

**ISIL İŞLEM UYGULANMIŞ BOR
ATIĞININ ÇİMENTOLU SİSTEMLERDE
KULLANILABİLİRLİĞİ**

Derya ÖVER KAMAN
Doktora Tezi

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı
Eskişehir, 2017

**ISIL İŞLEM UYGULANMIŞ BOR ATIĞININ ÇİMENTOLU SİSTEMLERDE
KULLANILABİLİRLİĞİ**

Derya ÖVER KAMAN

DOKTORA TEZİ

**İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Yücel GÜNEY**

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nisan, 2017

Bu Tez alıŐması BAP Komisyonunca kabul edilen 1407F266 ve 1506F503 no.lu projeler kapsamında desteklenmiŐtir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Derya ÖVER KAMAN'ın "Isıl İşlem Uygulanmış Bor Atığının Çimentolu Sistemlerde Kullanılabilirliği" başlıklı tezi 28/04/2017 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca İnşaat Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Yücel GÜNEY
Üye	: Prof. Dr. Mustafa TOKYAY
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS
Üye	: Doç. Dr. Cenk KARAKURT
Üye	: Yard. Doç. Dr. Mehmet CANBAZ

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

ISIL İŞLEM UYGULANMIŞ BOR ATIĞININ ÇİMENTOLU SİSTEMLERDE KULLANILABİLİRLİĞİ

Derya ÖVER KAMAN

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan, 2017

Danışman: Prof. Dr. Yücel GÜNEY

Türkiye, dünya bor rezervinin %73'üne sahiptir. Türkiye'de bulunan toplam rezerv 3,3 milyar tondur. Türkiye'deki bor mineralleri, Çanakkale Bigadiç, Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka ve Bursa-Kestelek bölgelerinde bulunmaktadır. Bor minerallerinin üretimi ve madencilik faaliyetleri sırasında oluşan atıkların değerlendirilmesi hem ekonomik hem de çevresel anlamda çok önemlidir.

Bu çalışmada, Etibank Kırka Bor işletmesinden alınan ve ısıl işlem uygulanan bor atığının çimento harcının kimyasal ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında öncelikle, bor atığının termal ve kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra bor atığına 400°C - 900°C arasında ısıl işlem uygulanmış ve 10°C/dk. hızla oda sıcaklığına soğutularak bir seri numune üretilmiştir. Ani soğutmanın etkisini incelemek amacıyla, yine 400°C - 900°C arasında 1 saat süre ile ısıl işlem uygulanmış ve ani soğutma işlemi yapılarak yeni seri numune üretilmiştir. Buna ek olarak, 750°C - 800°C arasında ısıl işlem uygulanıp ani soğutma işlemi yapılarak yeni bir seri numune üretilmiştir. Elde edilen yeni tozların X-ışınları Difraksiyonu (XRD), tane boyut ölçümü gibi farklı karakterizasyon teknikleri ile fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ASTM C109 standardına göre referans harcı hazırlanmıştır. Daha sonra, farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş atık numuneleri %5- %15 - %25 ve %35 oranlarında çimento ile yer değiştirilerek çimento harç numuneleri hazırlanmıştır. Bütün numunelere 7, 28 ve 90. günlerde basınç dayanım testi uygulanmış ve basınç dayanımları referans numunesi ile karşılaştırılmıştır.

Basınç dayanım değerlerinin, ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Atık içeren numuneler arasında referans dayanımına en yakın olan numuneler 600°C ve üzerindeki sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş numunelerde elde edilmiştir.

Dayanım değerlerine bakılarak, atığın çimento harcı içerisinde kullanımının mümkün olduğu görülmüştür. Basınç dayanım testi sonrası numunelerin mikro yapıları da incelenmiş ve referans numunesinin mikro yapısı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışma ile çimento sektöründeki ısıl işlem süreçlerine kıyasla daha düşük sıcaklıkta üretilen bir atık malzemenin, çimento ile %25 oranına kadar yer değiştirilerek kullanılabilmesi gösterilmiştir. Böylece, her yıl yüksek miktarda açığa çıkan fakat değerlendirilemeyen bir atığın geri kazanılarak faydalı bir şekilde kullanımı ile çevresel katkı sağlanmış olacaktır.

Anahtar Sözcükler: Atık değerlendirme, Bor atığı, Çimento harcı, Isıl işlem.

ABSTRACT

THE USABILITY OF THERMALLY TREATED BORON WASTE IN CEMENTITIOUS SYSTEMS

Derya ÖVER KAMAN

Department of Civil Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, April, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Yücel GÜNEY

Turkey has 73% of the world's boron reserves. The total amount of the deposits in Turkey is 3 billion tons. The deposits are mainly located in Çanakkale Bigadiç, Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka and Bursa-Kestelek. The production of boron minerals and the utilisation of the waste that come along during mining process is extremely important for both economically and environmentally.

In this study, the effect of thermally processed boron derivative waste from Eti Kırka Borax Plant on the chemical and mechanical properties of cement mortar was investigated. In the first step of the study, the chemical and thermal characterization of the waste were performed. Then, a series of samples were prepared by calcining the waste in temperature range between 400°C and 900°C then by cooling to room temperature by 10°C/min. Another series of samples were prepared by calcining the waste in temperature range between 400°C and 900°C then by cooling to room temperature immediately. Additionally, another series of samples were prepared by calcining the waste in temperature range between 750°C and 800°C then by cooling to room temperature immediately. The physical and chemical properties of the samples were investigated by X-Ray Diffraction analysis and particle size distribution analysis.

In the second step of the study, a reference cement mortar was prepared according to ASTM C109 standart. Then, the same process was repeated by replacing the 5, 15, 25 and 35% of portland cement by the calcinated waste. 7, 28 and 90th day compression tests were conducted for all the samples. The compression strength values of the reference sample were compared with the results of the waste-doped samples.

Compression strength values increased with the increase of calcination temperature. Among the waste-doped samples, the closest strength value to reference mortar strength was obtained by using the waste calcined above 600°C.

For the strength point of view, it was found that the calcined waste could be utilised in the production of mortar. After the compression tests, the microstructures of the samples were investigated. It was found that the microstructures of the waste-doped samples were consistent with the microstructure of reference mortar.

With this study, it is concluded that, a waste material, treated at a lower temperature than the heat treatment processes in the cement production, could be used by replacing it up to 25% with cement. Thus, the use of highly released and unutilised waste would make a contribution to environment.

Keywords: Boron waste, Cement mortar, Thermal treatment, Waste utilization.

Sevgili eşim Emre Kaman'a...

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yanımda olan ve beni her zaman destekleyen başta annem Sadiye ÖVER, babam Adil ÖVER, kardeşim Duygu ÖVER'e ve gece gündüz demeden maddi manevi desteğini eksik etmeyen değerli eşim Emre KAMAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan, her zaman çalışmaya teővik eden değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yücel GÜNEY'e, çalışmalarım süresince bana rehberlik eden değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa TOKYAY'a ve çalışmanın her anında yanımda olan, beni yönlendiren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Erhan AYAS'a bütün emekleri için çok teşekkür ederim.

Son olarak, ihtiyacım olan her an benimle olan değerli arkadaşlarım Burhan ALEESSA ALAM, Tümay ÇELİKKOL KOÇAK ve Bengi ATAK'a, beni dinleyen, destek olan arkadaşlarım Volkan KİRİÇÇİ ve Gökçen UYSAL'a, her zaman beni teővik eden, desteğini esirgemeyen arkadaşım Eda Tuna ÖZTÜRK'e, ve tez boyunca proje ekibinde yer alan, emek sarf eden çalışma arkadaşım Levent KÖROğLU'na çok teşekkür ederim.

Saygılarımla,

Derya ÖVER KAMAN

NİSAN 2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit” programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Derya ÖVER KAMAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
GÖRSELLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kırka Bor Mineralleri, Bor Ürünleri Üretim Prosesi ve Ortaya Çıkan Atıklar.....	3
1.2. Bor Atığı ile İlgili Olarak Geçmişte Yapılan Çalışmalar	6
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	9
2.1. Bor Atığının Karakterizasyonu	9
2.2. Isıl İşlem ve Öğütme İşlemi.....	9
2.2.1. Bir saat ısıl işlem sonrası fırın içerisinde soğutma işlemi.....	9
2.2.2. Bir saat ısıl işlem sonrası ani soğutma işlemi	11
2.2.3. Bir dakika ısıl işlem sonrası ani soğutma işlemi	12
2.3. Isıl İşlem Uygulanmış Atıkların Çimento Harcı İçerisinde Kullanımı ve Basınç Dayanımı Testi.....	13
2.3.1. Nemli bez ile kürlenmiş atık-çimento harç karışımları.....	13

2.3.2. Suda kürlenmiş atık-çimento harç karışımları	15
2.4. Isıl İşlem Sonrası Atıkların Çimento Pastası İçerisinde Kullanımı.....	15
2.5. Mikroyapı Çalışmaları	16
3. DENEYSEL BULGULAR.....	17
3.1. Bor Atığının Karakterizasyonu	17
3.1.1. X-ışınları ve floresans analizi (XRF) sonuçları	17
3.1.2. X-ışınları ve difraksiyonu analizi (XRD) sonuçları.....	17
3.1.3. Bor atığı diferansiyel termal analiz (DTA-TG analizi) sonuçları... 18	
3.2. Isıl İşlem Uygulanmış Bor Atığının Karakterizasyonu	20
3.2.1. Bir saat ısıtma işlemi uygulanıp fırın içerisinde soğutulan atık numunelerinin karakterizasyonu	20
3.2.2. Bir saat ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulan atık numunelerinin karakterizasyonu	28
3.2.3. Bir dakika ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulan atık numunelerinin karakterizasyonu	34
3.3. Basınç Dayanım Testi Sonuçları ve Mikroyapı Analizi Sonuçları	36
3.3.1. Isıl işlem uygulanmış atık ile hazırlanan ve nemli bez ile kürlenmiş çimento harç karışımları basınç dayanımı testi ve mikroyapı analizi sonuçları.....	36
3.3.1.1. Referans Harcı ve %15 Atık Kullanımı ile Hazırlanan Çimento Harç Karışımları Basınç Dayanım Testi Sonuçları ve Mikroyapı Analizi Sonuçları.....	37
3.3.1.1.1. Referans harcı ve bir saat ısıtma işlemi sonrası fırında soğutulan atık numunelerinin % 15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numuneleri	37
3.3.1.1.2. Referans harcı ve bir saat ısıtma işlemi sonrası ani olarak soğutulan atık numunelerinin %15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numuneleri	49
3.3.1.1.3. Referans harcı ve bir dakika ısıtma işlemi sonrası ani olarak soğutulan atık numunelerinin % 15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numuneleri	53

3.3.1.2. Referans harcı ve %25 atık kullanımı ile hazırlanan çimento harç karışımları basınç dayanım testi sonuçları ve mikroyapı analizi sonuçları	58
3.3.1.3. Referans harcı ve %35 atık kullanımı ile hazırlanan çimento harç karışımları basınç dayanım testi sonuçları ve mikroyapı analizi sonuçları	63
3.3.2. Isıl işlem uygulanmış atık ile hazırlanan ve suda kürlenmiş çimento harç karışımları basınç dayanım testi ve mikroyapı analizi sonuçları.....	67
3.4. Isıl işlem Uygulanmış Atıkların Çimento Pastası İçerisinde Kullanımı XRD Analizi Sonuçları.....	73
4. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	79
KAYNAKÇA.....	81
ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1. 1.	<i>Türkiye bor rezervinin bor mineralleri türüne göre dağılımı.....</i>	1
Tablo 1. 2.	<i>Kırka bor işletme müdürlüğü yıllık yaklaşık üretim kapasitesi</i>	3
Tablo 2. 1.	<i>Bir saat ısıtım işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde soğutulan (FS) atık numuneleri</i>	10
Tablo 2. 2.	<i>Bir saat ısıtım işlem uygulandıktan sonra ani olarak soğutulan (AS) atık numuneleri</i>	11
Tablo 2. 3.	<i>Bir dakika ısıtım işlem uygulandıktan sonra ani olarak soğutulan (AS) atık numuneleri</i>	12
Tablo 2. 4.	<i>Nemli bez ile kürlenen atık-çimento harç karışımları</i>	14
Tablo 2. 5.	<i>Suda kürlenen atık-çimento harç karışımları</i>	15
Tablo 2. 6.	<i>600°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem yapıp kendi halinde soğutulan 600-FS-1s numunesinin %5-%15-%25 oranında kullanımı ile hazırlanan çimento pastası karışım kompozisyonu</i>	16
Tablo 3. 1.	<i>Bor atığına ait XRF analizi sonucu</i>	17
Tablo 3. 2.	<i>Isıtım işlem görmemiş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	18
Tablo 3. 3.	<i>400°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	21
Tablo 3. 4.	<i>500°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	21
Tablo 3. 5.	<i>600°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	21
Tablo 3. 6.	<i>700°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	22
Tablo 3. 7.	<i>800°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	22
Tablo 3. 8.	<i>900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	22
Tablo 3. 9.	<i>Çimento ve 1 saat ısıtım işlem uygulanıp fırında soğutulan atık numunelerinin tane boyut analizi sonuçları</i>	28
Tablo 3. 10.	<i>400°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	29
Tablo 3. 11.	<i>500°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlem uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	29

Tablo 3. 12. <i>600°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	29
Tablo 3. 13. <i>700°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	30
Tablo 3. 14. <i>800°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	30
Tablo 3. 15. <i>900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	30
Tablo 3. 16. <i>Çimento ve 1 saat ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulan atık numunelerinin tane boyut analizi sonuçları</i>	33
Tablo 3. 17. <i>750°C sıcaklıkta 1 dakika ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	34
Tablo 3. 18. <i>780°C sıcaklıkta 1 dakika ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	34
Tablo 3. 19. <i>800°C sıcaklıkta 1 dakika ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi</i>	35
Tablo 3. 20. <i>Çimento ve 1 dakika ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulan atık numunelerinin tane boyut analizi sonuçları</i>	35
Tablo 3. 21. <i>%15 FS-1s serisi dayanım endeks değerleri</i>	40
Tablo 3. 22. <i>%15 AS-1s serisi dayanım endeks değerleri</i>	51
Tablo 3. 23. <i>%15 AS-1d serisi dayanım endeks değerleri</i>	55
Tablo 3. 24. <i>%25 FS-1s serisi dayanım endeks değerleri</i>	59
Tablo 3. 25. <i>%35 FS-1s serisi dayanım endeks değerleri</i>	63
Tablo 3. 26. <i>600-FS-1s-suda %5-%15-%25 serisi dayanım endeks değerleri</i>	68
Tablo 3. 27. <i>Referans-pasta numunesine ait XRD faz listesi (28 gün)</i>	74
Tablo 3. 28. <i>%5-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (28 gün)</i>	74
Tablo 3. 29. <i>%15-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (28 gün)</i>	74
Tablo 3. 30. <i>%25-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (28 gün)</i>	75
Tablo 3. 31. <i>Referans-pasta numunesine ait XRD faz listesi (90 gün)</i>	76
Tablo 3. 32. <i>%5-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (90 gün)</i>	77
Tablo 3. 33. <i>%15-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (90 gün)</i>	77
Tablo 3. 34. <i>%25-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (90 gün)</i>	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Bir saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde soğutma (FS-1s) işlemine ait ısıtıl işlem detayı	10
Şekil 2. 2. Bir saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra ani soğutma (AS-1s) işlemine ait ısıtıl işlem detayı	11
Şekil 2. 3. Bir dakika ısıtıl işlem uygulandıktan sonra ani soğutma (AS-1d) işlemine ait ısıtıl işlem detayı	13
Şekil 3. 1. Bor atığına ait XRD paterni.....	18
Şekil 3. 2. Bor atığına ait DTA-TG grafiği.....	19
Şekil 3. 3. Bor Atığı, 400-FS-1s, 500-FS-1s ve 600-FS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni.....	23
Şekil 3. 4. 600-FS-1s, 700-FS-1s, 800-FS-1s ve 900-FS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni.....	24
Şekil 3. 5. CaO-SiO ₂ -MgO üçlü faz diyagramı.....	27
Şekil 3. 6. Bor Atığı, 400-AS-1s, 500-AS-1s ve 600-AS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni.....	31
Şekil 3. 7. 600-AS-1s, 700-AS-1s, 800-AS-1s ve 900-AS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni.....	32
Şekil 3. 8. 750-AS-1d, 780-AS-1d, 800-AS-1d ve 900-AS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni.....	36
Şekil 3. 9. Referans vs. FS-1s serisi (%15) 7 gün basınç dayanım testi sonuçları	38
Şekil 3. 10. Referans vs. FS-1s serisi (%15) 28 gün basınç dayanım testi sonuçları	39
Şekil 3. 11. Referans vs. FS-1s serisi (%15) 90 gün basınç dayanım testi sonuçları	39
Şekil 3. 12. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) Referans – 7 gün, b) Referans – 28 gün c) Referans – 90 gün.....	41
Şekil 3. 13. 7 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s	42
Şekil 3. 14. 28 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s	44

Şekil 3. 15. 90 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s	46
Şekil 3. 16. Referans vs. AS-1s serisi (%15) 7 gün – 28 gün basınç dayanım testi sonuçları	50
Şekil 3. 17. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; Referans – 28 gün.....	51
Şekil 3. 18. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; %15-400-AS-1s numunesi – 28 gün	52
Şekil 3. 19. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; %15-500-AS-1s numunesi – 28 gün	52
Şekil 3. 20. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; %15-600-AS-1s numunesi – 28 gün	53
Şekil 3. 21. Referans vs. AS-1d serisi (%15) 7 gün – 28 gün – 90 gün basınç dayanım testi sonuçları.....	55
Şekil 3. 22. 28 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri a) %15-750-AS-1d, b) %15-780-AS-1d, c) %15-800-AS-1d.....	56
Şekil 3. 23. 90 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri a) %15-750-AS-1d, b) %15-780-AS-1d, c) %15-800-AS-1d.....	57
Şekil 3. 24. Referans vs. FS-1s serisi (%25) 7 gün – 28 gün – 90 gün basınç dayanım testi sonuçları.....	58
Şekil 3. 25. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %25-800-FS-1s 7gün, b) %25-900-FS-1s – 7 gün	60
Şekil 3. 26. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %25-800-FS-1s 28gün, b) %25-900-FS-1s – 28 gün	61
Şekil 3. 27. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %25-800-FS-1s 28gün, b) %25-900-FS-1s – 28 gün	62
Şekil 3. 28. Referans vs. FS-1s serisi (%35) 7 gün – 28 gün – 90 gün basınç dayanım testi sonuçları.....	63
Şekil 3. 29. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %35-800-FS-1s 7gün, b) %35-900-FS-1s – 7 gün	64
Şekil 3. 30. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %35-800-FS-1s 28gün, b) %35-900-FS-1s – 28 gün	65
Şekil 3. 31. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %35-800-FS-1s 90gün, b) %35-900-FS-1s – 90 gün	66
Şekil 3. 32. Referans vs. 600-FS-1s-suda serisi %5-%15-%25 7 gün – 28 gün – 90 gün basınç dayanım testi sonuçları.....	68

- Şekil 3. 33.** Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) Referans-suda – 7 gün, b) Referans-suda – 28 gün c) Referans-suda – 90 gün 69
- Şekil 3. 34.** Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %5-600-FS-1s-suda – 7 gün, b) %15-600-FS-1s -suda – 7 gün c) %25-600-FS-1s -suda-7 gün..... 70
- Şekil 3. 35.** Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %5-600-FS-1s-suda – 28 gün, b) %15-600-FS-1s -suda – 28 gün c) %25-600-FS-1s – suda 28 gün 71
- Şekil 3. 36.** Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %5-600-FS-1s-suda – 90 gün, b) %15-600-FS-1s -suda – 90 gün c) %25-600-FS-1s -suda-90 gün..... 72
- Şekil 3. 37.** Referans-pasta, %5-600-FS-1s-pasta, %15-600-FS-1s-pasta ve %25-600-FS-1s-pasta numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni (28 gün) 73
- Şekil 3. 38.** Referans-pasta, %5-600-FS-1s-pasta, %15-600-FS-1s-pasta ve %25-600-FS-1s-pasta numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni (90 gün) 76

GÖRSELLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Görsel 1. 1. <i>Farklı tiplerde bor mineralleri</i>	2
Görsel 1. 2. <i>Cevherin genel görünüşü</i>	4
Görsel 1. 3. <i>Cevherin ocaktan çıkarılmış ve kırılmış halinin görünümü</i>	4
Görsel 3. 1. <i>%15-FS-1s Harç numuneleri (üst sıra soldan sağa: %15-400-FS-1s, %15-500-FS-1s ve %15-600-FS-1s; alt sıra soldan sağa: %15-700-FS-1s, %15-800-FS-1s ve %15-900-FS-1s)</i>	38
Görsel 3. 2. <i>%15-FS-1s harç numuneleri (soldan sağa: %15-400-AS-1s, %15-500-AS-1s ve %15-600-AS-1s)</i>	50
Görsel 3. 3. <i>Referans ve %15-AS-1d harç numuneleri (soldan sağa: Referans, %15-750-AS-1d, %15-780-AS-1d ve %15-800-AS-1d)</i>	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- 400-FS-1s:** 400°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesi
- 500-FS-1s:** 500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesi
- 600-FS-1s:** 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesi
- 700-FS-1s:** 700°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesi
- 800-FS-1s:** 800°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesi
- 900-FS-1s:** 900°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesi
- 750-AS-1d:** 750°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi
- 780-AS-1d:** 80°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi
- 800-AS-1d:** 800°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi
- 400-AS-1s:** 400°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi
- 500-AS-1s:** 500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi
- 600-AS-1s:** 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi
- 700-AS-1s:** 700°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi
- 800-AS-1s:** 800°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi
- 900-AS-1s:** 900°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesi

- %15-400-FS-1s:** 400°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-500-FS-1s:** 500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-600-FS-1s:** 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-700-FS-1s:** 700°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-800-FS-1s:** 800°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-900-FS-1s:** 900°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-750-AS-1d:** 750°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-780-AS-1d:** 780°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-800-AS-1d:** 800°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-400-AS-1s:** 400°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-500-AS-1s:** 500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %15-600-AS-1s:** 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırından çıkarılıp ani olarak soğutulan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %25-800-FS-1s:** 800°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %25 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi

- %25-900-FS-1s:** 900°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %25 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %35-800-FS-1s:** 800°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %35 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %35-900-FS-1s:** 900°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %35 oranında kullanımıyla hazırlanan çimento harcı numunesi
- %5-600-FS-1s-suda:** 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %5 oranında kullanımıyla hazırlanan ve suda kürlenmiş çimento harcı numunesi
- %15-600-FS-1s-suda:** 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %15 oranında kullanımıyla hazırlanan ve suda kürlenmiş çimento harcı numunesi
- %25-600-FS-1s-suda:** 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılan atık numunesinin %25 oranında kullanımıyla hazırlanan ve suda kürlenmiş çimento harcı numunesi

1. GİRİŞ

Bor ve bor bileşikleri, uzun yıllardır birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Cam yünü ve yalıtım ürünleri üretimi, ateşe dayanıklı eşya üretimi, ilaç ve kozmetik sektörü, porselen-emaye üretimi, uçak ve otomotiv endüstrisi ve inşaat sektörü, borun en önemli kullanım alanlarından bazılarıdır.

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D.'de bulunmaktadır. Bu ülkelerin yanı sıra Çin, Arjantin, Sırbistan, Peru, Bolivya ve Şili'de de az miktarda bor yatağı mevcuttur. Türkiye, dünya bor rezervinin yaklaşık %73'üne sahiptir. Türkiye'de yer alan bor yatakları, Balıkesir-Bigadiç, Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka ve Bursa-Kestelek'de bulunmaktadır. Rezerv bakımından Türkiye'de en fazla bulunan bor mineralleri, kolemanit, tinkal ve üleksittir. 2015 Bor sektör raporuna göre toplam rezerv yaklaşık 3,3 milyar tondur. Toplam rezervin, mineral türlerine göre dağılımı Tablo 1.1.'de verilmiştir. Farklı tiplerde bor minerallerine dair bir fotoğraf ise Görsel 1.1.'de verilmiştir.

Tablo 1. 1. *Türkiye bor rezervinin bor mineralleri türüne göre dağılımı*

ETİ MADEN 2015 YILI REZERV MİKTARLARI	
Havza Adı	Miktar (Ton)
Emet (Kolemanit-Üleksit)	1.813.893.598
Kırka (Tinkal)	829.968.883
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	630.897.478
Kestelek (Kolemanit)	5.254.923
Toplam	3.280.014.882

Kaynak: *Eti Maden Bor Sektör Raporu, 2015*



Görsel 1. 1. Farklı tiplerde bor mineralleri

Bor minerallerinin üretimi, işletilmesi ve pazarlanması, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yapılmaktadır. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne bağlı fabrikalarda bor minerallerinden, farklı sektörlerde kullanılmak üzere çeşitli yan ürünler ve nihai ürün üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada kullanılan atık malzemenin temin edildiği Kırka Bor İşletme Müdürlüğünde üretimi yapılan ve pazarlanan ürünler;

- Etibor-48 (Boraks Pentahidrat) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Etibor-68 (Susuz Boraks) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
- Boraks Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- Kalsine Tinkal
- Etimatik Borlu Temizlik Ürünü

olarak sıralanmaktadır. Etimaden Bor Sektör Raporu'na göre, ürünlerin yıllık üretim kapasiteleri yaklaşık değerler olarak Tablo 1.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 1. 2. *Kırka bor işletme müdürlüğü yıllık yaklaşık üretim kapasitesi*

Ürün	Yıllık Yaklaşık Üretim Kapasitesi Ton/yıl
Boraks Pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	840.000 Ton/yıl
Boraks Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	80.000 Ton/yıl
Susuz Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	10.000 Ton/yıl
Kalsine Tinkal	5.000 Ton/yıl
Etimatik Temizlik Ürünü	4000 Ton/yıl

Tablo 1.2.'de üretim kapasiteleri verilen ürünlerden Etimatik temizlik ürünü haricindekiler, farklı endüstrilerde kullanılan ara ürünlerdir. Büyük bir kısmı, çeşitli endüstrilerde kullanılmak üzere ihraç edilmektedir. Bu ürünler, tarım sektöründe, ilaç sektöründe, seramik ve cam sektöründe, nükleer uygulamalarda ve daha birçok farklı alanda kullanılmaktadır.

1.1. Kırka Bor Mineralleri, Bor Ürünleri Üretim Prosesi ve Ortaya Çıkan Atıklar

Kırka bölgesi, dünyanın en büyük tinkal yataklarını bünyesinde barındırmaktadır. Tinkal cevheri, suda çözünmeyen maddeler, dolomit ve kil ile bütünleşmiş halde bulunur. Tinkal cevheri kendi halinde şeffaf/beyaz renkli iken killi malzemelerle birlikte bulunduğundan çoğunlukla soluk gri/sarı renkte görünür. Kırka'da yer alan cevherin genel görünümü Görsel 1.2.'de verilmiştir.



Görsel 1. 2. *Cevherin genel görünüşü*

Çıkarılan cevher ortalama %25 bor tenörlüdür. (%25 bor içeriğine sahiptir.) Ocaktan alınan malzeme öncelikle kırma ve eleme işlemlerinden geçirilerek, tane boyutu 75 mm'nin altında olacak şekilde stok alanlarında depolanır. Tesiste kırım öncesinde ve sonrasında depolama alanında çekilen bir fotoğraf Görsel 1.3.'te verilmiştir.



Görsel 1. 3. *Cevherin ocaktan çıkarılmış ve kırılmış halinin görünümü*

Kırka Bor İşletme Müdürlüğü tesislerinde en fazla miktarda üretilen ürün Boraks Pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ürünüdür. Bu çalışmada kullanılan atık malzeme de, boraks pentahidrat üretim prosesi sırasında ortaya çıkmaktadır.

Üretimin ilk aşamasında, stok alanından alınan % 25 B_2O_3 tenörlü tüvenan tinkal dolum sahasındaki bunkere beslenir. Üretimde kullanılacak kısım, belirli oranda soda karıştırılarak çözme oluklarına gönderilir. Çözme oluğu ünitesinin sıcaklığı, cevher içeriğinde bulunan boraksın kristalleşmesini önlemek amacıyla 96-98°C’de sabit tutulur. Çözme işlemiyle, doymuş boraks çözeltisi elde edilir. Çözünmeyen, çoğunlukla kil içerikli atık maddeler ise bant konveyörlere verilerek atık sahasına gönderilir. (1. aşama atık) Elde edilen doymuş çözelti katı/sıvı ayırma işlemi için tanklara beslenir. Çözelti, tank içerisinde 1. kademe anyonik flokulant çözeltisi adı verilen bir maddeyle karıştırılarak dekanter santifüjlere beslenir. Burada dönme hareketinin etkisi ile daha detaylı bir katı-sıvı ayrımı gerçekleştirilir. Çözünmeyen katı maddeler, yine bant konveyörler yardımıyla atık sahalarına gönderilir. (2. aşama atık) 1240 gram/litre yoğunluktaki doymuş çözelti ise tesisteki Tikiner-Filtre bölümüne gönderilir. Doymuş çözelti, tekrar anyonik flokulant çözeltisi ile karıştırılır. Elde edilen temiz çözelti, kristalizatör bölümüne gönderilmek üzere depolama tankında bekletilir. Yoğun çamur şeklinde olan kısım ise tekrardan dekanter santrifüje gönderilir. Burada elde edilen sıvı kısım, çözme bölümüne gönderilir ve daha sonraki üretim prosesinde çözme oluğu içerisinde kullanılarak değerlendirilir. Elde edilen katı kısım ise atık sahasına gönderilir. (3. aşama atık) Bu aşamadan sonra elde edilen temiz doymuş çözelti içerisinde yer alan boraksın kristallendirilmesi aşamasına geçilir. Bunun için, bir önceki adımda tankta depolanan ve sıcaklığı 96-98°C olan temiz doymuş çözelti, kristalizatöre gönderilir. Vakum sistemiyle çalışan kristalizatörler 0,23 atm basınç ve 66°C sabit sıcaklığa sahiptir. Sıcaklığın ani değişimi sebebiyle çözelti içerisinde bulunan boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kristallenir ve elde edilen lapa hidrosiklon adı verilen üniteye pompalanır. Sulu kısım tekrar değerlendirilmek üzere çözme bölümüne, daha kuru olan lapa ise santifrüjlere gönderilir. Burada dönme hareketinin etkisiyle bir miktar daha kurutulan yaklaşık %5 nemli boraks pentahidrat lapası kurutuculara, santifrüjde kalan zayıf çözelti ise çözme bölümüne gönderilir. Son olarak %5 nemli boraks pentahidrat lapası akışkan yataklı kurutuculara aktarılır. Burada 140-150 °C ısıtılmış hava ile nemini kaybeden boraks pentahidrat, % 1’in altında nem içeriği ile eleklerle gönderilir. Burada eleme işlemi ve gerekirse istenen tane boyutuna indirgemek amacıyla kırma-eleme

işlemleri yapılarak satışa sunulmak üzere hazır hale getirilmiş olur. Elde edilen ürün yaklaşık olarak %48 bor tenörlüdür.

Özetle üretim prosesi, cevheri sıcak suda çözmek suretiyle killi kısımdan ve safsızlıklardan ayırıp bor yüzdesi arttırılmış bir ürün elde etmek üzerine kuruludur. Tesisin izlediği üretim yöntemi, sıvı atıkların (zayıf çözelti atıkları) belirli bir kısmının çözme ünitesinde tekrar kullanımına imkân vermektedir. Kalan kısım ise atık göletlerine gönderilmektedir. Buna karşın, bor içerikli katı killi kısım ile ilgili olarak, atık sahalarında depolama haricinde herhangi bir işlem yapılmamaktadır. 2015 yılı verilerine göre, boraks penta hidrat üretim tesisinden yaklaşık olarak 800.000 ton ürüne karşılık 700.000 ton atık ortaya çıkmıştır. 2014 yılı için bu değerler, 840.000 ton ürüne karşılık 925.000 ton olarak bildirilmiştir. Üretilen ürün miktarına bağlı olarak ortaya çıkan atık miktarı yıllara göre değişiklik gösterse de atık barajlarının doluluk oranları her geçen gün artmakta ve atığın değerlendirilmesi için uygun yöntem arayışı devam etmektedir. Atığın değerlendirilmesiyle hem ekonomik fayda sağlanacak, hem de çevre kirliliğinin önlenmesine katkıda bulunulmuş olacaktır.

1.2. Bor Atığı ile İlgili Olarak Geçmişte Yapılan Çalışmalar

Bor atığı ile ilgili olarak yapılan çalışmalar genel olarak atıklardan borun tekrar kazanılması ve atıkların uygun sektörde, belirli bir hammadde ile yer değiştirilerek kullanılmasına yönelik çalışmalardır. Atıkların değerlendirilmesiyle, atık depolama maliyetinin azalması, çevre kirliliğinin azalması ve hali hazırda büyük bir potansiyel olan atık stoklarının değerlendirilmesiyle ülke ekonomisine katkı sağlanması hedeflenmektedir.

Bor minerallerinin yan kayacı çoğunlukla kil olduğundan, cevherin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıkların ağırlıklı olarak seramik ve inşaat sektöründe değerlendirmesi uygun görülmektedir. Buna karşın literatürde bor atıklarının inşaat sektöründe değerlendirilmesi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar genel anlamda atığın çimento üretim prosesleri sırasında hammadde olarak kullanımı ya da çimento harç karışımında değerlendirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmaların tümünde atığın elde edildiği şekilde ya da öğütülerek herhangi bir işlem uygulanmadan doğrudan çimento harcı içerisine ya da klinkere ilave edildiği tespit edilmiştir. Atıkların

çimento üretiminde kullanılması ile birlikte hammadde ve enerji ihtiyacının azalması, aynı zamanda çevre kirliliğinin de azaltılmış olması amaçlanmaktadır (Okucu, 2010).

Türkiye de bor cevheri türleri ve dolayısıyla işlemler sırasında ortaya çıkan atık malzeme içeriği bölgeden bölgeye farklılık göstermektedir. Ağırlıklı olarak Bigadiç/Balıkesir ve Emet/Kütahya bölgelerinden elde edilen kolemanit mineralinin ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) işlenmesi sonucu ortaya çıkan kolemanit konsantratör atığı tek başına ya da farklı türde doğal puzolanlar ile beraber kullanılmış ve katkılı çimento üretiminde düşük yüzdelerde kullanımının mümkün olduğu tespit edilmiştir (Targan vd., 2002). Aynı şekilde, Kırka/Eskişehir bölgesinde bulunan Tinkal cevherinin ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) çeşitli işlemlerden geçmesi sırasında ortaya çıkan konsantratör atığı ve bor türevleri üretimi sırasında ortaya çıkan bor türev atığı ile ilgili de çalışmalar mevcuttur. Atıkların, katkılı çimento ya da harç üretiminde tıpkı kolemanit konsantratör atığı gibi düşük yüzdelerde kullanımının mümkün olduğu belirtilmiştir. Katkılı çimento ya da çimento harcı üretiminde kullanılacak maksimum atık oranı belirlenirken atığın, harçların basınç ve eğilme dayanımlarına olan etkisi, priz alma sürelerine olan etkisi gibi parametreler göz önünde bulundurulmuştur. Kullanılan atığın bor oksit oranına bağlı olarak elde edilen dayanım değerleri farklılık göstermektedir. Kullanılan atığın içeriğindeki bor oksit oranı arttıkça hazırlanan harçların hem basınç, hem eğilme dayanımında düşüş gözlemlenmiştir (M. Özdemir ve Öztürk, 2003). Daha yüksek dayanım değerleri elde edebilmek için, özel bir yıkama ve filtreleme yöntemiyle atığın bor oksit yüzdesini azaltmak mümkündür (Elbeyli, 2004). Kullanılan atıkta bor oksit oranının yüksek olmasının bir olumsuz etkisi de harçların priz alma süresinde gecikmeye sebep olmasıdır. Fakat bu durumun priz hızlandırıcı katkı kullanımı ile kompanse edilebileceği ifade edilmiştir (Uğurlu ve Özdemir, 2004). Bahsedilen olumsuz etkilerinin yanında, ısı işlem söz konusu olduğunda bor oksitin sağladığı faydalar da göz ardı edilmemelidir. Bilhassa bor atığının seramik sektöründe değerlendirilmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda atığın kullanımının ısı işleme bağlı olumlu etkileri gözlemlenmiştir. Örneğin, ağır kil seramiği üretiminde bor atığı kullanımı, seramiklerin yüksek sıcaklıklarda termal davranışı, fiziksel ve mekanik özellikleri açısından olumlu sonuçlar vermiştir. Çalışmalar sonucunda, bor atığının, ağır kil seramiklerinde düşük yüzdelerde kullanımının mümkün olduğu yargısına varılmıştır. Atık kullanım oranının arttırılabilmesi için ise bor atığına kendi başına bir ön kalsinasyon işlemi önerilmiştir (Christogerou vd., 2009).

Geçmişte yapılan çalışmalardan, ısıtıl işlemin olumlu etkilerinden ve çalışmada kullanılan atığın kimyasal kompozisyonundan yola çıkılarak, çalışmada kullanılan atığa çimento harcında değerlendirilmeden önce ısıtıl işlem uygulanması uygun görülmüştür. Isıtıl işlem sonucunda puzolanik özellik kazanan malzemeler bu çalışma için ilham kaynağı olmuştur (Erdoğan ve Erdoğan, 2007). Bilhassa ısıtıl işlem sonrasında amorf hale gelmesi muhtemel olan killi malzemelerden yola çıkılmıştır (Tokyay, 2016). Çalışmada kullanılan atığın yapısında bulunan kaolinit ve diğer killi bileşenlerin ısıtıl işlem sonrasında reaktif hale gelip basınç dayanımına olumlu katkısının olabileceği düşünülmüştür.

Buna ek olarak atık yüksek oranda magnezyum içerdiğinden, ısıtıl işlemle reaktif magnezyum oksit elde edilebilmesi ve magnezyumlu çimentolarda olduğu gibi karbonatlaşma ile dayanıma katkı sağlanabilmesi ihtimali üzerinde durulmuştur. Çalışma sırasında uygulanacak ısıtıl işlem sıcaklıklarının belirlenebilmesi amacıyla atığa Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TG) yapılarak endotermik ve ekzotermik reaksiyonların görüldüğü ve yüksek oranda kütle kaybının olduğu sıcaklıklar tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, doğal haliyle efektif bir şekilde değerlendirilemeyen atığın, ısıtıl işlem sonrasında reaktif hale getirilerek mümkün olan en yüksek oranda çimento harcı içerisinde değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Bor Atığının Karakterizasyonu

Çalışmanın ilk aşamasında bor türev atığının ısı, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Atığın oksit bileşimi, X-Işınları ve Floresans (XRF) tekniği (Rigaku Primus ZSX) yardımıyla Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde tespit edilmiştir. Bu analiz sonucunda atığın elementel kompozisyonu elde edilmiştir.

Atığın mineralojik kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla X-Işınları ve Difraksiyonu (XRD) metodu kullanılmıştır. Analizler, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan X-Işınları Difraktometresi (Rigaku Rint 2000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yapılan bütün XRD analizleri 0,5°/dk tarama hızı ile yapılmıştır.

Atığın ısı davranışını incelemek üzere, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde normal atmosfer altında Diferansiyel Termal Analiz (DTA-TG, Netzch) analizi gerçekleştirilmiştir. DTA analizi numunede sıcaklığa bağlı oluşan boyutsal değişimleri tespit etmek amacıyla kullanılır. Analiz sonucu elde edilen eğri ile, endotermik ve ekzotermik reaksiyonlara bağlı olarak faz değişimleri, dekompozisyon ve kristalleşme sıcaklıkları belirlenir. TG analizi ise, numunede sıcaklığa bağlı olarak oluşan kütleli değişiklikleri saptamak amacıyla kullanılır. TG analizi sonucu elde edilen eğrinin birinci türevi alınarak elde edilen DTG eğrisi ise, zamana bağlı olarak oluşan kütlece % değişimini ifade etmektedir.

2.2. Isıl İşlem ve Öğütme İşlemi

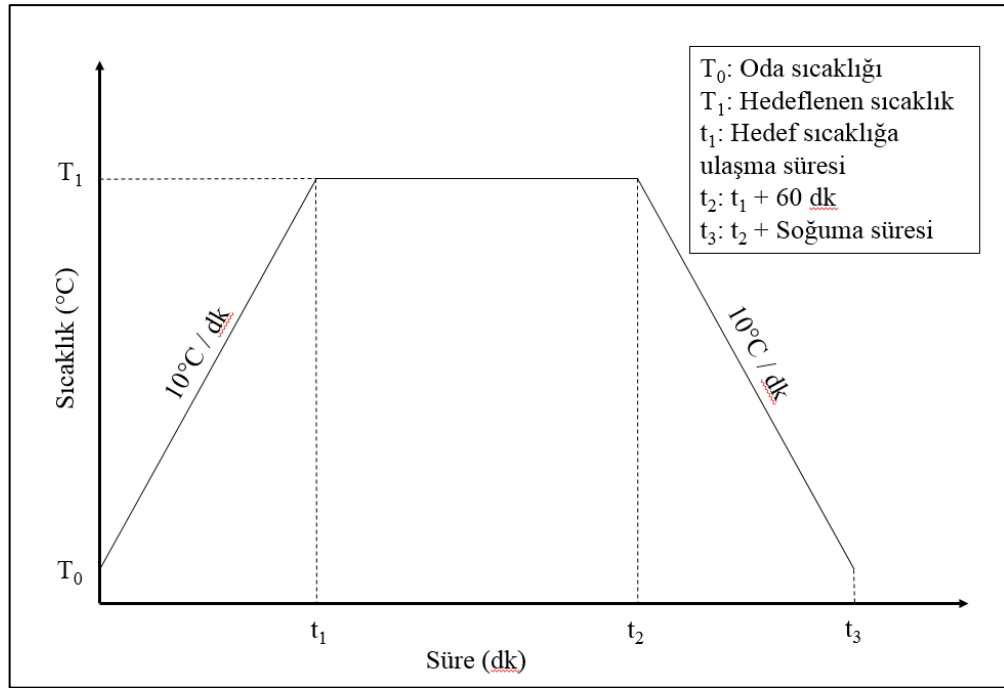
2.2.1. Bir saat ısı işlem sonrası fırın içerisinde soğutma işlemi

Karakterizasyon sonrası, DTA-TG analizi sonuçlarında yer alan endotermik ve ekzotermik reaksiyonların olduğu sıcaklıklar göz önünde bulundurularak atığa Tablo 2.1.'de detayları verilen sıcaklık ve sürelerde, Protherm marka yüksek sıcaklık fırını kullanılarak 1 saat süre ile ısı işlem uygulanmış ve fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Fırının ısınma ve soğuma rejimi 10°C/dk olarak seçilmiştir. Örnek Isıl işlem detayı Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Isıl işlem sonrasında numuneye

0,5°/dk tarama hızı altında XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizleri esnasında, ısı işlem sonrası elde edilen şiddet değerlerinin düşük olması durumu ile karşılaşmıştır. Bu nedenle elde edilen numuneler, XRD analizi öncesinde Fritsch Pulverisette 9 marka/model halkalı değirmen kullanılarak öğütülmüş ve Malvern Instruments, Mastersizer 2000 marka/model lazer ölçüm cihazı ile tane boyutu analizleri yapılmıştır.

Tablo 2. 1. Bir saat ısı işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde soğutulan (FS) atık numuneleri

Sıcaklık (°C)	400	500	600	700	800	900
Süre	1 saat (1s)	1 saat (1s)	1 saat (1s)	1 saat (1s)	1 saat (1s)	1 saat (1s)
Numune Adı	400-FS-1s	500-FS-1s	600-FS-1s	700-FS-1s	800-FS-1s	900-FS-1s



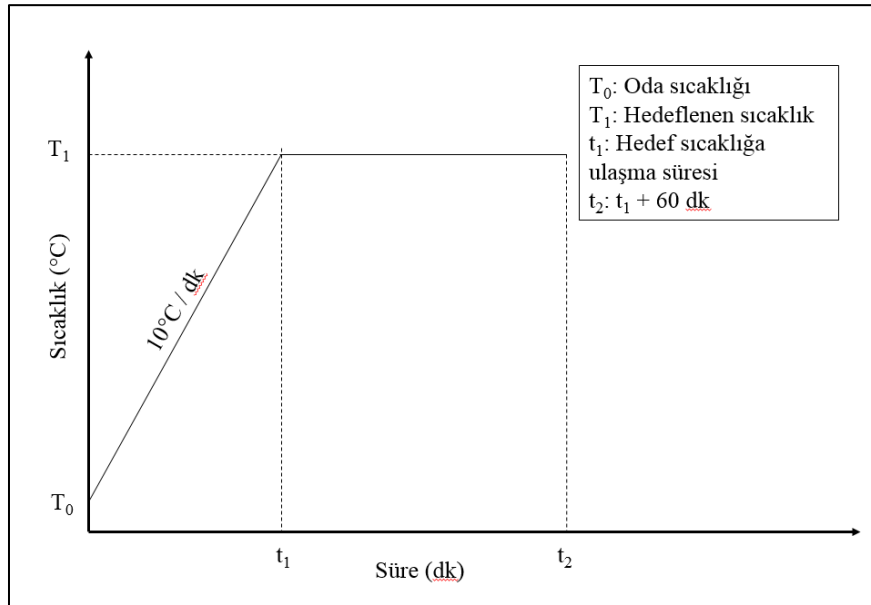
Şekil 2. 1. Bir saat ısı işlem uygulandıktan sonra fırın içerisinde soğutma (FS-1s) işlemine ait ısı işlem detayı

2.2.2. Bir saat ısıtma işlemi sonrası ani soğutma işlemi

1 saat ısıtma işlemi sonrasında ani soğutma işleminin atığın faz kompozisyonunda ve amorflik oranında yarattığı değişimleri gözlemlemek amacıyla atığa Tablo 2.2’de verilen sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlemi uygulanmış ve numuneler fırından oda sıcaklığına ani olarak çıkartılarak ani soğutma işlemi uygulanmıştır. Fırının ısınma ve soğuma rejimi $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak seçilmiştir. Örnek Isıtma işlemi detayı Şekil 2.2.’de gösterilmiştir. Isıtma işlemi sonrasında numunelere $0,5^{\circ}/\text{dk}$ tarama hızı altında XRD analizleri yapılmıştır. Benzer şekilde XRD analizleri esnasında, ısıtma işlemi sonrası elde edilen şiddet değerlerinin düşük olması durumu ile karşılaşılmıştır. Bu nedenle elde edilen numuneler, XRD analizi öncesinde Fritsch Pulverisette 9 marka/model halkalı değirmen kullanılarak öğütülmüş ve Malvern Instruments, Mastersizer 2000 marka/model lazer ölçüm cihazı ile tane boyutu analizleri yapılmıştır.

Tablo 2. 2. Bir saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra ani olarak soğutulan (AS) atık numuneleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	400	500	600	700	800	900
Süre	1 saat (1s)	1 saat (1s)	1 saat (1s)	1 saat (1s)	1 saat (1s)	1 saat (1s)
Numune Adı	400-AS-1s	500-AS-1s	600-AS-1s	700-AS-1s	800-AS-1s	900-AS-1s



Şekil 2. 2. Bir saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra ani soğutma (AS-1s) işlemine ait ısıtma işlemi detayı

2.2.3. Bir dakika ısıtma işlemi sonrası ani soğutma işlemi

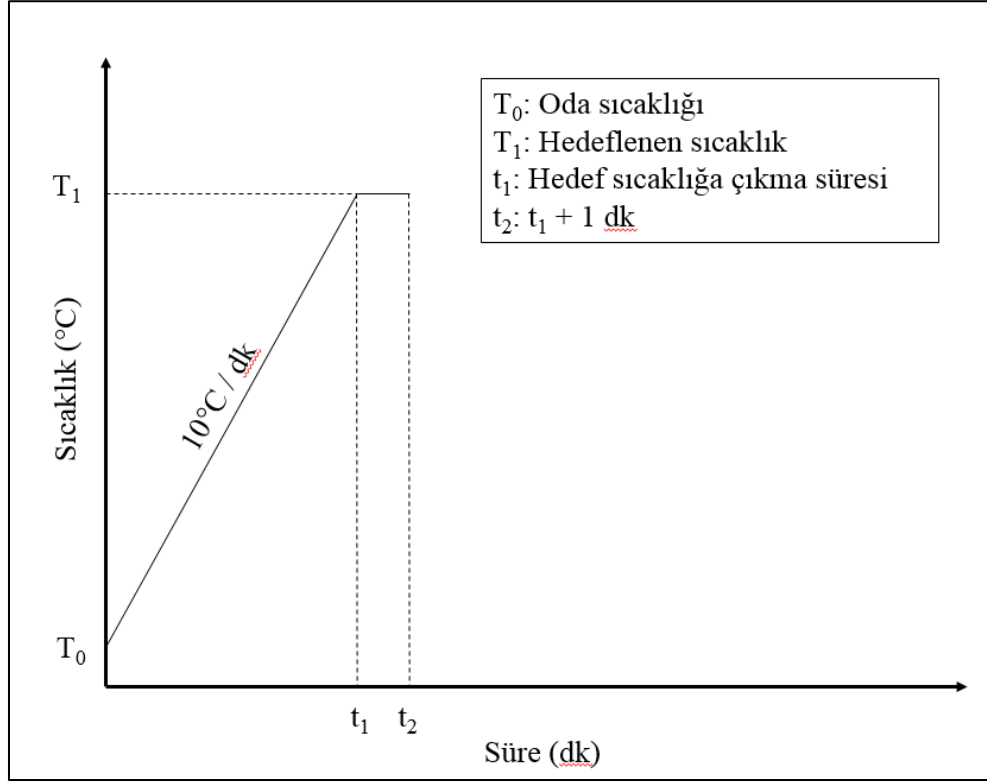
Ani soğutma işleminin atığın faz kompozisyonunda ve amorflik oranında yarattığı değişimleri gözlemlemek amacıyla atığa 1 dakika ısıtma işlemi sonrasında ani soğutma işlemi yapılmasına karar verilmiştir. Isıtma işlemi sonrası ani soğutma işleminin etkisini incelemek üzere, atığa Tablo 2.3’de verilen sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlemi uygulanmış ve numuneler fırından oda sıcaklığına ani olarak çıkartılarak ani soğutma işlemi uygulanmıştır. Fırının ısınma ve soğutma rejimi 10°C/dk olarak seçilmiştir. Örnek Isıtma işlemi detayı Şekil 2.3.’de gösterilmiştir.

Sıcaklık değerleri DTA-TG analiz verilerine göre belirlenmiştir. 700 °C’de 1 saat ısıtma işlemi sonrasında yapıda görülen montiselit fazının, 1 dakika ısıtma işlemi sonucunda görülüp görülmeceğini tespit etmek amacıyla bu işlem yapılmış ve sıcaklık değerleri 700 °C - 800 °C aralığında seçilmiştir. Isıtma işlemi sonrasında numunelere 0,5°/dk tarama hızı altında XRD analizleri yapılmıştır.

Benzer şekilde XRD analizleri esnasında, ısıtma işlemi sonrası elde edilen şiddet değerlerinin düşük olması durumu ile karşılaşılmıştır. Bu nedenle elde edilen numuneler, XRD analizi öncesinde Fritsch Pulverisette 9 marka/model halkalı değirmen kullanılarak öğütülmüş ve Malvern Instruments, Mastersizer 2000 marka/model lazer ölçüm cihazı ile tane boyutu analizleri yapılmıştır.

Tablo 2. 3. Bir dakika ısıtma işlemi uygulandıktan sonra ani olarak soğutulan (AS) atık numuneleri

Sıcaklık (°C)	750	780	800
Süre	1 dakika (1d)	1 dakika (1d)	1 dakika (1d)
Numune Adı	750-AS-1d	780-AS-1d	800-AS-1d



Şekil 2. 3. Bir dakika ısıtma işlem uygulandıktan sonra ani soğutma (AS-1d) işlemine ait ısıtma işlem detayı

2.3. Isıtma İşlemi Uygulanmış Atıkların Çimento Harcı İçerisinde Kullanımı ve Basınç Dayanımı Testi

Harç karışımları hazırlanırken CEM I 42.5 R tipi çimento, içme suyu ve TS EN 196-1 standart kum kullanılmıştır. Bütün dökümler aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir.

2.3.1. Nemli bez ile kürlenmiş atık-çimento harç karışımları

Referans harcı dökümü (sadece çimento kullanımı ile) ve farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem görmüş atığın çimento ile yer değiştirilerek kullanılabilirliğinin tespiti için harç dökümleri ASTM C109 standardına göre yapılmıştır. Karışım su oranları, ASTM C109 standardına göre, yayılma çapı 21 cm olacak şekilde belirlenmiştir. Dolayısıyla, sabit bir su/çimento oranı kullanımı söz konusu değildir. Harç numunelerinin döküm işlemleri sırasında ASTM C109 standardında yer alan 50x50x50 mm 3'lü kalıplar kullanılmıştır.

Dökümlerden sonra numunelere nemli bez ile kür işlemi uygulanmıştır. Nemli bez ile kür işlemi yapılmasının sebebi, numunelerin priz sürelerinde, kullanılan atık numunesi ve kullanılan atık oranına bağlı olarak farklılıkların görülmesidir. Bazı numunelerin priz sürelerinde gecikme yaşanmış ve su içerisinde kürlenecek duruma gelmemiştir. Bu sebeple, kür koşullarının sabit tutulması amacıyla, referans numunesi dahil tüm numuneler nemli bez ile kürlenmiştir. Elde edilen küp numunelerin basınç dayanımları, İnşaat mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan otomatik çimento basınç presi (UTEST, UTCM6431) kullanılarak ölçülmüştür.

Karışımlar hazırlanırken, farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmüş ve farklı soğutma yöntemleri uygulanmış bor atığı %15-%25 ve %35 oranında çimento ile yer değiştirilerek kullanılmıştır. 800°C ve 900°C sıcaklıklarda görülen Ca-Mg-Si içerikli fazların etkilerini incelemek amacıyla %25 ve %35 gibi artan atık oranlarıyla döküm yapılmıştır. Hazırlanan numunelere ait bilgiler Tablo 2.4’de gösterilmiştir.

Tablo 2. 4. *Nemli bez ile kürlenmiş atık-çimento harç karışımları*

Numune İsmi	Kullanılan Atık Numunesi	Kullanılan Atığın Soğutma Koşulu	Karışım Atık Yüzdesi	Karışım Atık Miktarı (g)	Karışım Kum miktarı (g)	Karışım Çimento Miktarı (g)	Başlangıç Su Miktarı (g)	Son Su Miktarı (g)
Referans	-	-	-	-	2035	740	359	364
%15-400-FS-1s	400-FS-1s	Fırında (FS)	15	111	2035	629	359	399
%15-500-FS-1s	500-FS-1s	Fırında (FS)	15	111	2035	629	359	379
%15-600-FS-1s	600-FS-1s	Fırında (FS)	15	111	2035	629	359	369
%15-700-FS-1s	700-FS-1s	Fırında (FS)	15	111	2035	629	359	359
%15-800-FS-1s	800-FS-1s	Fırında (FS)	15	111	2035	629	359	359
%15-900-FS-1s	900-FS-1s	Fırında (FS)	15	111	2035	629	359	359
%25-800-FS-1s	800-FS-1s	Fırında (FS)	25	185	2035	555	359	359
%25-900-FS-1s	900-FS-1s	Fırında (FS)	25	185	2035	555	359	359
%35-800-FS-1s	800-FS-1s	Fırında (FS)	35	259	2035	481	359	359
%35-900-FS-1s	900-FS-1s	Fırında (FS)	35	259	2035	481	359	359
%15-750-AS-1d	750-AS-1d	Ani (AS)	15	111	2035	629	359	364
%15-780-AS-1d	780-AS-1d	Ani (AS)	15	111	2035	629	359	364
%15-800-AS-1d	800-AS-1d	Ani (AS)	15	111	2035	629	359	359
%15-400-AS-1s	400-AS-1s	Ani (AS)	15	75	1375	425	242	282
%15-500-AS-1s	500-AS-1s	Ani (AS)	15	75	1375	425	242	267
%15-600-AS-1s	600-AS-1s	Ani (AS)	15	75	1375	425	242	262

2.3.2. Suda kürlenmiş atık-çimento harç karışımları

Çimento harç numunelerinin 7, 28 ve 90 günlük dayanım değerleri dikkate alınarak, 600°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılarak kendi halinde soğutulan 600-FS-1s numunesinin %5, %15, %25 oranlarında kullanımı ile ASTM C109 standardına uygun olarak tekrar harç dökümü yapılmış ve su içerisinde bırakılarak kürlenmiştir. Referans harç dökümü de suda kürlenmek üzere tekrarlanmıştır. Hazırlanan numunelere ait bilgiler, Tablo 2.5.'te gösterilmiştir. Elde edilen küp numunelerin basınç dayanımları, İnşaat mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan otomatik çimento basınç presisi (UTEST, UTCM6431) kullanılarak ölçülmüştür.

Tablo 2. 5. Suda kürlenmiş atık-çimento harç karışımları

Numune İsmi	Kullanılan Atık Numunesi	Kullanılan Atığın Soğutma Koşulu	Karışım Atık Yüzdesi	Karışım Atık Miktarı	Karışım Kum miktarı (g)	Karışım Çimento Miktarı (g)	Başlangıç Su Miktarı (g)	Son Su Miktarı (g)
Referans-suda	-	-	-	-	2035	740	359	364
%5-600-FS-1s-suda	600-FS-1s	Fırında (FS)	5	37	2035	703	359	369
%15-600-FS-1s-suda	600-FS-1s	Fırında (FS)	15	111	2035	629	359	369
%25-600-FS-1s-suda	600-FS-1s	Fırında (FS)	25	185	2035	555	359	379

2.4. Isıl işlem Sonrası Atıkların Çimento Pastası İçerisinde Kullanımı

Çimento harçlarının bünyesinde bulunan kum sebebiyle, XRD analizi yardımıyla harç numunelerinin mineralojik analizi doğru bir şekilde gerçekleştirilememiştir. Bundan dolayı XRD analizi ile oluşan fazları tespit edebilmek amacıyla bölüm 2.3.2.'de belirtilen atık numunesi ve atık oranları kullanılarak, çimento pastası karışımları hazırlanmış ve suda kürlenmiştir. Hazırlanan numunelere ait bilgiler, Tablo 2.6. 'da gösterilmiştir.

Tablo 2. 6. 600°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılarak yapıldı ve kendi halinde soğutulan 600-FS-1s numunesinin %5-%15-%25 oranında kullanımı ile hazırlanan çimento pastası karışım kompozisyonu

Numune İsmi	Kullanılan Atık Numunesi	Kullanılan Atığın Soğutma Koşulu	Karışım Atık Yüzdesi	Karışım Atık Miktarı (g)	Karışım Çimento Miktarı (g)	Karışım Su Miktarı (g)
Referans-pasta	-	-	-	-	100	40
%5-600-FS-1s-pasta	600-FS-1s	Fırında (FS)	5	5	95	40
%15-600-FS-1s-pasta	600-FS-1s	Fırında (FS)	15	15	85	40
%25-600-FS-1s-pasta	600-FS-1s	Fırında (FS)	25	25	75	40

2.5. Mikroyapı Çalışmaları

Dayanım testi sonrası kırılan numunelerden alınan parçalar, oluşun fazların dağılımı, tane boyutlarının tespiti, topografi özelliklerinin belirlenmesi ve referans numune ile olan mikroyapı farklılıklarını ortaya koymak adına Zeiss marka Supra 50 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı olarak incelenmiştir. SEM analizi öncesinde numunelere Agar Sputter Coater marka cihaz ile 30 mA, 0,1 mbar koşullarında 40 saniye süre ile altın-paladyum kaplama işlemi yapılmıştır.

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. Bor Atığının Karakterizasyonu

3.1.1. X-ışınları ve floresans analizi (XRF) sonuçları

Atığın oksit bileşimi X-Işınları ve Floresans (XRF) tekniği (Rigaku Primus ZSX) ile Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde tespit edilmiştir. Atığın oksit bileşimi Tablo 3.1.'de verilmiştir. XRF tekniği ile atık içerisindeki bor miktarı tayin edilememiş o nedenle Seramik Araştırma Merkezi bünyesindeki kimyasal analiz teknikleri kullanılarak atığın bor bileşimi % 7,5 olarak tespit edilerek XRF analizi sonuçları ile birleştirilmiştir. Atık içerisindeki temel oksitler MgO, CaO ve SiO₂ dir. 1000°C'de gerçekleştirilen kızdırma kaybı (ateş zayıyatı) analizinde toplam kütle kaybının % 29,78 olduğu görülmüştür. Atığın kimyasal analizi ile ilgili literatürde ulaşılan çalışmalar incelendiğinde kompozisyonun benzer olduğu tespit edilmiştir (Yurdakul, 2002) (Bentli ve Çakı, 2001) (Ediz ve Özdağ, 1994) (O. Özdemir vd., 2002).

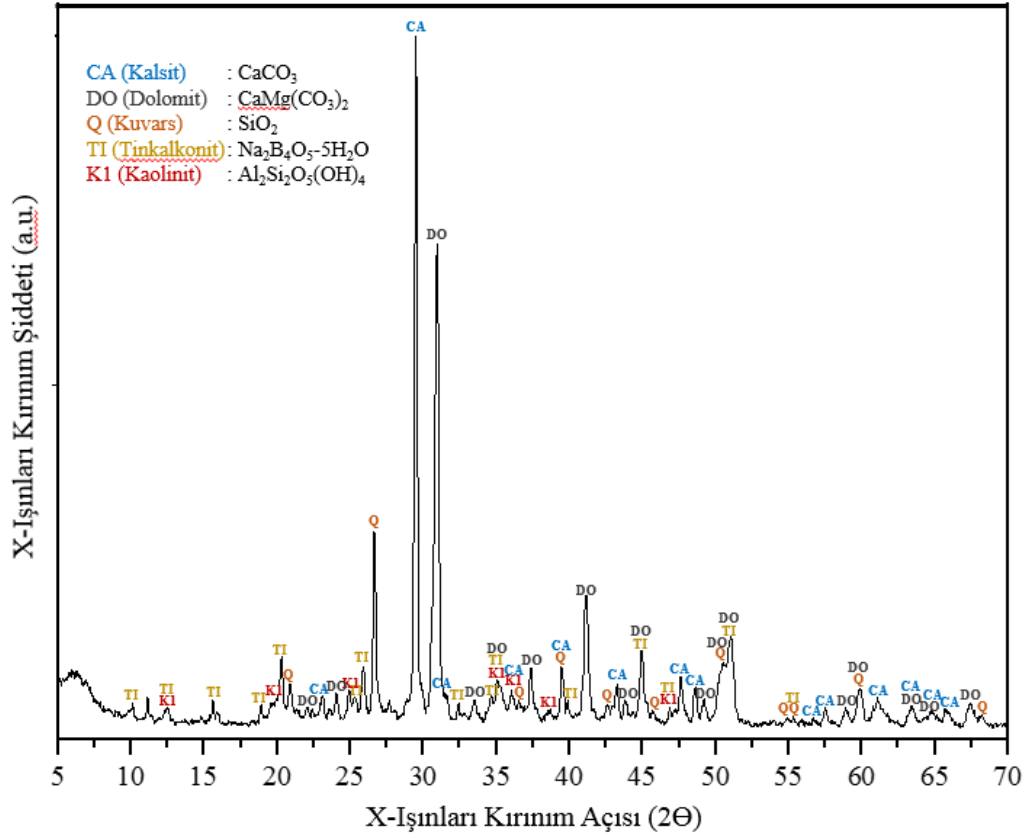
Tablo 3. 1. Bor atığına ait XRF analizi sonucu

Bileşik	Miktar (Kütlece %)	Bileşik	Miktar (Kütlece %)	Bileşik	Miktar (Kütlece %)
SiO ₂	18,9267	Fe ₂ O ₃	0,9111	TiO ₂	0,0763
CaO	18,4677	SrO	0,7718	Cr ₂ O ₃	0,0383
MgO	13,5513	SO ₃	0,7656	P ₂ O ₅	0,0246
B ₂ O ₃	7,50	K ₂ O	0,7141	CuO	0,0116
Na ₂ O	5,2884	BaO	0,6627	KK*	29,7780
Al ₂ O ₃	2,3140	Cs ₂ O	0,1968		

* KK; kızdırma kaybı

3.1.2. X-ışınları ve difraksiyonu analizi (XRD) sonuçları

Atığın ısı işlem görmeden önce çekilen XRD paterni Şekil 3.1.'de verilmiştir. Atıkta yer alan fazlar liste halinde Tablo 3.2.'de gösterilmiştir. Atıkta baskın olarak Kalsit (CaCO₃; ICDD 05-0586), Dolomit (CaMg(CO₃)₂; ICDD 36-0426), Kuvars (SiO₂; ICDD 87-2096) ve Boraks Pentahidrat (tinkalkonit, Na₂B₄O₇·5H₂O; ICDD 07-0277) ve Kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄, ICDD 29-1488) fazları tespit edilmiştir. XRD paterninde yer alan en yüksek iki pik değeri, kalsit ve dolomite ait pik değerleridir.



Şekil 3. 1. Bor atığına ait XRD paterni

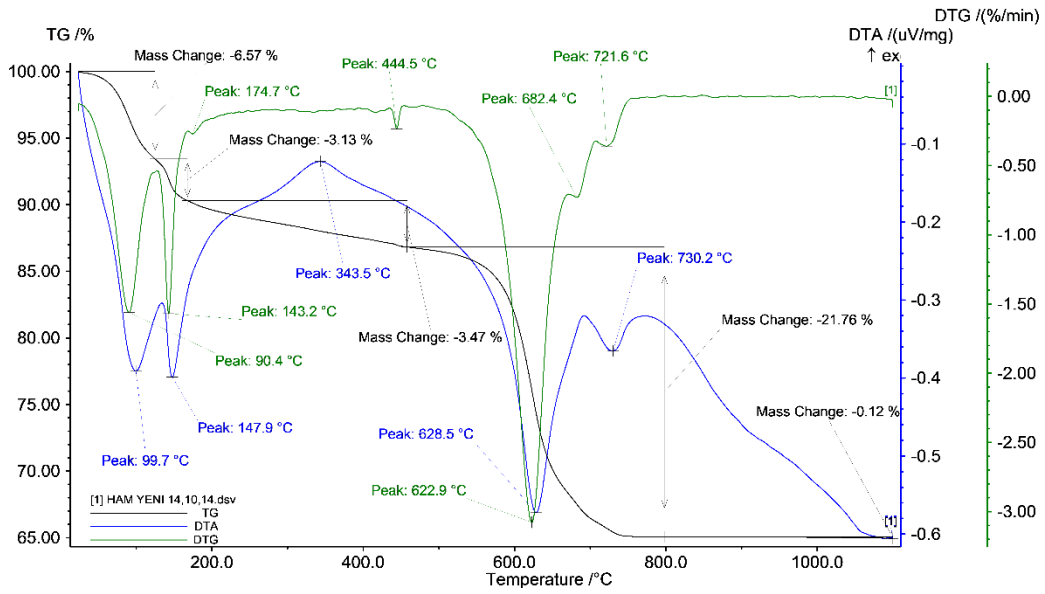
Tablo 3. 2. Isıl işlem görmemiş bor atığına ait XRD faz listesi

Numune Kodu: Isıl işlem Uygulanmamış Atık			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
2	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096
4	Na ₂ B ₄ O ₅ ·5H ₂ O	Tinkalkonit	07-0277
5	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinit	29-1488

3.1.3. Bor atığı diferansiyel termal analiz (DTA-TG analizi) sonuçları

Atığın ısıl davranışını incelemek üzere, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilen DTA-TG analizi sonucu elde edilen grafik Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Grafikte sıcaklığa bağlı bileşenler arası gerçekleşen reaksiyonların cinsini (endotermik ve/veya ekzotermik) gösteren DTA analizi mavi renk ile kütle kaybını ifade eden TG eğrisi siyah, kütle kaybının zamana bağlı değişimini

gösteren DTG eğrisi ise yeşil renk ile gösterilmiştir. Analiz sonucunda toplam kütle kaybının % 35,08 olduğu görülmektedir. Elde edilen değer XRF analizi esnasında yapılan kızdırma kaybı sonucuna göre yaklaşık % 7 daha yüksektir. Aradaki farkın her iki yöntemde analiz esnasında farklı miktarlarda numune kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TG analizi esnasında miligram mertebesi gibi çok düşük miktarlarda numune kullanılırken kızdırma kaybı analizinde gram bazında numune kullanılmaktadır.



Şekil 3. 2. Bor atığına ait DTA-TG grafiği

DTA-TG grafiği incelendiğinde 99,7°C, 147,9°C, 628,5°C ve 730,2°C sıcaklıklarda endotermik piklerin olduğu görülmüştür. 343,5°C ile 680°C-690°C aralığı ve 750°C-820°C aralığında ise ekzotermik pik değerleri gözlemlenmiştir. TG analiz sonucu göz önünde bulundurulduğunda 800°C sıcaklığın üzerinde kütle kaybı olmadığı görülmüştür.

Literatürdeki çalışmalara göre boraks pentahidratın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kalsinasyonu, 73°C-535°C aralığında, yaklaşık %30 kütle kaybı ile birlikte gerçekleşmektedir (O. Sahin ve Bulutcu, 2003). Proses, yapıdan hidroksil grubunun uzaklaşması ile tamamlanmaktadır (Omer Sahin ve Bulutcu, 2002). Kaolinitin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) dehidrasyonu sonucunda metakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) oluşumunun ise 500°C - 600°C aralığında gerçekleştiği bilinmektedir (Cardarelli, 2008). Buna ek olarak, kil içerikli

malzemelerin içerisinde bulunan dolomitin ve kalsitin (dekarbonizasyon yoluyla) dekompoze olmaya başladığı sıcaklıklar ise 600°C ve 800°C olarak ifade edilmiştir (Trindade vd., 2010). Aynı zamanda, doğal dolomit mineralinin içerisinde bulunan dolomitin 600°C, kalsitin ise 700 °C sıcaklığın üzerinde bozunmaya başladığını ifade eden bir çalışma da mevcuttur (Sasaki vd., 2013). Bu bilgilerden yola çıkılarak DTA-TG analiz sonuçları değerlendirildiğinde 99,7°C ve 147,9°C sıcaklıklarda görülen endotermik pik değerleri, atığın içerisindeki kimyasal bağlı olmayan/olan suyun uzaklaştığı sıcaklıkları ifade etmektedir. Yaklaşık olarak 550°C sıcaklığa kadar olan %14 değerine yakın kütle kaybının, boraks pentahidrat ve kaolinitin yapısında bulunan su ve hidroksil gruplarının uzaklaşmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Daha sonrasında 628,5°C ve 730,2°C sıcaklıklarda meydana gelen ve en yüksek kütle kaybının yaşandığı bölge ise, atık içerisinde bulunan dolomit ve kalsitten karbonatların uzaklaştığını ifade etmektedir. Literatürde yar alan bilgilere göre çalışmalar incelendiğinde doğal dolomit ve kalsitin bozunma reaksiyonlarının 950°C'ye kadar devam ettiği belirtilmiştir (Gunasekaran ve Anbalagan, 2007; McIntosh vd., 1990). Fakat çalışmada kullanılan ve bünyesinde dolomit ve kalsit bulunduran atığın TG analiz sonuçlarına göre, sistemde 800°C'den sonra kütle kaybı görülmemektedir. Bu sonuç, bozunma reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıkta başladığı ve reaksiyonların yaklaşık 150°C-200°C daha düşük sıcaklıkta tamamlandığını ifade etmektedir. Bu durumun atık içerisindeki yüksek bor içeriği ve sodyum oksit ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Çalışma esnasında yapılan ısıl işlemler esnasında oluşan fazlar incelendiğinde de benzer şekilde faz diyagramlarından farklı olarak bileşenler arası reaksiyon ve oluşumların beklenen sıcaklıklardan çok daha önce olduğu tespit edilmiştir.

3.2. Isıl İşlem Uygulanmış Bor Atığının Karakterizasyonu

3.2.1. Bir saat ısıl işlem uygulanıp fırın içerisinde soğutulan atık numunelerinin karakterizasyonu

Atığa ait DTA-TG analizi göz önünde bulundurularak ısıl işlem sıcaklıkları 400°C ile 900°C olarak seçilmiştir. Isıl işlem uygulanmış atık numunelerine ait XRD paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Uygulanan ısıl işleme bağlı olarak oluşan fazların listesi ise Tablo 3.3 - Tablo 3.8. arasında gösterilmiştir. Atık

numuneleri XRD analizi öncesinde Fritsch Pulverisette 9 marka/model halkalı değirmen kullanılarak öğütülmüş ve tane boyutu analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, çimento tane boyut analizi sonucu ile birlikte Tablo 3.9’da gösterilmiştir.

Tablo 3. 3. *400°C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi*

Numune Adı: 400-FS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
2	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096
4	Na ₂ B ₄ O ₅ ·5H ₂ O	Tinkalkonit	07-0277
5	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinit	29-1488

Tablo 3. 4. *500°C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi*

Numune Adı: 500-FS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
2	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096
4	Na ₂ B ₄ O ₅ ·5H ₂ O	Tinkalkonit	07-0277
5	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinit	29-1488

Tablo 3. 5. *600°C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi*

Numune Adı: 600-FS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
2	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096

Tablo 3. 6. 700°C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

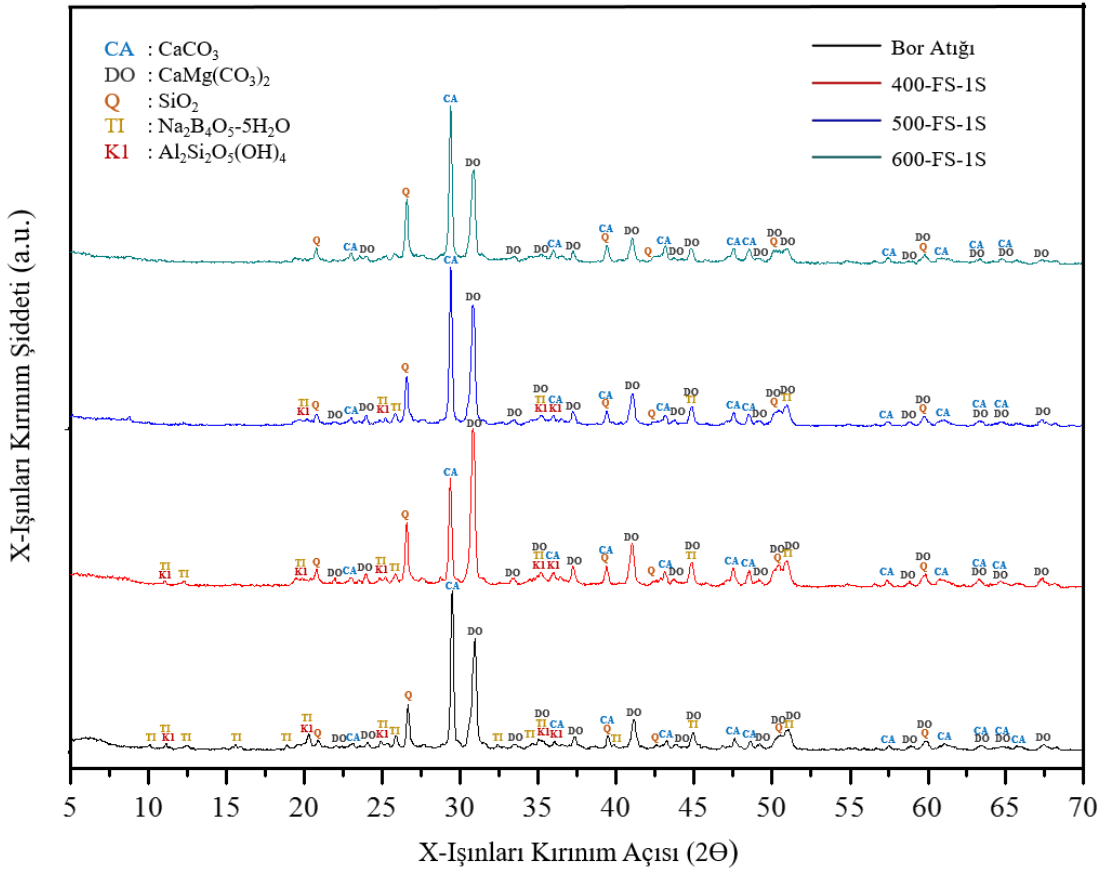
Numune Adı: 700-FS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMgSiO ₄	Montiselit	84-1321
2	CaMgSi ₂ O ₆	Diopsit	71-1067
3	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
4	CaMgB ₂ O ₅	Kalsiyum Magnezyum Borat	73-0618
5	Na ₆ (AlSiO ₄) ₆	U. Zeolit	42-0217
6	Na ₈ Al _{9,7} Si _{26,3} O ₇₂	Zeolit E	86-1645

Tablo 3. 7. 800°C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

Numune Adı: 800-FS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMgSi ₂ O ₆	Diopsit	71-1067
2	CaMgSiO ₄	Montiselit	84-1321
3	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit	76-0841
4	CaMgB ₂ O ₅	Kalsiyum Magnezyum Borat	73-0618
5	Na ₆ (AlSiO ₄) ₆	U. Zeolit	42-0217
6	Na ₈ Al _{9,7} Si _{26,3} O ₇₂	Zeolit E	86-1645

Tablo 3. 8. 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem uygulanıp fırında soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

Numune Kodu: 900-FS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMgSiO ₄	Montiselit	84-1321
2	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit	76-0841
3	CaMgB ₂ O ₅	Kalsiyum Magnezyum Borat	73-0618
4	Na ₆ (AlSiO ₄) ₆	U. Zeolit	42-0217
5	Mg ₂ SiO ₄	Forsterit	72-0296

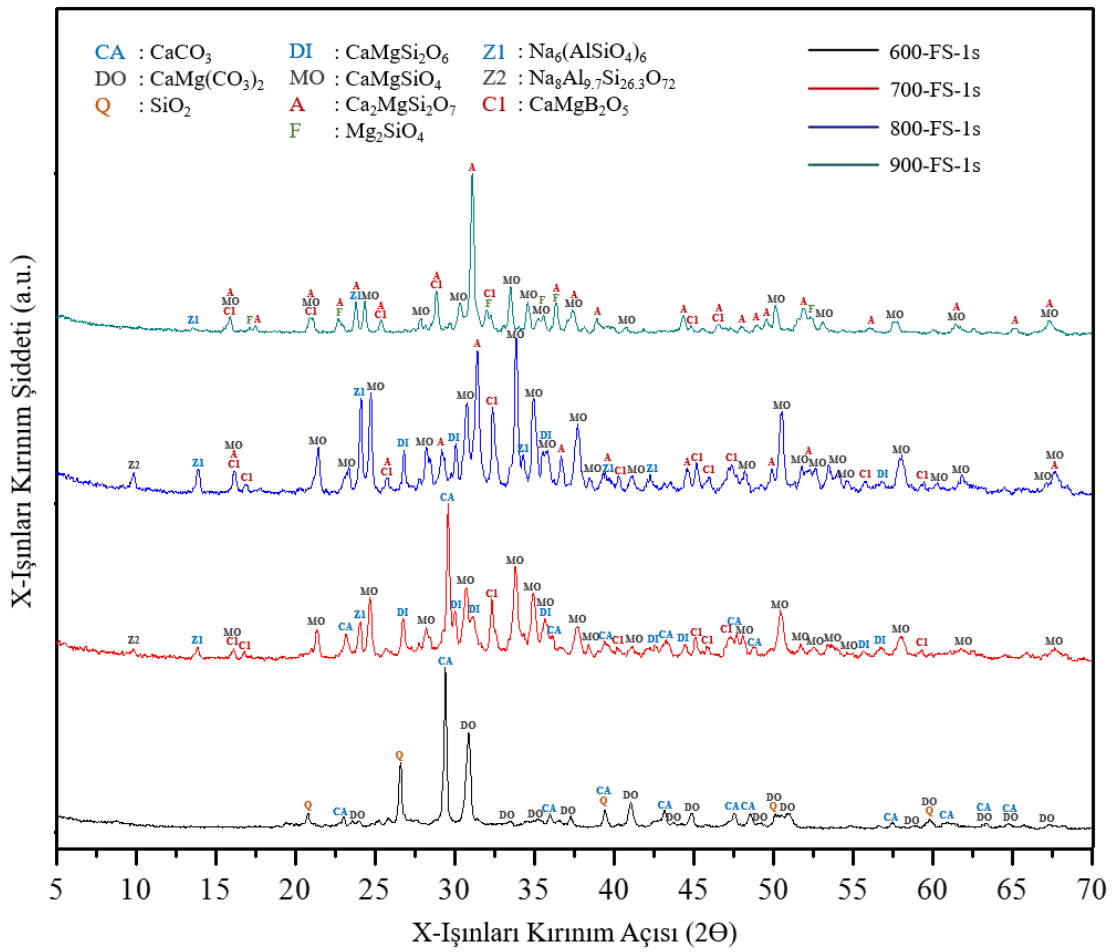


Şekil 3. 3. Bor Atığı, 400-FS-1s, 500-FS-1s ve 600-FS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni

Bor Atığı, 400-FS-1s, 500-FS-1s ve 600-FS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paternleri Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Paternler incelendiğinde görülen fazlar, kalsit, dolomit, kuvars, boraks pentahidrat ve kaolinit ana kristal fazlarıdır. Isıl işlem uygulanmamış bor atığına ait XRD paterninde yer alan boraks pentahidrat ve kaolinit pik yoğunluklarında ısıl işlem ile birlikte 400-FS-1s numunesinde düşüş gözlemlenmiş ve bu düşüşün 500-FS-1s numunesinde de devam ettiği görülmüştür. 600-FS-1s numunesinde ise söz konusu fazların artık tespit edilememesinin yanı sıra dolomit pik değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, dolomit dekarbonizasyonunun başladığını ifade etmektedir.

Dolomitin kalsinasyon kinetiği ile ilgili çalışmalar, 600°C-700°C sıcaklık aralığında, dekarbonizasyonun ilk aşamasında, karbondioksit (CO₂) salınımı ile beraber magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum karbonat (CaCO₃) oluşumunun gerçekleştiğini ifade etmektedir. Söz konusu reaksiyon (3.1)’de gösterilmiştir. Kalsitin kalsinasyon kinetiği ile ilgili çalışmalarda ise dekarbonizasyon sonucu kalsiyum oksit (CaO)

oluşumunun 700°C-900°C aralığında gerçekleştiği belirtilmiştir. İlgili reaksiyon (3.2)'de gösterilmiştir (Olszak-Humienik ve Jablonski, 2015) (Sasaki vd., 2013). Elde edilen bulgular, geçmişte yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 4. 600-FS-1s, 700-FS-1s, 800-FS-1s ve 900-FS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni

600-FS-1s, 700-FS-1s, 800-FS-1s ve 900-FS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paternleri Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

XRD paternleri incelendiğinde görülen fazlar, kalsit, dolomit, kuvars, tinkalkonit, kaolinit, diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, ICDD 72-1497), montiselit (CaMgSiO_4 , ICDD 84-1321), akermanit, ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, ICDD 76-0841), kalsiyum magnezyum borat (kurchatovite, CaMgB_2O_5 , ICDD 73-0618), zeolit ($\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$, ICDD 42-0217), silika yönünden zengin zeolit (zeolit E, $\text{Na}_8\text{Al}_{9.7}\text{Si}_{26.3}\text{O}_{72}$, ICDD 86-1645) ve forsterit (Mg_2SiO_4 , 72-0296) ana kristal fazlarıdır.

600-FS-1s ve 700-FS-1s numunelerine ait fazlar incelendiğinde, 600-FS-1s numunesinde görülen dolomit fazının 700-FS-1s numunesinde görülmemesi, dolomitin dekompozisyonunun tamamlandığını ifade etmektedir. Söz konusu reaksiyon (3.1)'de gösterilmiştir. Buna ek olarak, 700-FS-1s numunesinde kalsitin dekarbonizasyonu başlamış (3.2) ve yapıda diopsit ve montiselit fazları oluşmuştur. Reaksiyonlar (3.4) ve (3.5)'te gösterilmiştir. Bu sonuçlar, DTA ve TG/DTG analiz sonuçlarında ifade edilmiş olan, 628,5°C ve 730,2°C sıcaklıklardaki endotermik piklerin ve kütle kaybının, dolomit ve kalsitin dekompozisyonuna bağlı olduğu ifadesini destekler niteliktedir. Aynı şekilde, DTA ve TG/DTG analiz sonuçlarında 680 °C - 690 °C aralığında görülen ekzotermik davranış da diopsit ve montiselit kristallerinin oluştuğu çıkarımını desteklemektedir. Literatürde yer alan bilgilere göre, kaolinit ve sodyum hidroksitin (NaOH) 700°C'de 2 saat ısıtılma işlem görmesi sonucunda nepheline (NaAlSiO_4) fazı oluşmaktadır (Leturcq vd., 2005). Daha önce de belirtildiği üzere, tinkalkonitin dekompozisyonu sonucu sodyum oksit (Na_2O) oluşumu gerçekleşmektedir. (Omer Sahin ve Bulutcu, 2002) Kaolinitin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) dehidrasyonu sonucunda ise metakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) oluşumu gerçekleşmektedir (Cardarelli, 2008). Bu bilgilere dayanarak, 700-FS-1s numunesinde görülen kalsiyum magnezyum borat CaMgB_2O_5 fazı ise, boraks pentahidratın dekompozisyon ürünü B_2O_3 ve kalsinasyon ürünü olan kalsiyum oksit (CaO) ile magnezyum oksit (MgO) reaksiyonu sonucu meydana gelmiştir. İlgili reaksiyon (3.3)'te verilmiştir.



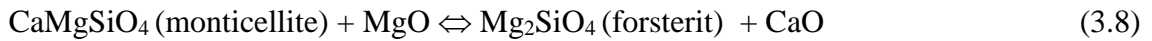
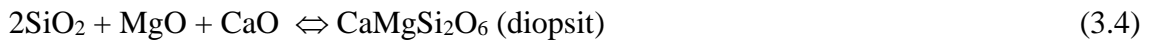
Literatürde yer alan bilgilere göre, montiselit, diopsit ve akermanit fazlarının oluşumu, kalsinasyon ürünlerinden magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum oksit (CaO) uygun molar oranlarda kuvars (SiO_2) ile reaksiyona girmesi ile ilişkilendirilmiştir. Söz konusu reaksiyonlar (3.4), (3.5) ve (3.6)'da gösterilmiştir.

Buna ek olarak, geçmişte yapılan çalışmalarda, 900°C - 1100°C sıcaklık aralığında montiselit ve diopsit içeriğinin azalmasına bağlı olarak forsterit içeriğinin arttığı da ifade edilmiş ve söz konusu reaksiyonlar (3.7) ve (3.8)'de gösterilmiştir (Trindade vd., 2010).

800-FS-1s numunesinin faz kompozisyonu bu bilgiler ışığında değerlendirildiğinde, 800°C'de 1 saat ısıtma işlem süresinin, kalsitin kalsinasyonunun tamamlanması için gerekli olan aktivasyon enerjisini sağladığı görülmüştür. Kalsitin tükenmesi ile (3.6)'da belirtilen reaksiyon ile akermanit oluşumu gerçekleşmiştir. Bu ifade, DTA analizi eğrisinde 750°C - 820°C aralığında yer alan ekzotermik davranış ile birebir uyumludur.

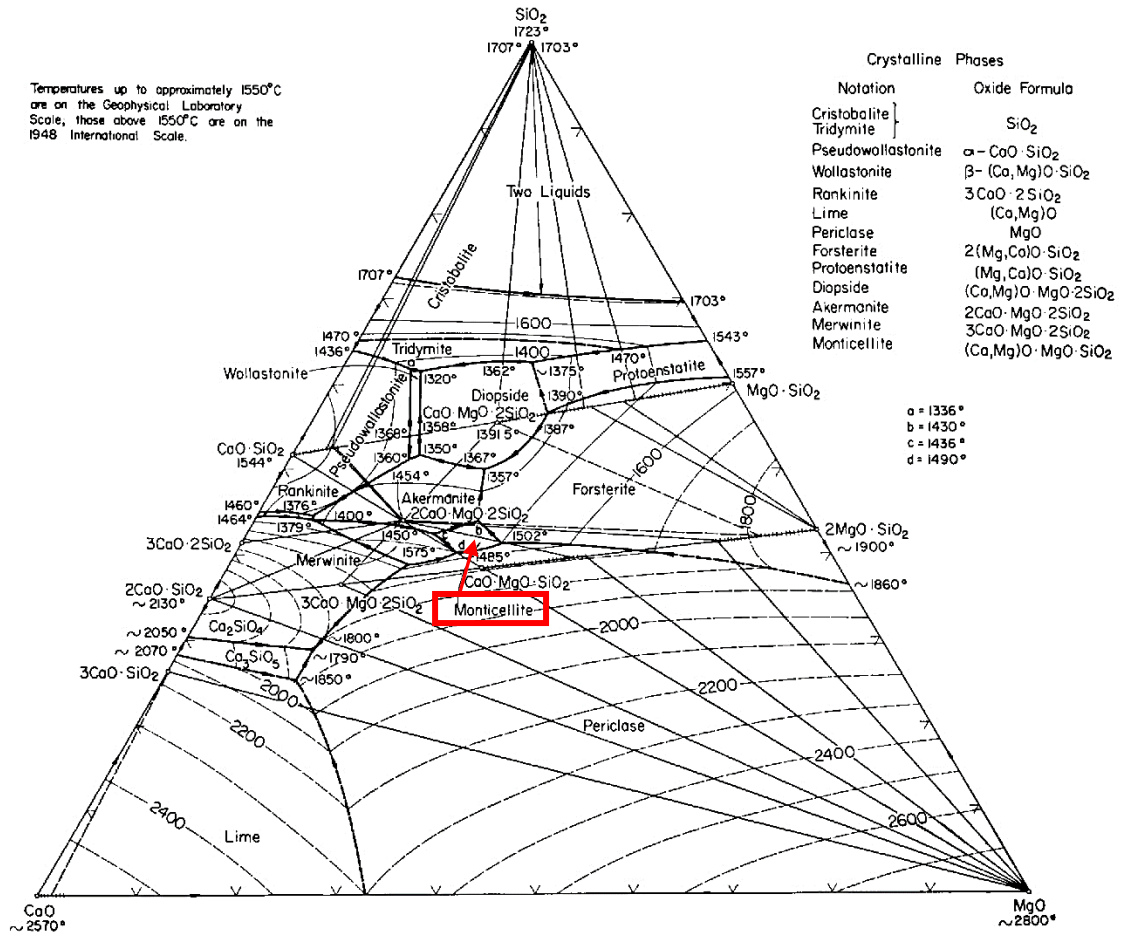
Ek olarak, 800-FS-1s numunesinin XRD paterninde, 700-FS-1s numunesinde tespit edilen montiselit, zeolit, zeolite E ve kalsiyum magnezyum borat fazlarının pik şiddetlerinin yükseldiği görülmüştür. Diopsit fazı da, 800-FS-1s numunesinde varlığını sürdürmüştür.

900-FS-1s numunesine ait XRD paterni incelendiğinde, 800-FS-1s numunesinde görülmüş olan diopsit ve zeolit E fazları tespit edilmemiştir. Buna ek olarak, kalsiyum magnezyum borat, zeolit ve montiselit fazlarının pik şiddetlerinde gözlemlenen düşüş ise daha önce de belirtildiği üzere forsterit fazının oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. (3.7) ve (3.8)'de verilen reaksiyonların yanında, sistemde eriyik halinde var olan Zeolite N-(NaAlSiO₄) fazı da 900-FS-1s numunesinde gözlemlenen termal reaksiyonların gerçekleşmesine katkıda bulunmuştur (Morey, 1964).



Çalışmada karşılaşılan ilgi çekici noktalardan bir tanesi montiselit, akermanit ve diopsit gibi CaO-MgO-SiO₂ üçlü sisteminde yer alan yüksek sıcaklık fazlarının 700°C gibi düşük sıcaklıklarda elde edilebilmesi olmuştur. Şekil 3.5.'te verilen CaO-MgO-SiO₂ üçlü faz diyagramı incelendiğinde montiselitin 1450°C -1500°C sıcaklık aralığında kararlılık bölgesine sahip olduğu görülmektedir (Chuang vd., 2009). Daha düşük sıcaklıklarda aynı fazların elde edilebilmesinin sebebinin, ısıtma sırasında dolomit,

kalsit ve tinkalkonitin bozunması sonucu serbestleşen CaO, MgO, Na₂O ve B₂O₃ bileşiklerinin ergitici rolünde erime sıcaklığını ve viskoziteyi düşürmesi olduğu sonucuna varılmıştır. Düşen viskozite ile ısıl işlem sırasında difüzyon ciddi oranda artmaktadır (Wang vd., 2011; Wu vd, 2015). Dolayısıyla daha düşük sıcaklıklarda öngörülen reaksiyonlar tamamlanabilmektedir. Literatürde söz konusu fazların hidratasyonu ve çimento harcı içerisinde kullanımı ile ilgili net bir bilgi mevcut değildir.



Şekil 3. 5. CaO-SiO₂-MgO üçlü faz diyagramı.

Kaynak: Chuang, H.-C., Hwang, W.-S., ve Liu, S.-H. (2009). Effects of Basicity and FeO Content on the Softening and Melting Temperatures of the CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ Slag System. *Materials transactions*, 50(6), 1448-1456

XRD analizinden önce yapılan tane boyut analizlerinin sonuçları Tablo 3.9.'da gösterilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak ısıl işlem sonrası tozların ortalama tane boyutunun aynı öğütme süresi kullanılmasına rağmen arttığı, özellikle 700°C'den itibaren (700-FS-1s numunesinden itibaren) bu artışın çok fazla olduğu görülmektedir. Bu durum,

ıslıl işleme bağlı olarak atık içerisinde daha yüksek sertliğe sahip montiselit, akermanit vb. fazların oluşması ve miktarlarının artması ile ilişkilendirilmiştir. Söz konusu fazlar sebebiyle aynı sürede ve aynı koşullarda ğtlme yapılmasına rağmen daha büyük tane boyutları elde edilmiştir.

Tablo 3. 9. *imento ve 1 saat ıslıl işlem uygulanıp fırında soğutulan atık numunelerinin tane boyut analizi sonuçları*

Numune	d(0,1) μm	d(0,5) μm	d(0,9) μm
Çimento	3,98	17,87	47,24
400-FS-1s	0,88	3,79	16,59
500-FS-1s	0,88	4,44	22,06
600-FS-1s	1,21	7,56	34,72
700-FS-1s	1,08	6,68	37,73
800-FS-1s	2,52	11,93	43,34
900-FS-1s	2,72	26,89	110,52

3.2.2. Bir saat ıslıl işlem uygulanıp ani olarak soğutulan atık numunelerinin karakterizasyonu

Bölüm 3.1.1'de belirtildiği üzere atığa ait DTA-TG analizi göz önünde bulundurularak ıslıl işlem sıcaklıkları 400°C ile 900°C olarak seçilmiş ve 100°C aralıklarla 1 saat ıslıl işlem uygulandıktan sonra numuneler kendi halinde soğutulmuştu. Atık numunelerine ani soğutma işlemi yapıldığında malzemenin mineralojik kompozisyonunda ve amorflik derecesinde oluşabilecek farklılıkları gözlemlemek adına 400°C ile 900°C aralığında, 100°C aralıklarla 1 saat ıslıl işlem uygulanması suretiyle yeni bir seri ıslıl işlem yapılmıştır. Fakat bir önceki seriden farklı olarak her bir ıslıl işlem sonrasında numune ani olarak fırından çıkarılmış ve soğuması sağlanmıştır. Elde edilen atık numunelerine ait XRD paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.6. ve Şekil 3.7.'de verilmiştir. Uygulanan ıslıl işleme bağlı olarak oluşan fazların listesi ise Tablo 3.10. - Tablo 3.15. arasında gösterilmiştir. Atık numuneleri XRD analizi öncesinde Fritsch Pulverisette 9 marka/model halkalı değirmen kullanılarak öğütülmüş ve tane boyutu analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, imento tane boyut analizi sonucu ile birlikte Tablo 3.16.'da gösterilmiştir.

Tablo 3. 10. 400°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

Numune Adı: 400-AS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
2	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096
4	Na ₂ B ₄ O ₅ ·5H ₂ O	Tinkalkonit	07-0277
5	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinit	29-1488

Tablo 3. 11. 500°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

Numune Adı: 500-AS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
2	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096
4	Na ₂ B ₄ O ₅ ·5H ₂ O	Tinkalkonit	07-0277

Tablo 3. 12. 600°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

Numune Adı: 600-AS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
2	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096

Tablo 3. 13. 700°C sıcaklıkta 1 saat ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

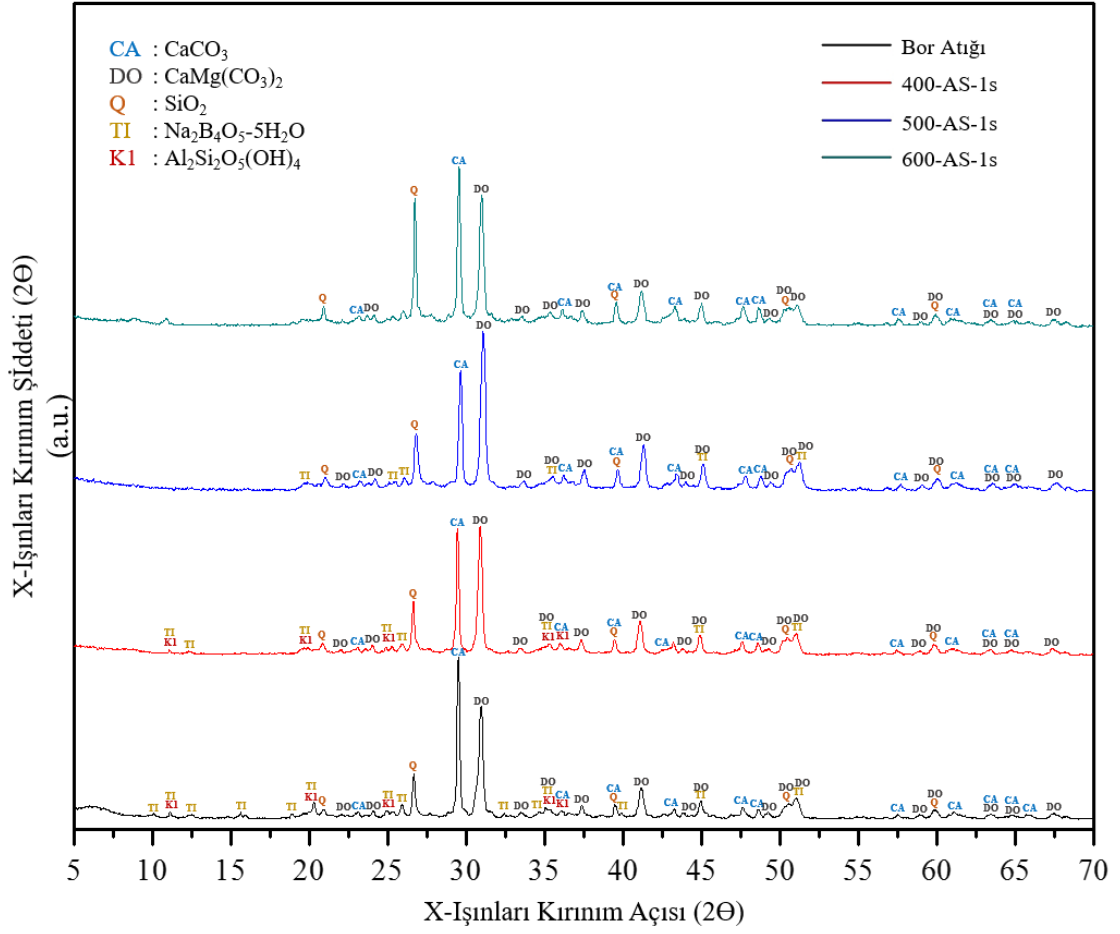
Numune Adı: 700-AS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMgSiO ₄	Montiselit	84-1321
2	CaMgSi ₂ O ₆	Diopsit	71-1067
3	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
4	CaMgB ₂ O ₅	Kalsiyum Magnezyum Borat	73-0618
5	Na ₆ (AlSiO ₄) ₆	U. Zeolit	42-0217
6	Na ₈ Al _{9,7} Si _{26,3} O ₇₂	Zeolit E	86-1645

Tablo 3. 14. 800°C sıcaklıkta 1 saat ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

Numune Adı: 800-AS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMgSi ₂ O ₆	Diopsit	71-1067
2	CaMgSiO ₄	Montiselit	84-1321
3	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit	76-0841
4	CaMgB ₂ O ₅	Kalsiyum Magnezyum Borat	73-0618
5	Na ₆ (AlSiO ₄) ₆	U. Zeolit	42-0217
6	Na ₈ Al _{9,7} Si _{26,3} O ₇₂	Zeolit E	86-1645

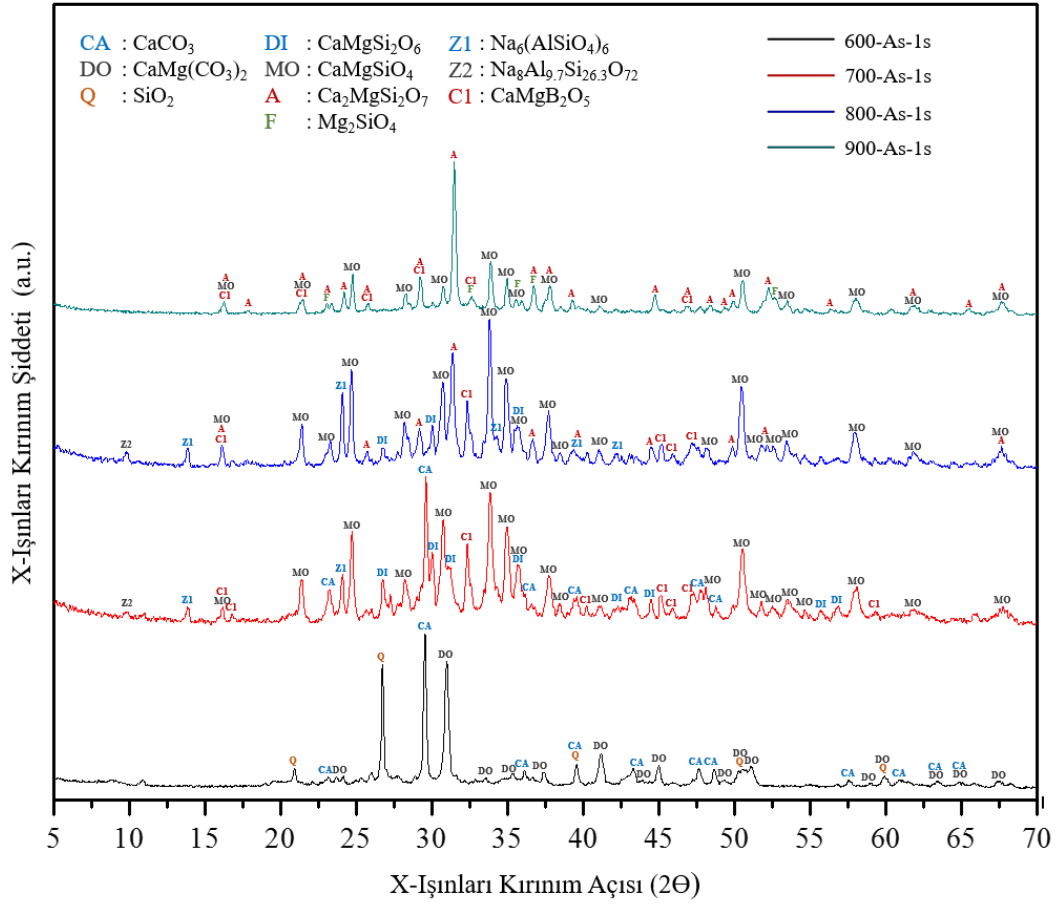
Tablo 3. 15. 900°C sıcaklıkta 1 saat ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

Numune Adı: 900-AS-1s			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMgSiO ₄	Montiselit	84-1321
2	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit	76-0841
3	CaMgB ₂ O ₅	Kalsiyum Magnezyum Borat	73-0618
4	Mg ₂ SiO ₄	Forsterit	72-0296



Şekil 3. 6. Bor Atığı, 400-AS-1s, 500-AS-1s ve 600-AS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni

Bor Atığı, 400-AS-1s, 500-AS-1s ve 600-AS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paternleri Şekil 3.6.'da gösterilmiştir. Paternler incelendiğinde görülen fazlar, kalsit, dolomit, kuvars, tinkalkonit, kaolinit ana kristal fazlarıdır.



Şekil 3. 7. 600-AS-1s, 700-AS-1s, 800-AS-1s ve 900-AS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni

600-FS-1s, 700-FS-1s, 800-FS-1s ve 900-FS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paternleri Şekil 3.7.'de gösterilmiştir. XRD paternleri incelendiğinde görülen fazlar, kalsit, dolomit, kuvars, diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, ICDD 72-1497), montiselit (CaMgSiO_4 , ICDD 84-1321), akermanit, ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, ICDD 76-0841), kalsiyum magnezyum borat (kurchatovite, CaMgB_2O_5 , ICDD 73-0618), zeolit ($\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$, ICDD 42-0217), silika yönünden zengin zeolit (zeolit E, $\text{Na}_8\text{Al}_{9.7}\text{Si}_{26.3}\text{O}_{72}$, ICDD 86-1645) ve forsterit (Mg_2SiO_4 , 72-0296) ana kristal fazlarıdır.

Bölüm 3.1.1.'de sonuçları verilen 1 saat fırında soğuma serisinin (FS-1s serisi) ve bu bölümde anlatılan 1 saat ani soğuma serisinin (AS-1s serisi) paternleri kıyaslandığında, 1 saat ani soğuma serisinde 700°C ve 800°C sıcaklık değerleri için patern üzerinde yer alan kamburun daha belirgin olduğu görülmüştür. Bu durum amorflik

derecesinin daha fazla olduğunu ifade etmektedir. Onun dışında her iki seride de aynı fazlar tespit edilmiştir. Yalnızca aşağıda belirtilen iki durum farklılık yaratmıştır;

1. 500-AS-1s numunesinde Kaolinit [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] tespit edilmemiştir.
2. 900-AS-1s numunesinde U. Zeolit [$Na_6(AlSiO_4)_6$] tespit edilmemiştir.

Bu durumun sebebinin ise atık içerisindeki fazların miktarlarındaki değişim olabileceği (homojen olmayan atık çuvalı) düşünülmüştür. Daha detaylı açıklamak gerekirse, 1 saat ani soğuma serisinin (AS-1s serisi) numuneleri hazırlanırken kullanılan atık içerisindeki kaolinit miktarının 1 saat fırında soğuma serisinin (FS-1s serisi) numunelerinde kullanılan atığa kıyasla daha düşük miktarda olması mümkündür. Böylece daha düşük miktardaki bu fazın ani soğuma serisinde (AS-1s serisi) $600^{\circ}C$ 'de 1 saat yerine $500^{\circ}C$ 'de 1 saat içerisinde dehidrasyonu tamamlanmış olabileceği sonucuna varılmıştır. Buna bağlı olarak, $700^{\circ}C$ ve sonrasında oluşan Zeolite [$Na_6(AlSiO_4)_6$] fazı da yapıda daha düşük miktarda bulunduğundan fırında soğuma serisine kıyasla $900^{\circ}C$ 'de bu fazın ergimesi tamamlanmış olup XRD paternlerinde tespit edilmemiştir.

XRD analizinden önce yapılan tane boyut analizlerinin sonuçları Tablo 3.16.'da gösterilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak ısıtma sonrası tozların ortalama tane boyutunun aynı öğütme süresi kullanılmasına rağmen arttığı, özellikle $800^{\circ}C$ 'den itibaren (700-FS-1s numunesinden itibaren) bu artışın çok fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, ısıtma işlemine bağlı olarak atık içerisinde daha yüksek sertliğe sahip montiselit, akermanit vb. fazların oluşması ve miktarlarının artması ile ilişkilendirilmiştir. Söz konusu fazlar sebebiyle aynı sürede ve aynı koşullarda öğütülme yapılmasına rağmen daha büyük tane boyutları elde edilmiştir.

Tablo 3. 16. Çimento ve 1 saat ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulan atık numunelerinin tane boyut analizi sonuçları

Numune	d(0,1) μm	d(0,5) μm	d(0,9) μm
Çimento	3,98	17,87	47,24
400-AS-1s	0,90	3,72	16,62
500-AS-1s	1,04	5,04	21,93
600-AS-1s	1,19	7,70	35,73
700-AS-1s	1,28	7,40	35,43
800-AS-1s	2,24	12,31	44,38
900-AS-1s	2,98	26,07	98,85

3.2.3. Bir dakika ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulan atık numunelerinin karakterizasyonu

Atığın kompozisyonunda olan değişimleri hem ısıtma işlem sıcaklığına, hem de ısıtma işlem süresine bağlı olarak gözlemleyebilmek için, atığa ait DTA-TG analizi göz önünde bulundurularak seçilen 750°C ile 800°C sıcaklık aralığında 1 dakika süre ile ısıtma işlemi yapılarak yeni bir seri numune üretilmiştir. Sıcaklık aralığı ve ısıtma işlem süresi seçilirken, özellikle montiselit, akermanit, forsterit gibi yüksek sıcaklık fazlarının oluşup oluşmayacağını gözlemlemek amaçlanmıştır. Hazırlanan numuneler ani olarak soğutulmuştur. Elde edilen atık numunelerine ait XRD paternleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.8.'de verilmiştir. Uygulanan ısıtma işlemine bağlı olarak oluşan fazların listesi ise Tablo 3.17. - Tablo 3.19. arasında gösterilmiştir. Atık numuneleri XRD analizi öncesinde Fritsch Pulverisette 9 marka/model halkalı değirmen kullanılarak öğütülmüş ve tane boyutu analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, çimento tane boyutu analizi sonucu ile birlikte Tablo 3.20.'de gösterilmiştir.

Tablo 3. 17. 750°C sıcaklıkta 1 dakika ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi.

Numune Adı: 750-AS-1d			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
2	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096

Tablo 3. 18. 780°C sıcaklıkta 1 dakika ısıtma işlemi uygulanıp ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi

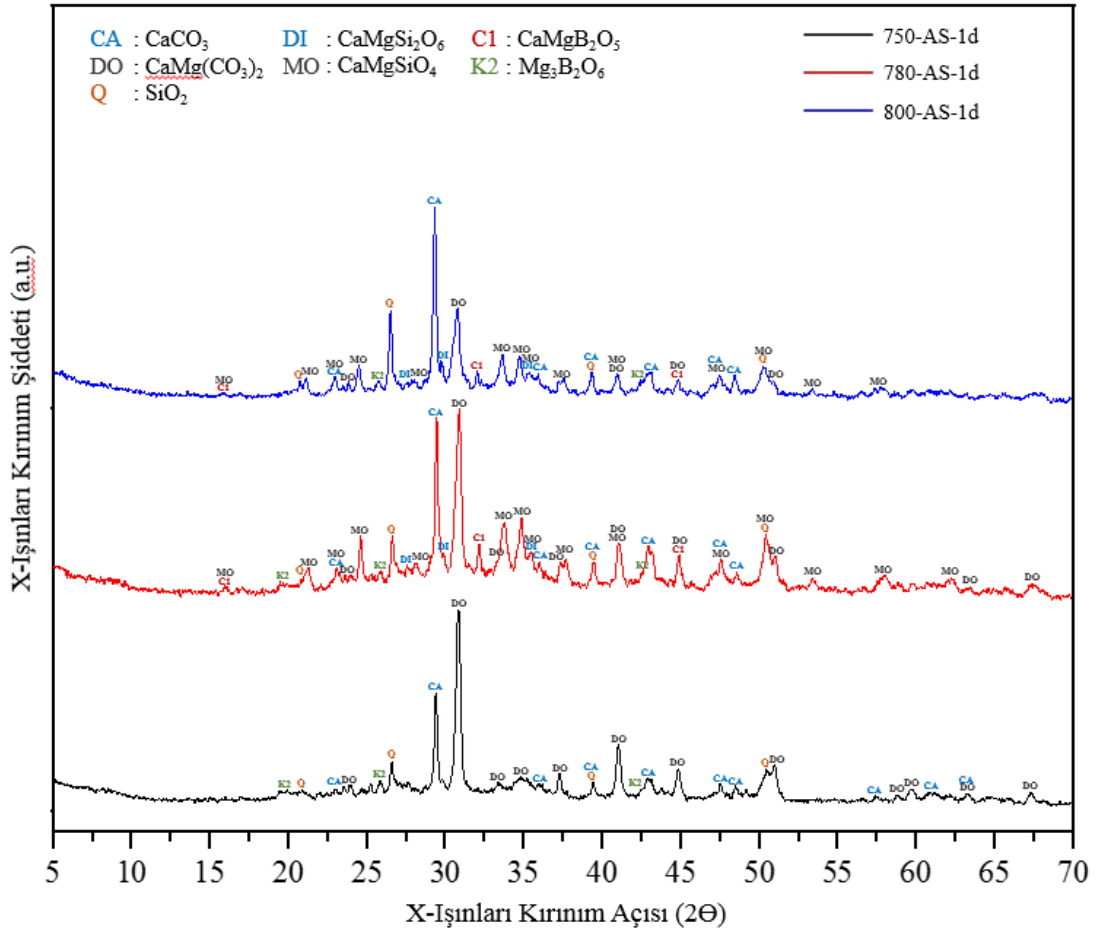
Numune Adı: 780-AS-1d			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
3	SiO ₂	Kuvars	87-2096
4	CaMgSiO ₄	Montiselit	84-1321
5	CaMgB ₂ O ₅	Kalsiyum Magnezyum Borat	73-0618
6	CaMgSi ₂ O ₆	Diopsit	71-1067

Tablo 3. 19. 800°C sıcaklıkta 1 dakika ısıtılarak işlenmiş ve ani olarak soğutulmuş bor atığına ait XRD faz listesi.

Numune Adı: 800-AS-1d			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS Kart Numarası
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	CaMgSiO ₄	Montselit	84-1321
4	CaMgB ₂ O ₅	Kalsiyum Magnezyum Borat	73-0618
5	CaMgSi ₂ O ₆	Diopsit	71-1067
6	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426

Tablo 3. 20. Çimento ve 1 dakika ısıtılarak işlenmiş ve ani olarak soğutulan atık numunelerinin tane boyut analizi sonuçları

Numune	d(0,1) µm	d(0,5) µm	d(0,9) µm
Çimento	3,98	17,87	47,24
750-AS-1d	0,90	3,72	16,62
780-AS-1d	1,04	5,04	21,93
800-AS-1d	1,19	7,70	35,73



Şekil 3. 8. 750-AS-1d, 780-AS-1d, 800-AS-1d ve 900-AS-1s numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni

750-AS-1d numunesinde görülen fazlar, dolomit, kalsit ve kuvars fazlarıdır. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte, 780-AS-1d ve 800-AS-1d numunesinde, bu fazlara ek olarak, kalsiyum magnezyum borat, montiselit ve diopsit fazları görülmüştür.

3.3. Basınç Dayanım Testi Sonuçları ve Mikroyapı Analizi Sonuçları

3.3.1. Isıl işlem uygulanmış atık ile hazırlanan ve nemli bez ile kürlenmiş çimento harç karışımları basınç dayanımı testi ve mikroyapı analizi sonuçları

Referans harcı ve farklı sıcaklıklarda/sürelerde ısıl işlem görmüş atık ile hazırlanan harç numunelerinin döküm işlemleri ASTM C109 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Dökümlerden sonra numunelere nemli bez ile kür işlemi uygulanmıştır. Elde edilen küp

numunelerin basınç dayanımları, İnşaat mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan otomatik çimento basınç presi (UTEST, UTCM6431) kullanılarak ölçülmüştür.

3.3.1.1. Referans Harcı ve %15 Atık Kullanımı ile Hazırlanan Çimento Harç Karışımları Basınç Dayanım Testi Sonuçları ve Mikroyapı Analizi Sonuçları

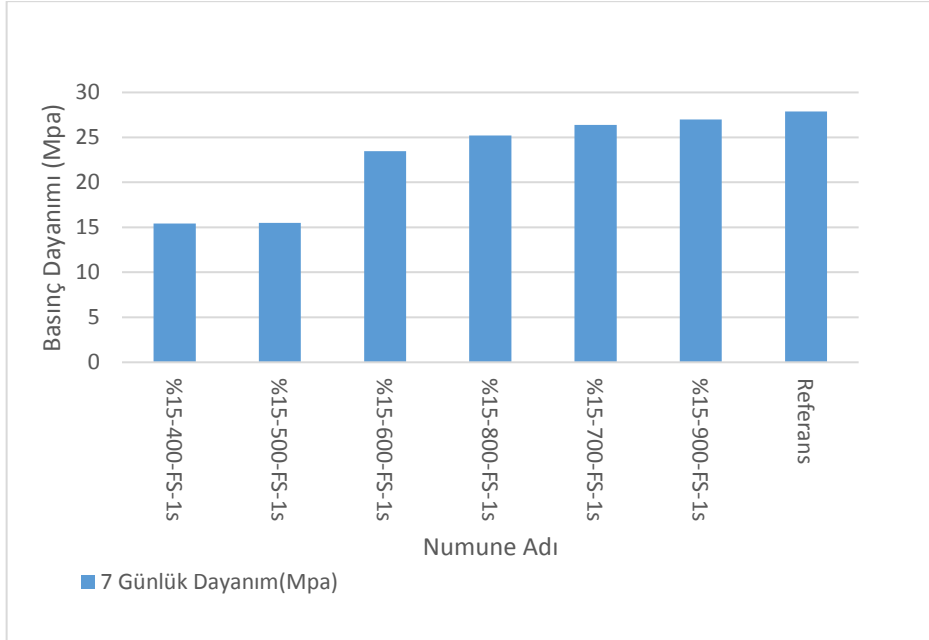
3.3.1.1.1. Referans harcı ve bir saat ısıtma işlemi sonrası fırında soğutulan atık numunelerinin % 15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numuneleri

Referans harç numunesi ve bir saat ısıtma işlemi sonrasında fırında kendi halinde soğutulan FS-1s serisi atık numunelerinin %15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numunelerinin basınç dayanım testi sonuçları Şekil 3.9.'dan Şekil 3.11.'e kadar gösterilmiştir. Referans numunesi baz alınarak hesaplanan dayanım endeks değerleri ise Tablo 3.21'de gösterilmiştir. 7 günlük basınç dayanım değerlerine bakıldığında referans numune dayanımına en yakın dayanımın %15-900-FS-1s numunesi ile elde edildiği görülmektedir. %15-800-FS-1s ve %15-700-FS-1s harçlarının basınç dayanım değerlerinin de bu değere yakın olduğu görülmüştür. 28 günlük basınç dayanım değerlerine bakıldığında ise referans harcı dayanımına en yakın değerin %15-600-FS-1s numunesiyle elde edildiği görülmektedir. 90 günlük basınç dayanım değerleri incelendiğinde ise, referans dayanımına en yakın dayanımın %15-600-FS-1s numunesi ile elde edildiği görülmektedir.

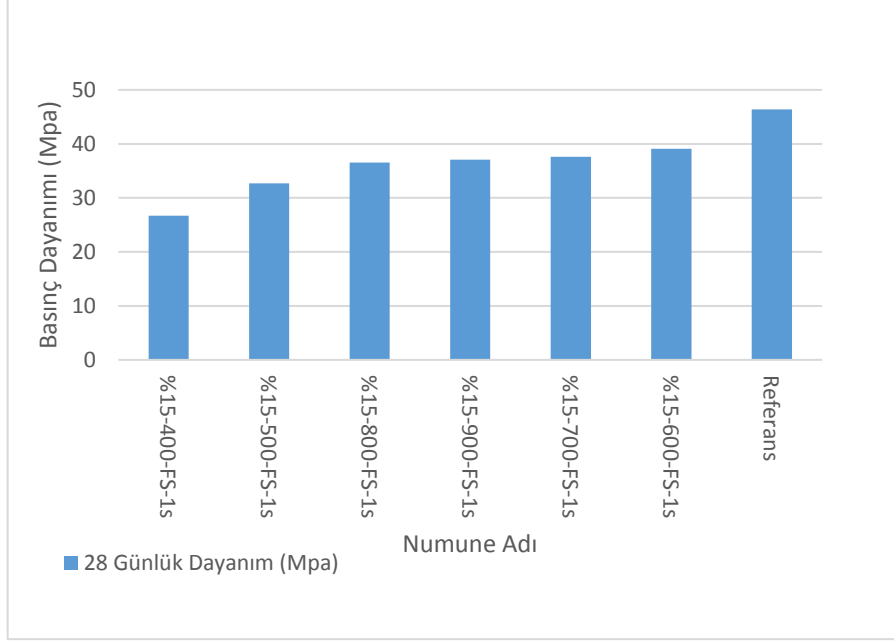
Harç numunelerinin renkleri de, kullanılan ısıtma işlemi görmüş atık numunesinin rengine bağlı olarak farklılık göstermiştir. Numunelerin renk farklılıklarını gösteren bir fotoğraf Görsel 3.1'de verilmiştir. Isıtma işlemi uygulanmış 400-FS-1s, 500-FS-1s ve 600 FS-1s numuneleri gri renkli, 700-FS-1s, 800-FS-1s ve 900-FS-1s numuneleri ise açık bej renginde olduğundan, %15-700-FS-1s, %15-800-FS-1s ve %15-900-FS-1s numuneleri daha açık renklidir.



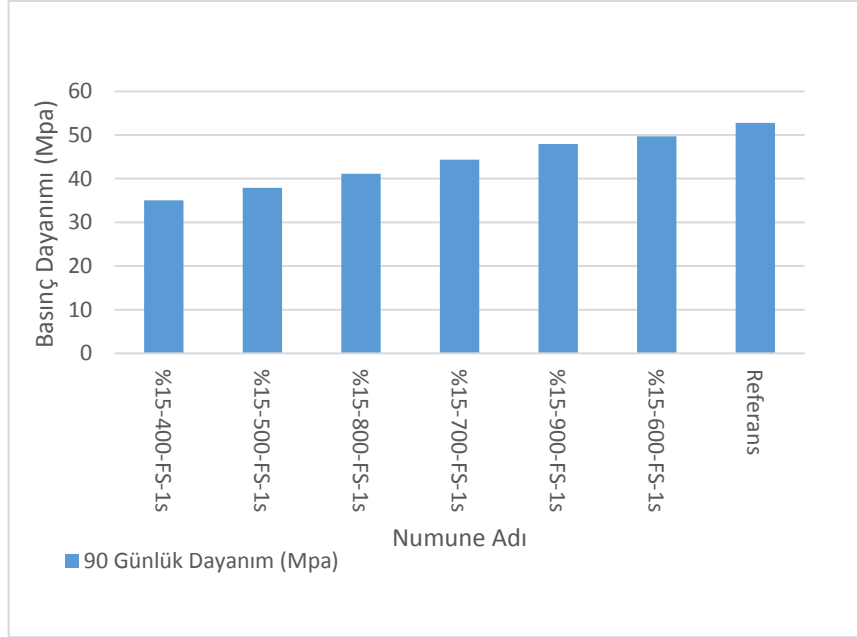
Görsel 3. 1. %15-FS-1s Harç numuneleri (üst sıra soldan sağa: %15-400-FS-1s, %15-500-FS-1s ve %15-600-FS-1s; alt sıra soldan sağa: %15-700-FS-1s, %15-800-FS-1s ve %15-900-FS-1s)



Şekil 3. 9. Referans vs. FS-1s serisi (%15) 7 gün basınç dayanım testi sonuçları



Şekil 3. 10. Referans vs. FS-1s serisi (%15) 28 gün basınç dayanım testi sonuçları

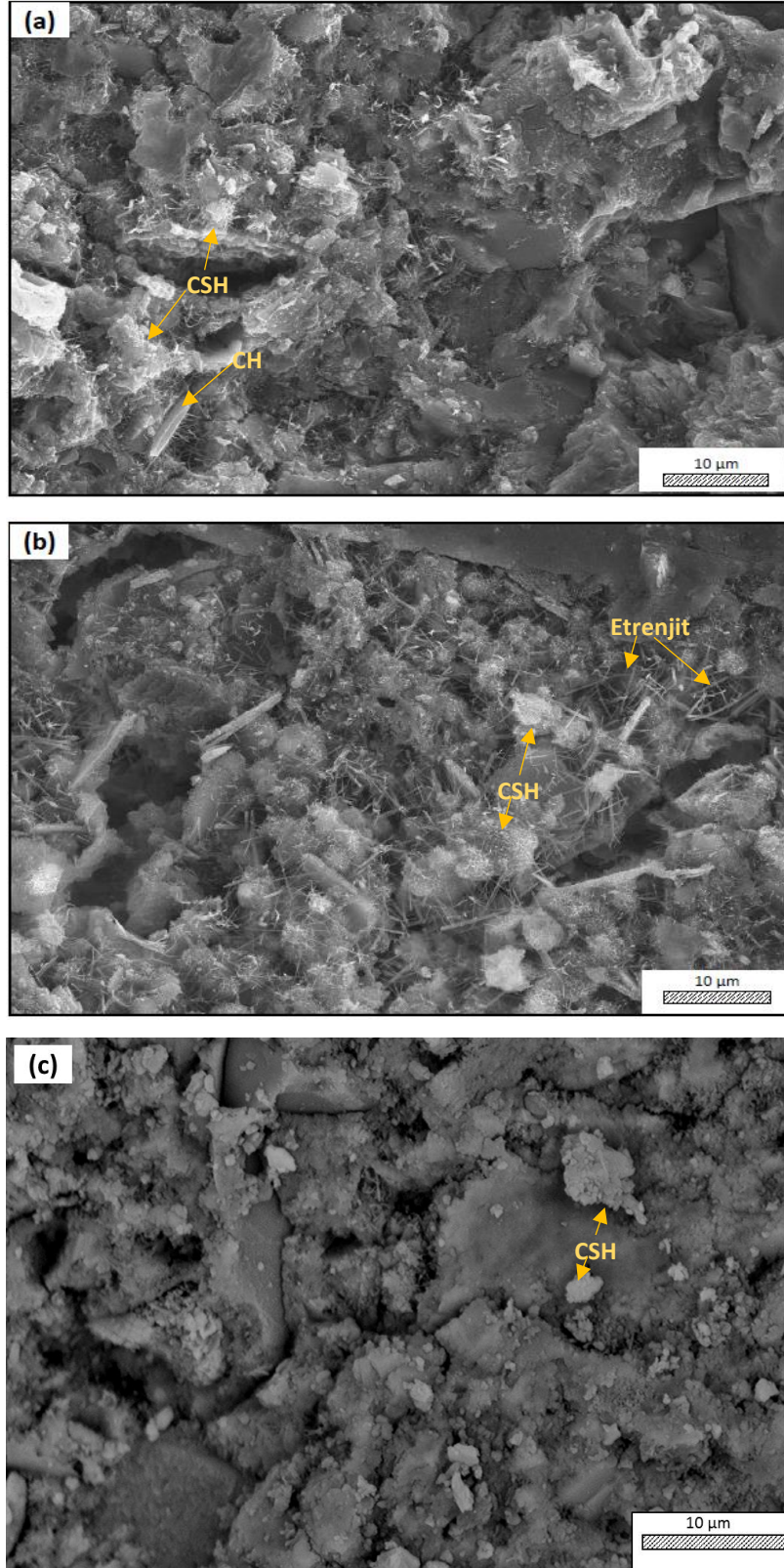


Şekil 3. 11. Referans vs. FS-1s serisi (%15) 90 gün basınç dayanım testi sonuçları

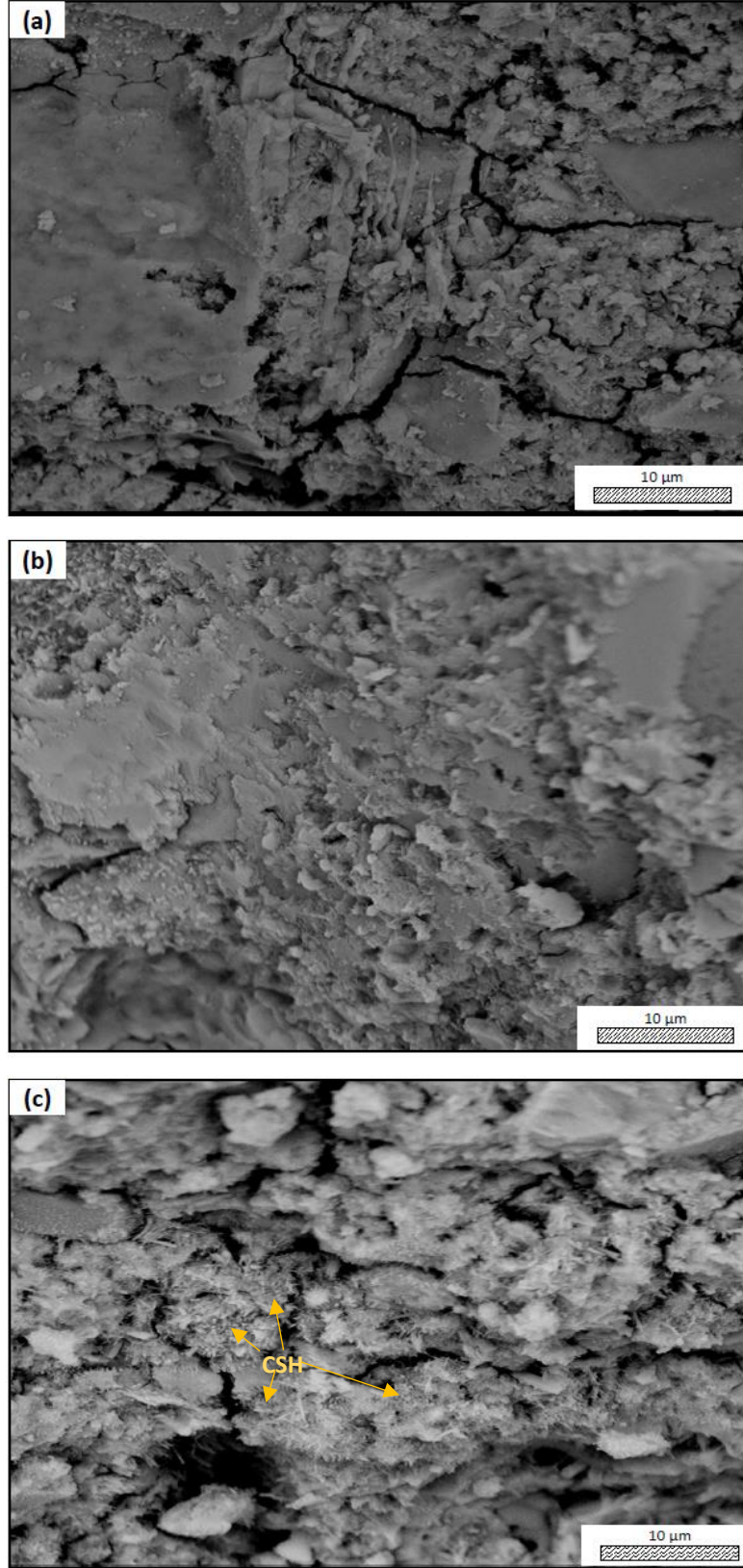
Tablo 3. 21. %15 FS-1s serisi dayanım endeks değerleri

Numune	7 günlük dayanım (MPa)	7 günlük dayanım endeksi	28 günlük dayanım (MPa)	28 günlük dayanım endeksi	90 günlük dayanım (MPa)	90 günlük dayanım endeksi
Referans	27,89	100,00%	46,4	100,00%	52,78	100,00%
%15-400-FS-1s	15,41	55,25%	26,68	57,51%	35,08	66,46%
%15-500-FS-1s	15,49	55,54%	32,69	70,45%	37,9	71,81%
%15-600-FS-1s	23,46	84,12%	39,09	84,25%	49,7	94,16%
%15-700-FS-1s	26,38	94,59%	37,62	81,08%	44,39	84,10%
%15-800-FS-1s	25,21	90,39%	39,40	78,81%	39,6	77,95%
%15-900-FS-1s	26,99	96,77%	37,08	79,91%	47,94	90,83%

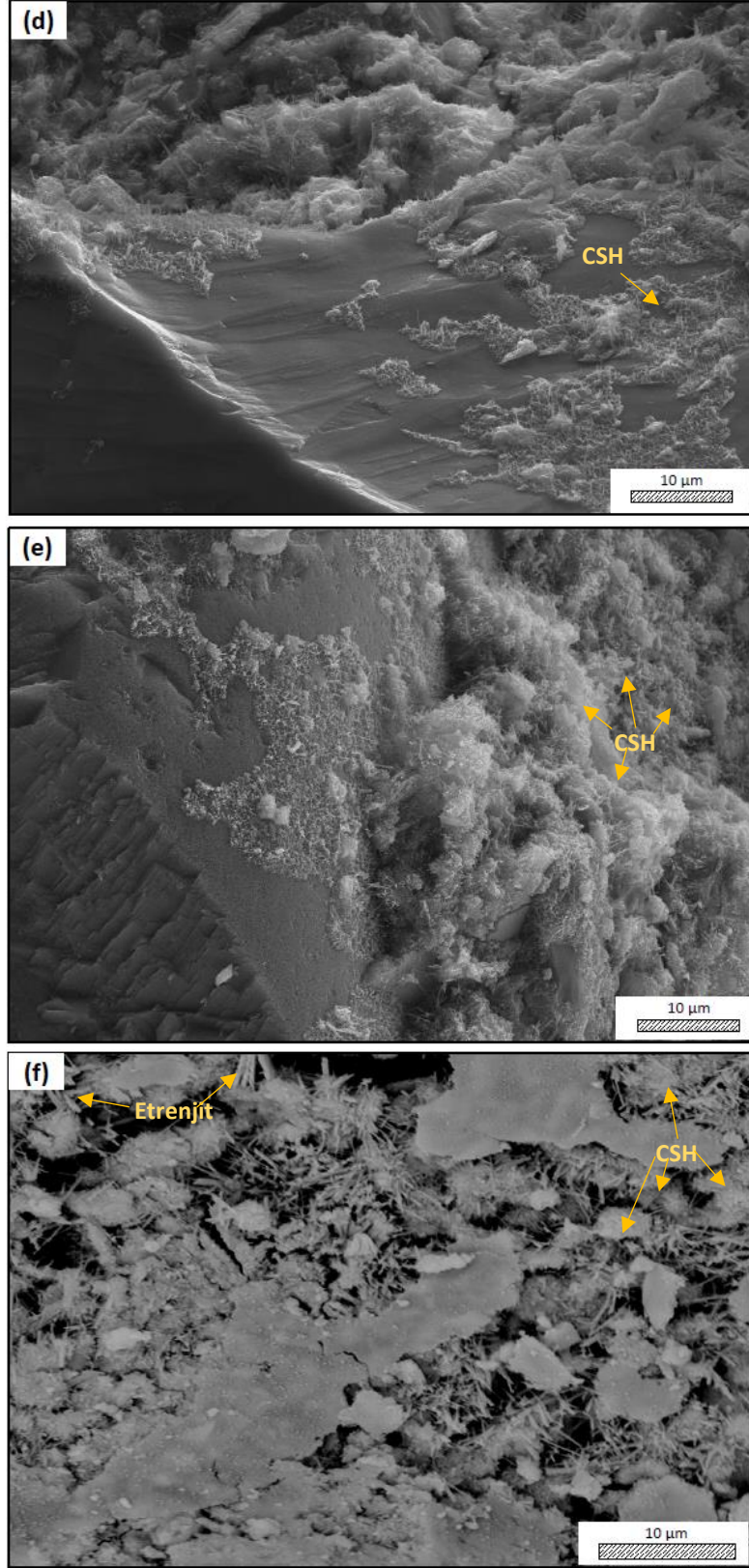
%15 oranında farklı sıcaklıklarda bir saat ısıtım işlem görmüş bor atığı içeren %15-FS-1s serisi harç numunelerinin basınç testi sonrası kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve referans harcının mikro yapısı ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.12.'den Şekil 3.15.'e kadar gösterilmiştir.



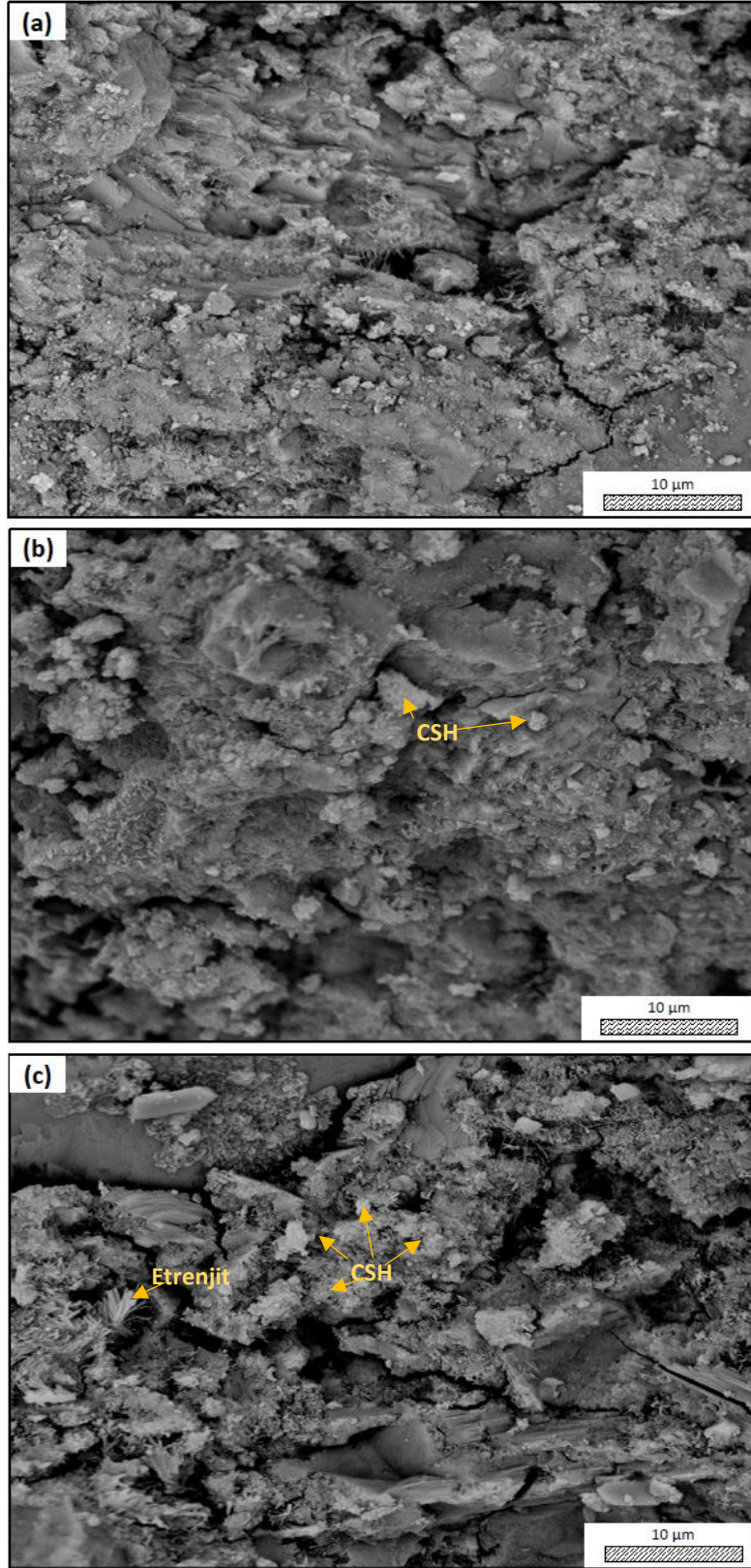
Şekil 3. 12. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri;
a) Referans – 7 gün, b) Referans – 28 gün c) Referans – 90 gün



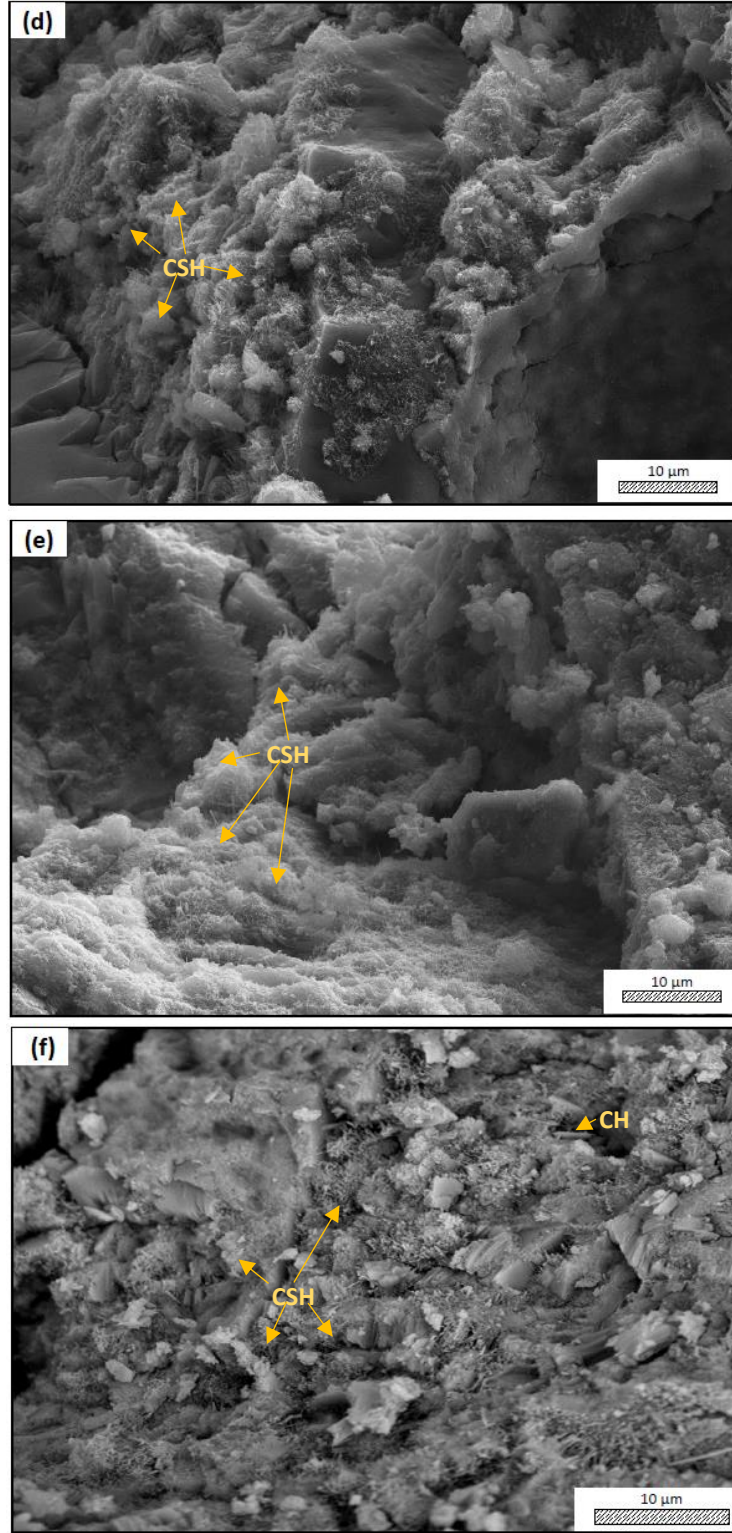
Şekil 3. 13. 7 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s



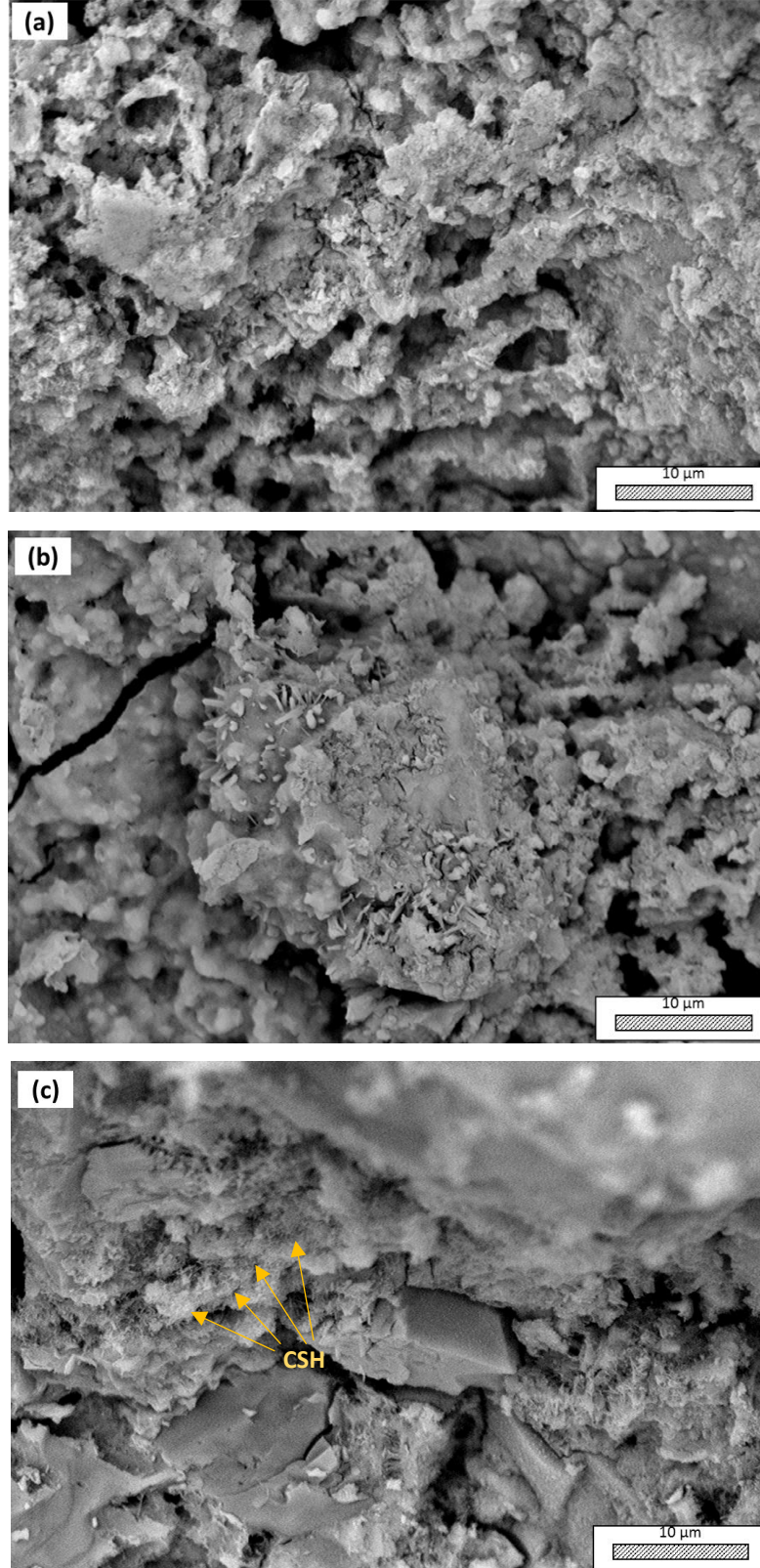
Şekil 3.13.(devam) 7 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s



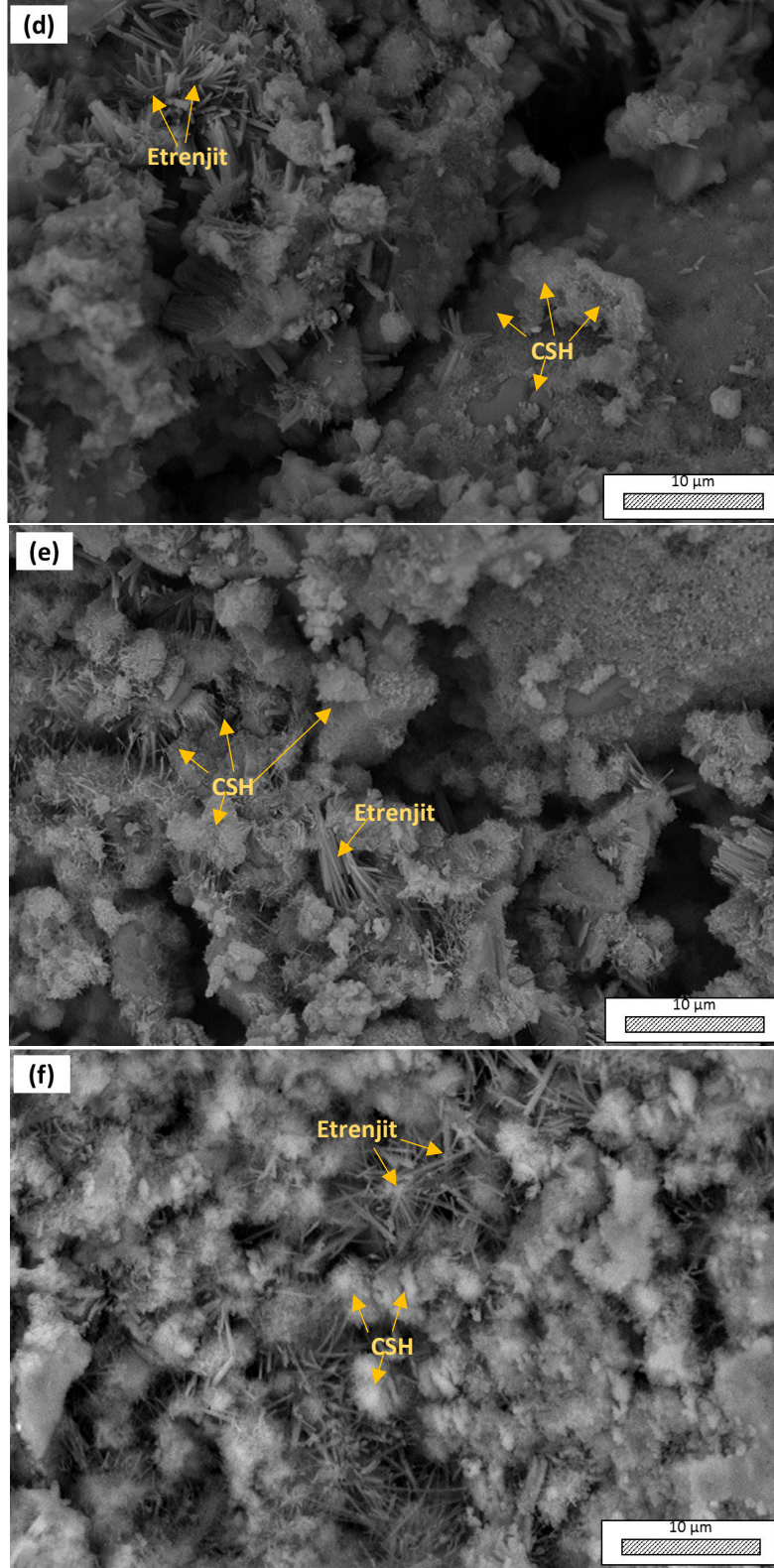
Şekil 3. 14. 28 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s



Şekil 3.14. (devam) 28 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s



Şekil 3. 15. 90 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s



Şekil 3.15. (devam) 90 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %15-400-FS-1s, b) %15-500-FS-1s, c) %15-600-FS-1s, d) %15-700-FS-1s, e) %15-800-FS-1s, f) %15-900-FS-1s

Yapılan mikro yapı çalışmaları sırasında görülen farklı hidratasyon ürünlerinin tespiti adına literatür çalışması yapılmış olup Portland çimentosunun hidratasyonu ile iğnesel yapıların bir araya gelerek petek morfolojisinde C-S-H (kalsiyum-silikat-hidrat) fazının, hegzagonal plaka ve/veya sütun şeklinde agrega morfolojileri eşliğinde portlandit (CH-Ca(OH)_2) fazının ve hegzagonal kesit alanına sahip iğnesel yapıdaki etrenjit fazının olduğu görülmüştür (Franus vd., 2015). Bu bilgiler eşliğinde referans numunelerin mikro yapıları incelendiğinde C-S-H, Portlandit ve etrenjit kristal fazlarının hidratasyon sonucunda olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hidratasyon süresi 7 günden 90 güne arttırıldığında oluşan fazların miktarlarında gözle görülür bir artışın olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3.13.'te verilen mikroyapı görüntülerine bakıldığında 7 günlük hidratasyon sonucunda %15-400-FS-1s ve %15-500-FS-1s isimli numunelerde düşük miktarda C-S-H kristal fazı görülmüştür. Sıcaklığın 600°C 'ye yükselmesi ile birlikte C-S-H ve taneler arasındaki boşlukları dolduran etrenjit fazları miktarının arttığı, sıcaklık 700°C 'ye ulaştığında %15-700-FS-1s numunesinde iğnesel formdaki kısa çubuğu C-S-H fazların birleşerek petek morfolojisini oluşturduğu, %15-800-FS-1s numunesinde C-S-H ve %15-900-FS-1s numunesinde etrenjit fazlarının ciddi oranda arttığı görülmüştür. Bununla birlikte mikroyapılarda çok düşük miktarda portlandit fazı tespit edilmiştir.

Şekil 3.14.'de verilen mikroyapı görüntülerine bakıldığında 28 günlük hidratasyon sonucunda %15-400-FS-1s ve %15-500-FS-1s numunelerinde C-S-H, etrenjit ve portlandit fazları, %15-600-FS-1s numunesinde iğnesel yapıdaki etrenjit kristallerinin bir araya geldiği ve Portlandit fazlarının ciddi oranda agrega sütunlarını oluşturduğu, sıcaklığın yükselmesi ile, %15-700-FS-1s numunesine kıyasla %15-800-FS-1s numunesinde peteksi yapıdaki C-S-H fazlarının daha yüksek miktarda ve %15-900-FS-1s numunesinde ise yüksek miktarda etrenjit ile birlikte portlandit agrega sütunları gözlenmiştir. Bununla birlikte Şekil 3.12.'de mikro yapıları verilen 7 ve 28 günlük referans numunelerinde olduğu gibi 1 saat ısıtım gören atığı içeren çimento harç numunelerine ait mikroyapılarda da hidratasyon süresinin 7 günden 28 güne arttırılması hidratasyon ürünleri C-S-H, portlandit ve etrenjit kristal fazlarının miktarlarında artış sağlamıştır.

Şekil 3.15.'de verilen ve 90 günlük hidratasyon sonrası elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde 28 günlük numunelerde olduğu üzere hidratasyon ürünlerinin arttığı ve

boyutlarının büyüdüğü görülmektedir. Gerek oluşan fazlar gerek tane boyutları göz önünde bulundurulduğunda referans numunenin mikroyapısına en yakın mikroyapının %15-600-FS-1s numunesine ait olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklığın üzerinde elde edilen mikroyapılarda yüksek miktarda hidrasyon ürünlerinin bütün tanelerin yüzeylerinin kapladığı görülmektedir. Bu sıcaklıklarda basınç dayanımlarının zaman ile azalması bu ürünlerin numunelerin basınç dayanımlarında negatif rol oynadığını belirtmektedir.

Mikroyapı, faz oluşumu ve basınç dayanımları göz önünde bulundurulduğunda % 15 atık ile çimentonun yer değiştirilmesi ile referans sonuçlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle %15-600-FS-1s numunesinde, 90 gün sonrasında referans numunesine en yakın basınç dayanım değeri elde edilmiştir.

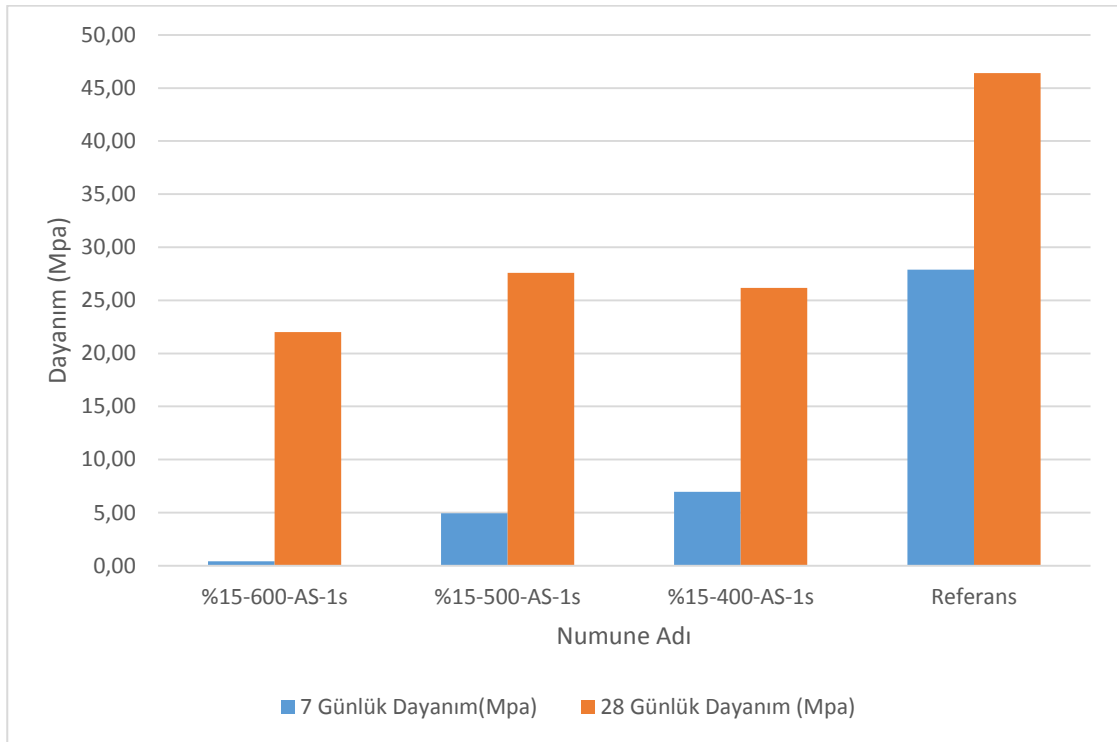
3.3.1.1.2. Referans harcı ve bir saat ısıtma işlemi sonrası ani olarak soğutulan atık numunelerinin %15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numuneleri

Referans harç numunesi ve bir saat ısıtma işlemi sonrasında fırında kendi halinde soğutulan 400-AS-1s, 500-AS-1s, 600-AS-1s serisi atık numunelerinin %15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numunelerinin basınç dayanım testi sonuçları Şekil 3.16.'da gösterilmiştir. Referans numunesi baz alınarak hesaplanan dayanım endeks değerleri ise Tablo. 3.22.'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, tüm numuneler için 7 günlük dayanım değerlerinin çok düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, atığın homojen olmamasının yanında, ısıtma işlemi ve ani soğutma sonrasında atık numunelerinde oluşan ve harç numunelerinin priz almasını geciktiren farklı mineralojik fazlar ile ilişkilendirilebilir. Kullanılan atık numuneleri her ne kadar, söz konusu sıcaklıklarda 1 saat ısıtma işlemi ve fırında soğutma yöntemiyle üretilen FS-1s serisi atık numuneleriyle benzer fazlara sahip olsa da, oluşan fazların miktarının, toplam ısıtma süresinin yetersizliğine bağlı olarak farklılık gösterebileceği düşünülmüştür. Çünkü 1 saat ısıtma işlemi sonrası ani soğutma işlemi yapılırken geçen süre, FS-1s numunelerinin 1 saat ısıtma işlemi sonrasında kendi halinde fırında soğuması sırasında geçen toplam süreden oldukça kısadır. Dolayısıyla, dayanıma katkısı olan fazların yeterli miktarda oluşmamış olduğu düşünülmektedir. Aynı sebeple, 28 günde de yeterli dayanım elde edilememiştir. 28 günlük dayanım değerlerinin 22 MPa – 27 MPa aralığında olduğu görülmektedir.

%15-FS-1s numunelerinde harç numunelerinin renkleri de, kullanılan ısıtma işlemi görmüş atık numunesinin rengine bağlı olarak farklılık gösterirken %15-AS-1s numunelerinde belirgin renk farklılıkları gözlenmemiştir. Hazırlanan numunelere dair bir fotoğraf Görsel 3.2’de verilmiştir.



Görsel 3. 2. %15-FS-1s harç numuneleri (soldan sağa: %15-400-AS-1s, %15-500-AS-1s ve %15-600-AS-1s)

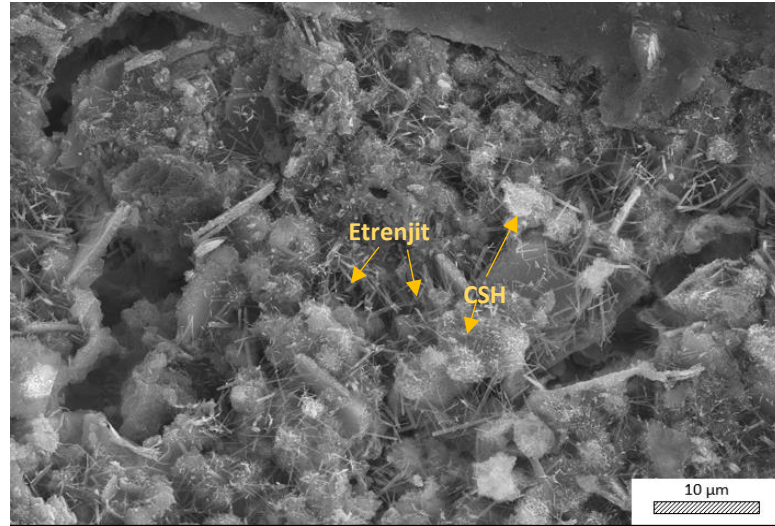


Şekil 3. 16. Referans vs. AS-1s serisi (%15) 7 gün – 28 gün basınç dayanım testi sonuçları

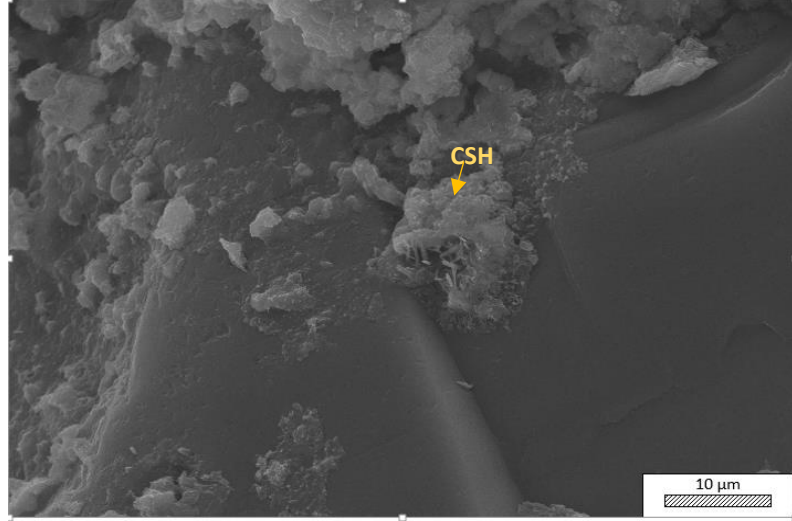
Tablo 3. 22. %15 AS-1s serisi dayanım endeks değerleri

Numune	7 Günlük Dayanım (MPa)	7 Günlük dayanım endeksi	28 Günlük Dayanım (MPa)	28 Günlük dayanım endeksi
Referans	27,89	100,00%	46,4	100,00%
%15-400-AS-1s	6,96	24,94%	26,16	56,37%
%15-500-AS-1s	4,95	17,74%	27,59	59,47%
%15-600-AS-1s	0,40	1,45%	22,00	47,41%

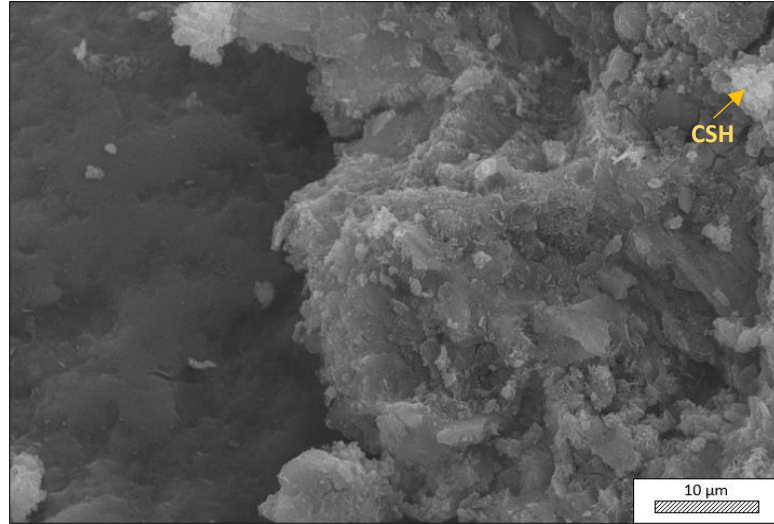
%15 oranında farklı sıcaklıklarda bir saat ısıtılmış ve ani olarak soğutulmuş bor atığı içeren %15-AS-1s harç numunelerinin basınç testi sonrası kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve referans harcının mikro yapısı ile karşılaştırılmıştır. 7. Günde numuneler SEM analizi yapılmasına imkan vermediğinden, sadece 28. Gün analiz sonuçları, Şekil 3.17.'den Şekil 3.20.'ye kadar gösterilmiştir.



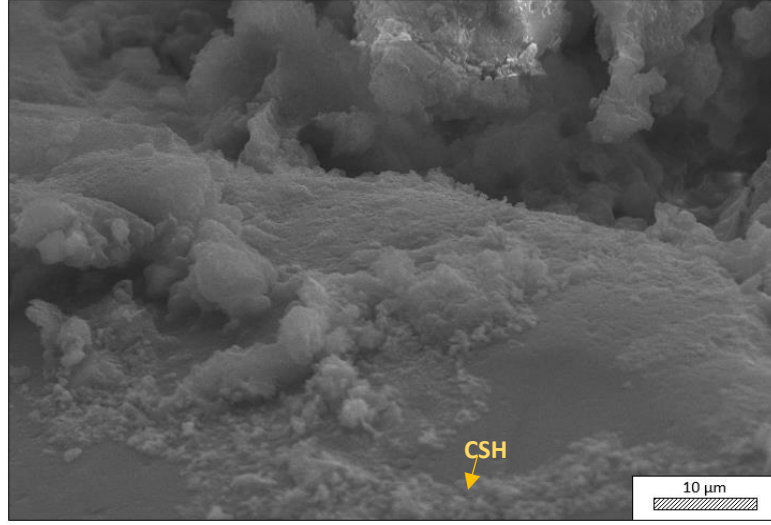
Şekil 3. 17. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; Referans – 28 gün



Şekil 3. 18. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; %15-400-AS-1s numunesi – 28 gün



Şekil 3. 19. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; %15-500-AS-1s numunesi – 28 gün



Şekil 3. 20. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; %15-600-AS-1s numunesi – 28 gün

Sonuçlar incelendiğinde, referans numunesinde görülen petek morfolojisinde ve iğnemi morfolojide olan C-S-H jelleri ve etrenjit gibi yapılardan ziyade birbiri içerisine geçmemiş, daha küçük boyutlu tanecikler göze çarpmaktadır. Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi sonrası elde edilen mikroyapılarda ise benzer yapıların oluştuğu fakat boyutlarının ve dağılımlarının referans numunesine göre çok daha düşük olduğu görülmektedir. Dayanım sonuçlarının düşük olması 28 gün sonunda oluşması beklenen ağ yapısının tamamlanmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum ısıtma işlem sıcaklığının artması ile priz süresinin uzadığı yönünde bir sonuçta ortaya koymuştur.

3.3.1.1.3. Referans harcı ve bir dakika ısıtma işlemi sonrası ani olarak soğutulan atık numunelerinin % 15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numuneleri

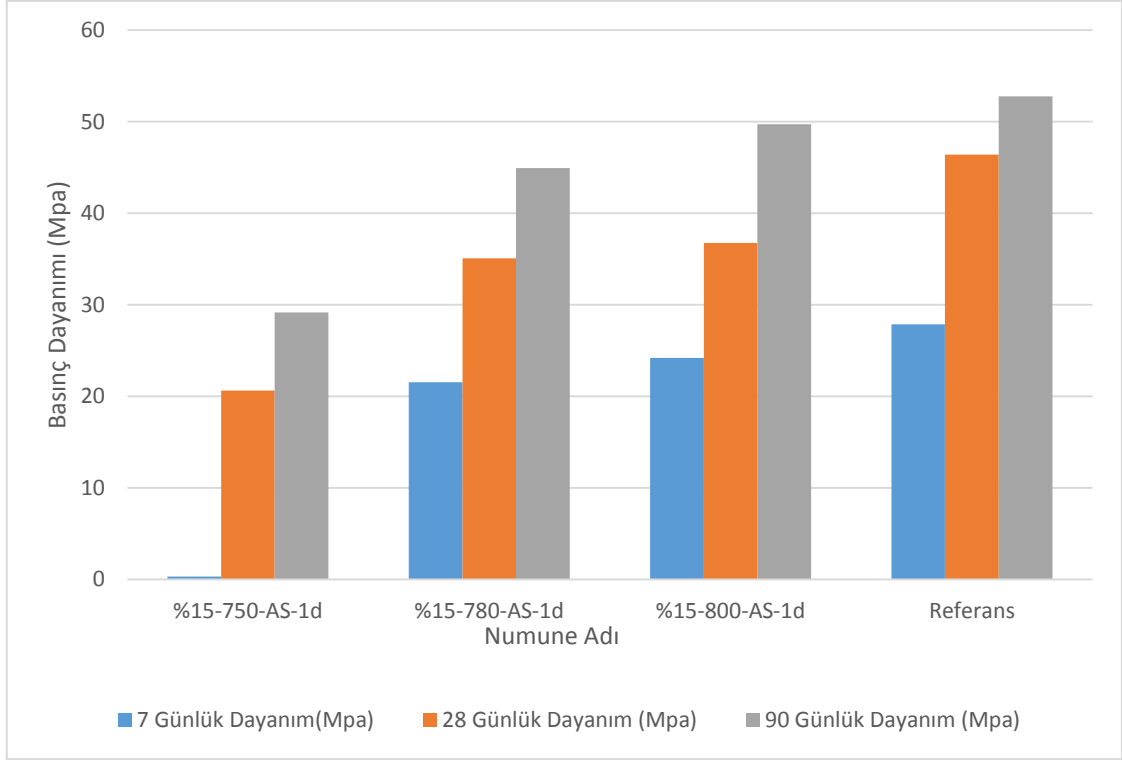
Referans harç numunesi ve bir dakika ısıtma işlemi sonrasında ani olarak soğutulan 750-AS-1d, 780-AS-1d, 800-AS-1d atık numunelerinin %15 oranında kullanımı ile hazırlanan harç numunelerinin basınç dayanım testi sonuçları Şekil 3.21.'de gösterilmiştir. Referans numune dayanımı baz alınarak hesaplanan dayanım endeksi değerleri ise Tablo. 3.23'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde %15-750-AS-1d numunesinin 7-28 ve 90. günler için en düşük dayanım değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, 750°C sıcaklık ve 1 dakika ısıtma süresinin, dayanıma

olumlu katkısı olan fazların oluşması için yeterli olmadığını göstermektedir. Aynı zamanda, atığın yapısının homojen olmamasının da etkisinin olabileceği düşünülmüştür. %15-780-AS-1d ve %15-800-AS-1d numunelerinin dayanım değerleri ise referans numunesine yakındır. Özellikle 90 gün için, %15-800-AS-1d numunesi referans harcı dayanımının %94'ü kadar dayanım kazanmıştır. Dayanım değerlerinin yüksek oluşu, hem 780-AS-1d hem de 800-AS-1d numunesinde tespit edilen, montiselit ve diopsit gibi kalsiyum-magnezyum-silikat içerikli fazlar ile ilişkilendirilebilir.

Harç numunelerinin renkleri de, kullanılan ısıl işlem görmüş atık numunesinin rengine bağlı olarak farklılık göstermiştir. Numunelerin renk farklılıklarını gösteren bir fotoğraf Görsel 3.3'de verilmiştir. Isıl işlem uygulanmış 750-AS-1d atık numunesi gri renkli, 780-AS-1d ve 800-AS-1d numuneleri ise açık bej renğinde olduğundan, %15-750-AS-1d harç numunesi daha koyu renklidir.



Görsel 3. 3. Referans ve %15-AS-1d harç numuneleri (soldan sağa: Referans, %15-750-AS-1d, %15-780-AS-1d ve %15-800-AS-1d)

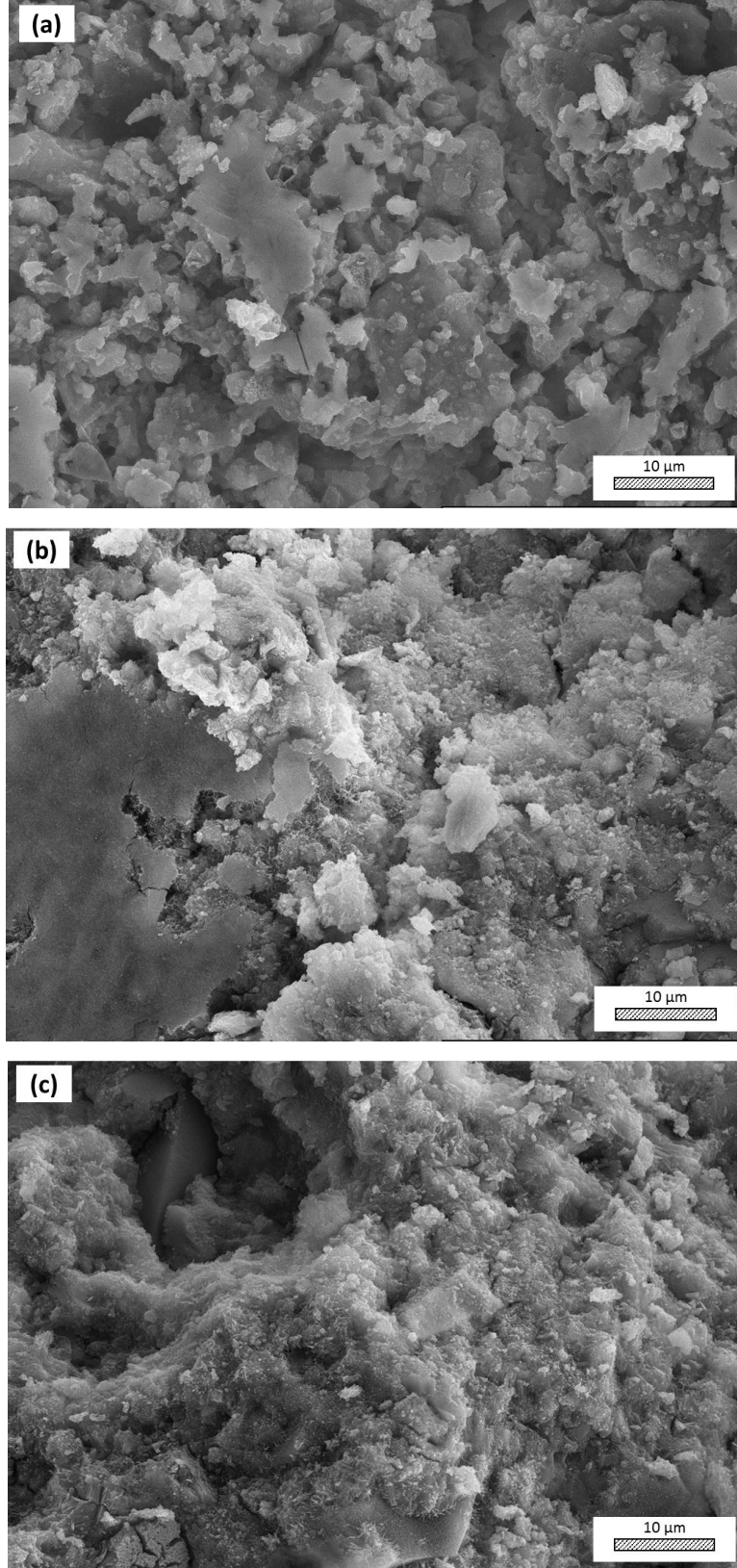


Şekil 3. 21. Referans vs. AS-1d serisi (%15) 7 gün – 28 gün – 90 gün basınç dayanım testi sonuçları

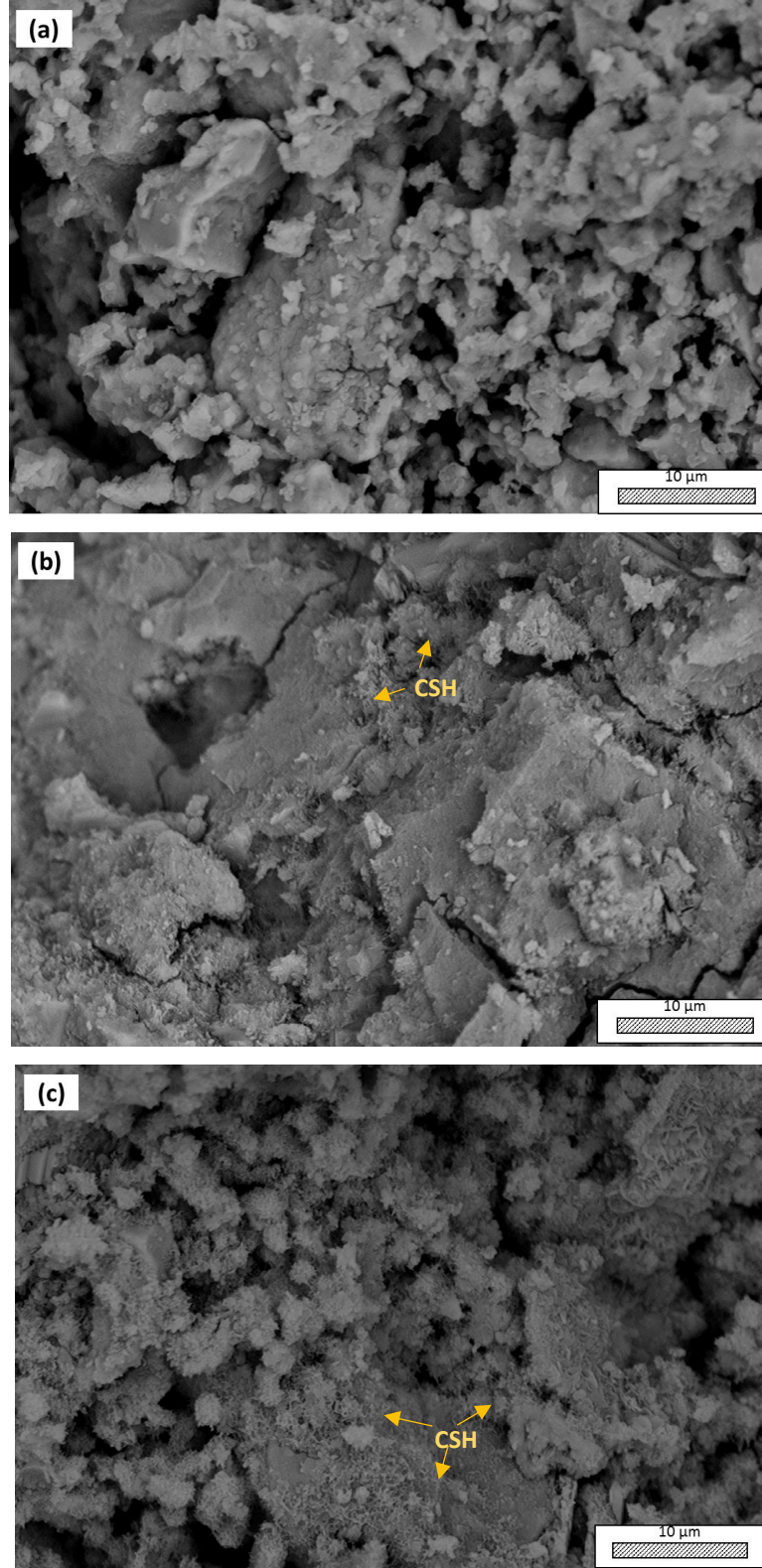
Tablo 3. 23. %15 AS-1d serisi dayanım endeks değerleri

Numune	7 günlük dayanım (MPa)	7 günlük dayanım endeksi	28 günlük dayanım (MPa)	28 günlük dayanım endeksi	90 günlük dayanım (MPa)	90 günlük dayanım endeksi
Referans	27,89	100,00%	46,4	100,00%	52,78	100,00%
%15 -750-AS 1d	0,32	1,15%	20,66	44,53%	29,19	55,31%
%15 -780-AS 1d	21,56	77,30%	35,08	75,61%	44,93	85,13%
%15 -800-AS 1d	24,21	86,81%	36,78	79,27%	49,72	94,20%

%15 oranında farklı sıcaklıklarda bir dakika ısıtılmış ve ani olarak soğutulmuş bor atığı içeren %15-AS-1d harç numunelerinin basınç testi sonrası kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve referans harcının mikro yapısı ile karşılaştırılmıştır. 28. Gün ve 90. Gün analiz sonuçları, Şekil 3.22. ve Şekil 3.23.'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 22. 28 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri a) %15-750-AS-1d, b) %15-780-AS-1d, c) %15-800-AS-1d

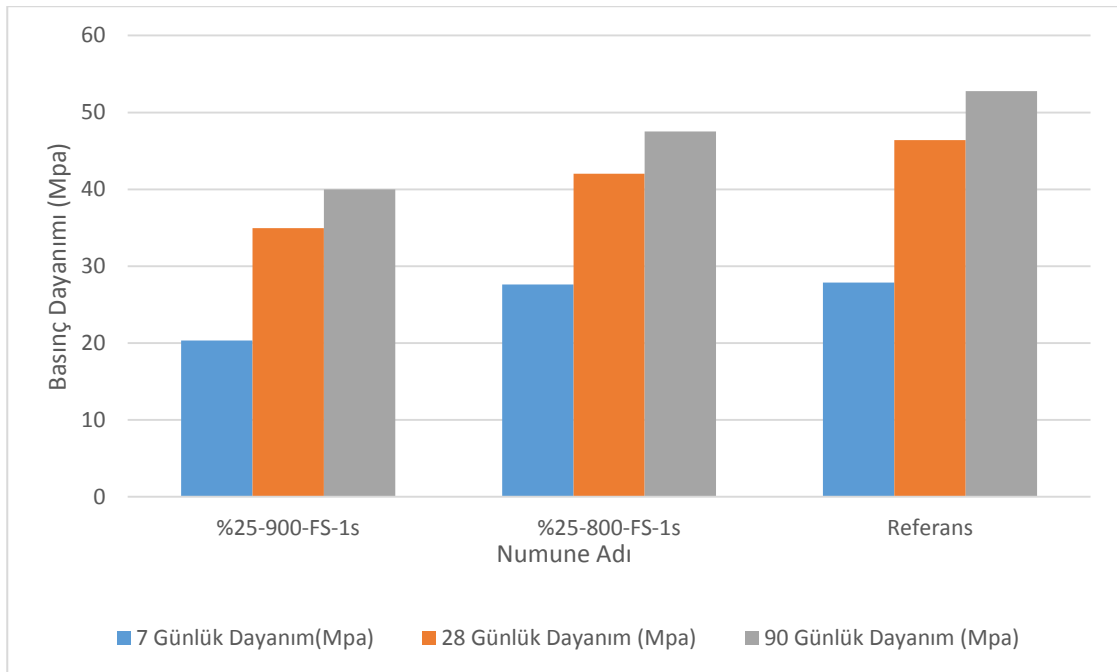


Şekil 3. 23. 90 gün sonra dayanımları ölçülmüş numunelerden eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri a) %15-750-AS-1d, b) %15-780-AS-1d, c) %15-800-AS-1d

Şekil 3.22. ve Şekil 3.23.'te verilen mikroyapılar karşılaştırıldığında sıcaklık artışına bağlı olarak tanelerin yüzeylerinin ağımsı C-S-H yapıları ile kaplandığı, özellikle 800°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin yüzeylerinin tamamen kaplanmış olduğu görülmektedir. Bu durum, 800-AS-1d kodlu numunede referans numunesine en yakın dayanımın elde edilmesi sonucunu destekler niteliktedir.

3.3.1.2. Referans harcı ve %25 atık kullanımı ile hazırlanan çimento harç karışımları basınç dayanım testi sonuçları ve mikroyapı analizi sonuçları

Bir saat ısıl işlem sonrasında fırında kendi halinde soğutulan FS-1s serisi atık numunelerinin %25 oranında kullanımı ile hazırlanan çimento harçlarının basınç dayanım testi sonuçları Şekil 3.24.'de gösterilmiştir. Referans dayanım değerleri baz alınarak hesaplanan dayanım endeks değerleri ise Tablo 3.24.'de verilmiştir. 7-28-90 günlük dayanım değerlerine bakıldığında referans harcı dayanım değerine en yakın değer, 800-FS-1s numunesinin kullanımı ile elde edilmiştir.



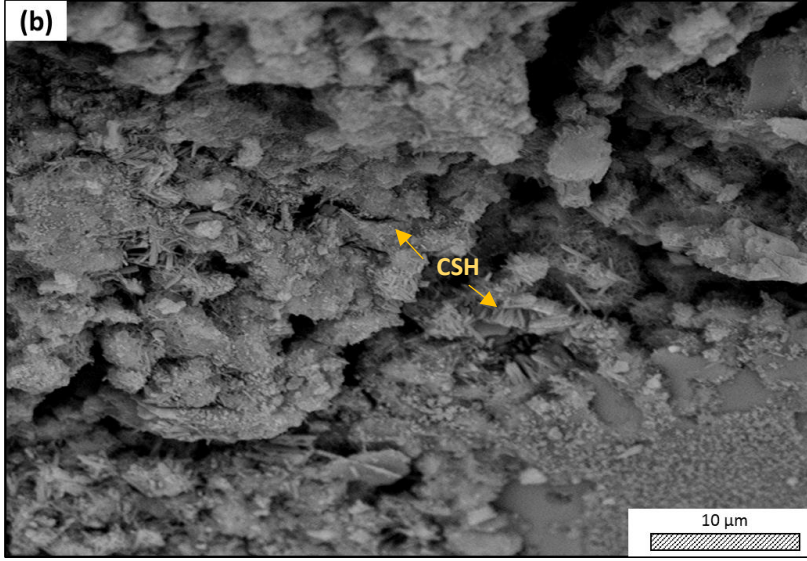
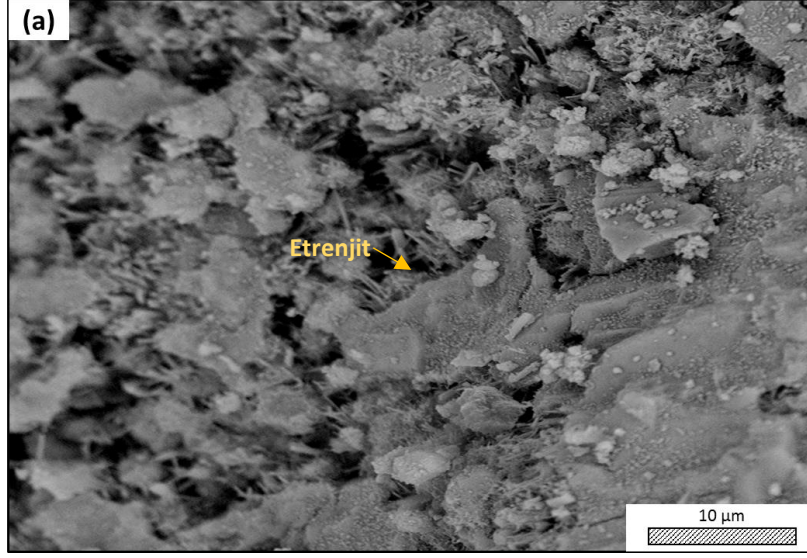
Şekil 3. 24. Referans vs. FS-1s serisi (%25) 7 gün – 28 gün – 90 gün basınç dayanım testi sonuçları

Tablo 3. 24. %25 FS-1s serisi dayanım endeks değerleri

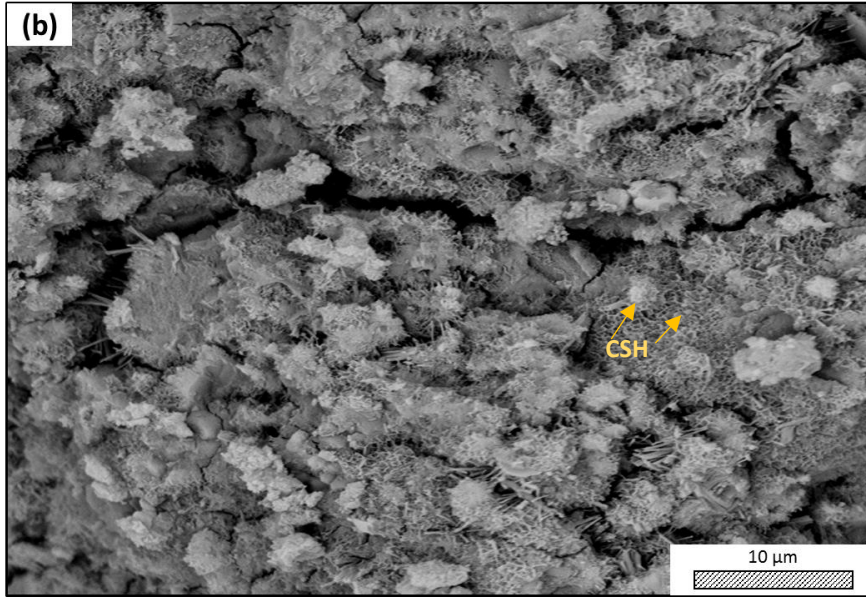
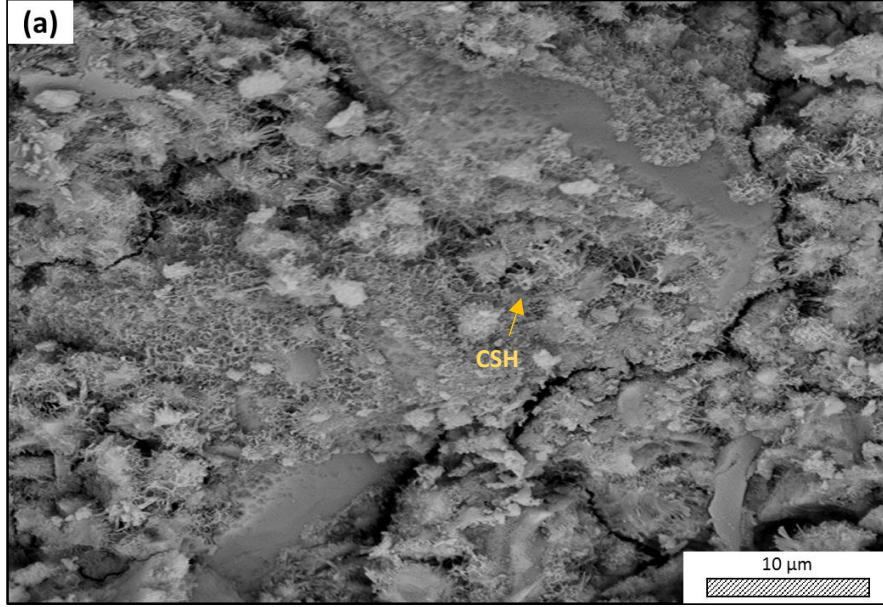
Numune	7 Günlük Dayanım (MPa)	7 Günlük dayanım endeksi	28 Günlük Dayanım (MPa)	28 Günlük dayanım endeksi	90 Günlük Dayanım (MPa)	90 Günlük dayanım endeksi
Referans	27,89	100,00 %	46,4	100,00 %	52,78	100,00%
%25-800-FS-1s	27,61	99,00 %	42,04	90,60 %	47,53	90,05%
%25-900-FS-1s	20,34	72,93 %	34,95	75,32 %	39,99	75,76%

%25-FS-1s serisi harç numunelerine ait mikro yapılar incelenmiş ve referans harcının mikro yapısıyla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.25.'den Şekil 3.27.'e kadar gösterilmiştir.

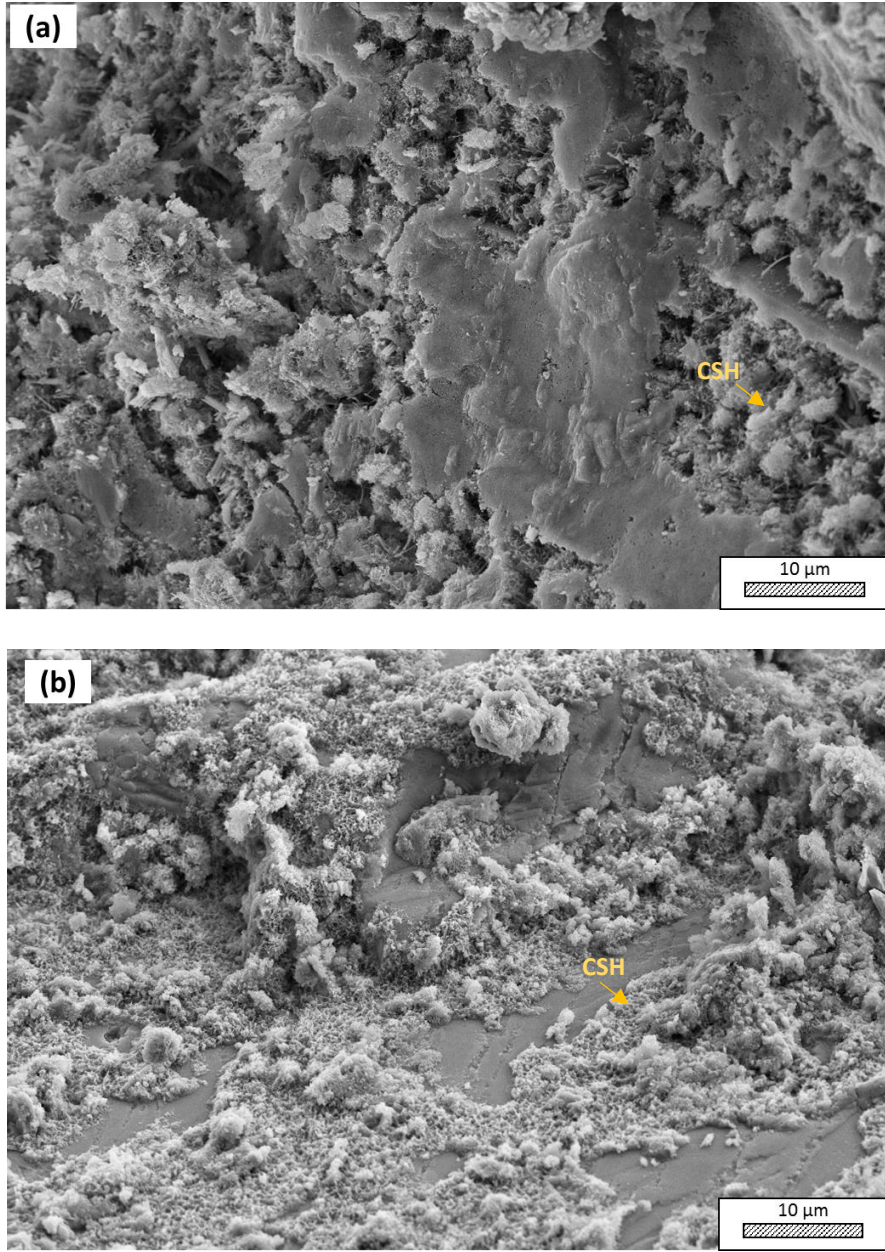
Basınç dayanım sonuçları ve göz önünde bulundurulduğunda % 25 oranında atık içeren numunelerden %25-800-FS-1s numunesinde referans numunesine en yakın sonuç elde edilmiştir.



Şekil 3. 25. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %25-800-FS-1s 7gün, b) %25-900-FS-1s – 7 gün



Şekil 3. 26. Eşit büyütmelelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %25-800-FS-1s 28gün, b) %25-900-FS-1s – 28 gün

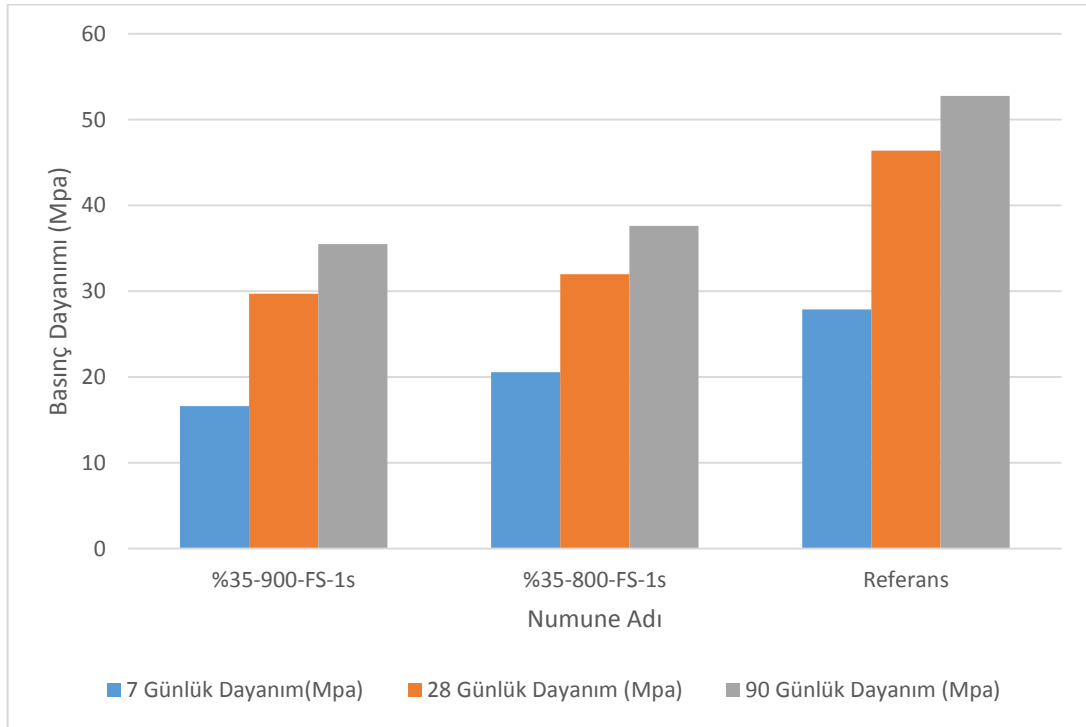


Şekil 3. 27. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %25-800-FS-1s 28gün, b) %25-900-FS-1s - 28 gün

Mikroyapı karşılaştırmaları yapıldığında tane yüzeylerinde oluşan hidrasyon ürünlerinin her iki sıcaklıkta da oluştuğu ve numuneler arasında çok belirgin farklar oluşmadığı görülmektedir. Fakat daha önce de belirtildiği üzere 900°C de ısıtım işlemi uygulandığında ilave edilen atığın tane boyutu büyümektedir. Özellikle Şekil 3.27.'de verilen 90 gün sonrası numunede büyük bir tanenin yüzeyinin büyük bir kısmının hidrasyon ürünleri ile kaplı olduğu görülmektedir. Kırılma sonrası bu tip yüzeylerin ortaya çıkması kırılmanın tane içi değil tane etrafından gerçekleştiğini göstermektedir.

3.3.1.3. Referans harcı ve %35 atık kullanımı ile hazırlanan çimento harç karışımları basınç dayanım testi sonuçları ve mikroyapı analizi sonuçları

Bir saat ısıtıl işlem sonrasında fırında kendi halinde soğumaya bırakılan numunelerin %35 oranında kullanımı ile hazırlanan çimento harçlarının basınç dayanım test sonuçları Şekil 3.28.'te gösterilmiştir. 7-28-90 günlük dayanım değerlerine bakıldığında referans harcı dayanım değerine en yakın değer, %35-800-FS-1s numunesinde elde edilmiştir. Dayanım endeksi değerleri Tablo 3.25.'de gösterilmiştir.

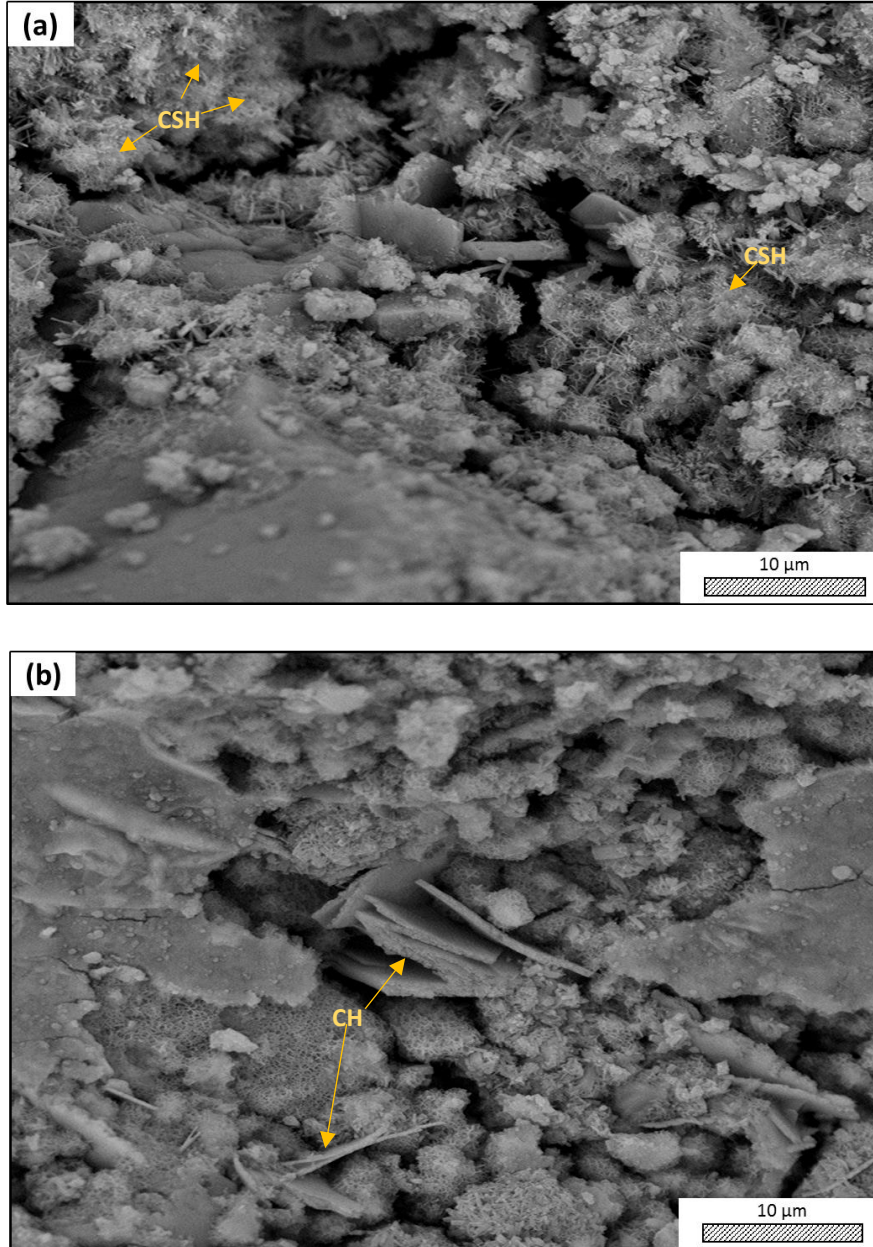


Şekil 3. 28. Referans vs. FS-1s serisi (%35) 7 gün – 28 gün – 90 gün basınç dayanım testi sonuçları

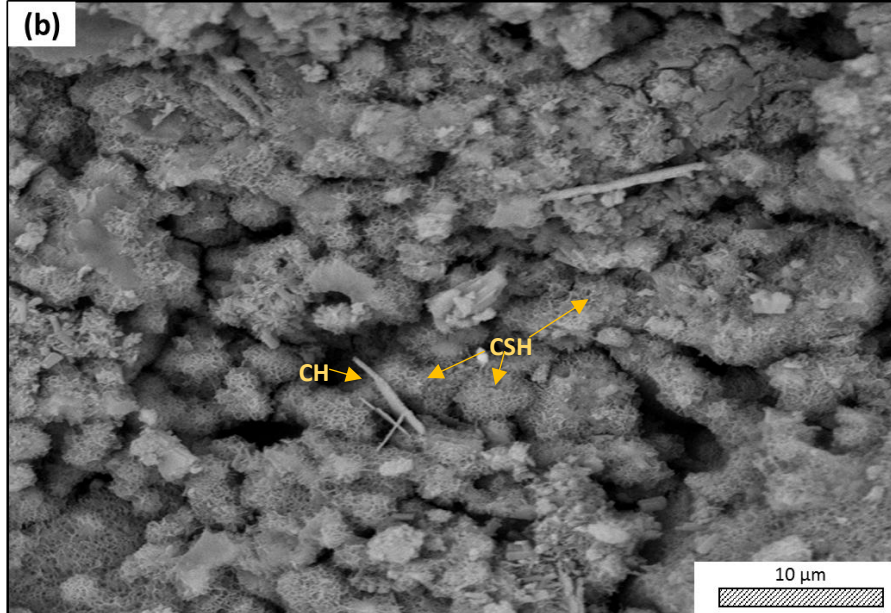
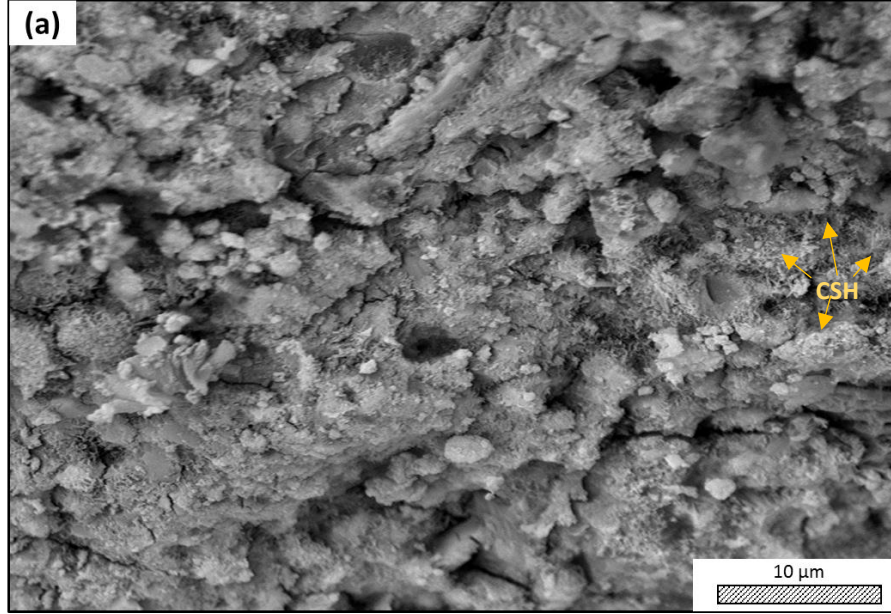
Tablo 3. 25. %35 FS-1s serisi dayanım endeks değerleri

Numune	7 günlük dayanım (MPa)	7 günlük dayanım endeksi	28 günlük dayanım (MPa)	28 günlük dayanım endeksi	90 günlük dayanım (MPa)	90 günlük dayanım endeksi
Referans	27,89	100,00%	46,40	100,00%	52,78	100,00%
%35-800-FS-1s	20,55	73,68%	31,98	68,92%	37,63	71,31%
%35-900-FS-1s	16,61	59,56%	29,70	64,01%	35,50	67,27%

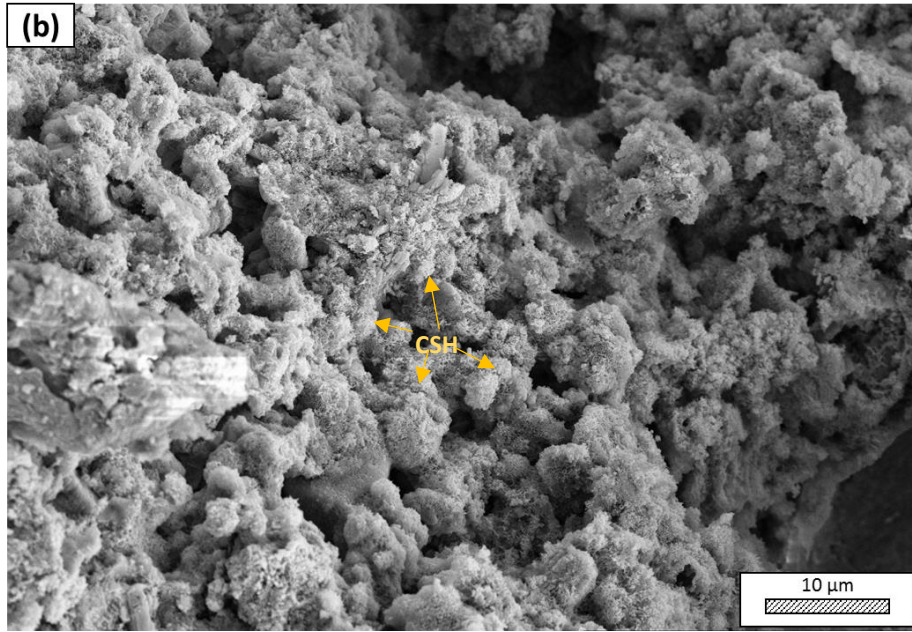
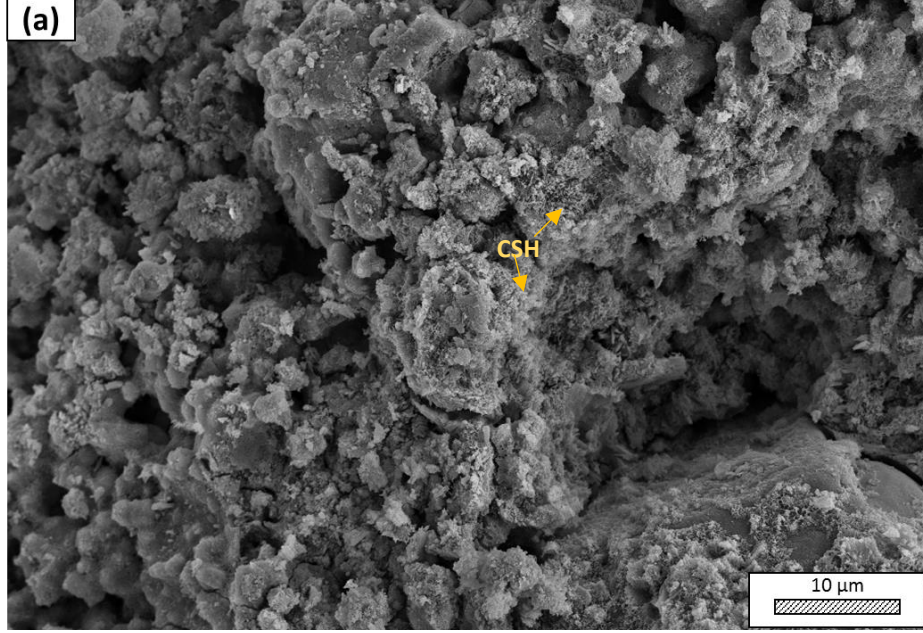
Her iki numune içinde basınç dayanım değerleri karşılaştırıldığında süre arttıkça basınç dayanım değerlerinin yükseldiği ve 90. Gün sonunda ise sıcaklıktan bağımsız olarak basınç dayanımlarının aynı düzeye geldiği fakat referans numunesinden düşük olduğu görülmektedir. %35-FS-1s harç numunelerine ait mikro yapılar incelenmiş ve referans harcının mikro yapısıyla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.29.'dan Şekil 3.31.'e kadar gösterilmiştir.



Şekil 3. 29. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %35-800-FS-1s 7gün, b) %35-900-FS-1s – 7 gün



Şekil 3. 30. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %35-800-FS-1s 28gün, b) %35-900-FS-1s – 28 gün



Şekil 3. 31. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %35-800-FS-1s 90gün, b) %35-900-FS-1s – 90 gün

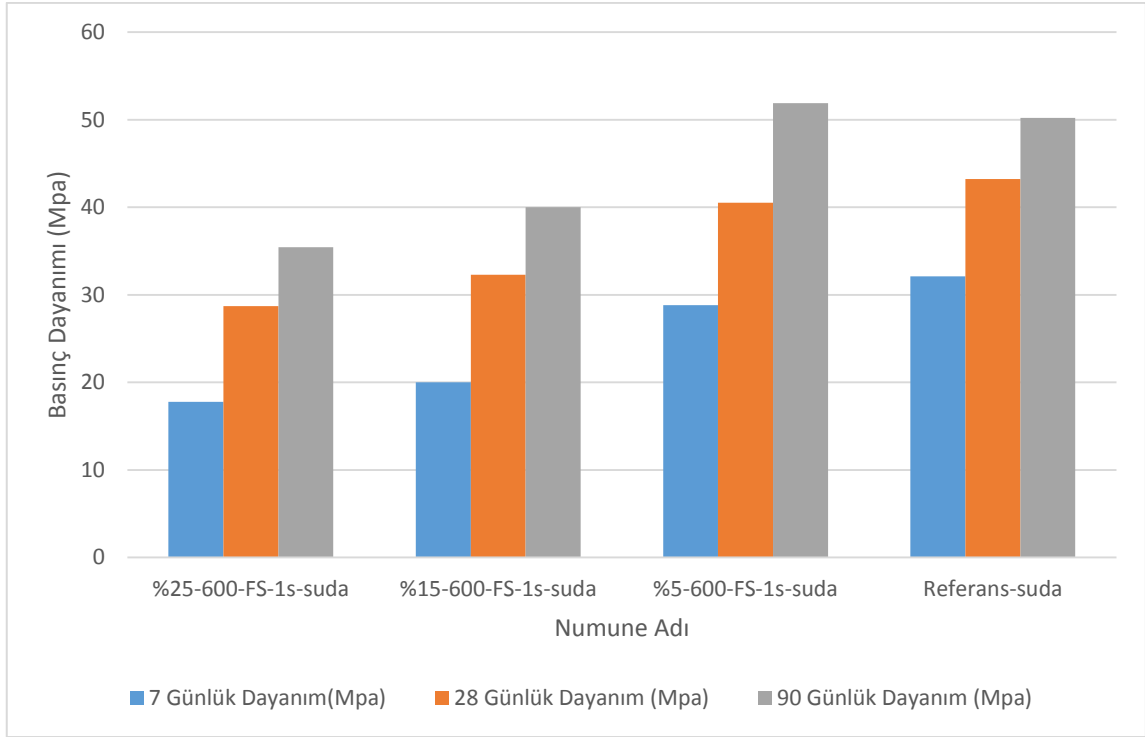
Mikroyapılarda zamana bağılı olarak CH plakalarının boyutlarının küçüldüğü, CSH tanelerinin dağılımlarının genişlediği fakat boyutlarının değişmediği görülmektedir. Kırık yüzeylerden de anlaşılacağı üzere 7. Gün ile 90. Gün arasında yapıların yoğunluklarının arttığı da görülmektedir. Dayanım değerlerinin referans numuneye göre düşük olmasının en büyük nedeninin CSH tanelerinin boyutlarının istenilen boyutlarda olmaması ve bu nedenle ağ yapısı oluşumunu kötü yönde etkilenmesi olduğu kanısına varılmıştır.

3.3.2. Isıl işlem uygulanmış atık ile hazırlanan ve suda kürlenmiş çimento harç karışımları basınç dayanımı testi ve mikroyapı analizi sonuçları

Çimento harç numunelerinin 7-28 ve 90 günlük dayanım değerleri dikkate alınarak, 600°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılıp kendi halinde soğutulan 600-FS-1s numunesinin %5- %15- %25 oranlarında kullanımı ile ASTM C109 standardına uygun olarak tekrar harç dökümü yapılmış ve su içerisinde bırakılarak kürlenmiştir. Referans harç dökümü de suda kürlenmek üzere tekrarlanmıştır. Elde edilen küp numunelerin basınç dayanım testi sonuçları Şekil 3.32.'de gösterilmiştir. Referans numunesi baz alınarak hesaplanan dayanım endeks değerleri ise Tablo 3.26'da gösterilmiştir.

7 ve 28 günlük basınç dayanım değerlerine bakıldığında referans numune dayanımına en yakın dayanımın %5-600-FS-1s-suda numunesi ile elde edildiği görülmektedir. 90. Gün dayanım değerleri incelendiğinde ise söz konusu %5-600-FS-1s-suda numunesinin dayanımının, referans –suda numunesinin dayanımından daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum, atığın dayanıma olan katkısının 28. Günden sonra arttığını ifade etmektedir. Dayanıma olumlu katkısı olan reaksiyonlar, çimentonun hidrasyon reaksiyonlarına kıyasla daha yavaş gerçekleşmektedir. En düşük dayanım değerlerine sahip olan %25-600-FS-1s-suda numunesinin dayanım endeks değerleri incelendiğinde de numune yaşı arttıkça, dayanım endeks değerlerindeki artış görülmektedir.

600-FS-1s atık numunesinin çimento ve su ile birlikte gösterdiği etkiyi tam olarak anlayabilmek amacıyla, çimento pastası numuneleri hazırlanmış ve numunelere uygulanan XRD analiz sonuçları izleyen bölümde gösterilmiştir.

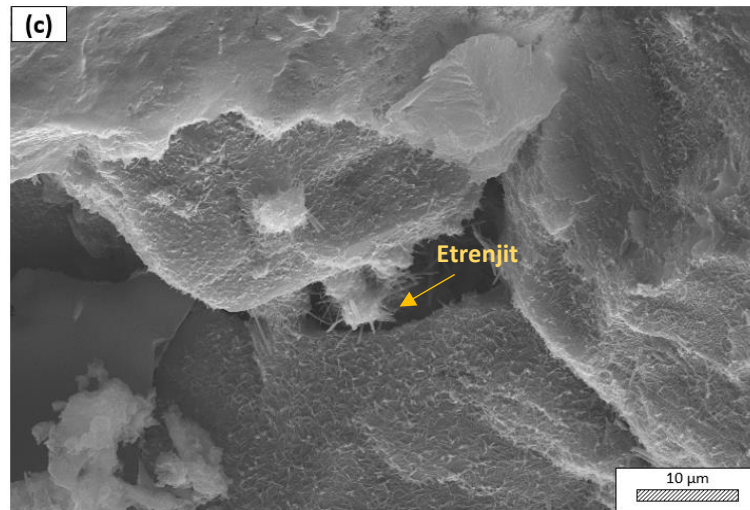
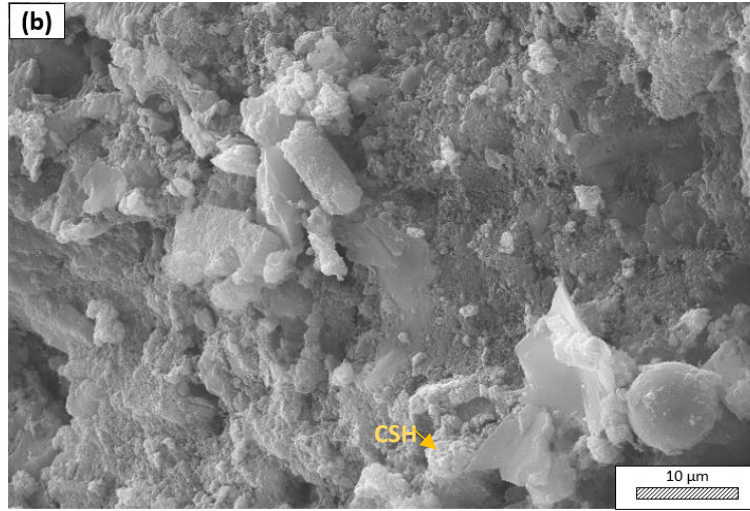
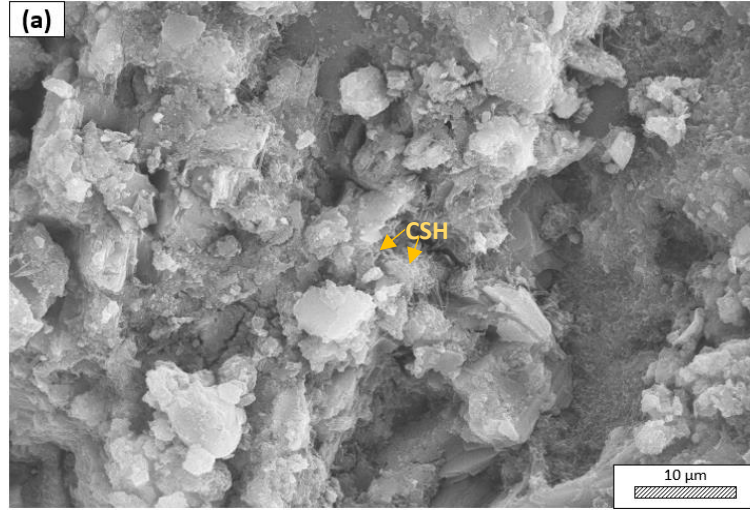


Şekil 3. 32. Referans vs. 600-FS-1s-suda serisi %5-%15-%25 7 gün – 28 gün – 90 gün basınç dayanım testi sonuçları

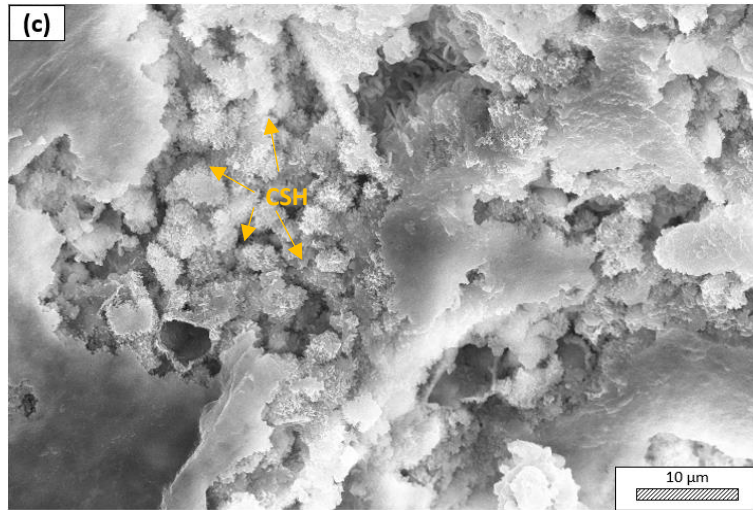
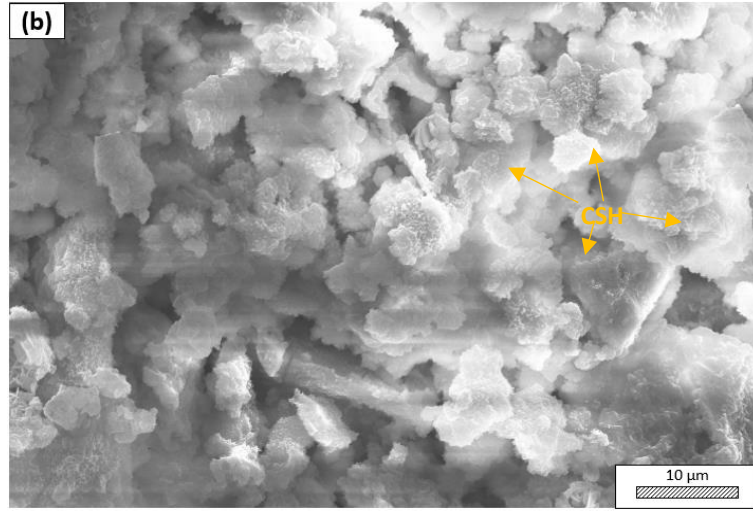
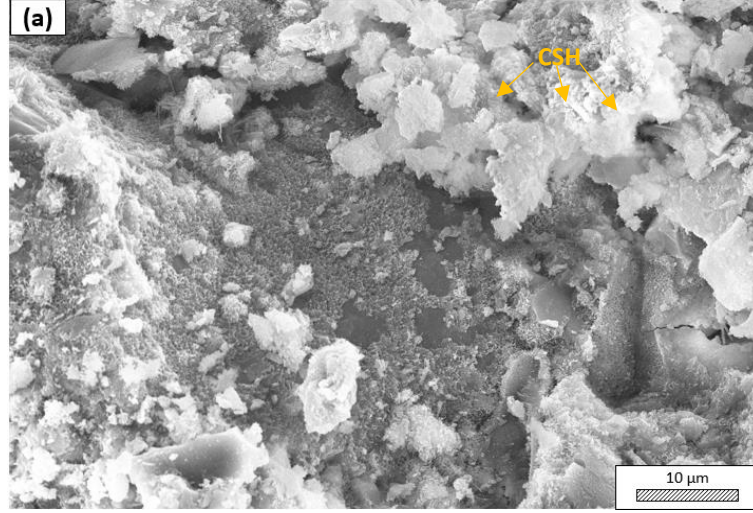
Tablo 3. 26. 600-FS-1s-suda %5-%15-%25 serisi dayanım endeks değerleri

Numune	7 günlük dayanım (MPa)	7 Günlük dayanım endeksi	28 Günlük dayanım (MPa)	28 Günlük dayanım endeksi	90 Günlük dayanım (MPa)	90 Günlük dayanım endeksi
%25-600-FS-1s-suda	17,8	55,42	28,7	66,40	35,50	69,69
%15-600-FS-1s-suda	20	62,27	32,3	74,73	40	78,52
%5-600-FS-1s-suda	28,83	89,76	40,51	93,73	51,9	101,88
Referans-suda	32,12	100	43,22	100	50,94	100

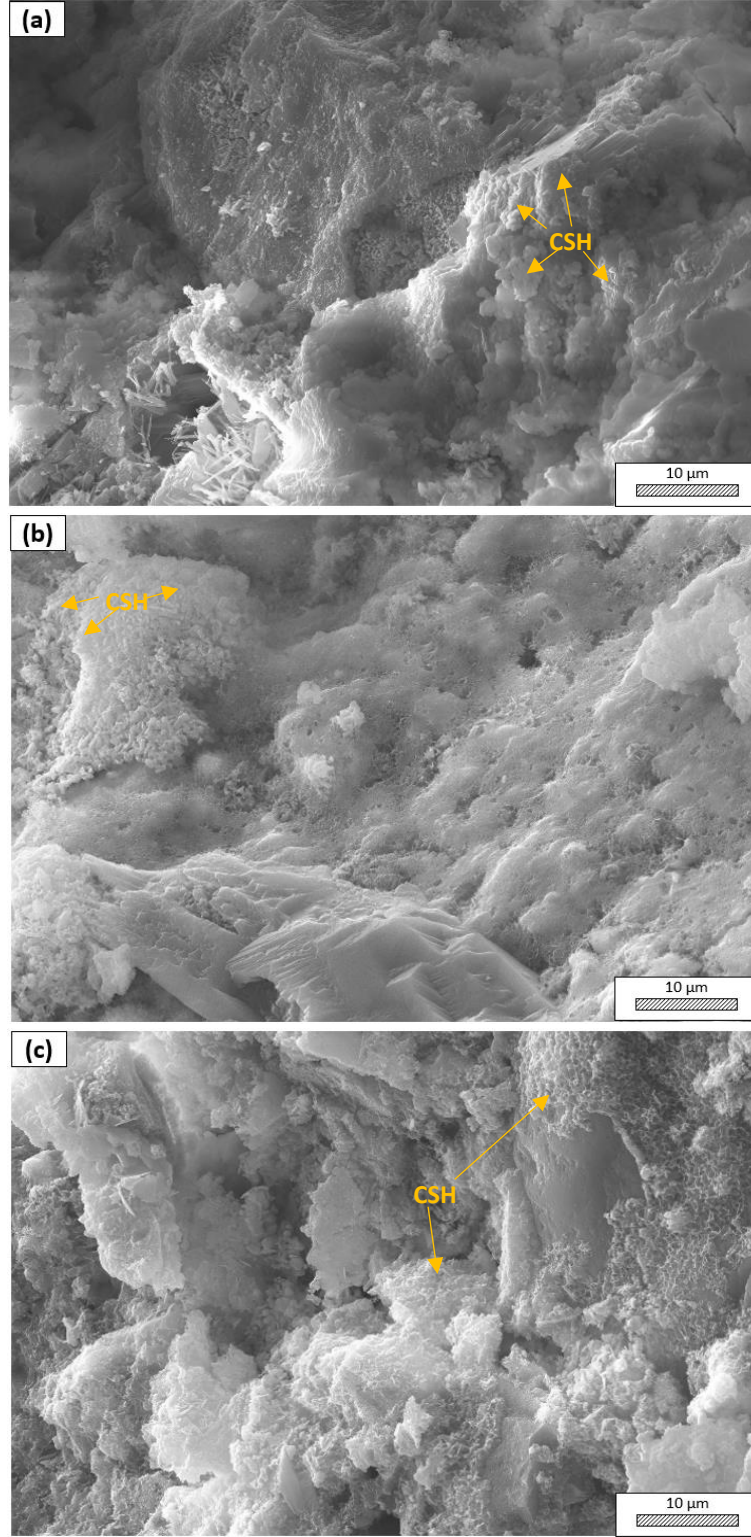
600-FS-1s-suda %5-%15-%25 serisi harç numunelerinin basınç dayanımı testi sonrası kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve referans-suda harcının mikro yapısı ile karşılaştırılmıştır. 7-28 ve 90. Gün analiz sonuçları, Şekil 3.33.'den Şekil 3.36.'ya kadar gösterilmiştir.



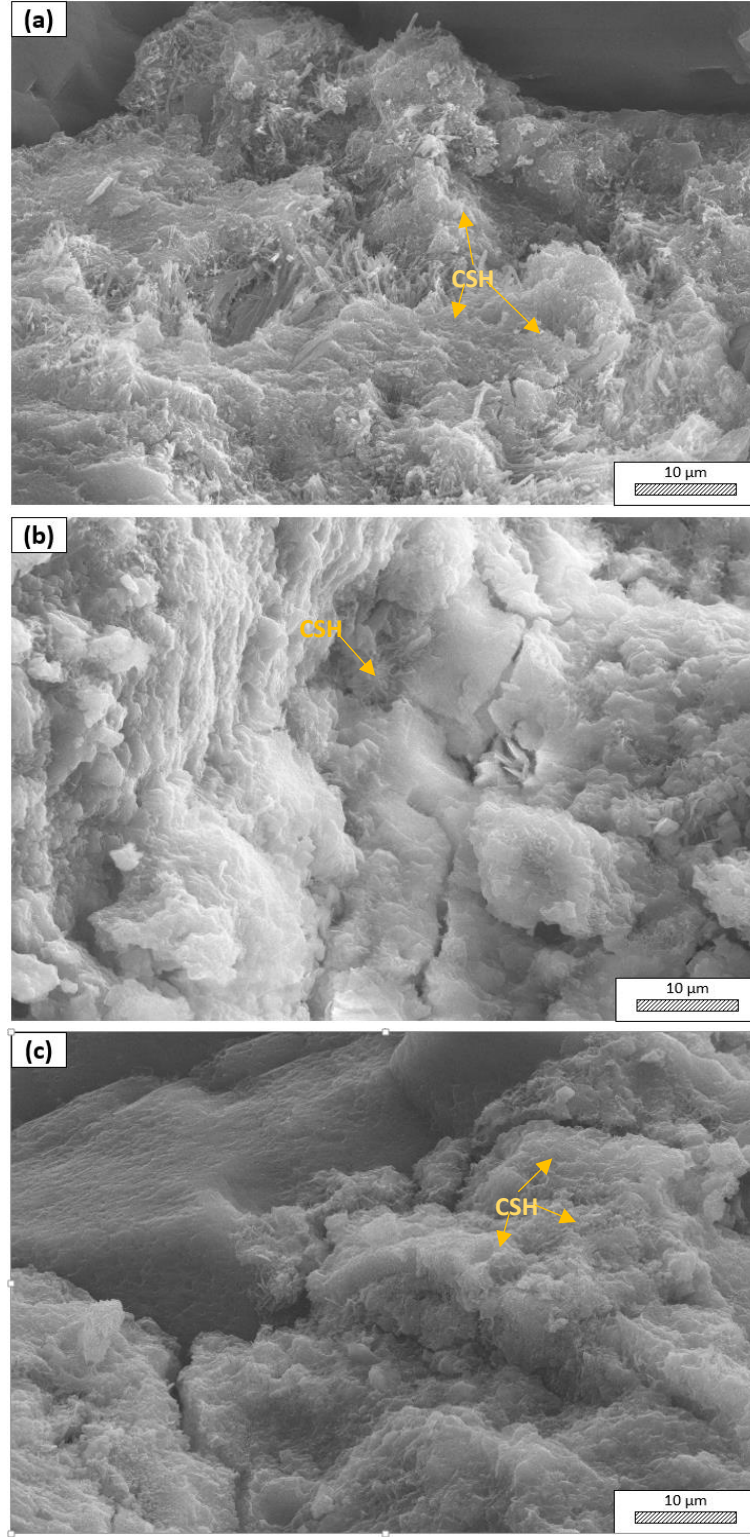
Şekil 3. 33. Eşit büyütme (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) Referans-suda – 7 gün, b) Referans-suda – 28 gün c) Referans-suda – 90 gün



Şekil 3. 34. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %5-600-FS-1s-suda – 7 gün, b) %15-600-FS-1s -suda – 7 gün c) %25-600-FS-1s -suda-7 gün



Şekil 3. 35. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %5-600-FS-1s-suda – 28 gün, b) %15-600-FS-1s -suda – 28 gün c) %25-600-FS-1s – suda 28 gün

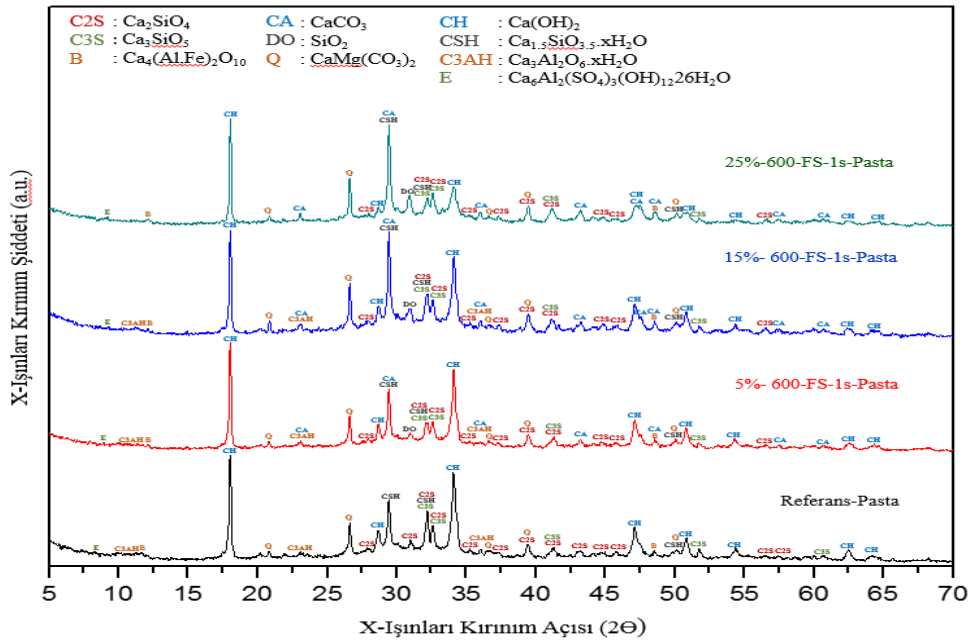


Şekil 3. 36. Eşit büyütmelerde (5.000x) alınmış mikroyapı görüntüleri; a) %5-600-FS-1s-suda – 90 gün, b) %15-600-FS-1s -suda – 90 gün c) %25-600-FS-1s -suda-90 gün

Karşılaştırmalı mikroyapı görüntülerinde artan atık miktarına bağlı olarak çimento miktarı azaldığı için iğnemi morfolojiye sahip etrenjit kristallerinin boyutunun küçüldüğü ve azaldığı görülmüştür. Dayanım üzerine pozitif etkisi olan CSH oluşumu bütün numunelerde mevcut olmasına rağmen özellikle % 25 atık ilaveli numunenin mikroyapısında CSH'ların tam olarak agregaları kaplamadığı görülmektedir. Bunun nedeninin çimento miktarındaki azalma olduğu düşünülmektedir.

3.4. Isıl İşlem Uygulanmış Atıkların Çimento Pastası İçerisinde Kullanımı XRD Analizi Sonuçları

Çimento harç numunelerinin 7-28 ve 90 günlük dayanım değerleri dikkate alınarak, 600°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılarak kendi halinde soğutulmuş 600-FS-1s numunesinin %5- %15- %25 oranlarında kullanımı ile çimento pastası numuneleri hazırlanmış ve su içerisinde bırakılarak kürlenmiştir. Atık içermeyen, Referans çimento pastası dökümü de yapılmıştır. Elde edilen numunelerin 28 gün ve 90 gün XRD analizi sonuçları Şekil 3.37. ve Şekil 3.38.'de gösterilmiştir. Numunelerde yer alan fazların listesi ise Tablo 3.27'den Tablo 3.34.'e kadar gösterilmiştir.



Şekil 3. 37. Referans-pasta, %5-600-FS-1s-pasta, %15-600-FS-1s-pasta ve %25-600-FS-1s-pasta numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni (28 gün)

Tablo 3. 27. Referans-pasta numunesine ait XRD faz listesi (28 gün)

Numune Adı: Referans-Pasta-28gün			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS K. No.
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	Ca ₂ SiO ₄	Larnit (Belit)	33-0302
4	Ca _{1.5} SiO _{3.5} -H ₂ O	Kalsiyum Silikat Hidrat	33-0306
5	Ca(OH) ₂	Portlandit	44-1811

Tablo 3. 28. %5-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (28 gün)

Numune Adı: %5-600-FS-1s-pasta-28gün			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS K. No.
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	Ca ₂ SiO ₄	Larnit (Belit)	33-0302
4	Ca _{1.5} SiO _{3.5} -H ₂ O	Kalsiyum Silikat Hidrat	33-0306
5	Ca(OH) ₂	Portlandit	44-1811
6	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426

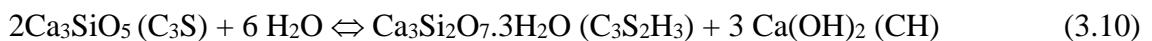
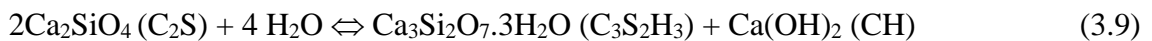
Tablo 3. 29. %15-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (28 gün)

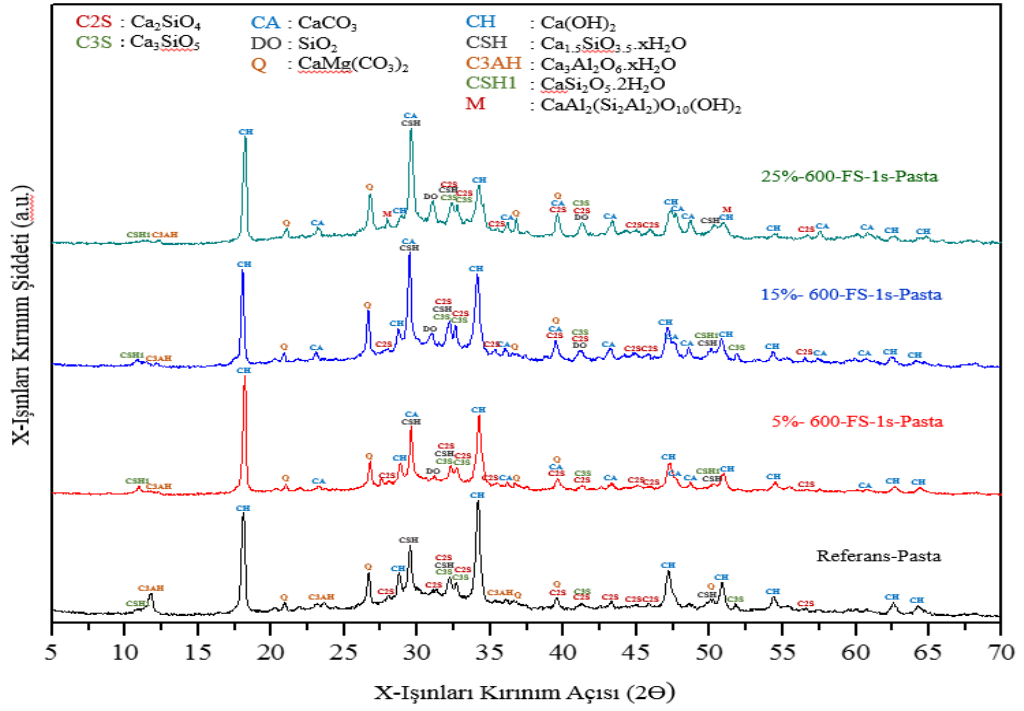
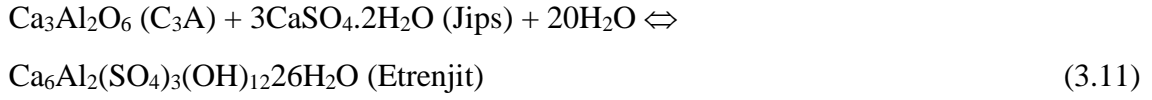
Numune Adı: %15-600-FS-1s-pasta-28gün			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS K. No.
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	Ca ₂ SiO ₄	Larnit (Belit)	33-0302
4	Ca _{1.5} SiO _{3.5} -H ₂ O	Kalsiyum Silikat Hidrat	33-0306
5	Ca(OH) ₂	Portlandit	44-1811
6	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426

Tablo 3. 30. %25-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (28 gün)

Numune Kodu: %25-600-FS-1s-pasta-28gün			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS K. No.
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	Ca ₂ SiO ₄	Larnit (Belit)	33-0302
4	Ca _{1,5} SiO _{3,5} ·H ₂ O	Kalsiyum Silikat Hidrat	33-0306
5	Ca(OH) ₂	Portlandit	44-1811
6	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426

Referans pasta, %5-600-FS-1s-pasta, %15-600-FS-1s-pasta ve %25-600-FS-1s-pasta numunelerinin 28 gün sonrası elde edilen XRD paternleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, numunelerin kalsiyum silikat fazları (belit; C₂S and alit; C₃S), brownmillerite (C₄AF), kuvars, kalsiyum silikat hidrat (CSH Ca_{1,5}SiO_{3,5}·xH₂O, ICDD 33-0306), portlandit (CH, Ca(OH)₂, ICDD 44-1481) ve etrenjit (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, ICDD 41-1451) fazlarını içerdiği görülmüştür. Alit ve belit fazlarının hidrasyon reaksiyonları ve C₃A ile alçı taşının reaksiyonu sonucunda CSH, CH ve etrenjit fazları elde edilmiştir (3.9), (3.10), (3.11). Yapısında yüksek miktarda sülfat içeren etrenjit fazının oluşumu sırasında alçıtaşı tamamen tüketilmiştir (Mehta ve Monteiro, 1993). Çimento içerisindeki tüm trikalsiyum alüminat (C₃A) 28 gün içerisinde hidrate olmuştur ve bunun sonucunda kalsiyum alüminat hidrat (C₃AH, Ca₃Al₂O₆·xH₂O, ICDD 02-0083) fazı hidrasyon ürünü olarak %25-600-FS-1s-pasta numunesi hariç tüm pasta içeriklerinde yer almaktadır. Göreceli olarak düşük miktarda olmasından ötürü %25-600-FS-1s-pasta numunesinin yapısındaki bu faz tespit edilememiştir. Bununla birlikte %5-600-FS-1s-pasta numunesinin XRD paterni incelendiğinde kalsit ve dolomit fazları ilk kez tespit edilmiştir. Bunun sebebi ısıtılma tabii tutulmuş atığın içerisinde bu fazların bulunmasıdır. Ayrıca pasta numuneleri içerisindeki ısıtılma tabii tutulmuş atığın oranının artması ile birlikte kalsit, dolomit ve kuvarsın pik şiddetleri artarken, portlanditin pik şiddetlerinin göreceli olarak azaldığı gözlenmiştir.





Şekil 3. 38. Referans-pasta, %5-600-FS-1s-pasta, %15-600-FS-1s-pasta ve %25-600-FS-1s-pasta numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paterni (90 gün)

Tablo 3. 31. Referans-pasta numunesine ait XRD faz listesi (90 gün)

Numune Kodu: Referans-pasta-90gün			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS K. No.
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	Ca ₂ SiO ₄	Larnit (Belit)	33-0302
4	Ca _{1.5} SiO _{3.5} -H ₂ O	Kalsiyum silikat hidrat	33-0306
5	CaSO ₄ -2H ₂ O	Gypsum	33-0311
6	Ca(OH) ₂	Portlandit	44-1811

Tablo 3. 32. %5-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (90 gün)

Numune Kodu: %5-600-FS-1s-pasta-90gün			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS K. No.
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	Ca ₂ SiO ₄	Larnit (Belit)	33-0302
4	Ca _{1,5} SiO _{3,5} -H ₂ O	Kalsiyum silikat Hidrat	33-0306
5	Ca(OH) ₂	Portlandit	44-1811
6	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
7	Al ₂ O ₃	Alumina	31-0026

Tablo 3. 33. %15-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (90 gün)

Numune Kodu: %15-600-FS-1s-pasta-90gün			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS K. No.
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	Ca ₂ SiO ₄	Larnit (Belit)	33-0302
4	Ca _{1,5} SiO _{3,5} -H ₂ O	Kalsiyum Silikat Hidrat	33-0306
5	Ca(OH) ₂	Portlandit	44-1811
6	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426
7	Al ₂ O ₃	Alumina	31-0026

Tablo 3. 34. %25-600-FS-1s-pasta numunesine ait XRD faz listesi (90 gün)

Numune Kodu: %25-600-FS-1s-pasta-90gün			
Faz No	Faz Kompozisyonu	Faz Adı	JCPDS K. No.
1	CaCO ₃	Kalsit	05-0586
2	SiO ₂	Kuvars	87-2096
3	Ca ₂ SiO ₄	Larnit (Belit)	33-0302
4	Ca _{1,5} SiO _{3,5} -H ₂ O	Kalsiyum Silikat Hidrat	33-0306
5	Ca(OH) ₂	Portlandit	44-1811
6	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomit	36-0426

Referans-pasta, %5-600-FS-1s-pasta, %15-600-FS-1s-pasta ve %25-600-FS-1s-pasta numunelerine ait karşılaştırmalı 90 gün XRD paternleri Şekil 3.37’de verilmiştir. 90. kürleme gününde pasta numuneleri kalsiyum silikat fazları, brownmillerit, kuvars, CSH, CH, C₃AH ve tespit edilen diğer kalsiyum silikat hidrat (CSH1, CaSi₂O₅.2H₂O, ICDD 12-0739) fazlarını içermektedir. Kalsit ve dolomit ilk olarak %5-600-FS-1s-pasta numunesinde gözlenmiştir. Atık oranı arttıkça kalsit, dolomit ve kuvarsın pik şiddetlerinde artış ve portlandit ve C₃AH fazlarının pik şiddetlerinde ise azalma görülmüştür.

Ayrıca %25-600-FS-1s-pasta numunesi yapısında margarit (CaAl₂(Si₂Al₂)O₁₀(OH)₂, ICDD 18-0276) fazını içermektedir. Bu fazın konsantrasyonunun XRD eşik değerinden yüksek olması sadece %25-600-FS-1s-pasta numunesinin XRD analizinde tespit edilebilmesine olanak sağlamıştır.

4. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada farklı ısıtma işlem ve soğutma süreçlerine maruz bırakılan bor atığının çimento ile kısmen ikame edilerek, harç içerisinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma süresince ısıtma işlem ve soğutma süreçlerinden bağımsız olarak ağırlıkça % 5-35 oranında atık, portland çimentosu ile yer değiştirilerek elde edilen numunelerin basınç dayanımları incelenmiştir. Numunelere iki farklı kür yöntemi uygulanmıştır. Aynı zamanda, amorf ve aktif oksit elde ederek hidrasyon esnasında istenen ürünlerin oluşması için iki farklı soğutma yöntemi karşılaştırılmıştır. İlkinde numuneler fırın içerisinde soğutulmuş, ikincisinde ise XRD sonuçlarına bağlı olarak numuneler ani soğutma işlemine tabi tutulmuştur.

Fırın içerisinde kendi halinde soğumaya bırakılarak elde edilen atığın kullanıldığı ve nemli bez ile kür işleminin uygulandığı denemelerde referans numunesine en yakın basınç dayanımının elde edildiği en uygun koşulun 7, 28 ve 90 lük denemelerde farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Bu farklılıkların gerek sıcaklığa bağlı oluşan fazların reaktivitesi gerekse atığın tane boyutu ile doğrudan alakalı olduğu tespit edilmiştir. Kendi içerisinde değerlendirildiğinde ise 90 gün sonunda referans numunesine en yakın basınç dayanımına sahip kompozisyonun 600°C ve 900°C’de ısıtma işlem uygulanmış % 15 atık ilaveli numunelerde % 90-94’lük bir dayanım endeksi ile elde edildiği görülmüştür. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında ise atık miktarının 800°C de ısıtma işlem uygulanmış atığı % 25 oranında çimento ile yer değiştirildiğinde referans numuneye göre % 90’lık bir dayanım endeksi olduğu tespit edilmiştir. Yer değiştirilen atık miktarı % 35’e yükseltildiğinde ise dayanım endeksinin % 70’lere gerilediği görülmüştür. Ani soğutma ile elde edilen numunelerde ise en iyi dayanım sonucu 800°C de 1 dakika süre ile ısıtma işleme tabi tutulup ani soğutma yöntemi ile elde edilen atıkların % 15 oranında çimento içerisine ilave edilmesi ile elde edilmiştir.

Suda kür işlemi uygulanan numunelerde ise 7 gün ve 28 gün için 600°C’de 1 saat ısıtma işlem uygulanmış ve fırında kendi halinde soğutulmuş olan 600-FS-1s numunesinin %5 oranında kullanımı ile hazırlanan %5-600-FS-1s-suda numunesi ile en referansa en yakın dayanım değerinin elde edildiği görülmektedir. 90. Gün dayanım değerleri incelendiğinde ise söz konusu %5-600-FS-1s-suda numunesinin dayanımının, referans - suda numunesinin dayanım değerinden daha fazla olduğu görülmüştür.

Çalışmada, çimento sektöründeki ısıtım işlem süreçlerinin yüksek enerji maliyetleri ve çevresel boyuttaki etkileri göz önünde bulundurulduğunda daha düşük sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanmış olan % 25 oranında bir atık ile yer değiştirilebilir olduğu gösterilmiştir. Çimento üretim prosesi ile enerji ihtiyacı açısından tam olarak karşılaştırma yapılmasının mümkün olmamasıyla birlikte, bu çalışma, her yıl tonlarca miktarda ortaya çıkan ve atıl halde duran bir atığın geri kazanılarak faydalı bir şekilde kullanımının mümkün olabileceğini göstermiştir.

KAYNAKÇA

- Bentli, D., ve akı, M. (2001). Kırka boraks işletmesi DSM atık kilinin çini hamuru yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması, 10. *Ulusal Kil Sempozyumu*, 502-511.
- Cardarelli, F. (2008). *Materials handbook: a concise desktop reference*: Springer Science ve Business Media.
- Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y., ve Angelopoulos, G. (2009). Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics. *Ceramics International*, 35(1), 447-452.
- Chuang, H.-C., Hwang, W.-S., ve Liu, S.-H. (2009). Effects of Basicity and FeO Content on the Softening and Melting Temperatures of the CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ Slag System. *Materials transactions*, 50(6), 1448-1456.
- Ediz, N., ve Özdağ, H. (1994). Kırka boraks işletmesi atık killerinin tuğla yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması. *OGÜ Yüksek lisans tezi, Eskişehir*.
- Elbeyli, I. Y. (2004). Utilization of industrial borax wastes (BW) for Portland cement production. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 28(4), 281-287.
- Erdoğan, S. T., ve Erdoğan, T. Y. (2007). Puzolanik Mineral Katkılar Ve Tarihi Geçmişleri.
- Etimaden Bor Sektör Raporu (2015)
- Franus, W., Panek, R., ve Wdowin, M. (2015). *SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement*. Paper presented at the 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress.
- Gunasekaran, S., ve Anbalagan, G. (2007). Thermal decomposition of natural dolomite. *Bulletin of Materials Science*, 30(4), 339-344.
- Leturcq, G., Grandjean, A., Rigaud, D., Perouty, P., ve Charlot, M. (2005). Immobilization of fission products arising from pyrometallurgical reprocessing in chloride media. *Journal of nuclear materials*, 347(1), 1-11.
- McIntosh, R., Sharp, J., ve Wilburn, F. (1990). The thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica Acta*, 165(2), 281-296.
- Mehta, P. K., ve Monteiro, P. J. (1993). Concrete structures, properties and materials. *Englewood cliffs*, 9.
- Morey, G. W. (1964). *Phase-equilibrium relations of the common rock-forming oxides except water* (Vol. 440): US Government Printing Office.

- Okucu, A. (2010). Farklı Endüstriyel Katı Atıkların Çimento Harçlarının Dayanımına Etkisinin Araştırılması. *Firat University Journal of Engineering*, 22(2).
- Olszak-Humienik, M., ve Jablonski, M. (2015). Thermal behavior of natural dolomite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(3), 2239-2248.
doi:10.1007/s10973-014-4301-6
- Özdemir, M., ve Öztürk, N. U. (2003). Utilization of clay wastes containing boron as cement additives. *Cement and Concrete Research*, 33(10), 1659-1661.
- Özdemir, O., Çetük, M., ve Ediz, N. (2002). Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri Boron Tailings and Evaluation Strategies.
- Sahin, O., ve Bulutcu, A. N. (2002). Dehydration behaviour of borax pentahydrate to anhydrous borax by multi-stage heating in a fluidized. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(1), 89-96.
- Sahin, O., ve Bulutcu, A. N. (2003). Evaluation of thermal decomposition kinetics of borax pentahydrate using genetic algorithm method by isothermal analysis. *Turkish Journal of Chemistry*, 27(2), 197-207.
- Sasaki, K., Qiu, X., Hosomomi, Y., Moriyama, S., ve Hirajima, T. (2013). Effect of natural dolomite calcination temperature on sorption of borate onto calcined products. *Microporous and Mesoporous Materials*, 171, 1-8.
- Targan, Ş., Erdoğan, Y., Olgun, A., ve Zeybek, B., ve Sevinç, V. (2002) Kula Cürufu, Bentonit ve Kolemanit Atıklarının Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi Utilization of Natural Pozzolan, Bentonit and Colemanite Waste in Cement Production. *Proceedings of The 1st International Boron Symposium*, 259-266
- Tokuy, M. (2016). *Cement and Concrete Mineral Admixtures*: CRC Press.
- Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J., ve Rocha, F. (2010). Firing tests on clay-rich raw materials from the Algarve basin (southern Portugal): study of mineral transformations with temperature. *Clays and Clay Minerals*, 58(2), 188-204.
- Uğurlu, A., ve Özdemir, M. (2004). Bor İçeren Kil Atıkların Çimento İçerisinde Değerlendirilmesi Evaluation of Boron Containing Clay Wastes in Cement.
- Wang, H., Zhang, T., Zhu, H., Li, G., Yan, Y., ve Wang, J. (2011). Effect of B₂O₃ on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of CaO-based Refining Flux. *ISIJ international*, 51(5), 702-706.
- Wu, G., Yazhenskikh, E., Hack, K., Wosch, E., ve Müller, M. (2015). Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 1: Pure oxides and binary systems in the system SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-Na₂O-K₂O. *Fuel processing technology*, 137, 93-103.
- Yurdakul, H. (2002). Etibor Kırka Boraks İşletmesi konsantre ve türev atıklarının duvar karosu bünye özelliklerine etkisi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Derya ÖVER KAMAN
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Niğde / 03.05.1987
E-Posta : deryaover@anadolu.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- Yüksek Lisans : Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, 2012
- Lisans : Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 2009
- 2012, Araştırma Görevlisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü

Yayımları ve Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- Erdoğan, S. T., Över, D., Tokyay, M. (2014). Effect of Pozzolan Content and Fineness on Early Hydration of Intergrated Blended Cements. *Journal of Advanced Concrete Technology*,12, 101-110.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

- Over, D., Koroglu, L., Ayas, E., Guney, Y. (2017). The Effect of Heat Treated Boron Derivative Waste on the Compressive Strength of Cement Mortar. *ICOCEE2017 2nd International Conference on Civil and Environmental Engineering, Nevşehir, Türkiye*
- Over, D., Koroglu, L., Ayas, E., Guney, Y. (2016). Utilisation Of Thermally Treated Boron Derivative Waste In Cement Mortar. *VENICE2016 Sixth International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy*
- Over, D., Koroglu, L., Ayas, E., Guney, Y. (2015). Mechanical Properties Of Cement Mortar Containing Calcined Borax Waste. *SARDINIA2015 15th Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy*

- Over, D., Celik, A.O., Kilinc, K., Tuncan, M. (2013) Investigation of changes in compressive strength in a concrete element. *REPAIR 2013 23rd international symposium, Brno, Czech Republic.*
- Over, D., Kilinc, K., Celik, A.O., Tuncan, M., Tuncan, A. (2012) Freezing-Thawing and Temperature Resistance of Fly-Ash Based Geobricks. *International Conference On Building Materials, Weimar, Germany*

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

- Aslankent, B., Over Kaman, D., Karakurt, C. (2016). Çelik Lif Ve Polivinil Alkol Liflerin Betonun Eğilme Dayanımı Üzerine Etkisi. *UKMK2016 Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye*

Ulusal ve Uluslararası Projeler

- Etibor Kırka Boraks İşletmesi Bor Türev Atığına Isıl İşlem Uygulanarak Çimento Harcı İçerisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması- Anadolu Üniversitesi BAP 1407F366, Araştırmacı, 2014-2016
- Bor atığının çimentolu sistemlerde kullanılabilirliği- Anadolu Üniversitesi BAP 1506F503, Araştırmacı, 2015-2017

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

2009, İnşaat Mühendisleri Odası, Eskişehir