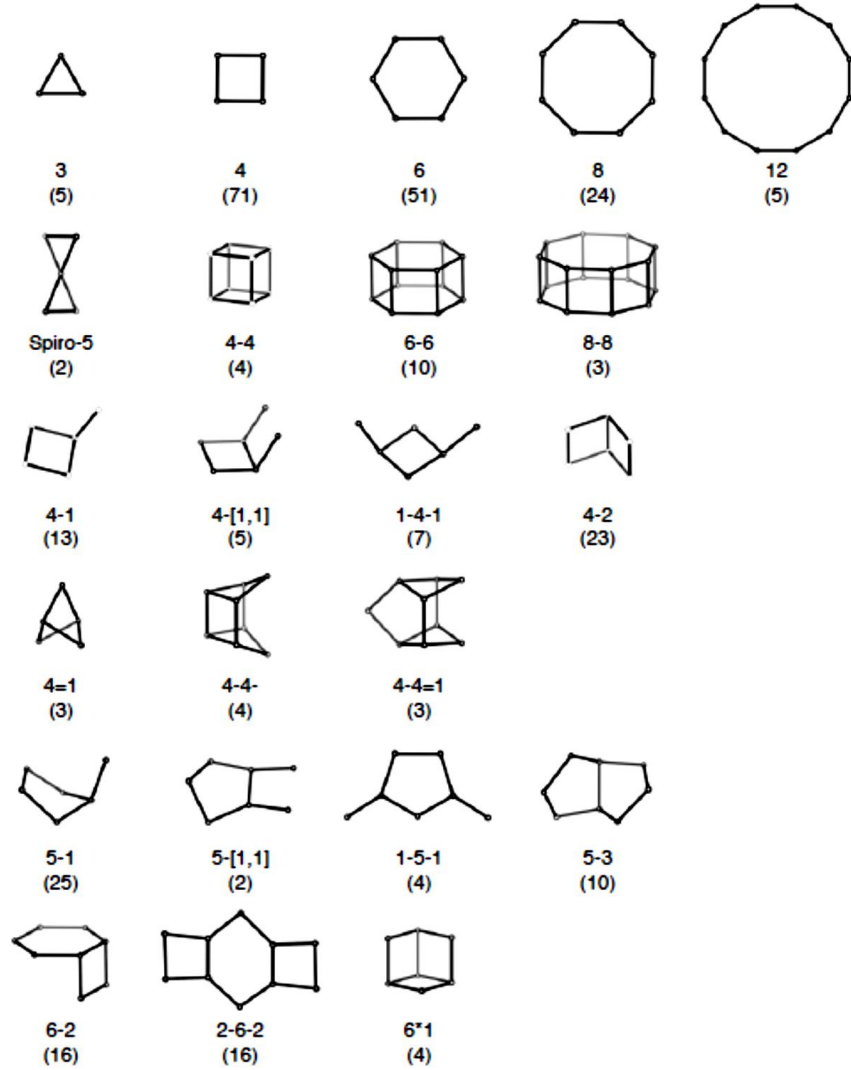
Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerinin hidrasyona uğramış alüminosilikatlarıdır. Köşe paylaşımlı oksijen atomları ile kafes formundaki kristal yapıları, tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 birimlerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile meydana gelmektedir. Şekil 2.5 de Zeolitlerin birincil yapı taşları (Primary Building Unit, PBU) verilmiştir(Konuk,2013). Zeolitlerin yapısal formülü kristalografik birim hücreden türetilir.



Şekil 2.5. Zeolit yapısının ana yapıtaşı olan düzgün dörtyüzlü (PBU)

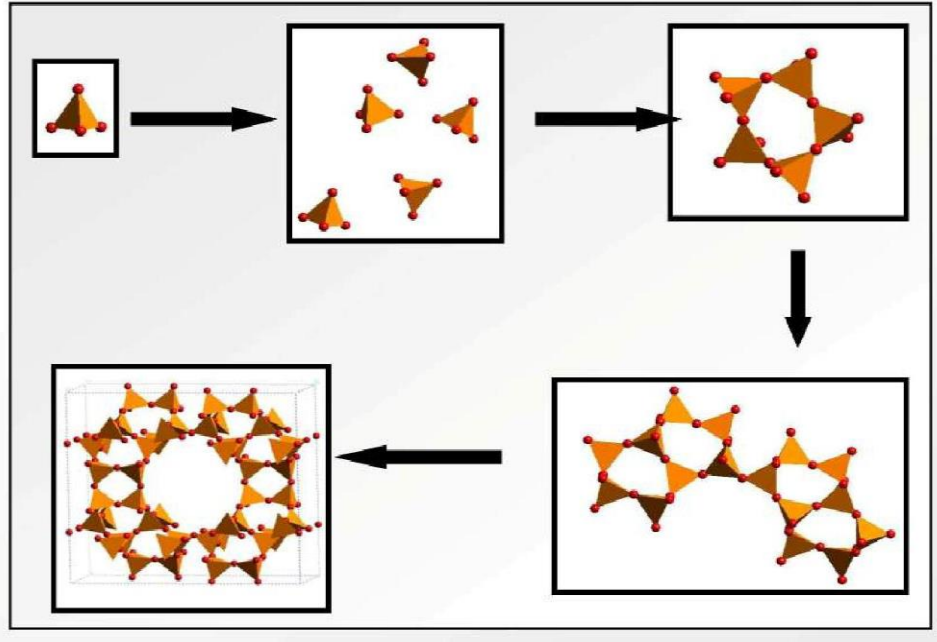
Şekilde görüldüğü gibi Si^{4+} veya Al^{3+} atomu, dörtyüzlünün merkezinde ve oksijen iyonları köşelerde konumlanmıştır. Zeolit iskeletindeki her bir AlO_4 birimi net bir negatif yük taşımakta ve bu yük iskelet dışında bulunan katyonlarla dengelenmektedir. Zeolitlerin yapısal formülü, $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y].z\text{H}_2\text{O}$ olarak verilir. Formülde yer alan 'M', zeolit yapısındaki Na, K, Mg, Ca, Sr ve Ba gibi alkali ve toprak alkali metaller, 'z' birim hücredeki su moleküllerinin sayısını, 'n' katyonların değerliğini ifade etmektedir. X ve y birim hücre başına düşen toplam tetrahedra sayısını ifade ederken 'y/x' oranı zeolit kristal yapısına göre 1 ile 5 arasında bir değer almaktadır.

Birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrlili poliederler meydana gelir. Bu durum , O atomlarının paylaşımı ile birleşim meydana gelmesine ve farklı sayıda TO_4 (T: Silisyum veya Alüminyum, O: Oksijen) içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerinin ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral vb. gibi polihedralleri oluşmasına temel oluşturmaktadır. Şu anda, 23 farklı tipte ikincil yapı ünitelerinin olduğu bilinmektedir. Bunlar şekil 2.6'de gösterilmiştir (Moshoeshoe and Obuseng, 2017). İkincil yapı ünitelerinin (Secondary Building Unit, SBU) üç boyutta farklı zincir yapıları ve dizilişler oluşturarak birleşmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeletinin meydana gelişi şekil 2.7'da verilmiştir. Değişken çaplarda oyuklar ve farklı büyüklüklerde kanalların oluşumu ile zeolit kristallerinin nihai yapısını meydana gelir.

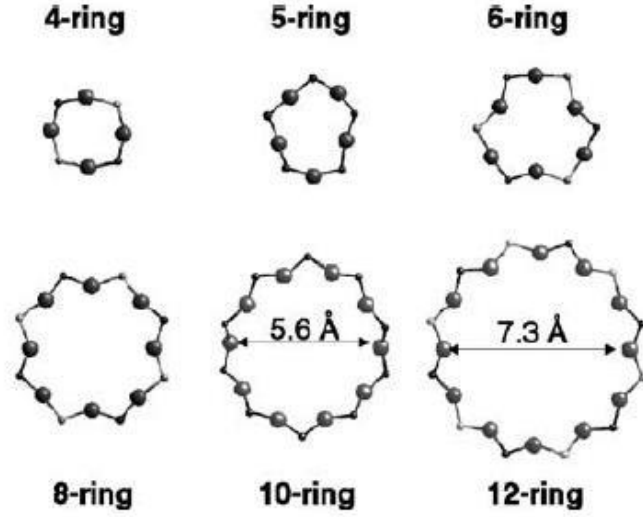


Şekil 2.6 Zeolitlerin kincil yapı birimleri ve gösterimleri(Moshoeshoe and Obuseng, 2017).

Yukarıda tarif edilen PBU'lara ve SBU'lara ek olarak, zeolitler çift halkalar, kansrinit kafesleri ve alfa boşlukları gibi başka bileşenler de içerebilir. Bunlara kompozit yapı birimleri (Composite Building Unit CBU) denir. Kompozit yapı birimleri, basit yapı birimlerinin birleşmesinden oluşmaktadır. En basit kompozit yapı birimi halkalardır. Yapısında n tane tetrahedra içeren halkalara n 'li halka" denir. Halkalar genellikle 4, 5, 6, 8, 10 veya 12 tetrahedra içermekte, ancak 14, 18 ve hatta 20'li halkaya kadar hazırlanmış malzemeler literatürde mevcuttur. Şekil 2.8.'te görüldüğü gibi, farklı boyutlardaki halkalar kullanılarak farklı şekil ve geometrilerde kafesler elde edilebilmektedir(Moshoeshoe and Obuseng, 2017).



Şekil 2.7 Zeolitin kristal yapısının oluşum mekanizması(Yurtseven,2011).



Şekil 2.8 Zeolitlerde ve çeşitli moleküler eleklerde bulunan n’li halkalar ve bağlı büyüklükleri(Moshoeshoe and Obuseng, 2017).

Zeolitlerin birkaç angström boyutundaki kanal genişlikleri, moleküller elek görevi üstlenmelerinde önemli rol oynar. Zeolitlerin kristal yapısında boşluk miktarı, toplam hacmin % 20-50’si arasındadır. Bu özellikleri sayesinde kanallardan geçebilecek kadar küçük moleküller adsorplanır ya da yapıdaki bağlı iyonlarla yer değiştirebilir. Daha büyük moleküller ise dışarıda kalırlar.

2.4.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin iyon değişim işlemlerinde gösterdikleri yüksek seçicilik, asit ortam dirençleri, adsorpsiyon ve moleküler elek özellikleri, düşük üretim ve kullanım maliyetleri, silis içeriği açık renkli olma, hafiflik ve küçük kristalin gözenek yapısı gibi özellikleri nedeniyle, günümüzde birçok endüstriyel proseste başarı ile kullanılmaktadır. Endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği 1940’lı yıllarda ortaya konulmuş olmasına rağmen son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde konumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istendiği kullanım alanları 5 başlıkta toplanabilir(DPT,2001). Bunlar:

- **Kirlilik Kontrolü**

Zeolitler iyon değiştirme, adsorbsiyon ve moleküler elek olarak ayrıştırma kabiliyetleri neticesinde saflaştırma ve arıtma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Baca gazlarının

temizlenmesinde, oksijen üretiminde, doğal gazlarının saflaştırılması, petrol sızıntılarının temizlenmesi, petrol ürünlerinin üretimi, organik atıkların muamelesi, sudaki radyoaktif atıkların tutulması gibi uygulamalar ilk sıralarda gelmektedir.

- **Enerji**

Dünyanın artmakta olan enerji ihtiyacına yönelik geliştirilen çözümlerde zeolitlerden faydalanılmaktadır. Bunlardan bazıları kömürün gazlaştırılması, azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesi, doğal gaz saflaştırma, karbondioksitin uzaklaştırılması, güneş enerjisi üretimi, ısı değıştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanımı sayılabilir.

- **Tarım ve Hayvancılık**

Zeolitlerin NH_3 'e karşı seçiciliğı ve adsorplama kapasitesi sayesinde gübrelerin kötü kokusunu gidermek, içeriğini kontrol etmek, asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi, gübre taşıyıcısı, tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı, besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılması.

- **Madencilik ve Metalürji**

Zeolitler madencilikte, maden yataklarının aranmasında ve metalurjide bazı ağır metallerin tutulmasında kullanılmaktadır.

- **Diğer uygulamalar**

Kâğıt endüstrisinde, inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, puzolan çimentosu üretiminde, hafif yapı malzemesi olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe ise fosfatların yerine kullanılmaktadır.

2.4.3 Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri

Zeolit minerali doğada büyük miktarlarda ve oldukça saf rezervler halinde bulunmaktadır. 40türü olduğu bilinen zeolitlerin en yaygın olanları sodyum ve kalsiyumlu olanlardır. Doğal zeolitlerin sahip olduğu fiziksel özellikler Tablo 2.5’de verilmiştir(Pala,2006).

Tablo 2.5 Zeolitlerin fiziksel özellikleri.

YAPI	İşinsal, iğnemsiz ve lifsi
GÖRÜNÜM	Tebeşir görünümünde, hafif yumuşak tabakalı
RENK	Sarımsı kahverengi, açık yeşil
GÖZENEK BOYUTLARI	4-8 °A
GÖZENEK HACMİ	%15-50
YOĞUNLUK	2.0-2.4 g/cm ³
SERTLİK	3.5-5.5

2.4.4 Zeolitlerin Fizikokimyasal Özellikleri

Zeolitlerin sahip olduğu kanallar sayesinde geniş iç yüzey alanı, iyon değişim özelliği, adsorpsiyon, dehidratasyon fizikokimyasal özelliklerin başlıcalarıdır. Her zeolit minerali için değişkenlik içeren bu özellikler zeolit iskelet yapısı ile kanal veya boşluk sistemlerinin katyonik birleşiminin bir sonucudur. Ticari alanlarda da bu özelliklerinden oldukça geniş biçimde faydalanılmaktadır.

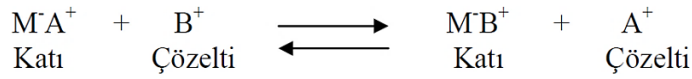
2.4.4.1 İyon değişirme

Katı bir cisim ile sıvı arasındaki iyon alışverişi olarak zeolitlerin iskelet yapısındaki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al miktarının fonksiyonu, iyon değişirme kapasitesi olarak tanımlanabilir. Başka bir deyişle Al miktarı arttıkça yük eksikliği ortaya çıkacak sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerinin konsantrasyonu artacaktır. İyon değişirme kapasitesine etki eden faktörlerin başında; katyon türlerinin cinsi, tane boyut dağılımı, değerlilik, sıcaklık, çözeltideki katyon ve anyon türlerin konsantrasyonu ve minerallerin cinsi göstermektedir(Pala,2006). Bazı doğal zeolitlerin iyon değişirme özellikleri Tablo 2.6.’da verilmiştir.

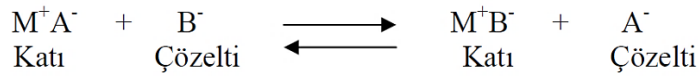
Tablo 2.6. Bazı zeolit grubu minerallerin iyon değiştirme özellikleri(Moshoeshoe and Obuseng, 2017).

Zeolit Adı	Formül	Si/Al Oranı	Ana Katyon	CEC (meq/g)
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.5 – 2.8	Na	3.6 – 5.3
Şabazit	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.4 – 4.0	Na, K, Ca	2.5 – 4.7
Klinoptilolit	$(\text{Na},\text{K})_6(\text{Si}_3\text{OAl}_6\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	4.0 – 5.7	Na, K, Ca	2.0 – 2.6
Hölandit	$\text{Ca}_4(\text{Si}_{28}\text{Al}_8\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4.0 – 6.2	Na, K, Ca, Sr	2.2 – 2.5
Mordenit	$\text{Na}_2\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	4.0 – 5.7	Na, K, Ca	2.0 – 2.4
Flipst	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_4(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.1 – 3.3	Na, K, Ca	2.9 – 5.6
Lavmonit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.9 – 2.4	Na, K, Mg	3.8 – 4.3
Natrolit	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.2 – 1.7	Na	2.9 – 3.2
Eriyonit	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	2.6 – 3.8	Na, K, Ca	2.7 – 3.4
Fajazit	$(\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{3.5}(\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}) \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$	2.1 – 2.8	Na, K, Mg	3.0 – 3.4
Ferrierit	$(\text{Na},\text{K})_2\text{Mg}(\text{Si},\text{Al})_{18}\text{O}_{36}(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4.9 – 5.7	Ca	2.1 – 2.3

Eğer M^+A^+ iyon değiştiricisi içerisinde B^+ katyonları bulunan bir su çözeltisine konulursa aşağıdaki iyon değiştirme reaksiyonu(katyon değiştirme reaksiyonu) meydana gelir:



Eğer M^+A^- iyon değiştiricisi, içerisinde B^- anyonları bulunan su çözeltisine konulursa aşağıdaki anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir:



İyon değiştirme işleminde, katı fazdan çözeltiye, çözeltiden katı fazına geçen iyonların toplam değerlikleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel olarak nötrdür.

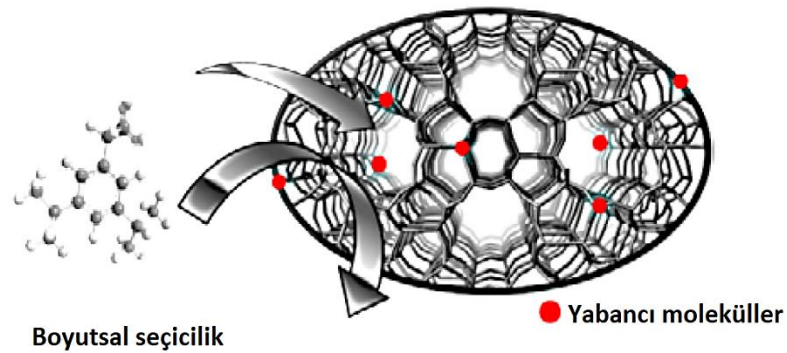
2.4.4.2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon

Zeolitlerde adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemidir. İyonların artı yüzeylerinde tutulmalarında adsorpsiyon, katı yüzeylerdeki iyonların bırakılmalarına da desorpsiyon denir. Zeolitlerin kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu tekrar geri verebilmektedirler(desorpsiyon). Bu özellikleri sebebi ile aktive edilmiş doğal zeolitler, desikant (nem çekici) olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

Zeolitler, 0,3-2 nm'lik bir uniform gözenek büyüklüğüne sahip gözenekli kristal malzemelerdir. Bu yapısal özellikleri sayesinde zeolitler, moleküler eleme, iyon değişimi gibi katalitik fonksiyonellikler sergilerler. Kristalin zeolit parçacıkları için, dış yüzey alanı toplam yüzey alanının yüzde birkaçından fazlasını oluşturmaz. Bu nedenle, aktif bölgelerin çoğu gözeneklerin ve/veya kanalların içerisinde bulunur.

Zeolitlerin, homojen mikro boşlukları ve kanal giriş çaplarına sahip olmaları, gaz veya sıvı karışımından yalnızca bu boşluklardan geçebilecek boyutlardaki moleküllerin adsorplanabilmesine olanak tanır. Daha büyük olanlar bu kanallardan veya boşluklardan dışarıda kalır.

Zeolitler bu boyutsal seçicilik özellikleri nedeniyle moleküler elek olarak anılır.Şekil 2.8'de moleküler elek özelliği şematik olarak verilmiştir. Anlaşıldığı üzere zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüzey tutunmasından ziyade gözeneklerin doldurulmasıdır. Zeolitlerin adsorplama kapasitesi, kendi ağırlığının %30'una kadar ulaşabilir(Pala,2006).



Şekil 2.8 Zeolitlerin uniform kanal genişliklerinin gösterdiği moleküler elek özelliği.

2.4.3.3 Dehidratasyon

Zeolitler ısıtıldıklarında ve soğutulduklarında, yapılarındaki zeolitik suyu verebilmekte (dehidratasyon) ve bünyelerine tekrar alabilmektedirler (rehidratasyon). Dehidratasyon sıcaklık sınırı olan 100°C’de gösterdikleri davranışlarına göre zeolitler iki gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Sıcak artışına bağlı olarak devamlı bir ağırlık kaybı göstermesine rağmen kristal yapılarında belirgin değişikliğe uğramayanlar. (Doğal zeolitlerden klinoptilolit, şabazit, mordenit, ve eriyonitin 700-800°C’ye kadar kristal yapılarında önemli bir değişiklik meydana gelmez).
- Artan sıcak ile sürekli ağırlık kaybına uğramalarına ek olarak kristal yapılarında kalıcı değişikliğe uğrayanlar.

Bu nedenler çerçevesinde, endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda, zeolit minerallerinin dehidratasyon özelliklerinden yararlanılabilmesi için ısı kararlılıklarının göz önüne alınması gerekir(Pala,2006).

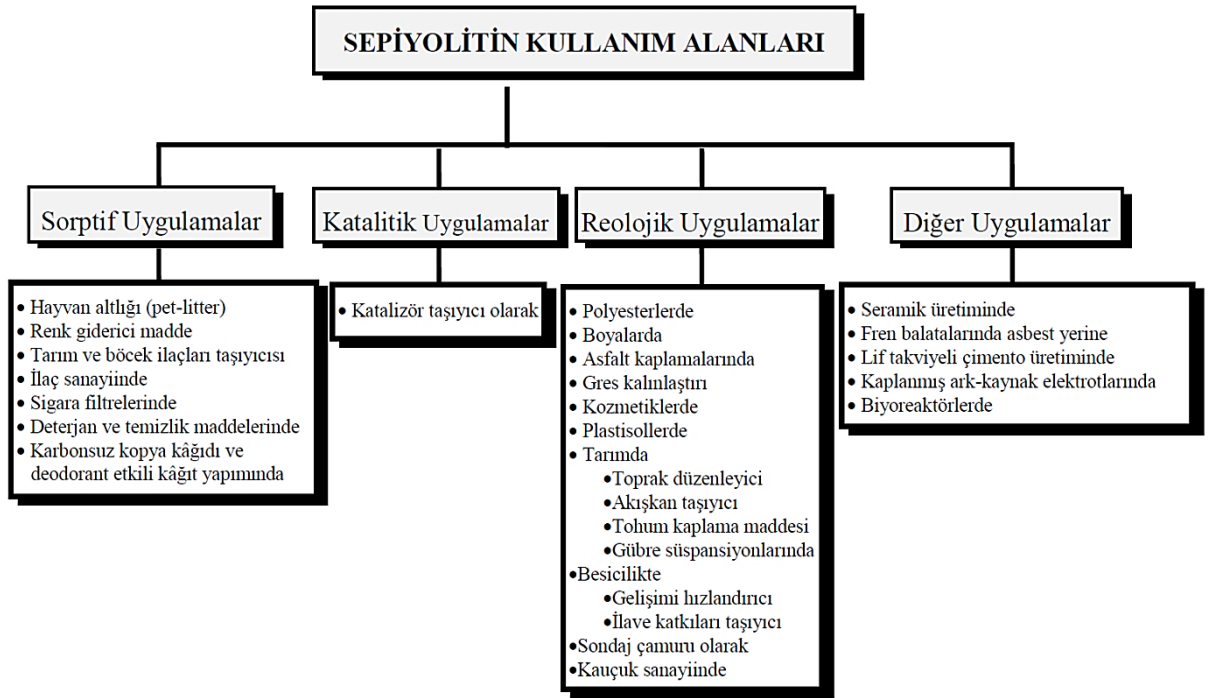
2.5. Sepiyolitler

Sepiyolit; geniş yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturmaları gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı geniş yelpazede kullanım avantajı sunmaktadır.

Sepiyolit, tabiatta iki farklı poliformik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve görünümü deniz köpüğüne benzeyen ve günümüzde lületaşı olarak anılan α sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan, β tipi, "sanayi sepiyoliti" veya "tabakalı sepiyolit" olarak da adlandırılan "sedimanter sepiyolit" lerdir(Sabah ve Çelik, 1999).

2.5.2 Sepiyolitlerin Kullanım Alanları

Sepiyolit diğer kil minerallerine göre sorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Sahip olduğu bu özellik sayesinde, su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkân verir. Mekanik direnci sayesinde de avantajları öne çıkmaktadır. Öte yandan yüksek oranda rutubet ve organik buharı bünyesinde hapsedebilir. İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda yüksek performans gösterebilen sepiyolit en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanımınıdır. Sepiyolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere (bentonit vs.) göre daha stabildir. Petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında tercih edilen bir kil mineralidir. Yüksek bağlayıcılığa sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle balık, kümes hayvanları ve küçük baş hayvan yemlerinin peletlenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlamış ve domuzlar için kullanılan yağlı tip yemlerden tavşanlar için kullanılan lifsi yemlere kadar bir çok farklı türde yemlerin peletlenmesinde başarılı sonuçlar vermiştir. Sepiyolit kullanım alanları en detaylı hali ile Şekil 2.10'da verilmiştir(Sabah ve Çelik, 1999).



Şekil 2.10 Sepiyolit kullanım alanları.

2.5.3 Sepiyolitlerin Fiziksel Özellikleri

Tablo 2.7 Sepiyolitlerin fiziksel özellikleri.

YAPI	Lifsi, toprağımsı
GÖRÜNÜM	Kaygan
RENK	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
LİF BOYUTLARI Uzunluk x Genişlik x Kalınlık	100 Å-3 ile 5 µm x 100-300 Å x 50-100 Å
GÖZENEK BOYUTLARI	
Mikropor çapı	15 Å
Mezopor yarıçapı	15-45 Å
YOĞUNLUK	2-2.5 g/cm ³
SERTLİK (Mohs'a göre)	2-2.5
KIRILMA İNDEKSİ	1.50

2.5.4 Sepiyolitlerin Fizikokimyasal Özellikleri

2.5.4.1 Sorptif Özellikleri

Sepiyolit kendine has yapısı itibariyle yüksek sorpsiyon performansının bir sonucu olarak, bünyesinde ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300°C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır. Sepiyolit genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Sepiyolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile apolar bileşikler ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Fakat apolar bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Sabah ve Çelik, 1999).

2.5.4.2 Yüzey Alanı Modifikasyonları

Sepiyolit süspansiyonları sulu ortamda pH 8.5 civarında tampon bir pH oluşturmaktadırlar. Beyaz ve kahverengi Türk sepiyolitleri ile pH'ya bağlı olarak yapılan zeta potansiyel

ölçümlerinde, beyaz sepiyolitın sıfır yük noktası (syn) pH 4, kahverengi sepiyolitın sıfır yük noktası ise pH=5 civarında olduğu görülmüştür. Katyon değişiminden kaynaklı, çok değerlikli iyonların (Ca^{+2} , Al^{+3} , Pb^{+2} , Co^{+2}) magnezyum ile yer değiştirerek yüzeyin yükünü tayin etmede etkin oldukları tespit edilmiştir (Sabah vd., 1998).

2.5.4.3 Termal Özellikleri

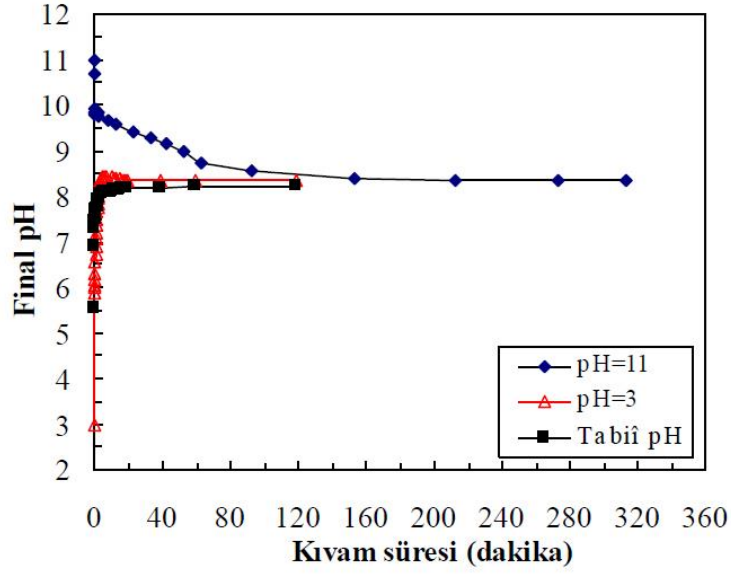
Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, bünyesindeki su molekülleri farklı termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır.

2.5.4.4 Katalitik Özellikleri

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Heterojen katalizörlerin etkinlik, seçicilik, büyük yüzey alanı, mekanik direnç ve termal stabilite gibi önemli özellikleri, katalizör taşıyıcının gözenekli yapısı ile yakından ilgilidir. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı sepiyolit minerali, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak simektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür.

2.5.4.5 Kolloidal Özellikleri

Sepiyolitın kolloidal davranışını belirleyebilmek için, bir süspansiyonda doğal, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak yapılan çalışma görülmüştür ki, sepiyolitın yapısal denge pH'sına (pH=8.5) yaklaşık 18 dakikada eriştiği; buna karşılık başlangıç pH'sı 3'e ayarlanan sepiyolit süspansiyonunun 14 dakika içinde, başlangıç pH'sı 11'e ayarlanan süspansiyonun ise 3,5 saatte tabi denge pH'sına ulaşmıştır. Şekil 2.11 'de verilen çalışma sonucuna göre sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8.5 civarında tampon bir pH oluşturdukları anlaşılmaktadır.



Şekil 2.11 Farklı başlangıç pH'larda kıvamlandırılan sepiyolit süspansiyonlarının pH-profilleri(Sabah vd., 1998).

2.5.4.6 Reolojik Özellikleri

Sepiyolit jel oluşturma performansı gösteren önemli iki kil mineralinden ilkidir. İkincisi ise Paligorskittir. Diğer killere göre nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile, yüksek viskoziteli ve stabil süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, apolar karakterde çözücülerle de duraylı süspansiyonlar oluşturabilir. ancak, daha önceden sepiyolit hidrofili yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gereklidir. Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde,

Sepiyolit in iğnemsı yapıdaki partiküllerinin aglomera yapıda olduğu ve bunların çalı-ot kümelerini andıran geniş lif grupları oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığınları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılarak sıvıyı bünyelerine hapseder ve bu yolla süspansiyonun kalın akışlı olmasına neden olurlar. Bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan (Non-Newtonian) davranış biçimi gösterirler(Sabah ve Çelik, 1999).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada katkısız çimento olarak bilinen CEM I 42,5 R tipi çimento kullanılmıştır. Çimento klinkeri içerisindeki Cr(VI)'nın fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştirilmesi ve adsorpsiyon performanslarının kıyaslanabilmesi amacıyla Manisa – Gördes bölgesine ait klinoptilolit tipi zeolit ve Eskişehir – Sivrihisar bölgesinden edinilen β sepiyolit kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan zeolit ve sepiyolit numunelerinin XRF cihazıyla elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.1 'de verilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan CEM I 42,5 R tipi portland çimentosunun, TS 197-1'e uygun olarak elde edilen kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Zeolit ve sepiyolit numunelerinin tam kimyasal analizleri.

	Zeolit	Sepiyolit
Kızdırma Kaybı	11,92	24,14
CaO ,%	6,22	1,22
SiO ₂ ,%	62,05	47,19
Al ₂ O ₃ ,%	11,86	0,70
Fe ₂ O ₃ ,%	1,19	0,09
MgO ,%	1,56	26,69
LSF ,Cal.	3,28	0,91
Alümina Oranı , Cal.	9,93	7,78
Silika Oranı ,Cal.	4,75	59,73
Toplam Alkali ,Cal.	3,27	0,00

Tablo 3.2 CEM I 42,5 R tipi portland çimentosunun kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal kompozisyon	
SiO ₂ ,%	18,85
Al ₂ O ₃ ,%	5,14
Fe ₂ O ₃ ,%	2,74
CaO ,%	62,74
MgO ,%	2,36
SO ₃ ,%	3,52
Na ₂ O ,%	0,31
K ₂ O ,%	0,70
Kızdırma kaybı, %	3,43
Fiziksel özellikler	
Özgül ağırlık	3,08
Blaine inceliği, m ₂ /kg	331
Priz başlama süresi, dak.	160
Priz sonu süresi, dak.	225
Basınç dayanımı, MPa	
2 günlük	24,7
7 günlük	39,7
28 günlük	51,6

3.2 Kullanılan Cihazlar

Çimento numunesinin klinker öğütme işlemleri TS 7700 'e uygun Bond değirmeninde yapılmıştır(Şekil 3.1). Numunelerin tartım işlemleri için Sartorius Secura 6102-1S marka hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 3.2). Çimentonun kimyasal analizinde Philips marka PW2400 model Enerji Dağılım X-Ray Floresan Spektroskopisi cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.3). Cr(VI) analizleri için HACH DR 2700 marka taşınabilir tip UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.4). Cr(VI) tayininde yapılan karıştırma işlemleri IKA C-MAG HS7 marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıyla yapılmıştır. Scott Gerate Handylab-1 marka pH metre ile pH ölçümleri yapılmıştır. Kırınım desenleri incelemeleri Philips marka Philips/panalytical PW3100/00-Cubix model XRD cihazı ile yapılmıştır(Şekil 3.5). Thermo Scientific Apreo S marka SEM cihazı ile kristal yapıları görsel olarak incelenmiştir(Şekil 3.6). özgül yüzey alanları ve gözenek hacmi tayininde Micromeritics Gemini V marka Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET) kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Bond değirmeni



Şekil 3.2 Hassas terazi



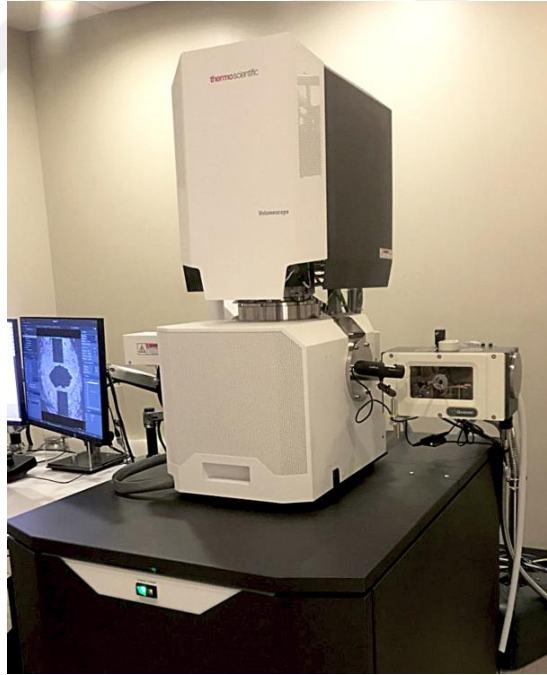
Şekil 3.3 XRF cihazı



Şekil 3.4 UV-VIS Spektrofotometre cihazı



Şekil 3.5 XRD cihazı



Şekil 3.6 SEM cihazı

3.3 Kullanılan Kimyasallar

Araştırma konusu olan doğal zeolit ve sepiyolit kimyasal yollarla aktivasyon işlemlerinde NaOH ile hazırlanan bazik çözelti ve HCl ile hazırlanan asidik çözelti kullanılmıştır. Çözeltilerin konsantrasyonları ve hazırlanma şekilleri aşağıda belirtilmiştir.

3.4 Yöntem

Bu çalışmadaki zeolit ve sepiyolit katkısının CEM I 42,5 R çimentosu klinkerine ağırlıkça % 5 oranında yer değiştirilerek (ikame edilerek) TS EN 196-10'a göre Cr(VI) miktarı tespitinde, deneylerde kullanılacak klinkerdeki Cr(VI)'yı adsorplama ajanı olarak görev alacak zeolit ve sepiyolit, klinkerin öğütme aşamasındaki performansının değerlendirilmesi için Bond değirmeninde 2900 Blaine olacak biçimde birlikte öğütülmüştür. Klinoptilolit tipi zeolit ve β -sepiyolit CEM I 42,5 R tip çimento içerisindeki Cr(VI)'nın tutulmasında ne kadar süre etkili olduğunu öğrenebilmek için ikame edildiği gün ve 7-28-60-90 günlük bekleme sürelerinde krom analizlerine başvurulmuştur.

Zeolit ve sepiyolit doğal halde ikamesi, ısı ve kimyasal koşullandırma (morfolojik değişimlerin oluşturulması) uygulanmış halde olmak üzere farklı deney numuneleri oluşturulmuştur. Bekletme süreleri sonlarında çimento içerisindeki Cr(VI) tutma performansları incelenmiştir.

Isıl aktivasyon için, hem zeolit hem de sepiyolit numuneleri fırında 300°C sıcaklıkta 2 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Soğumuş olan malzeme, ağzı kilitlenebilen saklama kaplarına koyulup deney zamanı gelene kadar muhafaza edilmiştir. Asit aktivasyonunda HCl, baz aktivasyonunda NaOH kullanılmıştır.

Çimentodaki suda çözünen Cr(VI) derişimini 2 ppm seviyesine veya daha düşük bir değere çekebilmek için öncelikle CEM I 42,5 R tip çimentodaki suda çözünen Cr(VI) miktarı tespit edilmiştir. Bunun için CEM I 42,5R numunesinin homojenizasyonu akabinde, numunenin suda çözünen Cr(VI) miktarı tespit edilmiştir.

CEM-I Çimentosu için Tablo 2.3 'de verilmiş olan TSE'nin belirlemiş olduğu standartlara göre %95 bileşen olarak klinker olması gerektiğini söylemektedir. Geriye kalan %5 lik kısım ise alçı taşıdır. Bu sınır değer göz önüne alınarak suda çözünebilir Cr(IV) tayininde, 450g olarak tartılarak beton laboratuvarından alınacak süzüntülerin klasik kimyasal analizi için hazırlanan bileşim şöyledir.

Numune Bileşimi : %5 Zeolit / Sepiyolit ikamesi için

142,5 g Zeolit/Sepiyolit + 2707,5 g Klinker + 150g Alçıtaşı

Her bir deney numunesinden, çimento klinkerinin öğütme aşamasında ikamesi ve 7,28,60,90 gün bekletme süreleri sonlarında farklı olacak şekilde 5 defa yapılacak Cr(VI) analizleri için gereken süzüntünün sağlanmasında bir defada gerekli olacak 450g çimento harcından 5 kez ölçüm alınabilmesi için min. 2250g numune bileşimine ihtiyaç duyulmuştur.

Cr(VI) tayini difenilkarbazit metodu ile gerçekleştirilmiştir. Asidik ortamda Cr(VI) iyon değişimi, kromun difenilkarbazitle yaptığı viyole (kırmızı-menekşe) renkli kompleks aracılığıyla spektrofotometrik olarak 540 nm'de absorbansının spektrofotometrik ölçümü ile tespit edilmiştir. Bu yöntem, kliniptolit tipi zeolitin ve β -sepiyolitinin ikameleri akabinde ve bekletme süreleri sonlarında tekrarlanmıştır.

Doğal haldeki zeolit ve sepiyolitlere uygulanan koşullandırmalar ile kristal büyüklükleride meydana gelmiş olabilecek değişimleri değerlendirebilmek ve yüzey safsızlıklarının varlığına dair bilgiler edinilebilmesi ve kıyaslanabilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleme tekniğine başvurulmuştur.

Uygulanan koşullandırmalar neticesinde yüzey alanları çeşitli şekil ve derecelerde etkilenen doğal zeolit ve sepiyolitinin kristal yapılarında değişimlerin ne ölçüde gerçekleştiğini gözlemlemek amacıyla, işlemler öncesi ve sonrasında örnekler üzerinde gerçekleştirilen XRD analizlerinden elde edilen kırınım desenleri incelenmiştir.

Doğal zeolit/sepiyolitlerin özgül yüzey alanları ve kristal yapıları üzerindeki etkilerinin değerlendirilebilmesi için BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı) analizlerine başvurulmuştur.

3.4.1. Aktivasyon deneyleri

Klinoptilolit tipi zeolit ve β -sepiyolit numuneleri adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla asit, baz ve ısı aktivasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

3.4.1.1 Numunelerin Hazırlanması

Adsorpsiyon ajanları olarak görev alacak zeolit ve sepiyolit karışık tanecik boyutu stabil olmadığından elenerek ayrılmıştır. Kullanılacak numuneler 3mm elek altı olacak şekilde öğütülmüş bu numune saf su ile tamamen berraklaşana kadar yıkanmıştır. Yıkanan klinoptilolit 24 saat boyunca 120 °C'de etüvde tutulmuştur. Bu numuneler adsorpsiyon koşullandırılmalarının hazırlanmasında da kullanılmıştır.

3.4.1.2 NaOH ile Modifikasyon

Araştırma konusu olan Cr(VI) adsorpsiyon ajanı olarak görev alacak zeolit aktivasyonu için kullanılacak kimyasalların seçiminde, literatür araştırmalarında zeolitlerde aktivasyon performanslarının artırılmasına yönelik deneysel çalışmalar göz önüne alınarak 2 M NaOH çözeltisinin kullanımının uygun olacağı değerlendirilmiştir.

2 M NaOH çözeltisi kullanılarak, 6 lt çözeltiye 400gram doğal zeolit/sepiyolit ilave edilerek ve 2 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından doğal zeolit/sepiyolit filtre kağıdıyla süzülecek ve iki defa saf su ile durulanıp tekrar süzölmüştür. 12 saat 120 °C'de etüvde kurutulduktan sonra kuruma sonucu oluşmuş topakların giderilmesi için çok kısa süreyle laboratuvar tipi çeneli kırıcıda yeniden öğütölerek 3mm elekten geçebilecek inceliğe getirilmiştir.

3.4.1.3 HCl ile Modifikasyon

HCl asit çözeltisi kullanarak doğal zeolitlerin asitli ortamda uygulamalarıyla ilgili literatür verilerine (Uğurlu ve Pınar, 2004; Yılgin ve Akkoca, 2008; Toprak ve Girgin, 2000; Küçükyıldırım, 2013) dayanılarak 0,5 M HCl çözeltisinin kullanılması uygun görülmüştür.

246 ml HCl' yi saf su ile 6 litreye (6000 ml) tamamlamak suretiyle 0,5 M HCl çözeltisi elde edilen ve bu çözeltiye 400 gram doğal zeolit/sepiyolit eklenerek NaOH için anlatılmış ön işlem için izlenen işlem basamakları aynen uygulanmıştır. Şekil 3.7 'de asit ve baz çözeltileri ile uygulanan kimyasal koşullandırmanın karıştırma işlemi verilmiştir.



Şekil 3.7 Karıştırma işleminin yapılış aşaması.

3.4.1.4 Isıl Modifikasyon

Yapılan araştırmaların verileri incelendiğinde görülmüştür ki, zeolitlerin 500°C sıcaklıklara kadar aktive edilmeleri mümkün olsa da sepiyolit için 300°C üst sınırdır. Sabah ve Çelik (1999)'a göre, 300 derece üzeri sıcaklıklarda sepiyolitte yapısal bozunmalar meydana geldiği ve moleküler elek özelliklerinde önemli performans kayıpları görülmektedir. Bu sebeple her iki mineral katkı türü için de ortak bir sıcaklık seçilmesi performansları açısından doğru bir kıyaslama yapılmasına elverişli olacağı göz önüne alınarak ideal sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Isıl aktivasyon için, fırında 300°C sıcaklıkta 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra desikatörde soğuması beklenmiştir. Soğumuş olan malzeme, ağız kilitlenebilen saklama kaplarına koyulup deney zamanı gelene kadar muhafaza edilmiştir.

3.4.2 Krom(VI) Derişiminin Tayini ve Hesaplama

Suda çözünen Cr(VI) tayini , ağırlıklı olarak Danimarka Standardı DS 1020'den alınmış olan TS EN 196-10 standardına uygun olarak aşağıda belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.4.2.1 İndikatör Çözeltilsinin Hazırlanması

0,125 gr tartılan difenilkarbazit , 50 mL balon joje içerisinde 25 mL saf su ile çözülmüştür. Etil alkol ile 50 mL'ye tamamlanan indikatör çözeltisi 1 hafta saklanabilir olmasına rağmen her bir deney uygulaması için taze olarak hazırlanmıştır.

3.4.2.2 Cr(VI) Analizlerinin Yapılması

$25 \pm 0,01$ gr deney numunesi (M) tartılarak ve 100 ml'lik behere konulmuştur. 50 ml saf suyu behere (V_1) ilave edildikten sonra beheri saat camı ile kapatılmış ve manyetik balık ile çözelti manyetik karıştırıcıda 15±1 dk. karıştırılmıştır. Ardından çözelti mavi bant filtre kâğıdından süzülerek renginin çok açık sarı olup olmadığını kontrol edilmiştir.

İki adet 50 ml'lik beherden 1 tanesinin içine 5ml süzüntü, diğer behere 5 ml su konulmuştur. İki beherin içerisine 5 ml di-fenil karbazit indikatörü eklenerek su ile indikatörün karıştırıldığı beher referans olarak ayrılmıştır. İki behere de 20 ml saf su eklenerek, pH 2,10-2,50 olacak şekilde 1,0 molar HCl ilave edilmiştir. Spektrometrede absorbans değeri ölçülerek konsantrasyon değeri kalibrasyon grafiğinden otomatik olarak hesaplatılmıştır.

$$\text{Cr(VI)} = C \times (V_1/M) \times (V_3/V_2) \% \text{ ppm}$$

C: Kalibrasyon grafiğinden bulunan Cr(VI) konsantrasyonu (Spektrofotometre de okunan değer), mg/L

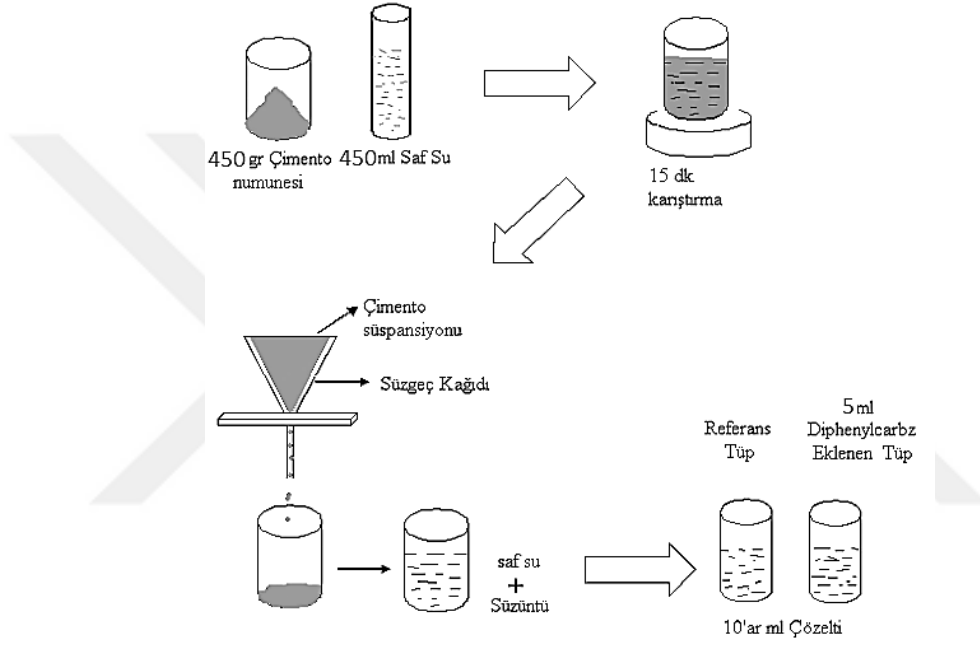
V₁:Çimento içerisine eklenen su hacmi, mL

M: Çimento numunesi ağırlığı, g

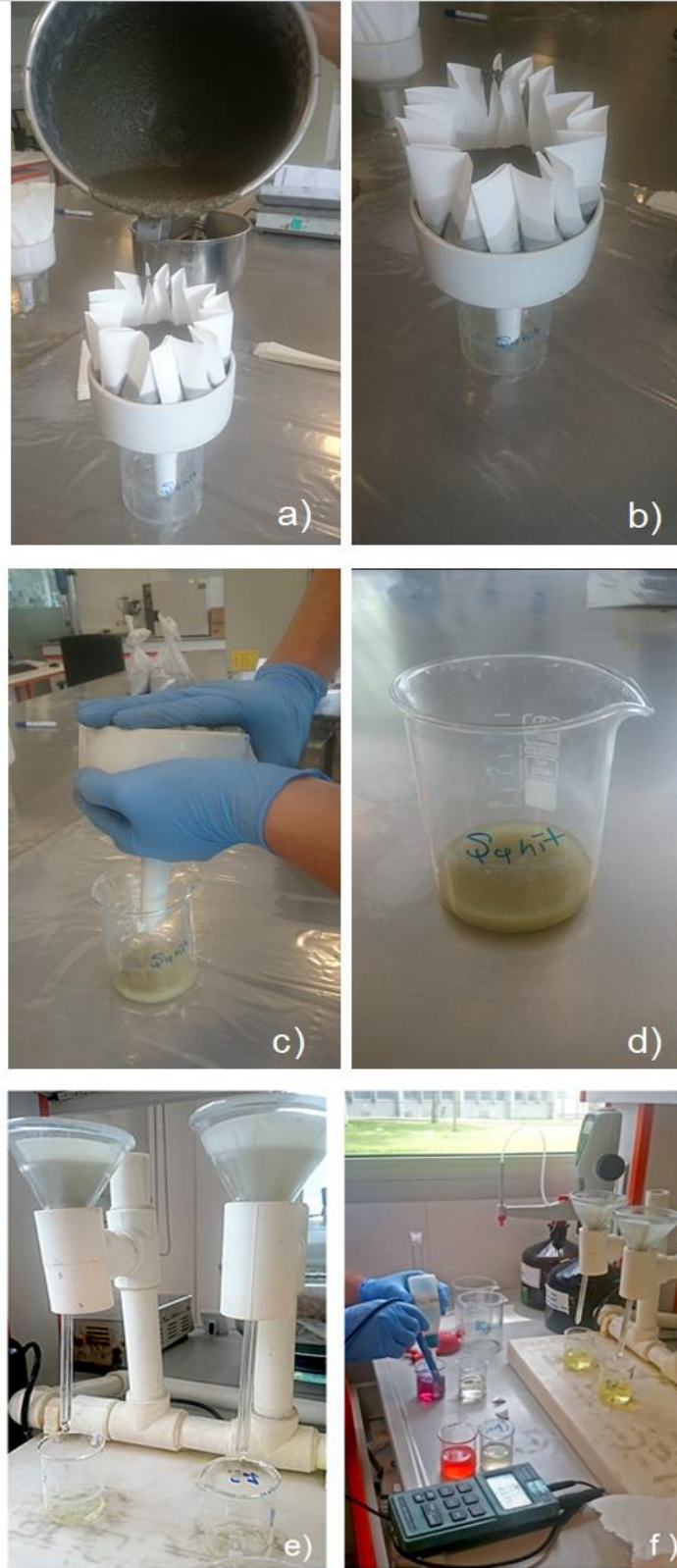
V₂: Küçük Beher içerisine alınan süzöntü hacmi, mL

V₃: Karışımın seyreltildiği balon hacmi, mL

(ppm cinsinden göstermek için % (kuru) kütle 10.000 ile çarpılmıştır.)



Şekil 3.8 Suda çözünabilir Cr(VI) tayini deney şeması



Şekil 3.9 Suda çözünebilir Cr(VI) tayini; a), b), c) çimento numunesinin filtre kağıdından süzülmesi işlemi, d) şahit numunenin eldesi, e) filtrasyon düzeneği, f) difenilkarbazit metodu uygulaması

3.4.3 XRD analizleri ve BET-yüzey alanı ölçümleri

Numunelerin ısı ve kimyasal koşullandırmalar öncesindeki ham halleri ve sonrasındaki kristal yapılarındaki değişimlerin analizleri XRD cihazı ile Batıçim Batı Anadolu Çimento Sanayii A.Ş bünyesi laboratuvarlarından , özgül yüzey alanları tayini ise Brunauer, Emmett, Teller (BET) analizleri ile İYTE MAM (Malzeme Araştırma Merkezi) Laboratuvarından hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir. BET analizi öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan degas ünitesine yerleştirilmiş ve 200°C’de 8 saat degas işlemi yapılmıştır. Bu işlemin ardından, örnekler sıvı azot sıcaklığında adsorbat olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren “adsorpsiyon izotermi” elde edilmiştir.

XRD analizi için toz halindeki örnekler pelet haline getirilerek kırınım desenleri elde edilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri üzerindeki pikler ve izotermiler literatürden edinilen deneysel veriler ve önceki tecrübelerle ve dayalı olarak yorumlanmıştır.

3.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile mikro yapı görüntülemesi

Numunelerin yüzey özelliklerini görüntüler üzerinden incelemek amacıyla X10000 büyütme ile SEM analizi yapılmıştır. SEM görüntüleri Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (EGE MATA) bünyesinde bulunan Thermo Scientific Apreo S marka taramalı elektron mikroskobu ile kaydedilmiştir.

Ham haldeki zeolit ve sepiyolitlerin mikroyapıları görüntülerinden edinilen bilgiler ile uygulanan kimyasal ve ısı koşullandırmaların etkilerinin kıyaslanabilmesi için; 300°C’de aktive edilmiş zeolit ve sepiyolit, 0,5 M HCl ile aktive edilmiş zeolit ve sepiyolit, 2 M NaOH ile aktive edilmiş zeolit ve sepiyolitlerin görselleri edinilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Tablo 4.1’de kimyasal özellikleri verilen CEM I 42,5R çimentosu kullanılmıştır. CEM I 42,5 R çimentosunun XRD analizi Şekil 4.1’de verilmiştir. Ham halde zeolit ve sepiyolit numunesinin kimyasal işlem öncesindeki safsızlık derecesinin belirlenmesinde oksit içerikleri belirlenmiş ve sonuçlar, Tablo 4.1’ de sunulmuştur.

Tablo 4.1 Çalışmada kullanılan CEM I Çimentosu ,sepiyolit ve zeolit numunelerinin kimyasal bileşimleri.

	CEM I 42,5 R	Zeolit	Sepiyolit
Blaine İnceliği m ² /kg	314	290,5	321
Özgül Ağırlık kg/m ³	3,11	2,23	2,38
Kimyasal bileşenler(%)			
Kızdırma Kaybı	2,17	11,92	24,14
CaO	64,02	6,22	1,22
SiO ₂	20,31	63,05	48,19
Al ₂ O ₃	5,64	11,86	0,70
Fe ₂ O ₃	3,27	1,19	0,09
MgO	1,64	1,56	24,69
SO ₃	2,86	0,03	0,02
Na ₂ O	2,86	0,58	0
K ₂ O	0,80	4,09	0
Na ₂ O	2,86	0,58	0
K ₂ O	0,80	4,09	0

Zeolit numunesinin SiO₂ oranının % 63,05, Al₂O₃ oranının ise % 11,86 değerlerindedir. Pratikte bu değerler sırasıyla % 65-72 ve % 10-12 aralıklarındadır. Sepiyolit numunesinin SiO₂ oranının % 48,2 ve MgO oranının ise %24,7 değerlerinde olduğu görülmektedir. Bu değerlerin de sırasıyla % 53,90 ±1.9 ve % 21-25 arasında olduğu belirtilmektedir[29]. Her iki numunenin de oldukça saf olduğu, özellikle sepiyolit numunesinin empüriteler açısından da saf minerale yakın olduğu anlaşılmaktadır.

Şahit numune olarak belirlenen üretimden alınmış CEM I 42,5R çimentosu klinkerine yapılan klasik Cr(VI) miktarı tespiti analizinde , suda çözünen Cr(VI) miktarının 23 ppm olduğu tespit edilmiştir.

Cr(VI) adsorpsiyon ajanı olarak görev alan zeolit ve sepiyolit numunelerinin ham halleri ve uygulanan kimyasal ve ısıt koşullandırmaların neticesinde farklı bekletme sürelerini kapsayan Cr(VI) analizlerinin sonuçları Tablo 4.2 olarak verilmiştir.

Tablo 4.2 Cr(VI) analiz sonuçları.

Bekletme süresi	CEM I Çimentosu	Ham Zeolit	300°C'de Aktive Edilmiş Zeolit	HCl Aktivasyonlu Zeolit	NaOH Aktivasyonlu Zeolit	Ham Sepiolit	300°C'de Aktive Edilmiş Sepiyolit	HCl Aktivasyonlu Sepiyolit	NaOH Aktivasyonlu Sepiyolit
(Gün)	Cr(VI) ppm								
0	23,25	23,7	12,8	24,48	23,15	23,75	11,19	14,72	27,66
7		23,65	15,49	23,99	23,55	23,45	13,89	12,17	27,7
28		-	16,32	-	-	-	11,79	20,34	-
60		-	20,86	-	-	-	18,69	-	-
90		-	23,04	-	-	-	22,46	-	-

Cr(VI) analiz sonuçlarına göre ;

- Zeolitın doğal hali ile ikame edilmesi ile yapılan analizde yine ~ 23ppm seviyesinde olduğu kaydedilmiştir. 7 günlük bekletme süresi ile adsorpsiyon aktivitesi olup olmayacağını görebilmek için 7.gün sonunda tekrar bir Cr(VI) analizi yapıldığında ise sonucun değişmediği görülmüştür. Ham zeolit ikamesinin Cr(VI) giderimine uygun olmadığı not edilmiştir.
- Isıl aktivasyon uygulanmış zeolite bakıldığında ise klinker ile birlikte öğütülmesi sürecinde %50'lik bir giderim olduğu görülmüştür. Belirlenmiş olan bekletme süreleri sonunda yapılan analizlerde %50lik Cr(VI) tutma kapasitesini 28.güne kadar sağlıklı bir şekilde korumaktadır. 60.gün sonunda ise tamamı ile aktivasyon özelliğini kaybettiği ve ham zeolit performansına geri döndüğü görülmektedir.
- Zeolitlerde asit ve baz aktivasyonlarından beklenen performansın karşılanamaması sebebi ile 7.gün sonunda Cr(VI) analizlerine devam edilmemiştir.
- Ham sepiyolit de Cr(VI) tutma performansı açısından ham zeolit özelliklerini taşıdığı belirlenmiştir. Cr(VI) giderimine uygun olmadığı not edilmiştir.
- 300°de ısı aktivasyon uygulanmış sepiyolit analizlerine bakıldığında ise, 300°de ısı aktivasyon uygulanmış zeolite göre daha iyi bir performans gösterdiği kaydedilmiştir.
- Asit aktivasyonlu sepiyolit de ilk analizde ısı aktive edilmiş sepiyolit kadar performans göstermiş olsa da 28 günlük bekletme süresi sonunda moleküler elek davranışını yitirdiği görülmüştür.
- Baz aktivasyonlu sepiyolitlerin yapılan öğütme sonu ve 7 günlük bekletme süresi sonundaki analiz sonuçları ham hallerine kıyasla hiç bir performans artışı göstermediğini ortaya koymuştur.
- Isıl aktivasyonda seçilen 300°C'nin sepiyolit kristal yapısındaki bozunmaların gerçekleşmeden önceki sıcaklık sınırı olduğu hatırlatması ile, zeolitlerde daha yüksek operasyon sıcaklıklarına çıkıldığında bozunma olmayacağını ortaya koyan çalışmaların teyidi için 500°C 'de de uygulanan alternatif ısı aktivasyon işlemi için de XRD analizi yapılmıştır.
- Uzun süreli krom tutma performanslarında öne çıkan ısı aktivasyonlu zeolit ve sepiyolit ham hallerine göre kristal yapılarındaki değişikliklerin yorumlanabilmesinde karakterizasyon yöntemi olarak XRD den edinilen difraktogramlara ek olarak , gözenek boyutlarını ve gözenek boyut dağılımındaki

değişimleri saptayabilmek için de yüzey alanı ölçüm metodu olarak Brauner-Emmet-Teller (BET) analizinden yararlanılmıştır. BET sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir.

Yüzey alanları çeşitli şekil ve derecelerde etkilenen doğal zeolit ve sepiyolit kristal yapılarındaki değişimin derecesini belirlemek amacıyla, ısı işlemler öncesi ve sonrasında XRD analizlerinden elde edilen difraktogramlar, zeolit için Şekil 4.1 a)’da , sepiyolit için Şekil 4.1 b)’de verilmiştir.

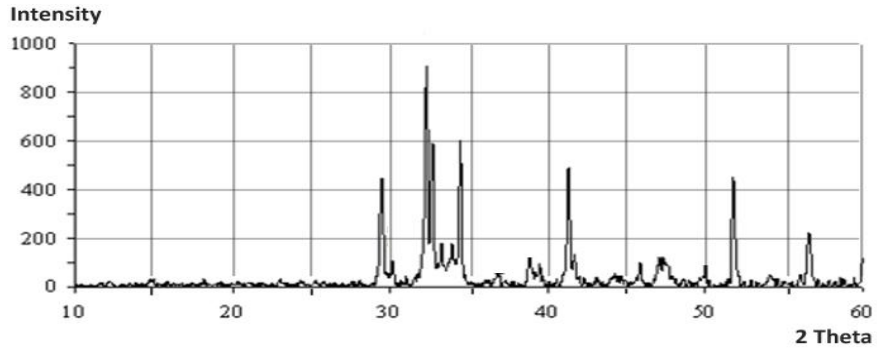
Tablo 4.3 BET sonuçları.

Numune	$S_{BET} (m^2/g)^a$	$V_{Total} (cm^3/g)^b$	$D_{BET} (nm)^c$
Doğal Zeolit	15.5983	0.061206	15.69558
300°C Zeolit	24.7588	0.150008	37.10451
Doğal Sepiyolit	175.9460	0.378848	4.38043
300°C Sepiyolit	182.5299	0.703448	7.36106
	^a BET Yüzey Alanı	^b Gözenek Hacmi	^c Gözenek Boyutu

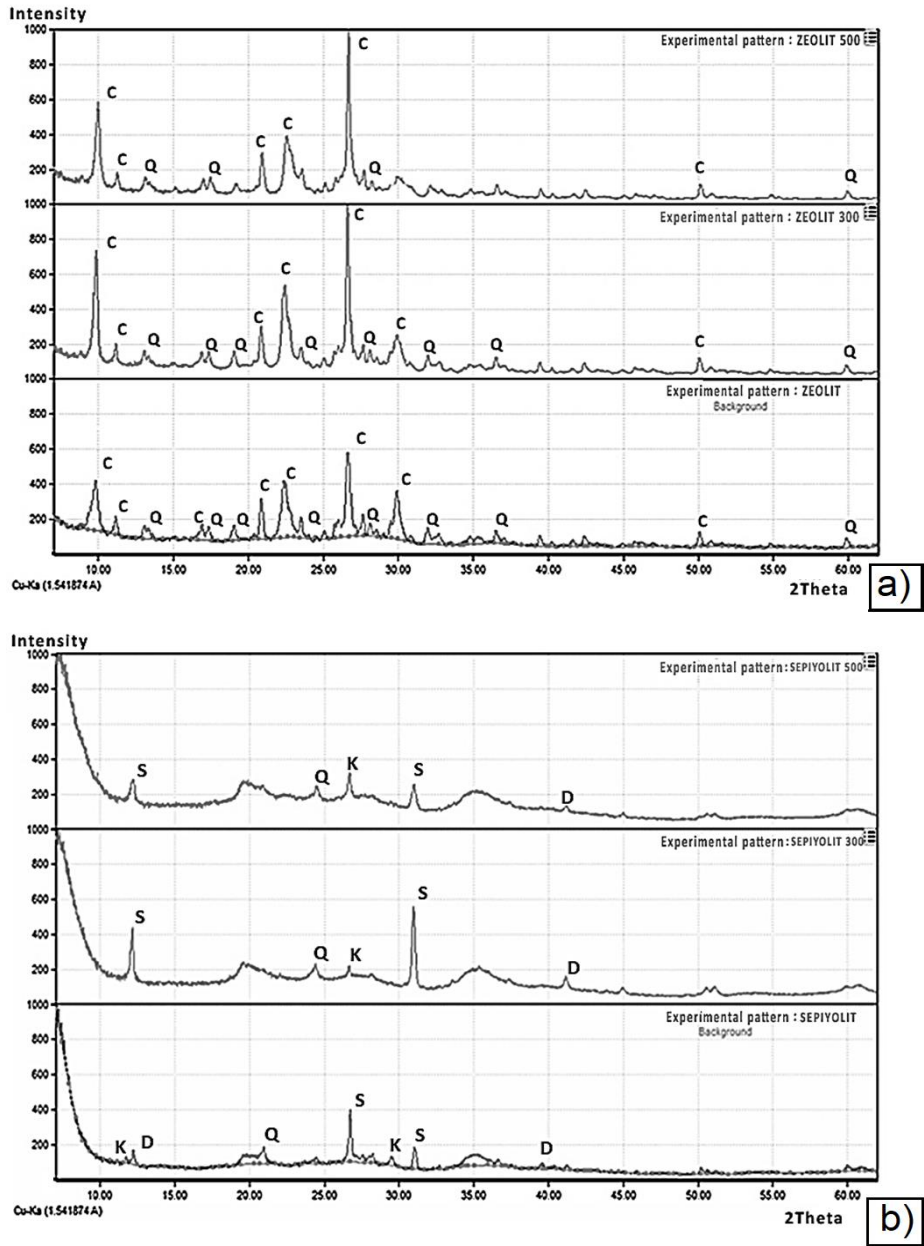
Tipik olarak, mikroporlar için eşik değeri 2 nm'nin altındaki çaplar olduğu bilinmektedir. Mezoporlar ise 2 nm ila 50 nm arasında bir çapa sahiptir. Genel olarak, belirli yüzey alanındaki artış ise adsorbanlar için daha iyi adsorpsiyon performansı sağlanmasını ortaya koymaktadır. Doğal haldeki zeolitlerin yapısında, katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulmuş, birbirine, bağlı kanallar bulunan boşlukların büyüklüğü tipik olarak 0,3-20nm arasında değiştiği bilinmektedir(Konuk,2013). Çalışmada kullanılan zeolit numunesinde yapısındaki kanal açıklığının bu aralıkta olduğu görülmektedir.

Özgül gözenek hacimlerinin oldukça küçük olması özgül yüzey alanlarının da küçük olacağı anlamına gelmemektedir. Gözenek boyut dağılımı gözenek yarıçapının küçük olduğu bölgelere kaydırsa özgül yüzey alanı yükseldiği görülmektedir. Diğer bir ifade ile özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanının büyüklüğünü değil de gözenek yarıçapının küçüklüğü etkilemektedir.

Sepiyolitte katyon değişimi Si^{+4} ’nın üç değerlikli Al^{+3} tarafından ornatılması sonucunda elektriksel yükün dengelenmesi ve kırık bağların varlığına atfedilmektedir. Söz konusu kırılmış kimyasal bağların, özellikle iyi kristalleşmiş sepiyolitlerde, katyon değişim kapasitesinin başlıca nedenlerinden birisi olduğu savunulmaktadır(Sabah vd., 1998).



Şekil 4.4 CEM I 42,5 R çimentosunun XRD analizi.



Şekil 4.5 Isıl işlemler öncesi ve sonrasında XRD analizlerinden elde edilen kırınım desenleri,
a) zeolit , b) sepiyolit

Şekil 4.4. İncelendiğinde CEM I 42,5 R çimentosunun, $[C_3S\text{-Alite } (3CaOSiO_3), C_2S\text{-Belit } (2CaOSiO_3), Cc\text{- Kalsit } (CaCO_3) \text{ ve } CH\text{-Portlandit } (Ca(OH)_2)]$ 'lerden oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.5. İncelendiğinde ise aşağıdaki durumlardan söz edilmektedir.

Zeolit için ;

- Zeolitin, Q: Kuvars , C: Clinoptilolite lerden oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.1-a) 'daki XRD grafiğinde görüldüğü gibi, ana faz $[KNa_2Ca_2(Si_29Al_7)O_{72}.24H_2O]$ kimyasal formüle sahip klinoptilolit tipi zeolittir. Minör faz olarak kuvars $[SiO_2]$ içermektedir. Şekilde görüldüğü gibi klinoptilolit tipi zeolit, kalsiyum ve potasyum bakımından zengindir.
- Grafiklerdeki keskin ve net tepeler, örneklerin kristallinitesinin yüksek olduğuna işaret etmektedir. Diğer bir deyişle, çalışmada kullanılan zeolitin genel mineralojik yapısının düzenli (kristal) olduğu anlaşılmaktadır
- $500^\circ C$ 'ye kadar uygulanan ısı işlemin zeolitin kristal yapı bütünlüğünü bozmamakla birlikte, kristal yapıyı az miktarda zayıflattığı şeklinde yorumlanmıştır..

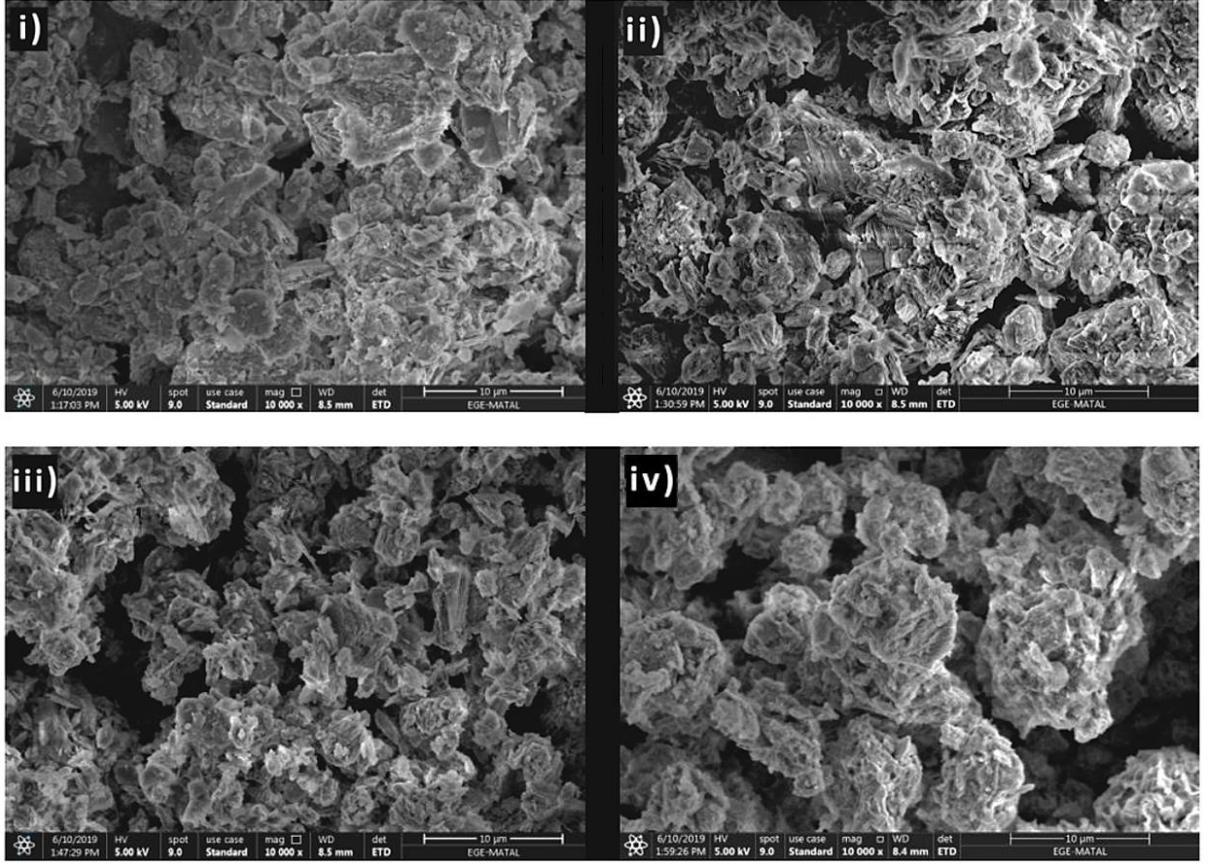
Sepiyolit için ;

- XRD analizinde kuvars, dolomit ve kalsit $[CaCO_3]$ içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.1-b) 'de gösterilen grafikte görüldüğü üzere, ana faz, $(Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6H_2O)$ kimyasal formülüne sahip sepiyolittir ve minör fazlar olarak az miktarda kuvars $[SiO_2]$, dolomit $[CaMg(CO_3)_2]$, montmorillonittir. Minör fazlar gang mineralleri olarak değerlendirilir.
- Sepiyolit magnezyum bakımından zengindir.
- Numune olarak amorf agregalar halinde oluşan ve tabakalı bir yapıya sahip olan sedimanter β -sepiyoliti kullanılmıştır. Grafikte kimyasal bileşimlerin okunduğu tepelerin düşük ve en genişliklerinin yüksek olması bu durumu ortaya koymaktadır.
- $500^\circ C$ 'de ısı koşullandırma neticesinde kristal yapıyı sergileyen pikin neredeyse tamamen kaybolduğu, görünen başlıca pik olarak sepiyolit içerisinde yer alan kuvars kristalinin kaldığı gözlenmektedir. Sonuç olarak $500^\circ C$ 'de ısı işlem sonrasında kristal yapının büyük ölçüde bozularak, malzemenin tamamen amorflaşmaya başladığı şeklinde yorumlanmıştır.

Bu çalışmada Cr(VI) adsorbanları olarak klinoptilolit tipi zeolit ve β -sepiyolit ham halleri ile uygulanan koşullandırmalar neticesinde meydana gelmiş olan görünür yüzey özelliklerindeki değişimlerin incelenmesinde başvurulmuş taramalı elektron mikroskopundan edinilen görseller Şekil 4.2’de ve Şekil 4.3’de sırasıyla zeolit ve sepiyolit olarak verilmiştir.

Doğal(ham) halleri ile, ısı ve kimyasal koşullandırmalar uygulanmış olarak incelenen zeolit ve sepiyolit yüzey morfolojisi birbirleri ile karşılaştırıldığında çok farklı olmadığı görülebilir. Genel olarak, yüzey pürüzlülüğünün ısı koşullandırma ile arttığı, bunun da bunun Cr(VI) deneyleri sırasındaki artan temizleme verimleri ile doğrusal olarak ilişkili olduğu söylenebilir.



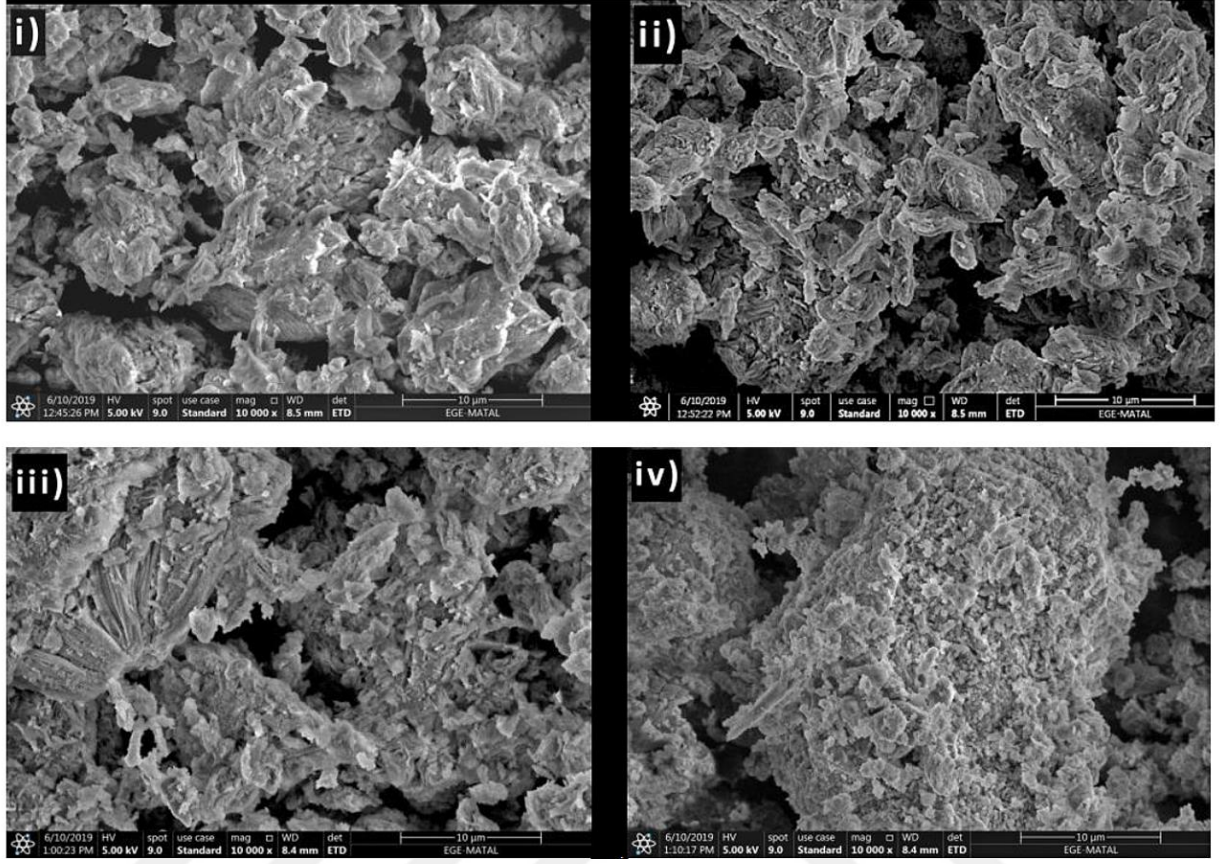


Şekil 4.3 SEM mikrografları i) Doğal klinoptilolit (zeolit) , ii) 300°C’de aktive edilmiş zeolit, iii) 0,5 M HCl ile aktive edilmiş zeolit, iv) 2 M NaOH ile aktive edilmiş zeolit.

Doğal zeolitin yüzey morfolojisi, düzenli kenarlarla pürüzsüz görünmektedir. Buna karşılık, kimyasal konsantrasyonlar ile değiştirilmiş zeolitlerin yüzey morfolojileri aşınmış kenarlara sahip daha pürüzlü bir görünüm sergilemektedir. Böyle bir kenar modifikasyonu, genel spesifik yüzey alanının yanı sıra doğal zeolit adsorbanının gözenek ebadı ve hacmini potansiyel olarak artıracığı ile ilişkilendirilmektedir.

Öte yandan, ısı koşullandırma uygulanmış modifiyeli zeolitin, doğal haldeki zeolit ve diğer modifiyeli zeolitler arasında pürüzlü bir ara yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir.

Bu zeolit örneklerinin SEM görüntülerinde yüzey morfolojilerinde ayırt edici olmayan bir değişiklik ile nispeten pürüzsüz yüzeyler göstermiştir. Bununla birlikte, ısı işlemin zeolitte BET spesifik yüzey alanı, gözenek ebadı ve hacmi üzerindeki etkisi ölçülmüş ve Tablo 4.3’de verilmiş, adsorpsiyon ile Cr(VI) giderimi ise Tablo 4.2 ’de detaylandırılmıştı.



Şekil 4.4 SEM mikrografları i) Doğal β -sepiyolit , ii) 300°C’de aktive edilmiş sepiyolit, iii) 0,5 M HCl ile aktive edilmiş β -sepiyolit, iv) 2 M NaOH ile aktive edilmiş β -sepiyolit.

Çalışmada küçük yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan ve tabakalı bir yapıya sahip olan sedimanter β -sepiyoliti kullanıldığı SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır.

Şaşırtıcı bir şekilde, ısı modifiye sepiyolitlerin yüzey morfolojileri ısı işleminden önce elde edilen SEM görüntülerine kıyasla belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Görsel üzerinde de fark edilebileceği gibi HCl konsantrasyonuna sahip koşullandırılmış sepiyolitinin yüzey morfolojisindeki küçülmüş tane boyutları adsorpsiyon giderim verimliliklerinde iyi bir şekilde belirlenmiştir. Fakat Cr (VI) tayini deneylerindeki bekletme sürelerinde performansını ısı koşullandırma kadar koruyamaması kanal açıklıkları farkından ileri gelebilmektedir.

5. SONUÇ

CEM I 42,5 R çimentosunun ve zeolit mineralinin kristal mineralojik yapılarının kristal, sepiyolit mineralinin mineralojik yapısının ise amorf yani düzensiz bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

Kimyasal koşullandırmalar sonrasında elde edilen adsorpsiyon performanslarının incelemesinde, ısıtma işlemi uygulanan adsorban örnekleriyle karşılaştırıldığında daha düşük gözenek açıklığı sağlama verimi kaydedilmiştir. Bu nedenle kimyasal koşullandırmaların adsorpsiyon performansını arttıramadığı sonucuna varılabilir. Bu durum, adsorban yapısını değiştirmek için kimyasal işlem sırasında kullanılan yetersiz süre veya uygun olmayan molariteden dolayı olabilir.

NaOH çözeltisi ile koşullandırmanın sonucunda Gördes zeolitinin yüzey alanında meydana gelen dramatik düşüş ile ilişkilendirilebilecek durum, büyük ihtimalle yapısından uzaklaşan Si ve Al iyonlarının çözeltide yer alan Ca, Na gibi diğer katyonlarla birlikte yeni katı fazlar oluşturması ve bu fazların zeolit yapısındaki gözenekleri tıkamasıdır. Literatürden edinilen önceki çalışmaların verilerinde bu durumla örtüşen çeşitli verilere ulaşmak mümkündür (Polatoğlu, 2005). Aynı durumun sepiyolit için de geçerliliği söz konusudur.

HCl çözeltisi ile yapılan asidik koşullandırmanın sepiyolit numunesinin ilk 7 gün süresince yüzey alanının büyük ölçüde artmasına dayanarak, gözenekleri tıkayan bazı zayıf kristalli veya amorf yapıdaki safsızlıkların asit yıkaması sonucunda çözünerek tıkalı gözeneklerin açılması durumu ile açıklanabilir. Öte yandan, adsorbanların ısıtma koşullandırmaları neticesinde mezopor oluşumunun tetiklendiği BET analizlerinde görülmüştür.

Klasik Cr (VI) tayini deneyler sonuçları ışığında; Cr (VI) molekülleri, adsorpsiyon bölgelerine daha kolay bağlanabildiğinden ve böylece adsorpsiyon kapasitesini ve genel adsorpsiyon giderim verimliliğini arttırdığından, gözenek boyutundaki artışın adsorpsiyon işlemini de kolaylaştırdığı anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Scientific Committee On Toxicity,2002, Ecotoxicity And The Environment,” Risks To Health From Chromium VI In Cement”, Brussels.

TRGS 613,1993, Technische Regeln für Gefahrstoffe – Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zement und chromathaltige Zementhaltige Zubereitungen.

Hills, L., Johansen V.,2007, V.C., "Hexavalent Chromium in cement manufacturing", *Portland Cement Association PCA R&D*, 2983.

Yalçın, F., Yılmaz, B., 2007, "Çimento Süspansiyonalarında Cr(VI)’nın Farklı İndirgenler Karşısında İndirgenme Özellikleri" - Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kütahya.

Postacıoğlu, B.,1986, “Bağlayıcı Maddeler”, Cilt 1, Teknik Kitaplar Yayınevi, 5-38., İstanbul.

Yeğınobalı, A.,1999, Erdoğan, K., Çimento ve Betonda Mineral Katkıları. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Çimento ve Beton Araştırma Geliştirme Enstitüsü Seminer Notları-4, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara, 18s.

Gündeşli, U.,2008, Uçucu Kül, Silis Dumanı Ve Yüksek Fırın Cürufunun Beton ve Çimento Katkısı Olarak Kullanımı Üzerine Bir Kaynak Taraması., Çukurova Üniversitesi, Adana.

DPT,2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, “Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri IV (Çimento Hammaddeleri) Çalışma Grubu Raporu”, Ankara, DPT: 2614 – ÖİK: 625.

Göçer, C.,2009, Çimento Kimyası-I: Hammaddeler, İstanbul: Nuh Çimento Eğitim ve Sağlık Vakfı Yayınları, 66-67.

Tunç, T.,2007, Çimentolarda Çözünebilen Cr(VI) Giderimi, Pamukkale Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Denizli.

Yeprem, H. A., 2003, Dolomit Refrakter Üretiminde Kullanılacak Yerli Bir Dolomitin Sinterlenme Karakterizasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 144s.

Kuleli, Ö., 2009, “Çimento Mühendisliği El Kitabı” Ankara.

Çelik, E., Tekmen Ç.,2004, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi. Cilt: 6 Sayı: 2 s. 81-93 Mayıs.

DPT, 2000, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu.
Güngörmüş, H.,2015, Çimentodaki Suda Çözünen Krom(VI)’nın Farklı İndirgenler Yardımıyla İndirgenmesi, Pamukkale Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Denizli.

TS EN 197-1,2012, Çimento - Bölüm 1: Genel Çimentolar - Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü.

İncesu, Y.,2000, Çimento Sektörü Raporu, Başbakanlık, Ankara.

Şen, B., 2006, Çimento Süspansiyonlarında Cr^{+} Bileşiklerinin Zeolitle Adsorbsiyonunun Araştırılması, Dumlupınar Üniversitesi,Kütahya.

Kahraman, N.,2012, Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Gideriminde Beyaz Çürükçül Fungus Lentinus Concinnus Kullanımı, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Elian, E.A., Henk, J., 2008, Clinical Differences between Atopic and Atopiform Dermatitis, International Symposium of Atopic Dermatitis, Kyoto, Japan.

Bock, M., Schmidt A., 2003, Contact Dermatitis And Allergy,Occupational Skin Disease In The Construction Industry, British Journal of Dermatology, Vol 149, 2003, pp 1165-1171.

Karataş, D., 2011, Sepiyolit Kiline Kuvaterner Amin Surfaktanlarının Adsorbsiyonunun Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

Moral, E., 2006, Farklı İyon Değiştirici Reçineler Ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini, Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,İsparta.

Konuk, D., 2013, Bir Zeolit-Tabakalı Çift Hidroksit Kompozitinin Hazırlanması Ve Sulu Amonyum Pentaborat Çözeltilerinden Anyon Ve Katyonların Adsorpsiyonunda Kullanılması, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,Ankara.

Moshoeshe, M., Obuseng, V., 2017 “A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites”, American Journal of Materials Science, 7(5): 196-221.

Yurtseven, B., 2011, Kuaterner Amin Bileşikleri İle Modifiye Edilen Klinoptilolit Cr(VI) Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Pala, A., 2006, Doğal Zeolitlerin Atıksuda Kurşun Gideriminde Kullanılması, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,Konya.

Sabah, E., Çelik, M.S., 1999, Sepiyolit : Özellikleri ve Kullanım Alanları, 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu/14-15 Ekim, İzmir.

Eduardo R.H., 2000, Molecular Access To Intracrystalline Tunnels Of Sepiolite, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid,Spain.

Sabah, E., Sağlam, H., Özdağ, H., Çelik, M.S., 1998, “Türk Sepiyolitlerinin Elektrokinetik Özellikleri”, IV. Seramik Kongresi Bildirileri, s. 25-31, Eskişehir.

Küçükyıldırım, E., 2013, Kimyasal Veya Isıl İşlem Görmüş Klinoptilolit Zeolitinin Puzolanik Aktivitesinin Ve Katkılı Çimentolardaki Performansının İncelenmesi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

TS EN 196-10, 2011, Çimento Deney Yöntemleri - Bölüm 10: Çimentonun Suda Çözünebilir Krom (VI) Muhtevasının Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçimimde ve çalışmalarım sırasında tüm bilgi ve deneyimini benimle paylaşarak her aşamada yanımda olan çok değerli hocam *Yrd Doç.Dr. Kemal Köseoğlu* 'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca ve analizlerimde yardımlarını esirgemeyen Batıçim Kalite Kontrol Mühendisi *Seyhun Sanrı*'ya özel olarak çok teşekkür ederim.

Moral ve desteğini benden hiç bir şartta eksik etmeyen, anlayışı ve değerli görüşleri ile hayatımda ve düşlerimde farklı ufuklar açmamda en kıymetli anahtarım olan eşim *Yasin Akakçe*'ye teşekkür ederim.

Maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen, bana olan koşulsuz ve sonsuz inançlarıyla varlıklarından her zaman destek aldığım çok değerli aileme bu tezdeki her bir kelime için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında İzmir’de doğdum. İlköğretim ve Lise öğrenimimi İzmir’de tamamladım. 2006 senesinde kayıt olduğum Adnan Menderes Üniversitesi Makine-Resim Konstrüksiyon Programı’ndan üstün başarı ile 2008 senesinde mezun oldum. Aynı sene makina üretim sektöründe profesyonel kariyerime başladım. Öğrenim hayatına devam etmek isteğimle aldığım karar neticesinde 2012 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazandım ve 2016 senesinde mezun oldum. 2017 senesinde Ege Üniversitesi Tezli Yüksek Lisans programını kazandım ve halen devam etmekteyim. Evliyim.