



## TİNKAL KONSANTRATÖR ATIĞI İÇEREN ÇİMENTOYA BAZI POLİMER VE ALKALİ TUZLARIN ETKİSİ

**B.ZEYBEK\* & A.OLGUN\* & Y.ERDOĞAN\***

### Özet

Bu çalışmada, tinkalin zenginleştirilmesi sırasında oluşan konsantratör atığının, çimento hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu atık belirli oranda portland çimentosu klinkeri ve alçıtaşına katılarak çimento karışımı hazırlanmış, hazırlanan çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Bu çimentodan elde edilen çimento harcına belirli oranlarda polimer kökenli, süper plastikleştiriciler olarak da adlandırılan naftalin formaldehit sülfonat (NFS) ve melamin formaldehit reçinesi (MFR), alkali tuzları olarak potasyum sülfat (PS) ve sodyum sülfat (SS) ilave edilmiş ve ilave edilen bu kimyasalların çimento harcına olan etkisi incelenmiştir. Tinkal konsantratör atığı içeren çimentonun fiziksel ve mekanik özelliklerinin tespiti için Türk Standartlarında belirtilen deneyler uygulanmıştır. Çimento harçlarının 2, 7, 28 günlük basınç dayanımları incelenmiş ve 28 günlük bazı çimento harçlarının XRD ve SEM analizleri yapılmış, çimento harcında bulunan borun erken dayanımı düşürme etkisinin, bu kimyasallar kullanılarak giderilebileceği bulunmuştur.

### 1. Giriş

Ülkemiz, dünya bor mineralleri rezervinin yaklaşık %65'ine sahiptir [1]. Ülkemizde bor minerallerinin zenginleştirilmesi ve bor içeren kimyasalların üretimi sırasında önemli oranda atık oluşmaktadır. Bu atıkların depolanması ve saklanması konusunda büyük problemler yaşanmaktadır. Atıklar, kimyasal içerikleri dolayısıyla birçok sanayi kolunda hammadde olarak kullanılabilme ihtimallerinden dolayı bilim adamlarının yoğun araştırmalarına konu olmuştur. Son yıllarda bor mineralleri içeren kimyasal atıkların çimento katkısı olarak kullanımı üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Erdoğan ve arkadaşları, rafine borojipsin portland çimentosuna ve traslı çimentoya katkı maddesi olarak kullanımının çimento pastalarının mekanik özellikleri üzerine etkilerini incelemiştir [2]. Rafine borojips çimentonun %4'ü oranında ilave edildiğinde portland çimento pastasının eğilme dayanımını arttırırken traslı çimento pastasının basınç dayanımını

azaltmıştır. Bu sonuçlar, Erdoğan ve arkadaşlarının başka çalışması ile de doğrulanmıştır [3]. Kula ve arkadaşları, kolemanit atığı, taban külü ve uçucu kül atıklarının portland çimentosuna katkı maddesi olarak kullanımının genellikle portland çimento pastasının basınç dayanımlarını geliştirdiğini bulmuşlardır [4].

Başka bir çalışmada, Kula ve arkadaşları, tinkal konsantratör atığı, taban külü ve uçucu kül atıklarını portland çimentosuna ilave etmişler ve bu atıkları çimento katkı maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır [5]. Yapılan bu çalışmalarda bor içeren atıkların çimento üretiminde kullanılması sırasında özellikle çimentonun priz süresini geciktirdiği ve çimento harcının erken dayanımını azalttığı bulunmuştur. Bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması için ilave araştırmaların yapılması gereği ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada, Eskişehir Kırka ilçesindeki Etibank Bor İşletmesinden alınmış olan tinkal konsantratör atığı kullanılmıştır. Tinkal konsantratör atığının kimyasal bileşiminde bulunan oksitler ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) çimentonun bileşiminde de yer almaktadır. Çimento ve beton sanayinde özellikle 1960'lerden sonra kullanılmaya başlayan polimer kökenli süperplastikleştiricilerin, betonun dayanımını, dayanıklılığını, işlenebilirliğini, geçirimsizliğini, su/çimento oranını vb. geliştirdiği birçok çalışmada ifade edilmiştir [6, 7, 8, 9]. Çimento içindeki alkaliler, klinkerdeki  $\text{SO}_3$  içeriğine bağlı olarak, alkali sülfatlar ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ve/veya çift sülfat formları veya  $\text{C}_3\text{A}$  ve  $\text{C}_2\text{S}$  içerisinde tutunmuş olarak bulunabilirler [10]. Alkalilerin (özellikle sülfat tuzlarının), çimentonun erken dayanımını etkilediği ve optimum değerlerinin üzerinde olduklarında ise betonun viskozitesini artırdığı yani akıcılığı azalttığı belirtilmektedir [11, 12, 13, 14].

Bu çalışmada, tinkal konsantratör atığı içeren çimentoya, belirli oranlarda süperplastikleştirici (yüksek oranda su azaltıcılar) olarak melamin formaldehit reçinesi (MFR) ve naftalin formaldehit sülfonat (NFS) ve alkali tuzları olarak da  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ilave edilmiştir. Tinkal konsantratör atığı içeren çimentonun fiziksel ve mekanik özelliklerinin tespiti için Türk Standartlarında belirtilen deneyler uygulanmıştır. Çimento harçlarının 2, 7, 28 günlük basınç dayanımları incelenmiş ve 28 günlük bazı çimento harçlarının XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Deneyslerde Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

#### 2.1.1. Portland Çimentosu Klinkeri

Çalışmalarda kullanılan portland çimentosu klinkeri Göltaş Çimento Sanayi T.A.Ş.'den sağlanmış olup; kimyasal, fiziksel ve mineralojik analizi (Çizelge 2.1'de) verilmiştir.

### 2.1.2. Alçıtaşı

Göltaş Çimento Sanayi T.A.Ş. için Denizli Kaklık yöresinden getirilen alçıtaşı kullanılmıştır.

### 2.1.3. Tinkal konsantratör atığı

Katkılı çimentonun üretilmesinde kullanılan tinkal konsantratör atığı, Eskişehir Kırka ilçesindeki Etibank Bor İşletmesinden alınmıştır. Bu atığın kimyasal analizi (Çizelge 2.2'de) verilmiştir. Bu atıktaki, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volumetrik yöntemle Mettler Toledo marka DL 50 model otomatik titratörle belirlenmiştir [15]. Diğer bileşenler ise Bilecik Matel A.Ş'de bulunan Siemens marka SRS-3000 model XRF spektrometresi belirlenmiş ve bu değerler Excel programında yerine konarak tekrar bir hesaplama ile düzenlenmiştir. **Çizelge 2.1** Klinkerin Kimyasal, Fiziksel ve Mineralojik Analizi.

<i>Kimyasal analiz (Bileşenler, % ağırlıkça)</i>	
SiO <sub>2</sub>	20,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,39
CaO	65,39
MgO	0,69
SO <sub>3</sub>	2,17
Cl	0,015
KDF	96,77
KK(Kızdırma kaybı)	0,10
Serbest CaO	0,85
Fiziksel Analizler	
90 µm elekte kalan	9,5
200 µm elekte kalan	1,0
<i>Mineralojik Bileşimler (% ağırlıkça)</i>	
C <sub>3</sub> S	65,34
C <sub>2</sub> S	9,97
C <sub>3</sub> A	6,30
C <sub>4</sub> AF	10,31

**Çizelge 2.2** Tinkal Konsantratör Atığının Kimyasal Analizi.

Bileşenler	% ağırlıkça
SiO <sub>2</sub>	15,26
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42
CaO	14,55
MgO	10,95
SO <sub>3</sub>	0,66
Na <sub>2</sub> O	5,33
K <sub>2</sub> O	1,05
Cl	0,07
KK	34,56

#### 2.1.4. Standart kum

Harç üretiminde kullanılan kuma standart kum denir. Kumun granülometresi ve diğer özellikleri TS 819'da verilmiştir [16]. Bütün harç karışımlarında Göltaş Çimento Sanayi T.A.Ş.'den temin edilen standart kum kullanılmıştır.

#### 2.1.5. Çimento Karışımının Hazırlanması

Portland çimentosu klinkeri belirli bir süre bilyeli bir değirmende öğütülmüş daha sonra % 2 tinkal konsantratör atığı ve % 2,7 alçıtaşı klinkerin üzerine ilave edilerek öğütülmeye devam edilmiştir. Öğütme işlemi Göltaş Çimento Sanayi T.A.Ş.'nin kendi imal ettiği demir bilyeli değirmende gerçekleşmiştir. Üretilen çimentoların cinsleri ve kodu (Çizelge 2.3'de), çimentoya giren malzeme miktarları (Çizelge 2.4'de) verilmiştir.

**Çizelge 2.3** Üretilen Çimentoların Cinsleri ve Kodu.

Çimentonun cinsi	Çimentonun kodu
Portland çimentosu (katkısız çimento)	PÇ
Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento	TKAKÇ

**Çizelge 2.4** Üretilen Çimentolara Giren Malzeme Miktarları.

Çimentonun kodu	Klinker g	Alçıtaşı		Tinkal konsantratör atığı	
		%	g	%	g
PÇ	3900	2,5	100	-	-
TKAKÇ	3812	2,7	108	2	80

**2.1.6. Çimento Harçlarında Yapılan Deneyler**

Çimento harçları tinkal konsantratör atığı içeren çimento karışımına, NSF, MFR, PS, SS katkı maddeleri ilave edilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çimento harçları (Çizelge 2.5’de) verilmiştir. Çimento harçları TS 24 metoduna uygun olarak hazırlanmıştır [17]. Çimento harçlarına giren malzemelerin miktarları (Çizelge 2.6’da) verilmiştir.

**Çizelge 2.5** Hazırlanan Çimento Harçlarının Cinsleri ve Kodu.

Çimento harcının cinsi	Çimento harcı kodu
Portland çimentosu (katkısız çimento) harcı	PÇH
Tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	TKAKÇH
% 0,1 NFS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	NFSKÇH-1
% 0,2 NFS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	NFSKÇH-2
% 0,3 NFS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	NFSKÇH-3
% 0,4 NFS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	NFSKÇH-4
% 0,1 MFR içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	MFRKÇH-1
% 0,2 MFR içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	MFRKÇH-2
% 0,3 MFR içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	MFRKÇH-4
% 0,4 MFR içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	MFRKÇH-4
% 0,1 PS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	PSKÇH-1
% 0,2 PS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	PSKÇH-2
% 0,3 PS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	PSKÇH-3
% 0,4 PS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	PSKÇH-4
% 0,5 SS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	SSKÇH-1
% 1,0 SS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	SSKÇH-2
% 1,5 SS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	SSKÇH-3
% 2,0 SS içeren tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcı	SSKÇH-4

## 2.6 Çimento Harçlarının Katkı Miktarı.

Çimento harcı kodu	Katkı		Su miktarı g	Çimento miktarı g	Kum miktarı g
	%	g			
PÇH	-	-	225	450	1350
TKAKÇH	-	-	225	450	1350
NFSKÇH-1	0,1	2,025	222,975	450	1350
NFSKÇH-2	0,2	4,050	220,095	450	1350
NFSKÇH-3	0,3	6,075	218,925	450	1350
NFSKÇH-4	0,4	8,100	216,900	450	1350
MFRKÇH-1	0,1	2,025	222,975	450	1350
MFRKÇH-2	0,2	4,050	220,095	450	1350
MFRKÇH-4	0,3	6,075	218,925	450	1350
MFRKÇH-4	0,4	8,100	216,900	450	1350
PSKÇH-1	0,1	2,025	222,975	450	1350
PSKÇH-2	0,2	4,050	220,095	450	1350
PSKÇH-3	0,3	6,075	218,925	450	1350
PSKÇH-4	0,4	8,100	216,900	450	1350
SSKÇH-1	0,5	10,125	214,875	450	1350
SSKÇH-2	1,0	20,250	204,750	450	1350
SSKÇH-3	1,5	30,375	194,625	450	1350
SSKÇH-4	2,0	40,500	184,500	450	1350

## 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışmalar

Üretilen katkıli çimentonun fiziksel özellikleri (Çizelge 3.1'de), çimento hamurunda yapılan deneylerin sonuçları ise (Çizelge 3.2'de) verilmiştir. Çalışmada, çimento karışımının 45 µm elek üstü bakiyesi ağırlıkça % 26,4 olacak şekilde öğütülmüştür. Elde edilen çimento karışımının özgül ağırlık ve özgül yüzey değerleri standartlarda belirtilen sınırlar içindedir. Üretilen tinkal konsantratör atığı katkıli çimentonun (TKAKÇ) priz başlama ve sona erme süreleri Türk Standartlarındaki değerlerle uyuşmamaktadır. Bu sorun çimentoya katılan alçıtaşı

miktarının artırılması ile çözümlenmeliydi. Hacim genişmesi değerleri standartlarda belirtilen sınırlar içindedir [18].

**Çizelge 3.1** Üretilen Katkılı Çimentonun Fiziksel Analizi.

Çimento kodu	İncelik (% elek üstü bakiyesi)			Özgül yüzey (cm <sup>2</sup> /g)	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )
	45 µm	90 µm	200 µm		
TKAKÇ	26,4	7,9	0,8	3520	3,09

**Çizelge 3.2** Üretilen Çimentoların Priz Süresi ve Hacim Genleşmesi Değerleri.

Çimento kodu	Normal kıvam suyu %	Priz süresi (saat:dakika)		Hacim genleşmesi (mm)		
		Priz başlangıcı	Priz sonu	Soğukta	Sıcakta	Toplam
PÇ	24	03:40	04:20	0	1	1
TKAKÇ	24	00:13	00:18	2	0	2
TS 10156	-	>01:00	<10:00	-	-	<10:00

Çimento harçları, basınç dayanımı ve eğilme dayanımı testlerinin yapılacağı güne kadar (2, 7, 28 gün) bekletildi. Eğilme ve basınç dayanımı değerleri (Çizelge 3.3'de) verilmiştir.

2 günlük eğilme dayanımları incelendiğinde, NFSKÇH-2, NFSKÇH-3, NFSKÇH-4, MFRKÇH-1, MFRKÇH-2, SSKÇH-2, SSKÇH-3, SSKÇH-4 çimento harçlarının katkısız olan portland çimento harcına (PÇH) ve tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcına (TKAKÇH) göre daha iyi dayanım gösterdiği görülmektedir.

7 günlük eğilme dayanımları incelendiğinde, NFSKÇH-2, NFSKÇH-3, MFRKÇH-1, MFRKÇH-2, PSKÇH-3, PSKÇH-4, SSKÇH-1, SSKÇH-2, SSKÇH-3 çimento harçlarının katkısız olan portland çimento harcına (PÇH) ve tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcına (TKAKÇH) göre daha iyi dayanım gösterdiği görülmektedir.

28 günlük eğilme dayanımları incelendiğinde, NFSKÇH-3, NFSKÇH-4, MFRKÇH-2, PSKÇH-1, PSKÇH-3, SSKÇH-1, SSKÇH-2 çimento harçlarının katkısız olan portland çimento harcına (PÇH) ve tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcına (TKAKÇH) göre daha iyi dayanım gösterdiği görülmektedir.

Bu sonuçlara göre NFSKÇH-3, MFRKÇH-2 çimento harçlarının hem erken hemde daha sonraki eğilme dayanımları, PÇH'nın eğilme dayanımlarına göre daha iyi sonuçlar vermektedir.

**Çizelge 3.3** Üretilen Çimento Harçlarının Eğilme ve Basınç Dayanımı Değerleri.

Çimento harcı kodu	Eğilme dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )			Basınç dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )		
	2 gün	7 gün	28 gün	2 gün	7 gün	28 gün
PÇH	4,4	6,0	7,1	24,4	38,8	50,7
TKAKÇH	3,5	5,3	6,9	19,2	34,4	42,6
NFSKÇH-1	4,2	5,7	6,4	25,9	36,4	42,4
NFSKÇH-2	5,1	6,2	6,6	30,7	41,8	48,1
NFSKÇH-3	5,4	6,5	7,2	32,6	44,3	51,2
NFSKÇH-4	5,2	6,0	7,0	30,7	40,7	49
MFRKÇH-1	4,7	6,2	6,9	28,1	40,0	46,7
MFRKÇH-2	4,7	6,5	7,1	29,2	40,3	46,4
MFRKÇH-3	3,4	5,3	6,4	20,6	34,1	41,4
MFRKÇH-4	3,6	5,7	6,5	20,6	38,2	45,2
PSKÇH-1	3,3	5,5	7,0	16,7	33,5	44,4
PSKÇH-2	3,2	5,6	6,9	18,9	35,0	45,1
PSKÇH-3	3,8	6,3	7,0	23,7	39,2	47,9
PSKÇH-4	4,0	6,4	6,7	26,3	40,2	49,0
SSKÇH-1	4,1	6,1	7,5	23,9	40,1	50,3
SSKÇH-2	5,1	6,2	7,9	32,2	43,4	52,3
SSKÇH-3	5,1	6,3	6,6	33,3	42,7	48,0
SSKÇH-4	4,7	5,8	6,3	29,1	36,9	42,4



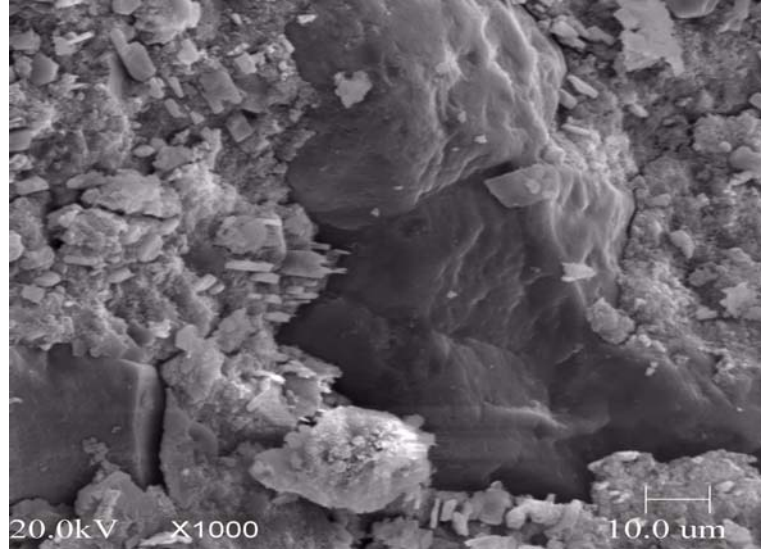
2 günlük basınç dayanımları incelendiğinde, NFSKÇH-1, NFSKÇH-2, NFSKÇH-3, NFSKÇH-4, MFRKÇH-1, MFRKÇH-2, PSKÇH-4, SSKÇH-2, SSKÇH-3, SSKÇH-4 çimento harçlarının katkısız olan portland çimento harcına (PÇH) ve tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcına (TKAKÇH) göre daha iyi dayanım gösterdiği görülmektedir.

7 günlük basınç dayanımları incelendiğinde, NFSKÇH-2, NFSKÇH-3, NFSKÇH-4, MFRKÇH-1, MFRKÇH-2, PSKÇH-3, PSKÇH-4, SSKÇH-1, SSKÇH-2, SSKÇH-3 çimento harçlarının katkısız olan portland çimento harcına (PÇH) ve tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcına (TKAKÇH) göre daha iyi dayanım gösterdiği görülmektedir.

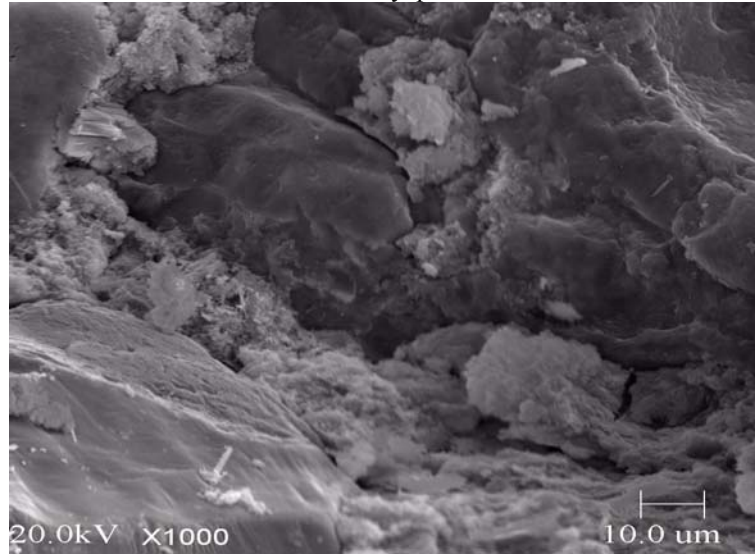
28 günlük basınç dayanımları incelendiğinde, NFSKÇH-3, SSKÇH-2 çimento harçlarının katkısız olan portland çimento harcına (PÇH) ve tinkal konsantratör atığı katkılı çimento harcına (TKAKÇH) göre daha iyi dayanım gösterdiği görülmektedir.

Bu sonuçlara göre NFSKÇH-3, SSKÇH-2 çimento harçlarının hem erken hemde daha sonraki basınç dayanımları, PÇH'nın basınç dayanımlarına göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Ayrıca hazırlanan tüm çimento harçlarının basınç dayanımları, TS 10156'da belirtilen sınır değerlerin üzerindedir.

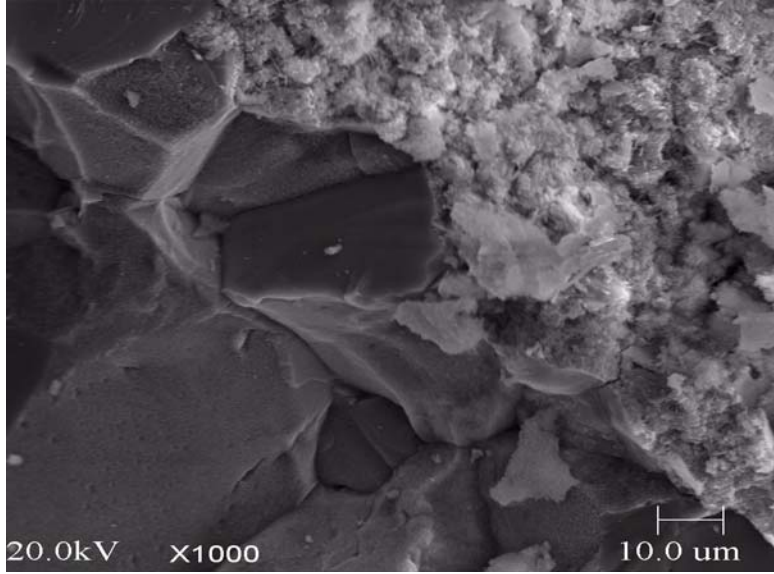
Elde edilen çimento harçlarından bazılarının üzerinde tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ve XRD analizleri yapılmıştır. Bu işlem 28 günlük çimento harçlarına uygulanmıştır. SEM analizleri Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4'de XRD analizleri ise Şekil 3.5, 3.6, 3.7, 3.8'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi farklı katkı kullanılarak hazırlanan çimento harcı örneklerinin mikroyapıları farklılık gösterir.



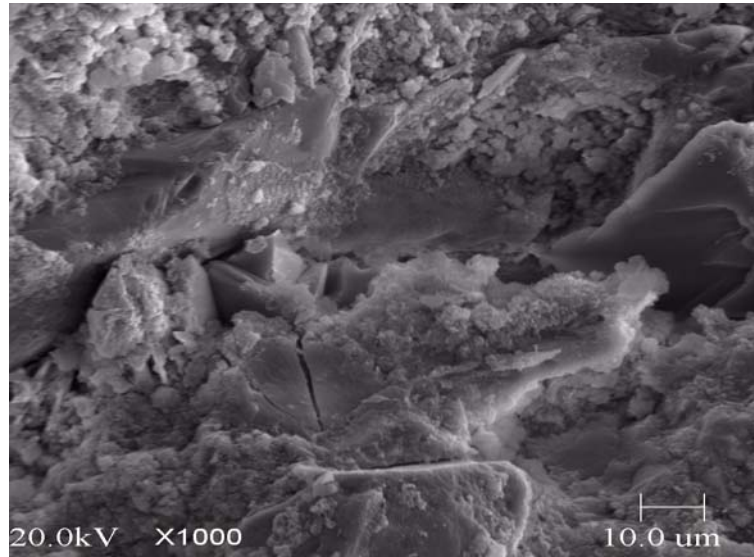
**Şekil 3.1** NSFKÇH-2 çimento harcı numunesinin (28 günlük) x1000 büyütmede mikroyapı.



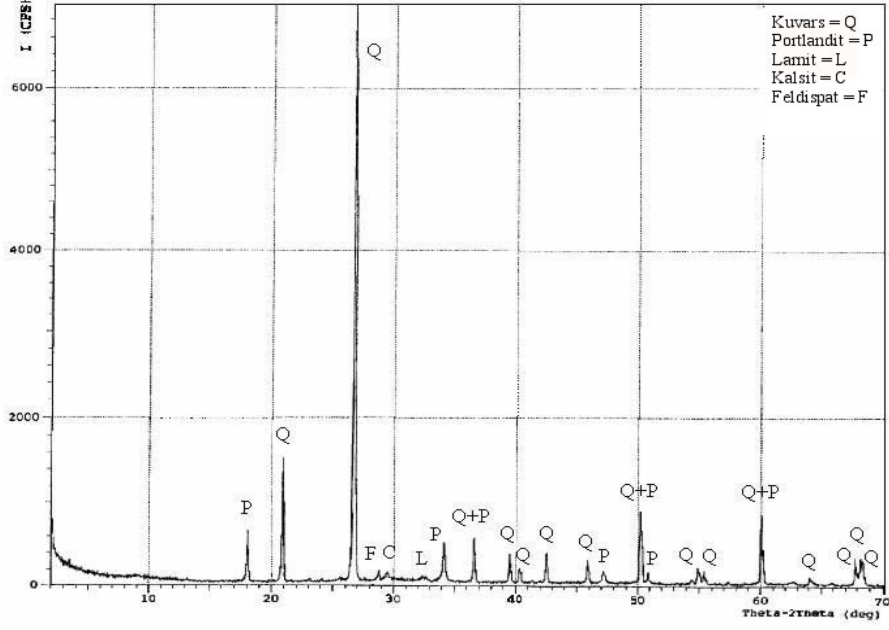
**Şekil 3.2** MFRKÇH-2 çimento harcı numunesinin (28 günlük)x1000 büyütmede mikroyapı.



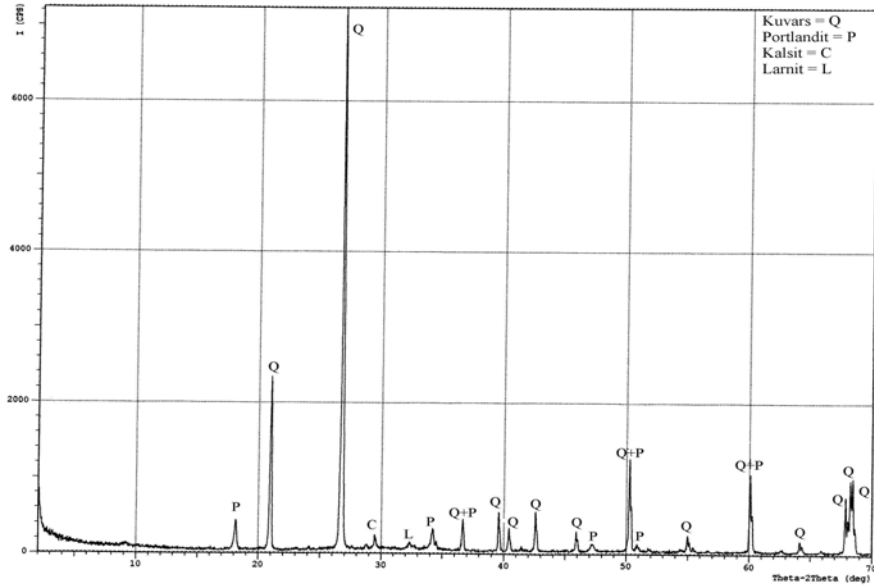
Şekil 3.3 PSKÇH-2 çimento harcı numunesinin (28 günlük) x1000 büyütmede mikroyapı.



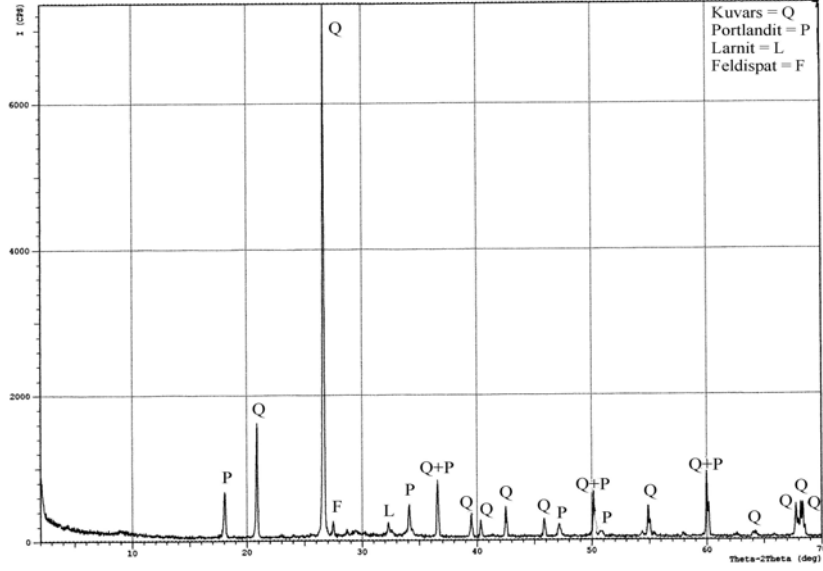
Şekil 3.4 SSKÇH-2 çimento harcı numunesinin (28 günlük) x1000 büyütmede mikroyapı.



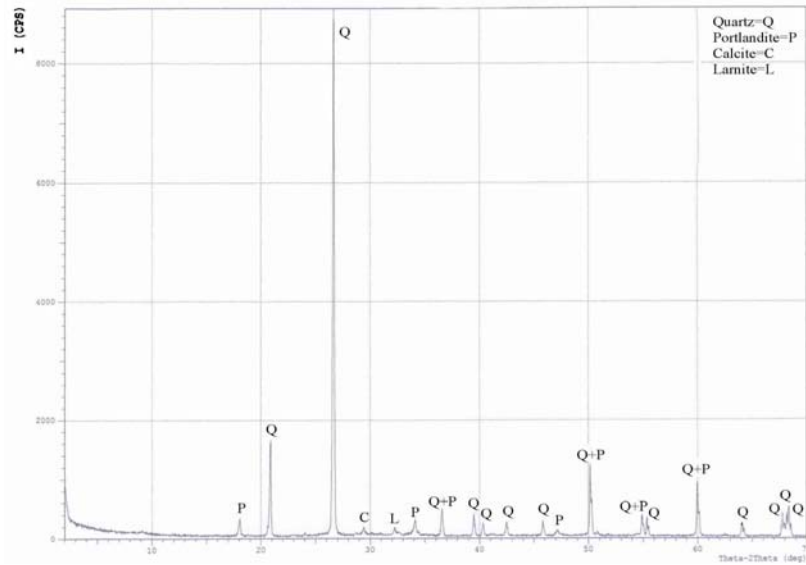
Şekil3.5 NSFKÇH-2 çimento harcı numunesinin (28 günlük) XRD örneği.



Şekil 3.6 MFRKÇH-2 çimento harcı numunesinin (28 günlük) XRD örneği.



Şekil 3.7 PSKÇH-2 çimento harcı numunesinin (28 günlük) XRD örneği.



Şekil 3.8 SSKÇH-2 çimento harcı numunesinin (28 günlük) XRD örneği.

MFR ile NFS katkılı örnekler karşılaştırıldığında, NFS katkılı örnekte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in daha fazla olduğu yani hidrasyonun daha yavaş olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç örneklerin mikroyapılarında kendini göstermektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde NFS katkılı çimento harcında küçük şekilsiz kristallerin olduğu, MFR katkılı çimento harcında ise hidrasyon daha hızlı olduğu için daha büyük kristallerin oluştuğu dolayısıyla yoğunluğun daha fazla olduğu gözlenmiştir.

$\text{K}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  katkılı çimento harçlarının yüzey fotoğrafları incelendiğinde,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  katkılı çimento harcında yüzeylerin daha kararlı olduğu yani taneciklerin birbirlerine daha sıkı bağlandığı gözlenmektedir. Bu farklılık örneklere ilave edilen katkı miktarlarına da bağlı olarak açıklanabilir.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  miktarı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarına oranla çok düşük olduğu için çimentoda istenmeyen fazla sülfattan kaynaklanan etringit yapısının  $\text{K}_2\text{SO}_4$  içeren örnekte oluşma olasılığı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren örneğe göre daha düşüktür. Bu yüzden  $\text{K}_2\text{SO}_4$  içeren örnek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren örneğe göre daha kararlıdır.

Tinkal konsantratör atığının ve 28 gün küre tabi tutulan örneklerin, 28 günlük XRD analizleri Şekil 7.9, Şekil 7.10, Şekil 7.11, Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'de verilmiştir. XRD analizleri sonucunda çimento harçlarında hidrasyon sonucu oluşan portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ve çimento hammaddeleri içinde bulunan larnit ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) ve çimento hammaddeleri, kum ve tinkal konsantratör atığı içinde bulunan kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) minerallerine rastlanmıştır. Ayrıca, numunelerde görülen kalsit ve feldispat mineralleri çimento hammaddeleri, kum veya tinkal konsantratör atığından gelmiş olabilir.

SEM yapıları incelendiğinde etringit varlığı gözlemlendiği halde XRD analizlerinde gözükmemektedir. Bunun sebebi oluşan etringit miktarının az olması ve XRD'de gonyometre taramasının hızlı bir şekilde ve geniş bir açıyla yapılması olabilir.

## Sonuçlar

1. Tinkal konsantratör atığı, çimentonun priz başlama ve sona erme sürelerini düşürmekte ve elde edilen değerler TS 10156 ile uyuşmamaktadır. Bu sorun, alçıtaşının miktarı artırılarak giderilmelidir.
2. Tinkal konsantratör atığı içindeki bor, çimentonun basınç dayanımlarını düşürmektedir. Bu etki, deneylerde kullandığımız polimerler ve alkali tuzları kullanılarak geliştirilebilir. Tinkal konsantratör atığının çimentoda kullanılması çevresel faktörler açısından büyük yarar sağlayacaktır.

### Teşekkür

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca, 26 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Bu katkılarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederiz. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bize yardımcı olan Göлтаş Çimento Sanayi T.A.Ş. Genel Müdürü Sayın Yılmaz KASAP'a, Kalite ve Kontrol Şefi Sayın Gülay SELÇUK'a ve Laboratuvar Personeline teşekkürlerimizi sunarız.

### KAYNAKÇA

- [1] DPT, Bor tuzları, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Cilt II (2001).
- [2] Erdogan, Y., Genc, H. ve Demirbas, A., Utilization of borogypsum for cement, Cement and Concrete Research, 1992, 22, 841-844 pp.
- [3] Erdogan, Y., Genc, H. ve Demirbas, A., Partially-refined chemical by product gypsums as cement additives, Cement and Concrete Research, 1994, 24, 601-604 pp.
- [4] Kula, I., Olgun, A., Erdogan, Y. and Sevinc, V., Effects of colemanite waste, coal bottom ash and fly ash on the properties of cement, Cement and Concrete Research, 2001, 31, 491-494 pp.
- [5] Kula, I., Olgun, A., Sevinc, V. and Erdogan, Y., An investigation on the use of tincal ore waste, fly ash and coal bottom ash as Portland cement replacement materials, Cement and Concrete Research, 2002, 32, 227-232 pp.
- [6] Akman, M.S., 1990, Yapı malzemeleri, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

- [7] Ramachandran, V.S., and Malhotra, V.M., Superplasticizers, in concrete admixtures handbook: Properties, science and technology, ed. V.S. Ramachandran, 1984, 211-268 pp.
- [8] Shah, S.P., Wang, K. and Weiss, J., Dayanıklı beton için bileşim dizaynı (Çev. Ş. Kurbetçi), Hazır Beton Dergisi, 2003, Sayı:55, 61-68 s.
- [9] U.S. Department of transportation. Federal Highway administration, 1999, Superplasticizers, [www.fhwadot.gov/infrastructure/materialsgrp/suprplz.html](http://www.fhwadot.gov/infrastructure/materialsgrp/suprplz.html).
- [10] Jawed, I. and Skalny, J., 1977, Cement and Concrete Research, 7, 719-729 pp.
- [11] Bakharev, T., Sanjayan, J.G. and Cheng, Y.B., Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete, Cement and Concrete Research, 2000, 30, 1367-1374 pp.
- [12] Collins, F.G. and Sanjayan, J.G., Strength and shrinkage properties of alkali activated slag concrete containing porous coarse aggregate, Cement and Concrete Research, 1999, 29, 607-610 pp.
- [13] Nawa, T., Eguchi, H. and Fukaya, Y., Effect of alkali-sulphate on the rheological behaviour of cement paste containing a superplasticizer, ACI SP, 1989, 119, 405-424 pp.
- [14] Sarkar, S.L., Effect of blaine fineness reversal on strength and hydration of cement, Cement and Concrete Research (1990), 20, 398-406 pp.
- [15] Sevinç, M., Madenler için kimyasal analiz yöntemleri, Yurt Madencilikini Geliştirme Vakfı Yayınları (1997).
- [16] TS 819, Rilem-Cembureau standart kumu, Türk Standartları Enstitüsü, 1988, Ankara.



- [17] TS 24, Çimentoların fiziki ve mekanik deney metotları, Türk Standartları Enstitüsü, 1994, Ankara.
- [18] TS 10156, Katkılı çimento, Türk Standartları Enstitüsü, 1992, Ankara.

## EFFECTS OF CERTAIN POLYMER AND ALKALI SALTS IN CEMENT CONTAINING TINCAL CONCENTRATOR WASTE

**B.ZEYBEK\* & A.OLGUN\* & Y.ERDOĞAN\***

*Abstract* In this study, the use of concentrator waste of tincal ore processing as a cement replacement material has been investigated. Cement mixture was prepared by adding this waste at a certain ratio to the portland cement clinker and gypsum then the physical and mechanical properties of this cement was examined. Polymer based naphthalene formaldehyde sulphonated (NFS) and melamine formaldehyde resin (MFR) which are called superplasticizer and potassium sulfate (PS) and sodium sulfate (SS) as alkali salts were added cement mortar and the effects of these chemicals on the properties of the cement mortar were investigated. Physical and mechanical properties of cement containing tincal ore waste was done according to Turkish Standards. Compressive strength of the specimens cured for 2, 7, 28 day were examined and XRD and SEM analysis of the some selected cement mortar specimens were also done.

As a result, experimental results showed that the reduction of early strength resulted from boron in cement mortar could be removed by the use of these chemicals.

**Key Words:** Alkali Salts, Compressive Strength, Cement Mortar, SEM, Superplasticizer, Tincal Concentrator Waste, XRD, XRF.

---

\* Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, Türkiye.