

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**AKTİFLEŞTİRİLMİŞ YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN MACUN DOLGUDA  
BAĞLAYICI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Maden Yüksek Mühendisi Ferdi CİHANGİR**

**TEMMUZ 2011  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**AKTİFLEŞTİRİLMİŞ YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN MACUN DOLGUDA  
BAĞLAYICI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Maden Yüksek Mühendisi Ferdi CİHANGİR**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"DOKTOR (MADEN MÜHENDİSLİĞİ)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07.06.2011  
Tezin Savunma Tarihi : 08.07.2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ayhan KESİMAL**

**Trabzon 2011**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında**

**Ferdi CİHANGİR Tarafından Hazırlanan**

**AKTİFLEŞTİRİLMİŞ YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN MACUN DOLGUDA  
BAĞLAYICI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 14 / 06 / 2011 gün ve 1409 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08 / 07 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Ali KAHRİMAN**

**Üye : Prof. Dr. Ayhan KESİMAL**

**Üye : Prof. Dr. Şakir ERDOĞDU**

**Üye : Doç. Dr. Hacı DEVECİ**

**Üye : Doç. Dr. Ali Osman YILMAZ**



**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

"Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun macun dolguda bağlayıcı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması" başlıklı çalışma, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar, KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB) Ar-Ge Laboratuvarları ve ACME Laboratuvarları'nda (KANADA) gerçekleştirilmiştir. Tez konusunun belirlenmesi, çalışmaların yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına kadar her aşamada bilgi, destek ve değerli görüşlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayhan Kesimal'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalar boyunca bana sürekli vakit ayıran, öneri, destek, yardım ve yapıcı eleştirilerini esirgemeyen, beni yönlendiren tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Şakir ERDOĞDU'ya ve Sayın Doç. Dr. Hacı DEVECİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Öneri ve desteklerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Bayram ERÇIKDI'ya, Yrd. Doç. Dr. Ali Osman YILMAZ'a ve savunma sınavım için İstanbul'dan gelerek beni onurlandıran Sayın Prof. Dr. Ali KAHRİMAN'a ayrıca teşekkür ederim. Deneysel çalışmalardaki özverileri nedeniyle Maden Yüksek Mühendisi Alp TURAN'a, Arş. Gör. Ersin Yener YAZICI'ya, Arş. Gör. Kadir KARAMAN'a, SEM çalışmalarındaki katkılarından dolayı Arş. Gör. Fatih ERDEMİR'e ve Pelin AYTURAN'a (TÇMB) teşekkür ederim. Bu çalışmayı yapmam için gerekli izni sağlayan Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş. Genel Müdür Yardımcısı Dr. Sabri ALTINOLUK'a, malzeme desteği sağlayan Maden Mühendisi Mustafa YAZICI'ya ve Maden Mühendisi Kemal KAROĞLU'na, kimyasal madde desteği sağlayan Ege Holding'e, cüruf desteği sağlayan Karçimsa ile Ünye Çimentoya ve çimento sağlayan Aşkale Holding'e teşekkür ederim. Bu çalışma, 2010.112.008.1 No'lu KTÜ BAP'02 Bilimsel Araştırma Projesince desteklenmiştir. Ayrıca; Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği'ne, sağlamış olduğu doktora bursu (TÇMB İz Bırakanlar Bursu) nedeniyle şükranlarımı sunarım. Tez çalışmamı; çalışmalarım boyunca yeterince vakit ayıramadığım, varlıkları ve sevgileri ile bana güç veren eşime, kızıma ve doğacak oğluma ithaf ediyorum.

Ferdi CİHANGİR

Trabzon, 2011

## TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum "Aktifleřtirilmiř yůksek fırın cůrufunun macun dolguda bağlayıcı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması" başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ayhan KESİMAL'ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her tůrlů yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 07/06/2011.



Ferdi CİHANGİR

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

|                                                                               |      |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                    | III  |
| TEZ BEYANNAMESİ.....                                                          | IV   |
| İÇİNDEKİLER.....                                                              | V    |
| ÖZET .....                                                                    | IX   |
| SUMMARY .....                                                                 | X    |
| ŞEKİLLER .....                                                                | XI   |
| TABLolar.....                                                                 | XVII |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR .....                                                | XIX  |
| 1. GENEL BİLGİLER.....                                                        | 1    |
| 1.1. Giriş .....                                                              | 1.1  |
| 1.2. Tezin Gerekçesi ve Amacı.....                                            | 1.2  |
| 1.3. Macun Dolgu Yöntemi .....                                                | 4    |
| 1.3.1. Madencilikte Dolgu İşlemleri ve Macun Dolgu Yöntemi.....               | 4    |
| 1.3.2. Macun Dolgunun Yeraltına Nakliyesi.....                                | 8    |
| 1.3.3. Macun Dolgu Performansını Etkileyen Faktörler .....                    | 8    |
| 1.3.3.1. Fiziksel Özelliklerin Macun Dolgu Performansı Üzerine Etkileri ..... | 9    |
| 1.3.3.2. Atık Mineralojik Özelliklerinin Etkileri .....                       | 13   |
| 1.3.3.3. Kimyasal Özelliklerin Macun Dolgu Performansı Üzerine Etkileri ..... | 14   |
| 1.3.3.3.1. Atıkların Kimyasal Özelliklerinin Etkisi.....                      | 14   |
| 1.3.3.3.2. Proses Suyunun Etkisi .....                                        | 15   |
| 1.3.3.3.3. Bağlayıcı Özelliklerinin Etkisi .....                              | 15   |
| 1.3.4. Macun Dolguda Asit ve Sülfat Etkileri .....                            | 16   |
| 1.4. Alkali Aktive Bağlayıcılar.....                                          | 20   |
| 1.4.1. Alkali Aktive Bağlayıcıların Tarihsel Gelişimi.....                    | 23   |
| 1.4.2. Alkali Aktivatörler.....                                               | 25   |
| 1.4.2.1. Sodyum Hidroksit (Kostik Soda) .....                                 | 25   |
| 1.4.2.2. Sodyum Silikat .....                                                 | 26   |
| 1.4.2.2.1. Sodyum Silikatın Üretimi.....                                      | 27   |

|             |                                                                                  |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.4.2.2.2.  | Sıvı (Likit) Sodyum Silikatın Yapısı ve Özellikleri .....                        | 30 |
| 1.4.3.      | Yüksek Fırın Cürufu .....                                                        | 31 |
| 1.4.3.1.    | Yüksek Fırın Cürufunun Üretimi .....                                             | 33 |
| 1.4.3.2.    | Yüksek Fırın Cürufunun Kimyasal Özellikleri .....                                | 34 |
| 1.4.3.3.    | Yüksek Fırın Cürufunun Hidrolik Reaktivite İndeksinin Belirlenmesi .....         | 36 |
| 1.4.3.4.    | Yüksek Fırın Cürufunun Reaktivite İndeksini Etkileyen Faktörler .....            | 38 |
| 1.4.3.4.1.  | Kimyasal Özellikler .....                                                        | 38 |
| 1.4.3.4.2.  | Camsı Faz İçeriği .....                                                          | 39 |
| 1.4.3.4.3.  | Cüruf inceliği .....                                                             | 40 |
| 1.4.4.      | Yüksek Fırın Cürufunun Alkali Aktivasyonu .....                                  | 41 |
| 1.4.4.1.    | Çimentoda Hidratasyon ve Hidratasyon Isısının Değerlendirilmesi .....            | 42 |
| 1.4.4.2.    | Aktivatör Tipinin Yüksek Fırın Cürufunun Hidratasyonuna Etkisi .....             | 43 |
| 1.4.4.3.    | Aktivatör Dozajının Yüksek Fırın Cürufunun Hidratasyonuna Etkisi .....           | 47 |
| 1.4.4.4.    | Aktivatör Modül Oranının Yüksek Fırın Cürufunun Hidratasyonuna Etkisi ....       | 50 |
| 1.4.4.5.    | Alkali Aktifleştirmede Su/Cüruf Oranının Hidratasyona Etkisi .....               | 53 |
| 1.4.4.6.    | Aktivatör Çözeltisinin pH'ının Hidratasyona Etkisi .....                         | 54 |
| 1.4.4.7.    | Alkali Aktifleştirmede Ortam Sıcaklığının Hidratasyona Etkisi .....              | 55 |
| 1.4.4.8.    | Alkali Aktifleştirmede Cüruf Kimyasının Hidratasyona Etkisi .....                | 57 |
| 1.4.4.9.    | Alkali Aktifleştirmede Cüruf İnceliğinin Hidratasyona Etkisi .....               | 59 |
| 1.4.4.10.   | Alkali Aktive Yüksek Fırın Cürufunun Hidratasyonu<br>Sonucu Oluşan Ürünler ..... | 60 |
| 1.4.4.11.   | Alkali Aktive Yüksek Fırın Cürufunun Mikroyapısı .....                           | 64 |
| 1.4.4.12.   | Alkali Aktive Yüksek Fırın Cürufu ile Üretilen Malzemelerde Durabilite .....     | 65 |
| 1.4.4.12.1. | Asit Etkileri .....                                                              | 66 |
| 1.4.4.12.2. | Sülfat Etkileri .....                                                            | 68 |
| 2.          | DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....                                                        | 71 |
| 2.1.        | Giriş .....                                                                      | 71 |
| 2.2.        | Tezde Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu .....                             | 74 |
| 2.2.1.      | Atık Malzeme .....                                                               | 74 |
| 2.2.2.      | Bağlayıcı .....                                                                  | 78 |
| 2.3.        | Macun Dolgu Numunelerinin Hazırlanması .....                                     | 83 |
| 2.4.        | Numunelerin Tek Eksenli Basınç Dayanımı Testlerinin Yapılması .....              | 89 |
| 2.5.        | pH ve $\text{SO}_4^{-2}$ Analizleri .....                                        | 89 |

|            |                                                                                                                 |     |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.6.       | SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler .....                                                                   | 92  |
| 3.         | BULGULAR VE İRDELEME .....                                                                                      | 94  |
| 3.1.       | Giriş .....                                                                                                     | 94  |
| 3.2.       | Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesi .....                                                                       | 95  |
| 3.2.1.     | Bağlayıcı Tipi ve Oranının Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesine Etkisi... 95                                   |     |
| 3.2.1.1.   | Bağlayıcı Oranının Dayanım ve Durabiliteye Etkisi .....                                                         | 95  |
| 3.2.1.1.1. | Sıvı Sodyum Silikat (LSS) ile Aktive Cüruf Kullanımının Etkisi .....                                            | 95  |
| 3.2.1.1.2. | Sodyum Hidroksit (NaOH) ile Aktive Cüruf Kullanımının Etkisi.....                                               | 98  |
| 3.2.1.2.   | Bağlayıcı Oranına Bağlı pH Değişimi .....                                                                       | 101 |
| 3.2.1.2.1. | LSS ile Aktive Cüruf Kullanımının pH Değişimine Etkisi .....                                                    | 102 |
| 3.2.1.2.2. | NaOH ile Aktive Cüruf Kullanımının pH Değişimine Etkisi .....                                                   | 105 |
| 3.2.1.3.   | Bağlayıcı Oranına Bağlı Sülfat İçeriğinin Değişimi .....                                                        | 108 |
| 3.2.1.3.1. | LSS ile Aktive Cüruf Kullanımının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi .....                                        | 108 |
| 3.2.1.3.2. | NaOH ile Aktive Cüruf Kullanımının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi .....                                       | 110 |
| 3.2.1.4.   | Bağlayıcı Oranına Yönelik SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler .....                                         | 112 |
| 3.2.1.4.1. | LSS ile Aktive Cüruf Numunelerinde Bağlayıcı Oranına Bağlı Mikroyapı Gözlemleri ve Mineralojik Analizler .....  | 114 |
| 3.2.1.4.2. | NaOH ile Aktive Cüruf Numunelerinde Bağlayıcı Oranına Bağlı Mikroyapı Gözlemleri ve Mineralojik Analizler ..... | 118 |
| 3.2.2.     | Aktivatör Dozajının Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesine Etkisi .....                                          | 121 |
| 3.2.2.1.   | Aktivatör Dozajının Dayanım ve Durabiliteye Etkisi .....                                                        | 121 |
| 3.2.2.1.1. | LSS Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının Etkisi .....                                                       | 121 |
| 3.2.2.1.2. | NaOH Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının Etkisi.....                                                       | 123 |
| 3.2.2.2.   | Aktivatör Dozajına Bağlı pH Değişimi .....                                                                      | 126 |
| 3.2.2.2.1. | LSS Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının pH Değişimine Etkisi .....                                         | 126 |
| 3.2.2.2.2. | NaOH Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının pH Değişimine Etkisi .....                                        | 127 |
| 3.2.2.3.   | Aktivatör Dozajına Bağlı Sülfat İçeriğinin Değişimi .....                                                       | 131 |
| 3.2.2.3.1. | LSS Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi .....                             | 131 |
| 3.2.2.3.2. | NaOH Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi .....                            | 132 |
| 3.2.2.4.   | Aktivatör Dozajına Yönelik SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler.....                                         | 134 |
| 3.2.3.     | Aktivatör Modül Oranının Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesine Etkisi .....                                     | 139 |
| 3.2.3.1.   | LSS Modül Oranının Dayanım ve Durabiliteye Etkisi.....                                                          | 139 |

|          |                                                                                                    |     |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.3.2. | LSS Modül Oranına Bağlı pH Değişimi .....                                                          | 142 |
| 3.2.3.3. | LSS Modül Oranına Bağlı Sülfat İçeriğinin Değişimi .....                                           | 145 |
| 3.2.3.4. | LSS Modül Oranına Bağlı SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler .....                              | 146 |
| 3.2.4.   | Alkali Aktive Cüruflarda Özgül Yüzey Alanının Macun Dolgu<br>Dayanım ve Durabilitesine Etkisi..... | 149 |
| 3.2.4.1. | Cüruf Özgül Yüzey Alanının Dayanım ve Durabiliteye Etkisi.....                                     | 149 |
| 3.2.4.2. | Cüruf Özgül Yüzey Alanının pH Değişimine Etkisi .....                                              | 152 |
| 3.2.4.3. | Cüruf Özgül Yüzey Alanının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi.....                                   | 154 |
| 3.2.4.4. | Cüruf Özgül Yüzey Alanına Bağlı SEM Gözlemleri ve Mineralojik analizler ...                        | 156 |
| 4.       | SONUÇLAR.....                                                                                      | 160 |
| 5.       | ÖNERİLER .....                                                                                     | 163 |
| 6.       | KAYNAKLAR.....                                                                                     | 164 |
| 7.       | EKLER .....                                                                                        | 182 |
| ÖZGEÇMİŞ |                                                                                                    |     |

Doktora Tezi

ÖZET

AKTİFLEŞTİRİLMİŞ YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN MACUN DOLGUDA  
BAĞLAYICI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Ferdi CİHANGİR

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Ayhan KESİMAL  
2011, 181 Sayfa, 6 sayfa ek

Macun dolguda, atığın sülfür içeriğinin yüksek olduğu durumlarda normal Portland çimentosu kullanıldığında uzun dönemde dayanım kayıpları ve durabilite problemleri meydana gelmektedir. Bu tez çalışmasında, sülfürce zengin maden tesis atıklarından, asit ve sülfat etkilerine dayanıklı macun dolgu üretiminde, alkali aktive yüksek fırın cürufunun (AAC) macun dolguda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda, kontrol amaçlı CEM I 42,5R ve alkali kimyasallar (sıvı sodyum silikat ve sodyum hidroksit) ile aktifleştirilmiş asidik ve nötr cüruflar kullanılarak; i) %5-6-7 bağlayıcı oranlarında ii) %6-8-10 Na<sub>2</sub>O aktivatör dozajlarında, iii) 0,75-1,0-1,25-1,5-2,0 modül oranlarında ve iv) 3150-4600-6000 cm<sup>2</sup>/g olmak üzere farklı özgül yüzey alanlarında 14-28-56-112-224-360 günlük kür sürelerinde 630 adet macun dolgu numunesi hazırlanmıştır. AAC ile hazırlanan numunelerde çimentoya kıyasla 1,53 ila 5,08 kat arasında değişen daha yüksek dayanımlı ve duraylı dolgu üretimi gerçekleştirilmiştir. CEM I 42,5R içeren numunelerde uzun dönemde görülen dayanım kayıplarının asit ve sülfat etkilerinden kaynaklandığı, AAC numunelerinin ise çimento içeren numunelere kıyasla asit ve sülfat etkilerine nispeten daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Genel olarak %8 Na<sub>2</sub>O dozajında, 4600 cm<sup>2</sup>/g incelikte, 1 modül (LSS için) ve %6'dan yüksek bağlayıcı oranlarında aktifleştirilmiş cüruf kullanımının, macun dolgu uygulamaları açısından uygun olacağı öngörülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Macun Dolgu, Sülfürlü atık, Atık, Atık yönetimi, Asit ve sülfat etkisi, Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu, Çevre

PhD. Thesis

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF UTILIZATION OF ALKALI ACTIVATED BLAST FURNACE SLAG AS BINDER IN PASTE BACKFILL

Ferdi CİHANGİR

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Mining Engineering Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Ayhan KESİMAL  
2011, 181 Pages, Appendix-6 pages

In paste backfill (PB) of sulfide-rich mill tailings, strength losses and durability problems occur in the long term when ordinary Portland cement (OPC-CEM I 42,5R) is used as a sole binder. In this study, the utilization of alkali activated blast furnace slag (AAS) in order to produce durable PB from sulphide rich tailings against acid and sulphate attack was investigated. A total of 630 samples were prepared using OPC (for control) and, neutral and acidic blast furnace slags activated with liquid sodium silicate (LSS) and sodium hydroxide (NaOH). In studies; i) the effect of binder type and proportion at 5-6 and 7 wt.%, and at 7 wt.% constant binder proportion; ii) the effect of Na<sub>2</sub>O dosage of alkali activator at 6-8-10 wt.% of slag by weight, iii) the effect of modulus ratio (Ms) of LSS at 0,75-1,0-1,25-1,5-2,0 and, iv) the effect of slag fineness of 3150-4600-6000 cm<sup>2</sup>/g Blaine were investigated. The curing times were selected to be 14-25-56-112-224-360 days. PB samples prepared with AAS produced approximately 1.53 to 5.08 times higher 360-day strengths than those with OPC at binder dosages of 5-6 and 7 wt.%. AAS were found to have produced durable samples over 360 days of curing. A strength loss have been observed in the samples prepared from OPC due to acid and sulphate attack. However, those prepared from AAS samples were seen to be more resistant to acid and sulphate attack compared to OPC. According to the findings, alkali activated blast furnace slag at 8% Na<sub>2</sub>O dosage, at 4600 cm<sup>2</sup>/g blainess, at 1,0 Ms (for LSS) and at >6 wt.% binder proportion is seen to be essential for PB operations.

**Key Words:** Paste backfill, Sulphide-rich tailings, Tailings, Tailings management, Acid and sulphate attack, Alkali activated blast furnace slag, Environment

## ŞEKİLLER

### Sayfa No

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.  | Cevher zenginleştirme işlemleri sonucu çıkan sülfürlü tesis atıklarının akarsular ile taşınması .....                                                                                                                                                                                       | 5  |
| Şekil 1.2.  | Macun dolgu malzemesinin uygun kıvamda hazırlanması.....                                                                                                                                                                                                                                    | 6  |
| Şekil 1.3.  | Macun dolgu genel üretim akım şeması .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 8  |
| Şekil 1.4.  | Atık tane inceliğinin macun dolgu dayanımı üzerine etkisi (Kesimal vd., (2003)).....                                                                                                                                                                                                        | 12 |
| Şekil 1.5.  | Bağlayıcı tipine bağlı olarak ince malzeme miktarının macun dolgu dayanımına etkisi (Fall vd., (2005)).....                                                                                                                                                                                 | 12 |
| Şekil 1.6.  | Orijinal ve şlam uzaklaştırılmış atık malzemelerde 28 günlük macun dolgu dayanımları (Kesimal vd., (2010)) .....                                                                                                                                                                            | 14 |
| Şekil 1.7.  | Macun dolguda boşluk ve çatlaklar etrafında piritin bozunmasıyla gelişen oksidasyon.....                                                                                                                                                                                                    | 18 |
| Şekil 1.8.  | Macun dolgu bünyesinde jips (ikincil alçıtaşı) oluşumu .....                                                                                                                                                                                                                                | 19 |
| Şekil 1.9.  | Sodyum silikatın üretim akış seması (PQ Corperation, 1994) .....                                                                                                                                                                                                                            | 28 |
| Şekil 1.10. | Su içerisinde sodyum silikat camının korozyona uğramış katmanında iyon konsantrasyonu profili (Korneev ve Danilov, 1996).....                                                                                                                                                               | 29 |
| Şekil 1.11. | Yüksek fırın şeması (Tokyay, 2003 ve Shi vd., 2006'dan modifiye edilmiştir) ...                                                                                                                                                                                                             | 33 |
| Şekil 1.12. | CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sisteminde Portland çimentosu ve yüksek fırın cürufunun kompozisyonunu gösteren ternary diyagramı (a) (Pal vd., 2003), CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ternary sisteminde mineral fazlar (b) (Shi vd., 2006)..... | 35 |
| Şekil 1.13. | Peletleme yöntemi (Tokyay, 2003) .....                                                                                                                                                                                                                                                      | 36 |
| Şekil 1.14. | Portland çimentosuna katkı olarak kullanıldığı durumda cüruf inceliğinin 28 günlük dayanım değerlerine etkisi (Niu vd. 2002).....                                                                                                                                                           | 40 |
| Şekil 1.15. | Portland çimentosunun hidratasyon periyotlarının şematik gösterimi (Shi ve Day, 1995).....                                                                                                                                                                                                  | 42 |
| Şekil 1.16. | Sınıf I için hidratasyon periyotlarının şematik gösterimi (Shi ve Day, 1995).....                                                                                                                                                                                                           | 44 |
| Şekil 1.17. | Sınıf II için hidratasyon periyotlarının şematik gösterimi (Shi ve Day, 1995).....                                                                                                                                                                                                          | 45 |
| Şekil 1.18. | Sınıf III için hidratasyon periyotlarının şematik gösterimi (Shi ve Day, 1995).....                                                                                                                                                                                                         | 45 |
| Şekil 1.19. | Aktifleştirilmiş cüruf ve yüksek erken dayanımlı çimento örneklerinin a) kümülatif hidratasyon ısısı, b) Zamana bağlı ısı yayılma oranları (Cincotto vd., 2003).....                                                                                                                        | 49 |

|                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.20. Modül oranının dayanım kazanımına etkisi (Shi ve Li, 1989a) .....                                                                                                                                                     | 51 |
| Şekil 1.21. %4 Na <sub>2</sub> O dozajında 25 °C’de normal çimento (PÇ) ve alkali aktive cüruf çimentolarının hidrasyon ısısı değişimleri üzerinde su/çimento oranının etkisi (Shi ve Day, 1996b).....                            | 53 |
| Şekil 1.22. Sodyum silikat ile aktive cüruflarda sıcaklığın hidrasyon ısısı yayılma oranına etkisi (Fernandez-Jimenez ve Puertas, 1997 (Shi vd. 2006’dan) .....                                                                   | 56 |
| Şekil 1.23. %5 Na <sub>2</sub> O dozajında sıcaklığın piriz başlangıcı ve sonu ile (a), işlenebilirlik üzerine etkisi (b) (Zivika, 2007).....                                                                                     | 57 |
| Şekil 1.24. Değişik cüruf tiplerinde sodyum silikat modül oranlarına bağlı olarak 28 günlük dayanım değerleri (Wang vd., 1994).....                                                                                               | 58 |
| Şekil 1.25. Aktifleştirilmiş cüruf ve yüksek erken dayanımlı çimentonun DTGA Grafikleri (Cincotto vd., 2003).....                                                                                                                 | 63 |
| Şekil 1.26. 4NS ve 5N numunelerinin X ray difraktogramları (Cincotto vd., 2003) .....                                                                                                                                             | 64 |
| Şekil 1.27. Sodyum silikat ile hazırlanan numunelerin mikroyapısı (a:24 saat; x3500) (b:28 gün; x7500); ve sodyum metasilikat ile hazırlanan numunelerin mikroyapısı (c:24 saat; x5000) (d:28 gün; x7500) (Krizan vd., 2005)..... | 65 |
| Şekil 1.28. pH 3 için nitrik asit (a) ve asetik asit (b) çözeltilerinin çimento pastaları üzerindeki korozyon etkileri (Shi vd., 2003).....                                                                                       | 68 |
| Şekil 2.1. Atık malzemenin tesisten alınması ve laboratuvara getirilmesi .....                                                                                                                                                    | 75 |
| Şekil 2.2. Atık malzeme tane boyu dağılımı grafiği .....                                                                                                                                                                          | 76 |
| Şekil 2.3. Atık malzemenin XRD çekim ve mineralojik analiz profili .....                                                                                                                                                          | 77 |
| Şekil 2.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan bağlayıcı malzemeler.....                                                                                                                                                             | 79 |
| Şekil 2.5. Bağlayıcı malzemelerin tane boyu dağılım grafikleri (Ek Şekil 2-6).....                                                                                                                                                | 79 |
| Şekil 2.6. Nötr cürufun XRD profili.....                                                                                                                                                                                          | 81 |
| Şekil 2.7. Asidik cürufun XRD profili.....                                                                                                                                                                                        | 82 |
| Şekil 2.8. Deneysel çalışmalarda cürufların aktifleştirilmesinde kullanılan aktivatörler ....                                                                                                                                     | 82 |
| Şekil 2.9. Macun dolgu malzemesinin mikserde karıştırılması (a), kıvamının ölçülmesi (b) .....                                                                                                                                    | 83 |
| Şekil 2.10. Numunelerin kalıplara yerleştirilmesi (a), bünyedeki fazlalık serbest suyun drene edilmesi (b) ve küre tabi tutulması (c) .....                                                                                       | 84 |
| Şekil 2.11. Macun dolgu numunelerinin tek eksenli basınç dayanımı testlerinin gerçekleştirilmesi (a) ve örnek bir dayanım testine ait grafik çıktısı (b).....                                                                     | 89 |
| Şekil 2.12. Asit ve sülfat analizleri için numunelerin rendelenmesi (a), nem içeriklerinin tayini (b), katı sıvı oranının %50’ye ayarlanması (c), mikserle karıştırılması (d).....                                                | 90 |
| Şekil 2.13. Numunelerin mikserle karıştırıldıktan sonra bekletilmesi (a), süzülmesi (b), pH (c) ve sülfat içeriği tayinlerinin (d) yapılması.....                                                                                 | 91 |
| Şekil 2.14. Macun dolgu numunelerinde SEM cihazı ile görüntü inceleme .....                                                                                                                                                       | 92 |

|                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.1. Atık malzemenin zamana bağlı pH seviyesindeki ve sülfat içeriğindeki değişim .....                                                                                                                              | 94  |
| Şekil 3.2. LSS ile aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi.....                                                                                                                            | 96  |
| Şekil 3.3. LSS ile aktive edilen asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi.....                                                                                                                          | 97  |
| Şekil 3.4. NaOH ile aktive nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi.....                                                                                                                                  | 99  |
| Şekil 3.5. NaOH ile aktive asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi.....                                                                                                                                | 99  |
| Şekil 3.6. Nötr cürufun LSS ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda pH değerlerinin değişimi.....                                                                                            | 102 |
| Şekil 3.7. Asidik cürufun LSS ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda pH değerlerinin değişimi.....                                                                                          | 103 |
| Şekil 3.8. %5 CEM I 42,5R içeren bir numunenin 360 günlük kür süresi sonrası görünümü .....                                                                                                                                | 104 |
| Şekil 3.9. 360 günlük kür süresinde %7 CEM I 42,5R içeren bir numunenin orta kısmında gelişmiş oksidasyon bölgesi (a), 360 günlük kür süresi sonunda %7 CEM I 42,5R içeren başka bir numunenin fiziksel görünümü (b) ..... | 104 |
| Şekil 3.10. 360 günlük kür sürelerinde %5 NC-LSS (a) ve AC-LSS numuneleri (b).....                                                                                                                                         | 105 |
| Şekil 3.11. 360 günlük kür sürelerinde %7 NC-LSS (a) ve AC-LSS numuneleri (b).....                                                                                                                                         | 105 |
| Şekil 3.12. Nötr cürufun NaOH ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda pH değerlerinin değişimi.....                                                                                          | 106 |
| Şekil 3.13. Asidik cürufun NaOH ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda pH değerlerinin değişimi.....                                                                                        | 106 |
| Şekil 3.14. 360 günlük kür süresi sonunda %5 NC-NaOH (a) ve AC-NaOH içeren numuneler (b).....                                                                                                                              | 108 |
| Şekil 3.15. Nötr cürufun LSS ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda sülfat içeriğinin değişimi.....                                                                                         | 109 |
| Şekil 3.16. Asidik cürufun LSS ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda sülfat içeriğinin değişimi.....                                                                                       | 109 |
| Şekil 3.17. Nötr cürufun NaOH ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda sülfat içeriğinin değişimi.....                                                                                        | 111 |
| Şekil 3.18. Asidik cürufun NaOH ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda sülfat içeriğinin değişimi.....                                                                                      | 111 |
| Şekil 3.19. %5 (a, b) ve %7 CEM I 42,5R (c, d) içeren numunelerde günlük kür süresindeki mikro yapı görüntüleri .....                                                                                                      | 112 |
| Şekil 3.20. %5 (a, b) ve %7 NC-LSS (c, d) içeren numunelerde 112 günlük kür süresindeki mikro yapı görüntüleri .....                                                                                                       | 113 |

|                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.21. 360 günlük kür süresinde test edilmiş %5 NC-LSS içeren numune (a) ve %7 NC-LSS içeren numunenin fiziksel görünümü (b).....           | 114 |
| Şekil 3.22. %5 bağlayıcı oranında CEM I 42,5R (a,b), NC-LSS (c,d) ve AC-LSS (e,f) içeren numunelerin 360 günlük kür süresindeki görüntüleri..... | 115 |
| Şekil 3.23. %5 CEM I 42,5R içeren numunenin 360 günlük kür süresindeki XRD profili .....                                                         | 116 |
| Şekil 3.24. %5 NC-LSS içeren numunenin 360 günlük kür süresindeki XRD profili .....                                                              | 117 |
| Şekil 3.25. %5 AC-LSS içeren numunenin 360 günlük kür süresindeki XRD profili .....                                                              | 117 |
| Şekil 3.26. %5 bağlayıcı oranında NC-NaOH (a,b) ve AC-NaOH (c,d) içeren numunelerin 360 günlük kür süresindeki görüntüleri .....                 | 119 |
| Şekil 3.27. %5 NC-NaOH içeren numunenin 360 günlük kür süresindeki XRD profili .....                                                             | 120 |
| Şekil 3.28. %5 AC-NaOH içeren numunenin 360 günlük kür süresindeki XRD profili .....                                                             | 120 |
| Şekil 3.29. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi .....                  | 122 |
| Şekil 3.30. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi .....                | 122 |
| Şekil 3.31. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi .....                 | 124 |
| Şekil 3.32. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi .....               | 124 |
| Şekil 3.33. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi .....                            | 126 |
| Şekil 3.34. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi .....                          | 127 |
| Şekil 3.35. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi .....                           | 128 |
| Şekil 3.36. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi .....                         | 128 |
| Şekil 3.37. 360 günlük kür süresinde %8 Na <sub>2</sub> O dozajında NC-NaOH numuneleri .....                                                     | 129 |
| Şekil 3.38. 360 günlük kür süresinde %10 Na <sub>2</sub> O dozajında NC-NaOH numuneleri.....                                                     | 130 |
| Şekil 3.39. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi.....                 | 131 |
| Şekil 3.40. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi .....              | 132 |
| Şekil 3.41. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi .....               | 133 |
| Şekil 3.42. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi .....             | 133 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.43. AC-LSS içeren %6 Na <sub>2</sub> O dozajındaki numunenin mikroyapısı (a, b), %8 Na <sub>2</sub> O dozajındaki numunenin mikroyapısı (c, d) ve %10 Na <sub>2</sub> O dozajındaki numunenin mikroyapısı (e, f).....                                           | 134 |
| Şekil 3.44. %7 Cem I 42.5R içeren numunenin mikroyapısı (a), NC-NaOH içeren %6 Na <sub>2</sub> O dozajındaki numunenin mikroyapısı (b), %8 Na <sub>2</sub> O dozajındaki numunenin mikroyapısı (c) ve %10 Na <sub>2</sub> O dozajındaki numunenin mikroyapısı (d) ..... | 135 |
| Şekil 3.45. CEM I 42,5R içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili.....                                                                                                                                                                                      | 137 |
| Şekil 3.46. %6 Na <sub>2</sub> O dozajında LSS ile aktive asidik cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili .....                                                                                                                                      | 137 |
| Şekil 3.47. %8 Na <sub>2</sub> O dozajında LSS ile aktive asidik cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili .....                                                                                                                                      | 138 |
| Şekil 3.48. %10 Na <sub>2</sub> O dozajında LSS ile aktive asidik cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili .....                                                                                                                                     | 138 |
| Şekil 3.49. LSS ile farklı modül oranlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi .....                                                                                                                                              | 139 |
| Şekil 3.50. LSS ile farklı modül oranlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi .....                                                                                                                                            | 141 |
| Şekil 3.51. LSS ile değişen modül oranlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi .....                                                                                                                                                       | 143 |
| Şekil 3.52. LSS ile değişen modül oranlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi .....                                                                                                                                                     | 143 |
| Şekil 3.53. 360 günlük kür süresinde %8 Na <sub>2</sub> O dozajında 1,0 modül (a), NC-LSS 2,0 modül (b), AC-LSS 1,0 modül (c) ve AC-LSS 2,0 modül için numunelerin fiziksel görünümü .....                                                                              | 144 |
| Şekil 3.54. LSS ile değişen modül oranlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi .....                                                                                                                                           | 145 |
| Şekil 3.55. LSS ile değişen modül oranlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi .....                                                                                                                                         | 146 |
| Şekil 3.56. 360 günlük kür süresinde asidik cüruf ile 1,0 modül oranında (a), 1,25 modül oranında (b), 1,5 modül oranında (c), 2,0 modül oranında (d) numunelerin SEM görüntüleri .....                                                                                 | 147 |
| Şekil 3.57. 360 günlük kür süresinde nötr cüruf ile 0,75 modül oranında (a) ve 1,0 modül oranında (b) numunelerin SEM görüntüleri .....                                                                                                                                 | 147 |
| Şekil 3.58. %8 Na <sub>2</sub> O dozajında LSS ile 1,25 modül oranında aktive asidik cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili .....                                                                                                                  | 148 |
| Şekil 3.59. %8 Na <sub>2</sub> O dozajında LSS ile 2,0 modül oranında aktive asidik cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili .....                                                                                                                   | 148 |
| Şekil 3.60. LSS ile farklı farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi.....                                                                                                                                  | 149 |

|                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.61. NaOH ile farklı farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi.....                                                                                                              | 150 |
| Şekil 3.62. LSS ile farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi .....                                                                                                                               | 152 |
| Şekil 3.63. NaOH ile farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi .....                                                                                                                              | 153 |
| Şekil 3.64. LSS ile aktive 3150 cm <sup>2</sup> /g özgül yüzey alanlı nötr cüruf numunelerinin 360 günlük kür süresi sonunda görünümü.....                                                                                                           | 154 |
| Şekil 3.65. LSS ile aktive 6000 cm <sup>2</sup> /g özgül yüzey alanlı nötr cüruf numunelerinin 360 günlük kür süresi sonunda görünümü.....                                                                                                           | 154 |
| Şekil 3.66. LSS ile farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi .....                                                                                                                   | 155 |
| Şekil 3.67. NaOH ile farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi .....                                                                                                                  | 155 |
| Şekil 3.68. LSS ile aktive 3150 cm <sup>2</sup> /g (a) ve 6000 cm <sup>2</sup> /g (b), NaOH ile aktive 3150 cm <sup>2</sup> /g (c) ve NaOH 6000 cm <sup>2</sup> /g (d) özgül yüzeye sahip nötr cüruf numunelerinin mikroyapı görüntüleri.....        | 157 |
| Şekil 3.69. LSS ile aktive 3150 cm <sup>2</sup> /g (a) ve 6000 cm <sup>2</sup> /g (b), NaOH ile aktive 3150 cm <sup>2</sup> /g (c) ve NaOH 6000 cm <sup>2</sup> /g (d) özgül yüzeye sahip nötr cüruf numunelerinin 500x büyütmedeki görüntüleri..... | 158 |
| Şekil 3.70. LSS ile %8 Na <sub>2</sub> O dozajında 1,0 modül oranında, %7 bağlayıcı oranında 3150 cm <sup>2</sup> /g incelikte aktive nötr cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili .....                                         | 159 |
| Şekil 3.71. NaOH ile %8 Na <sub>2</sub> O dozajında 1,0 modül oranında, %7 bağlayıcı oranında 3150 cm <sup>2</sup> /g incelikte aktive nötr cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili .....                                        | 159 |

## TABLÖLAR

|                                                                                                                                                                                                                                                    | <u>Sayfa No</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Tablo 1.1. Macun dolguda atıkların boyuta ve dolgu performansına göre sınıflandırılması (Landriault, 1995).....                                                                                                                                    | 9               |
| Tablo 1.2. Alkali aktifleştirilmiş bağlayıcılarda önemli tarihsel gelişim dönemleri (Roy, 1999).....                                                                                                                                               | 24              |
| Tablo 1.3. NaOH genel özellikleri (URL 2).....                                                                                                                                                                                                     | 26              |
| Tablo 1.4. Anhidrit ve hidrat sodyum silikatların fiziksel ve termodinamik özellikleri (Shi vd., 2006 (Vail ve Wills, 1952'den)).....                                                                                                              | 28              |
| Tablo 1.5. Yüksek fırın cürufunun ve çimentonun çevresel etkiler açısından karşılaştırılması (Higgins, 2006).....                                                                                                                                  | 32              |
| Tablo 1.6. ASTM C 989'a göre sınır cüruf aktivite indeksi değerleri.....                                                                                                                                                                           | 37              |
| Tablo 1.7. Alkali aktive yüksek fırın cürufuna ait C-S-H yapısında ortalama Ca/Si oranı (Wang ve Scrivener, 1993).....                                                                                                                             | 61              |
| Tablo 2.1. Normal Portland çimentosu kullanılarak hazırlanan kontrol numunelerine yönelik deneysel içerik (54 numune).....                                                                                                                         | 73              |
| Tablo 2.2. Nötr cürufun LSS ile aktivasyonunda bağlayıcı tipi ve oranı, Na <sub>2</sub> O dozajı, LSS modül oranı ve cüruf inceliğinin macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik deneysel içerik (198 numune).....   | 73              |
| Tablo 2.3. Nötr cürufun NaOH ile aktivasyonunda bağlayıcı tipi ve oranı, Na <sub>2</sub> O dozajı ve cüruf inceliğinin macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik deneysel içerik (126 numune).....                   | 73              |
| Tablo 2.4. Asidik cürufun LSS ile aktivasyonunda bağlayıcı tipi ve oranı, Na <sub>2</sub> O dozajı, LSS modül oranı ve cüruf inceliğinin macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik deneysel içerik (162 numune)..... | 74              |
| Tablo 2.5. Asidik cürufun NaOH ile aktivasyonunda bağlayıcı tipi ve oranı, Na <sub>2</sub> O dozajı ve cüruf inceliğinin macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik deneysel içerik (90 numune).....                  | 74              |
| Tablo 2.6. Atık malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                                                   | 76              |
| Tablo 2.7. Bağlayıcı maddelerin kimyasal ve mineralojik özellikleri.....                                                                                                                                                                           | 80              |
| Tablo 2.8. Bağlayıcı maddelerin fiziksel özellikleri.....                                                                                                                                                                                          | 80              |
| Tablo 2.9. Yüksek fırın cüruflarının pozolanik aktivite indeksleri.....                                                                                                                                                                            | 81              |
| Tablo 2.10. Sodyum silikatın (Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>3</sub> ) özellikleri.....                                                                                                                                                               | 83              |

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.11. CEM I 42,5R ile hazırlanan kontrol numunelerinin deneysel çalışma koşulları .....                                                                                                         | 86 |
| Tablo 2.12. Bağlayıcı tipi ve oranının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları .....                                | 86 |
| Tablo 2.13. Aktivatör dozajının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları .....                                       | 87 |
| Tablo 2.14. LSS modül oranının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları .....                                        | 88 |
| Tablo 2.15. Alkali aktive yüksek fırın cürufunda özgül yüzey alanının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları ..... | 88 |

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

|                                           |                                                                                                               |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AAC                                       | : Alkali aktive cüruf                                                                                         |
| AC                                        | : Asidik cüruf                                                                                                |
| BO                                        | : Bağlayıcı oranı                                                                                             |
| CEM I 42,5R                               | : Erken yüksek dayanımlı normal Portland çimentosu (CEM I 42,5)                                               |
| EDS                                       | : Enerji saçınım spektroskopisi (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)                                        |
| KO                                        | : Katı oranı                                                                                                  |
| LSS                                       | : Sıvı (likit) sodyum silikat                                                                                 |
| Ms                                        | : Modül oranını (ağırlıkça $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı; $M_s=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) |
| $\text{Na}_2\text{O}$                     | : Sodyum oksit                                                                                                |
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ | : Sodyum silikat (2 modül)                                                                                    |
| $\text{Na}_2\text{SiO}_3$                 | : Sodyum silikat                                                                                              |
| NaOH                                      | : Sodyum hidroksit                                                                                            |
| NC                                        | : Nötr cüruf                                                                                                  |
| SEM                                       | : Taramalı elektron mikroskop (Scanning electron microscope)                                                  |
| $\text{SiO}_2$                            | : Silisyum dioksit                                                                                            |
| $\text{SO}_4^{-2}$                        | : Sülfat iyonu                                                                                                |
| TÇMB                                      | : Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği                                                                       |
| XRD                                       | : Mineralojik analiz (X ray diffractometer)                                                                   |
| YFC                                       | : Yüksek Fırın Cürufu                                                                                         |
| SP                                        | : %50 cüruf + %50 çimento karışımının dayanımı                                                                |
| P                                         | : %100 çimentonun ortalama dayanımı                                                                           |
| HI                                        | : Cüruf hidrolik indeksi                                                                                      |
| $C_u$                                     | : Üniformaluk katsayısı                                                                                       |
| $C_c$                                     | : Eğrilik katsayısı                                                                                           |
| $D_{10}$                                  | : Efektif tane çapı                                                                                           |
| $D_{60}$                                  | : Malzemenin %60'ının elek altına geçtiği tane çapı                                                           |
| BI                                        | : Baziklik indeksi                                                                                            |

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Yeraltı ve özellikle de açık ocak madenciliği gerek işletme faaliyetleri, gerekse pasa benzeri maden atıkları ile cevher zenginleştirme tesisi atıklarının depolanmasına yönelik, yeryüzünde çok büyük alanlar gerektirebilmektedir. Cevher zenginleştirme tesis atıklarının zararlı bileşenler (sülfürlü mineraller-ağır metaller) içerdiği durumlarda depolanmaları çevresel açıdan hayati önem arz etmektedir. Gerek dünyada gerekse ülkemizde madencilik faaliyetleri sonucu açığa çıkan atıklar bazı durumlarda canlıların sürekli olarak etkileşim içerisinde olduğu akarsu ve göllere deşarj edilmekte, atık baraj ve havuzları ile deniz dibi vb. yerlere depolanmaktadır. Bakır, nikel, kurşun, çinko, civa vb. cevherlerin zenginleştirildiği tesislerden çıkan sülfürlü atıklar, su ve oksijen varlığında oksitlenerek çevresel açıdan zararlı asidik maden suyu (AMD) oluşumuna neden olmaktadır (Gray, 1997; Akçıl ve Koldaş, 2006). Oluşan asidik maden suları yeraltı ve yerüstü suları ile içme sularının kirlenmesi, karada ve sularda yaşayan canlıların zarar görmesi, tarım ve orman arazilerinin elverişsiz duruma gelmesi gibi birçok probleme yol açabilmektedir. Bu tür atıkların yeryüzünde depolanması durumunda, canlıların sürekli temas halinde olduğu ekolojik ortamların madencilik işlemleri bittikten sonra tekrar doğaya kazandırılması çok büyük rehabilitasyon maliyetlerini beraberinde getirmektedir.

Zenginleştirme işlemleri sonucu çıkan tesis atıklarının, yeraltında macun dolgu şeklinde depolanması, gerek dünyada gerekse ülkemizde son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Madencilikte macun dolgu yönteminin uygulanmaya başlaması ile önceden yeryüzü atık sahalarına, atık barajlarına, derelere, denizlere vb. gönderilen çevresel açıdan zararlı ağır metal ve sülfürlü mineraller içeren tesis atıklarının yeraltında madencilik faaliyetleri sonucu oluşan cevheri alınmış boşluklara depolanması mümkün hale gelmiştir. Macun dolgu yöntemi ile yeraltında açılan boşluklarının doldurulmasının yanında, üretim bölgesinin tahkimatının sağlanması ve cevher kazanım oranının maksimum kılınması mümkün olabilmektedir.

Macun dolgu işlemlerinde genellikle macun dolgu kullanılmaktadır. Ancak, sülfürlü mineraller içeren atıkların macun dolgu işlemlerinde Portland çimentosu kullanıldığında, sülfürlü minerallerin oksitlenmesi sonucu oluşan asit ve sülfat etkileri nedeniyle uzun

dönemde dayanım kayıpları ve durabilite problemleri meydana gelmektedir (Tariq ve Nehdi, 2007; Erçikdi vd., 2008; Erçikdi, 2009; Erçikdi vd., 2009a, b; Erçikdi vd., 2010a, b). Bu nedenle yeraltı madencilik çalışmaları esnasında dökülme, kopma, hatta göçme gibi olaylar sebebiyle elverişsiz çalışma koşulları oluşabilmekte; mal, zaman, üretim, verim ve daha da önemlisi can kayıpları meydana gelebilmektedir. Bununla birlikte çimento giderleri, toplam dolgu giderlerinin çok büyük bir kısmını oluşturabilmektedir (Grice, 1998; Fall ve Benzaazoua, 2003; Fall vd., 2008). Dolayısıyla ekonomik, dayanımı yüksek, asit ve sülfat etkilerine daha dayanıklı dolgu uygulamalarını mümkün kılmak için, çimento ile birlikte mineral ve kimyasal katkı maddelerinin kullanılmasına (Tariq ve Nehdi, 2007; Erçikdi vd., 2009b; Erçikdi vd., 2010a, b) ve çimento yerine kullanılabilecek alternatif bağlayıcılara (alkali aktive yüksek fırın cürufu, uçucu kül, metakaolin (geopolimer) vb.) yönelik araştırmalar gereklilik arz etmektedir.

## 1.2. Tezin Gerekçesi ve Amacı

Macun dolgu; zenginleştirme sonrası ortaya çıkan maden tesis atıkları, hidrolik bağlayıcı ve suyun karışımından oluşan, %70-85 oranında nihai katı oranına sahip, uygun kıvamdaki (7-8 inç slump) bir malzemedir. Dolgu bileşenlerinden her biri, macun dolgunun kısa ve uzun dönemde dayanım ve dayanıklılığı ile nakliyesi ve boşluklara yerleştirilmesi işlemlerinde çok büyük rol oynamaktadır.

Macun dolguda karışım suyu olarak tesis suyu, şebeke suyu, akarsu veya göl suyu kullanılabilir (Benzaazoua vd., 2002; Belem ve Benzaazoua, 2004). Dolguda kullanılan atık ise genel olarak -100 mikron boyutundadır. Bağlayıcı olarak yaygın şekilde normal Portland çimentosu veya kompoze çimentolar kullanılmaktadır.

Macun dolguda atık malzemenin süfürlü mineraller içermesi durumunda, boşluklu yapısından dolayı oksijen ve su varlığında asit ( $H^+$  ;  $H_2SO_4$ ) ve sülfat ( $SO_4^{-2}$ ) oluşmakta dolgu ortamı agresifleşmektedir. Macun dolguda Portland çimentosu kullanıldığı durumda ise yüksek CaO ve  $C_3A$  içeriğinden dolayı asit ve sülfat etkileri ile kısa ve uzun dönemde dayanım ve durabilite problemleri meydana gelmektedir.

Son yıllarda asit ve sülfat etkileri nedeniyle görülen dayanım ve durabilite kayıplarını engellemek için, mineral katkı maddelerinin macun dolguda çimentoya katkı olarak kullanılabilirliğine yönelik laboratuvar çalışmaları önemli derecede artmıştır (Benzaazoua vd., 1999; Belem vd., 2000; Erçikdi, 2009; Erçikdi vd., 2009b; Erçikdi vd., 2010a; Yılmaz

vd., 2009). Ancak asit ve sülfat etkileri nedeniyle düşük (%5) bağlayıcı oranlarında dayanım kayıplarının engellenemediği ve bağlayıcı miktarının artırılması gerektiği sonucu elde edilmiştir.

Bununla birlikte puzolanik özelliğe sahip mineral katkı maddelerinin son yıllarda alkali aktivasyon teknikleri ile aktifleştirilerek çimento yerine bağlayıcı olarak kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Alkali aktive cürufların normal Portland çimentosuna kıyasla asit, sülfat, vb. etkilerine karşı daha dayanıklı olduğu ve daha yüksek dayanıma sahip ürünlerin üretilebildiği belirtilmektedir (Bakharev vd., 2002; Bakharev vd., 2003; Shi vd., 2006). Shi ve Day (1995), aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu ile üretilen numunelerin, 90 günlük kür süresinde 160 MPa'lık bir dayanım üretebileceğini belirtmiştir.

Witold vd. (1994), alkali aktive cürufların normal çimentoya kıyasla düşük maliyetli olmasının yanında kayalar ile de çok iyi etkileşime girebildiğini, kimyasal korozyonlara karşı daha dayanıklı olduğunu, geçirgenliğinin düşük olduğunu ve ağır metaller ile zararlı bileşime sahip malzemelerin mobilitesini engelleme özelliğine sahip olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada ayrıca, alkali aktive cüruf içeren bağlayıcıların delme işleri, sülfür madenciliği, endüstriyel ve hidrolik yapıların temelinde stabilizatör olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Macun dolgu uygulamalarına yönelik literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tez çalışmasında; sülfür içeriği yüksek atıklardan üretilen macun dolguda aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun normal Portland çimentosu yerine kullanılabilirliği ve macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkileri araştırılmıştır. Macun dolgu performansının değerlendirilmesinde dolgu dayanım ve durabilitesi esas alınmıştır.

Bu tez çalışmasının başlıca amacı;

1. Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun çimento yerine bağlayıcı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ve uzun dönemde yüksek dayanımlı ve duraylı macun dolgu üretilebilirliği,
2. Yüksek fırın cürufunun alkali kimyasallar ile aktivasyonunda ve macun dolgu performansında etkili olabileceği düşünülen parametrelerin (alkali kimyasal tipi, alkali konsantrasyonu, modül oranı, bağlayıcı oranı vb.) araştırılması ve dayanım ve durabilite açısından en uygun dolgu bileşiminin belirlenmesi,

3. Yüksek fırın cürufu bileşiminin (cüruf kimyası) ve fiziksel özelliklerinin (özelliklerinin) macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkilerinin araştırılması,
4. Macun dolguda dayanım ve durabilite kaybının nedenlerinin (asit ve sülfat etkileri ile dolgu bünyesinde ayrışma, bozunma, ikincil mineral oluşumu vb.) kür süresine bağlı analitik olarak izlenmesi ve mineralojik (XRD) analizler ile taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri ile araştırılmasıdır.

### **1.3. Macun Dolgu Yöntemi**

#### **1.3.1. Madencilikte Dolgu İşlemleri ve Macun Dolgu Yöntemi**

Madencilikte cevher zenginleştirme faaliyetleri sonucu çıkan tesis atıklarının yeraltında macun dolgu şeklinde depolanması gerek dünyada gerekse ülkemizde son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Yeraltı madenciliğinde atıkların yeraltında depolanması işlemi kaya dolgu, hidrolik dolgu ve macun dolgu olmak üzere üç şekilde gerçekleştirilmektedir. Macun dolgu yöntemi, diğer metotlara göre daha yenidir ve ilk olarak 1970’li yılların sonlarında Almanya’da Bad Grund Madeni’nde uygulanmıştır. Uygulamadan elde edilen başarılı sonuçlardan sonra dünyanın madencilik açısından gelişmiş ülkeleri Kanada ve Güney Afrika’da da macun dolgu sistemi uygulanmaya başlanmıştır. 1980’li yılların ortalarından itibaren ise Avustralya ve Tazmanya’da bulunan bazı yeraltı madenlerinde uygulanmaya başlamıştır (Grice, 1998). Ülkemizde şu an sadece Çayeli Bakır İşletmesi’nde (ÇBİ) macun dolgu metodu uygulanırken, bazı maden işletmelerinde de altyapı çalışmaları devam etmektedir.

Madencilikte macun dolgu yönteminin uygulanmaya başlaması ile önceden yeryüzü atık sahalarına, atık barajlarına, derelere, denizlere vb. gönderilen çevresel açıdan zararlı ağır metal ve sülfürlü mineraller içeren tesis atıklarının (Şekil 1.1), yeraltında madencilik faaliyetleri sonucu oluşan cevheri alınmış boşluklara depolanması mümkün hale gelmiştir. Bu açıdan, macun dolgu yöntemi etkili bir atık kontrol yöntemidir. Yöntem, atık yönetimi bakımından da son yıllarda hayati önem kazanmıştır.



Şekil 1.1. Cevher zenginleştirme işlemleri sonucu çıkan sülfürlü tesis atıklarının akarsular ile taşınması

Dolgu; çimentolu kaya, yan kayaç, katı atık, maden proses atıkları gibi katı maddelerin kullanıldığı atık kontrol metotlarından biridir. Her atık kontrol yönteminin birinci amacı çevresel açıdan zararlı ve tehlikeli atıkları çevreden izole etmektir. Böylece, madencilik faaliyetlerinden çevre ve ekolojik sistemin minimum etkilenmesi mümkün kılınabilmektedir.

Yer altı madenciliğinde kaya dolgusu, hidrolik dolgu ve macun dolgu, son yıllarda yeraltında açılan boşlukları doldurmak amacı ile kullanılan yaygın dolgu yöntemleridir. Dolguda amaç yeraltında açılan boşlukları doldurmanın yanında, üretim bölgesinin tahkimatını sağlamak ve cevher kazanım oranını maksimum kılmak olduğu için, dolgu uygulamalarına yönelik eğilim her geçen gün artmaktadır.

Macun dolgu yöntemi, avantajlarından dolayı diğer dolgu yöntemlerine nazaran en yaygın yöntemdir. Macun dolgu, dolgu malzemesi (atık) için ön hazırlık gerektirmediğinden, kaya dolgusu ve hidrolik dolguya göre daha ekonomik bir yöntemdir. Bu bakımdan son yıllarda dünyanın birçok ülkesinde macun dolgu yönteminin kullanımı yaygınlaşmaktadır ve uygulama sahaları hızla artmaktadır.

Çimentolu macun dolgu, zenginleştirme sonrası filtrelenmiş %75-85 katı oranına sahip maden atıkları ile toplam macun ağırlığının ağırlıkça (kuru) %2-9 oranında hidrolik bağlayıcı ile suyun karışımından oluşan, %70-85 oranında nihai katı oranına sahip, uygun kıvamdaki (7-8 inç slamp) bir malzemedir (Şekil 1.2). Dolgu bileşenlerinden her biri, macun dolgunun kısa ve uzun dönemde dayanım ve dayanıklılığını, dolgu malzemesinin yeraltına nakliyesini ve boşluklara yerleştirilmesini etkiler. Macun dolgu uygulamalarında dolgu performansı genel olarak mekanik dayanımla değerlendirilmektedir. Yeraltında açılan boşlukların doldurulmasına veya atıkların depolanmasına yönelik uygulanan macun dolgu işlemlerinde, dolgunun sıvılaşma riskini elimine etmek için bir günlük dayanımının 0,15-0,3 MPa (Bloss, 2002), dolgunun kendi stabilitesini sağlayabilmesi için 28 günlük kür süresinde 0,7 MPa (Stone, 1993; Belem vd., 2000), uzun dönemde (>91 günlük kür süresi) 1,0 MPa (Stone, 1993) ve tahkimat olarak kullanılabilmesi için minimum 5,0 MPa (Stone, 1993; Belem ve Benzaazoua, 2004) dayanıma sahip olması istenmektedir.



Şekil 1.2. Macun dolgu malzemesinin uygun kıvamda hazırlanması

Maden işletmecileri, yeraltı boşluklarına gönderilen taze macun dolgu malzemesinden eş zamanlı olarak hazırladıkları numunelerden elde ettikleri laboratuvar bazlı dayanım sonuçlarına göre, üretimin artık yapılmayacağı noktalarda 28 günlük dolgu dayanım değeri olarak 0,7 MPa'ın yeterli olduğunu ifade etmektedirler. Ancak sürekli olarak üretim yapılan bölgelerde (dolgu yapılan boşluğun etrafındaki stopların (blok) üretilmesi) 28 günlük kür süresinde dolgu stabilitesi için (kendini ayakta tutan, kopma, devrilme vb. nedenlerden dolayı cevher seyrelmesini en az kılan) minimum 1,0 MPa'lık dolgu dayanımının gerekli olduğu görülmüştür. Dolgu yapılacak bir stopun altındaki blok

üretilecek ise 28 günlük kür süresinde dolgu dayanımının minimum 1,5 MPa olması istenmektedir. Brackebusch (1994), 0,7 ila 2,0 MPa'lık dolgu dayanımının, birçok durumda madencilik faaliyetleri için yeterli olduğunu ifade etmiştir.

Macun dolgu yönteminin başlıca avantajları:

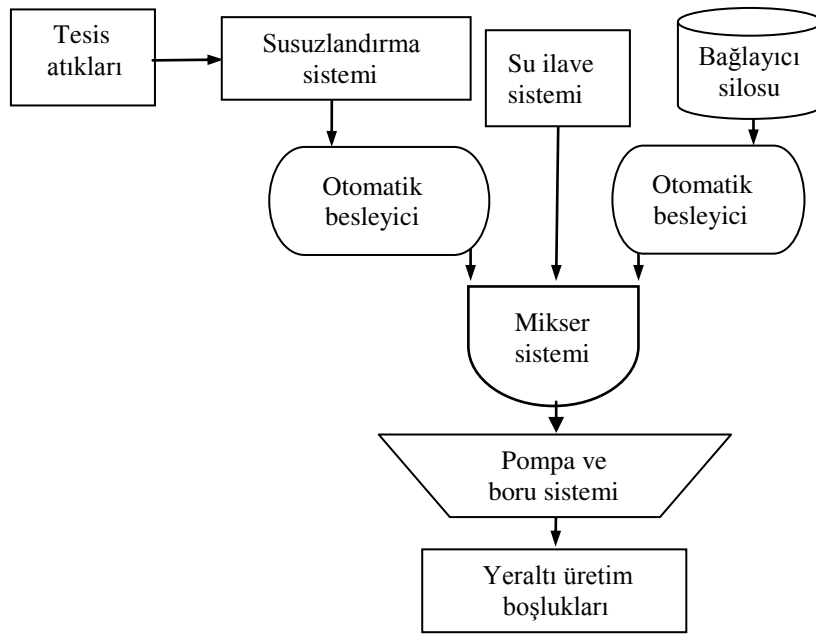
- i. Atıkların çok büyük bir kısmının hatta tamamına yakınının yeraltında depolanabilir olması
- ii. Üretim boşluklarının doldurulmasına yönelik dışarıdan agrega vb. ayrıca hazırlanacak olan malzeme gerektirmemesi ve doğaya minimum müdahaleyi mümkün kılması
- iii. Atıklara yönelik filtrasyon haricinde herhangi bir ön hazırlık gerektirmemesi,
- iv. Dolgunun yük taşıma özelliği ile yüzeyde oluşabilecek tasman vb. hareketlerin azalmasını sağlar
- v. Üretim bölgelerinin duraylılığını sağlaması
- vi. Yeraltında emniyetli ve rahat çalışma ortamları sunması
- vii. Topuktaki cevherin maksimum oranda kazanılmasını sağlaması
- viii. Maden ömrünü artırması
- ix. İşletme maliyetlerinin düşük olması
- x. İşletmeye yönelik yeryüzünde gerekli olan atık depolama alanlarını azaltması
- xi. Potansiyel çevresel problemlerin minimize edilmesi, rehabilitasyon maliyetlerinin düşürülmesi, böylece çevreye duyarlı ve sürdürülebilir madencilik faaliyetlerini mümkün kılması,

Dezavantajları ise:

- i. Boru hattı sisteminde yüksek basınçlı pompa gerektirmesi
- ii. Tikner ve filtre gibi üstün susuzlandırma ekipmanları gerektirmesi
- iii. Tüm aşamalarda üstün teknoloji ve kalifiye eleman gerektirmesi
- iv. Yeni bir teknoloji olması dolayısıyla dolgu özelliklerinin tam olarak anlaşılamamış olması
- v. İlk yatırım maliyetlerinin oldukça yüksek olması şeklinde sıralanabilir (Hassani ve Bois, 1992; Benzaazoua vd., 1999; Yılmaz, 2003; Le Roux vd., 2005; Fall ve Benzaazoua, 2005).

### 1.3.2. Macun Dolgunun Yeraltına Nakliyesi

Cevher zenginleştirme tesislerinden işlenen cevherlerden geriye kalan atık malzeme macun pompa-boru sistemleri ile dolgu tesisine taşınır. Burada önce tüknerlerde susuzlandırma işlemlerine tabii tutulan atık malzemede katı kısım filtrelele beslenirken üst akım cevher zenginleştirme sistemlerine geri gönderilir. Filtrelere gelen atık malzeme filtrasyondan sonra otomasyona tabii tutularak su ve bağlayıcılar ile birlikte mikserle beslenir. Filtrasyon işlemleri sonucu elde edilen su cevher zenginleştirme devrelerine geri beslenir. Mikserde homojen bir şekilde karıştırılan macun kıvamındaki malzeme yer altında cevheri alınmış üretim boşluklarına depolanmak üzere pompa-boru sistemleri ile nakledilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Macun dolgu genel üretim akım şeması (Yılmaz, 2003)

### 1.3.3. Macun Dolgu Performansını Etkileyen Faktörler

Macun dolgu performansının değerlendirilmesinde temel olarak “dayanım, durabilite ve dolgu akışkanlığı (reolojisi)” göz önünde bulundurulmaktadır. Dolguyu oluşturan atık, bağlayıcı maddeler ve su gibi bileşenlerin fiziksel, mineralojik ve kimyasal özellikleri dolgunun kalitesini belirleyen en önemli unsurlardır. Macun dolgu performansına yönelik

bağlayıcı tipi ve oranı (Amaratunga ve Yaschyshyn, 1997; Kesimal vd., 2004; Erçikdi vd., 2008; Erçikdi, 2009), katı yoğunluğu, fiziksel, kimyasal ve mineralojik faktörler (Benzaazoua vd., 1999; Kesimal vd., 2003), dolguda sertleşme evreleri, mikro yapı özellikleri, dolguda mineral ve kimyasal katkı maddeleri kullanımı, reolojik davranışı ile taşınabilirlik (Clayton vd., 2003; Kesimal vd., 2004; Annor vd., 2006; Erçikdi vd., 2009a) özellikleri üzerinde detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelerin her biri, macun dolgu dayanım ve durabilitesini önemli derecede etkilemektedir. Bu yüzden herhangi bir işletme için dolgu performansını olumsuz etkileyen atık bileşenlerinin belirlenmesi ve buna yönelik önlem alınması, ilgili işletmenin madencilik faaliyetleri açısından büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte, kimyasal bileşimi çok yakın olsa da, her atığın karakteristiğinin ayrı olduğu ve optimizasyon gerektirdiği bilinmektedir (Kesimal vd. 2010).

#### 1.3.3.1. Fiziksel Özelliklerin Macun Dolgu Performansı Üzerine Etkileri

Atık malzeme, macun dolgu matriksini oluşturan temel bileşenlerdendir. Atık malzemenin tane boyu dağılımı, dolgu dayanımı ve durabilitesi ile reolojik özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biridir (Kesimal vd., 2003; Fall vd., 2005; Cihangir vd., 2008). Macun dolgu teknolojisinde karışımın macun oluşturma için 20 µm altı malzeme içeriğinin en az %15 olması gerekmektedir (Brackebusch, 1994). 20 µm altı malzeme miktarına bağlı olarak tesis atıkları ve hazırlanan dolgu örneklerinin sınıflaması aşağıda Tablo 1.1’de verilmiştir (Landriault, 1995). Tesis atıkları genellikle herhangi bir şlam uzaklaştırma işlemine tabi tutulmadan belirli oranlarda bağlayıcı ile karıştırılarak doğrudan dolgu malzemesi olarak kullanılmakta ve yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilmektedir.

Tablo 1.1. Macun dolguda atıkların boyuta ve dolgu performansına göre sınıflandırılması (Landriault, 1995)

| Atık grubu  | -20 µm miktar (ağ. %) | 7" slump için katı oranı (ağ. %) | Açıklama (su/çimento oranına göre) |
|-------------|-----------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| İri taneli  | 15-35                 | 78-85                            | Yüksek dayanımlı dolgu             |
| Orta taneli | 35-60                 | 70-78                            | Nispeten iyi dayanımlı dolgu       |
| İnce taneli | 60-90                 | 55-70                            | Düşük dayanımlı dolgu              |

Macun dolgu karışımı içerisinde -20 µm malzeme miktarı arttıkça dolgunun akışkanlığı sabit bir katı oranı için azalmaktadır. Dolgunun akışkanlık özelliklerinin azalması, dolgunun boru hattı ile yeraltına nakliyesinde daha fazla enerji gereksinimine ve borularda tıkanma problemlerine yol açabilmektedir (Clark vd., 1995; Clayton vd., 2003). Dolgu akışkanlığını artırmak için matrikse ilave edilen su ise dolgunun porozitesinin yanında su/çimento oranını da artırmakta ve dolgu dayanım ve durabilitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Yılmaz, 2003; Benzaazoua vd., 2004; Erçikdi vd., 2009a; Erçikdi vd., 2010b). Yüksek su oranından kaynaklanan gözenekli yapı, dolgu içerisine oksijen difüzyonuna imkan kılmakta (Aachib vd., 2004), dolayısıyla su ve oksijen varlığında pirit minerallerinin oksidasyon sonucunda bozunarak asit ( $H^+$ ) ve sülfat ( $SO_4^{-2}$ ) oluşturmaya neden olmaktadır. Oksidasyon sonucu oluşan asit, hidratasyon ürünlerinin (C-S-H jeli) ayrışmasına ( $pH < 9$ ) ve bağlayıcılık özelliklerini kaybetmelerine neden olmaktadır. Benzer şekilde oksidasyon sonucu oluşan sülfat, hidratasyon ürünleri olan portlandit ( $Ca(OH)_2$ ) ve trikalsiyum alüminat ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ) ile reaksiyona girerek alçıtaşı ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) ve etrenjit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) mineralleri oluşturmaktadır. Genleşme özelliğine sahip bu mineraller dolgu içerisinde içsel gerilme çatlakları oluşturmakta ve dolguda dayanım ve durabilite problemlerine neden olmaktadır (Benzaazoua vd., 1999; Hassani vd., 2001; Kesimal vd., 2005; Fall ve Benzaazoua, 2005; Ouellet vd., 2006; Tariq ve Nehdi, 2007; Erçikdi vd., 2008; Erçikdi, 2009; Erçikdi vd., 2009a, b; Erçikdi vd., 2010a, b).

Macun dolguda atık tane boyutuna yönelik yapılan çalışmalarda, -20 µm malzeme miktarının azalması ile atık özgül ağırlığının ve dolayısıyla dolgu malzemesinin katı yoğunluğunun arttığı, porozite ve boşluk oranının ise azaldığı ortaya konulmuştur (Landriault vd., 1996; Kesimal vd., 2003; Fall vd., 2005). Aksi durumda ise ince tane (-20 µm) miktarının artması ile birlikte yüzey alanı da artacağından dolgu, bünyesinde hem daha fazla su tutacak, hem de artan yüzey alanı ile birlikte kaplanacak yüzey de artacağından daha fazla bağlayıcıya ihtiyaç duyulacaktır. Dolayısıyla, özellikle sülfür içeriği yüksek tesis atıklarından hazırlanan macun dolguda asit ve sülfat etkisi nedeniyle oluşan dayanım ve durabilite kayıplarını azaltmak veya engellemek için, atıklardan şlam uzaklaştırma işlemi ile aynı bağlayıcı oranlarında porozitesi ve su/çimento oranı düşük, ekonomik, daha kompakt ve daha yüksek performanslı dolgu üretmek önemli hale gelmektedir.

Atık tane boyut dağılımı, dolgu performansını etkileyen önemli bir parametredir. Optimum tane boyutu dağılımını belirlemek veya dolgu malzemelerinin boyut dağılımını değerlendirmek için genellikle üniformluk katsayısı ( $C_u$ ) (Eşitlik 1.1) ve eğrilik katsayısı ( $C_c$ ) (Eşitlik 1.2) kullanılmaktadır (Annor vd., 2006). İyi bir tane boyu dağılımına sahip dolgu ve/veya zemin malzemeleri için  $C_u$  değerinin 4,0'dan ve  $C_c$  değerinin 1,0'dan büyük olması gerekli görülmektedir.

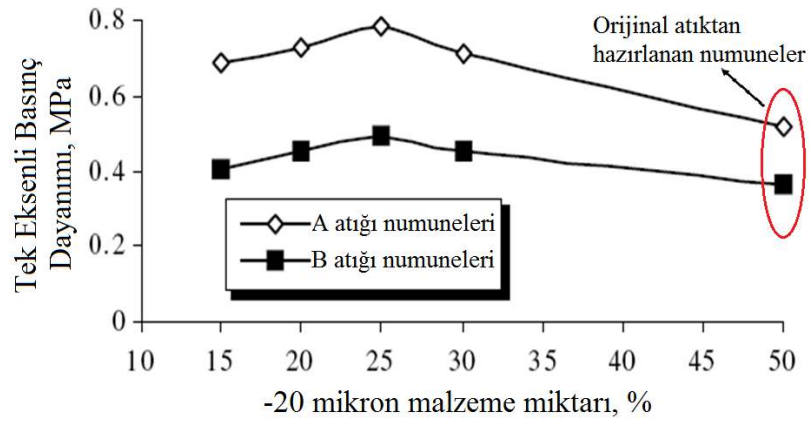
$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}}, \text{ (üniformluk katsayısı)} \quad (1.1)$$

$$C_c = \frac{(D_{30})^2}{(D_{10}) \times (D_{60})}, \text{ (eğrilik katsayısı)} \quad (1.2)$$

Burada;  $D_{10}$ , toplam malzemenin % 10'nun elek altına geçtiği boyut;  $D_{30}$ , toplam malzemenin %30'nun elek altına geçtiği boyut ve  $D_{60}$ , toplam malzemenin %60'ının elek altına geçtiği boyutları göstermektedir.

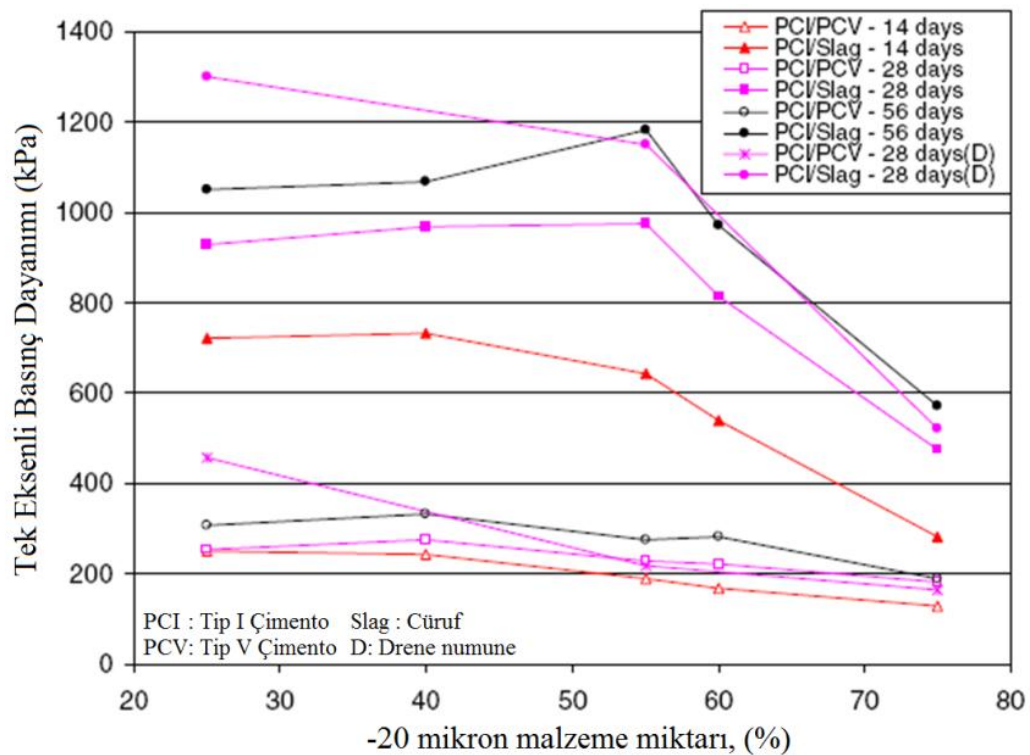
Üniformluk katsayısı küçüldükçe, dolgu içindeki suyun süzülme kabiliyeti artar. Fakat dolgu içinde çok fazla miktarda boşluk bulunduğundan uygun bir dolgu olarak nitelendirilemez ve dolguda sıvılaşma potansiyeli oluşur, uzun dönemde dolgu dayanım ve duraylılığı düşer (Broomfield, 2000). Üniformluk katsayısının artmasıyla, boşluklar daha iyi bir şekilde ince malzemeyle dolacağından dolgunun yoğunluğu ve dolayısıyla dayanımı artar (Cihangir vd., 2008).

Belem vd. (2000), macun dolguda bağlayıcı maddelerin hidratasyonun ve dayanım kazanımının doğrudan atık tane boyut dağılımı ile ilişkili olduğunu belirtmiştir. Yapılan çalışmalarda (Landriault vd., 1996; Amaratunga ve Yaschyshyn, 1997; Yılmaz, 2003; Fall ve Benzaazoua, 2003; Fall vd., 2005), atık tane boyutunun çimentolu macun dolgu dayanım ve dayanıklılığı üzerinde önemli etkisinin olduğu ortaya konulmuştur. Kesimal vd. (2003), iki farklı tane boyut dağılımlı, iki farklı atıkta, yaklaşık -20 mikron malzeme miktarlarında dayanım değerlerinin farklı olduğunu belirtmiştir (Şekil 1.4). Optimum dayanım sonuçları ise 28 günlük kür süresi için, -20 mikron malzeme miktarının %25 olduğu durumda elde edilmiştir.



Şekil 1.4. Atık tane inceliğinin macun dolgu dayanımı üzerine etkisi  
(Kesimal vd., (2003))

Fall vd. (2005), -20 mikron malzeme miktarının macun dolgu dayanım kazanımı için kritik öneme sahip olduğunu, bağlayıcı kimyasına bağlı olarak atık bünyesinde ince malzeme miktarının artması durumunda dayanımın azaldığını belirtmiştir (Şekil 1.5). Dolayısıyla, atık tane boyutu dağılımı ve -20 mikron malzeme miktarının da macun dolgu performansı üzerinde önemli etkiye sahip olduğu görülmektedir.



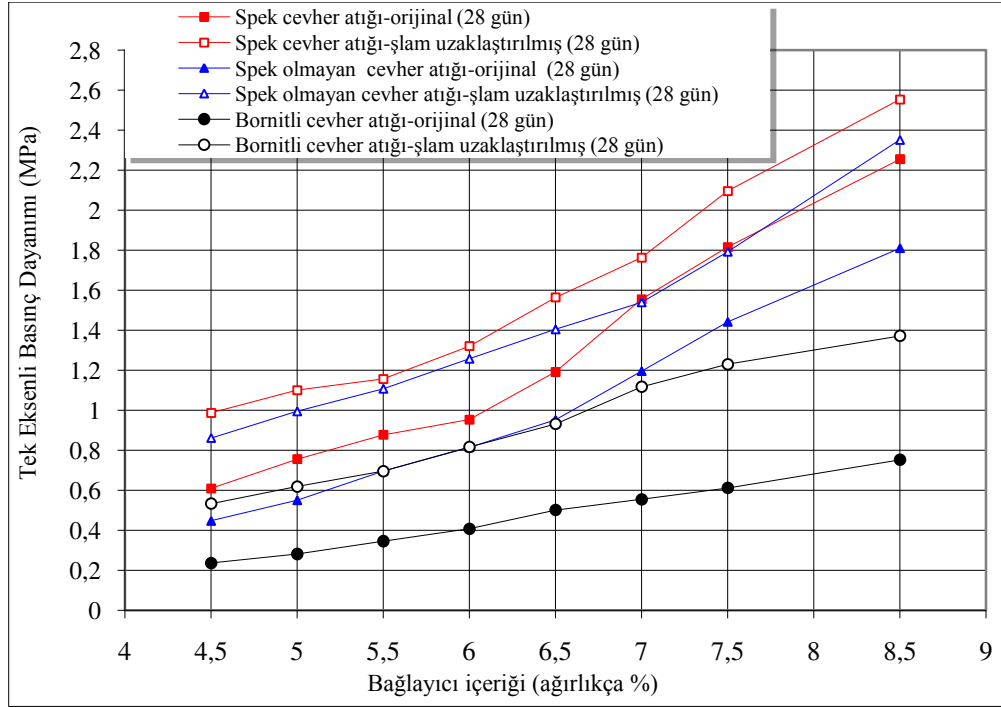
Şekil 1.5. Bağlayıcı tipine bağlı olarak ince malzeme miktarının macun dolgu dayanımına etkisi (Fall vd., (2005))

### 1.3.3.2. Atık Mineralojik Özelliklerinin Etkileri

Macun dolgu işlemlerinde kullanılacak atıkların mineralojik özellikleri, dolgu dayanımı ve duraylılığı üzerinde önemli derecede etkili olan diğer bir husustur. Macun dolgu, karakteristik özelliklerine ve çevresel faktörlere bağlı olarak yerleştirildiği bölgede ortalama %15 ila %25 oranlarında nem tutmaktadır. Dolayısıyla boşluklu yapı nedeni ile özellikle atık malzemenin sülfürlü mineraller içermesi durumunda, boşluklardaki oksijen ve su varlığında  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları ve asit ( $\text{H}^+$  ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oluşmakta, sonuçta dolgu ortamı agresifleşmektedir. Sülfür içeriğindeki artış ile birlikte oksidasyon ürünlerinde de artış olmakta ve dolgu bünyesindeki bağlayıcı jel yapısında ayrışmalar artmaktadır. Ayrıca atık malzeme bünyesindeki minerallerin boyut ve şekli, tane boyut dağılımı, mineral yüzey özellikleri ve kullanılan bağlayıcı tipine bağlı olarak dolgu özellikleri değişkenlik göstermektedir (Benzaazoua vd., 2002). Belem vd. (2000), atık bileşimindeki sülfür içeriğine bağlı olarak hidrasyonun etkilendiğini ve sertleşme sürecinin yavaş geliştiğini belirtmiştir. Atık bileşiminde sülfürlü minerallerin miktarı ve kullanılan bağlayıcıların tipine bağlı olarak, farklı dayanım sonuçları elde edilebilmektedir. Benzaazoua vd. (2002), yüksek sülfür içeriğine sahip atıklar için uzun kür sürelerinde en iyi dayanım değerlerini sülfata dayanıklı çimento içeren numunelerin verdiğini, yüksek fırın cürufu katkılı çimentonun ise sülfür içeriği orta ve düşük seviyede olan dolgu numunelerinde daha iyi dayanım sonuçları verdiğini ortaya koymuştur. Erçikdi (2009), yüksek sülfür içeriğine sahip atıklarda düşük bağlayıcı oranlarında (%5) normal Portland çimentosu kullanımının, kısa ve uzun dönem dayanım ve durabilite özellikleri açısından, macun dolgu uygulamalarında uygun olmadığını belirtmiştir. Dolayısıyla atık bileşimindeki sülfürlü mineral miktarı önemlidir.

Sülfür miktarı yaklaşık %34-42 ve -20 mikron malzeme miktarı yaklaşık %50-55 arasında olan üç farklı atık örneğinin (spek cevher atığı, non-spek cevher atığı ve bornitli cevher atığı) kullanıldığı bir çalışmada (Kesimal vd., 2010), atığın mineralojik özelliklerinden dolayı (sülfür içeriği, kil içeriği vb.) macun dolgu numuneleri arasında çok yüksek dayanım farkları elde edilmiştir. Hidrosiklon ile şlam uzaklaştırma işlemi sonunda elde edilen atıklardan hazırlanan macun dolgu numunelerinin dayanımlarının, normal atıklardan hazırlanan numune dayanımlarına göre arttığı görülmüştür. Bununla birlikte, -20 mikron malzeme miktarı %49,66 olan normal spek atıkla hazırlanan numunelerin dayanımlarının, -20 mikron malzeme miktarı %16,01 olan şlamı uzaklaştırılmış bornitli

cevher atığı ile hazırlanan macun dolgu numunelerinin dayanımlarından yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 1.6). Dolayısıyla, atık mineralojik özelliklerinin, macun dolgu performansında çok kritik öneme sahip olduğu görülmektedir.



şekil 1.6. Orişinal ve şlam uzaklaştırılmış atık malzemelerde 28 günlük macun dolgu dayanımları (Kesimal vd., (2010))

### 1.3.3.3. Kimyasal  zelliklerin Macun Dolgu Performansı  zerine Etkileri

#### 1.3.3.3. 1. Atıkların Kimyasal  zelliklerinin Etkisi

Atığı oluşturan bileşenlerin miktarına ve kullanılan bağlayıcıların tipine bağlı olarak farklı dayanım sonuçları elde edilebilmektedir. Benzaazoua vd. (2002), yüksek sülfür içeriğine sahip atıklar için en iyi dayanım değerini OPC içeren numunelerin verdiğini, yüksek fırın cürufu katkılı çimentonun ise sülfür içeriği düşük dolgu numunelerinde daha iyi dayanım sonucu verdiğini ortaya koymuştur. Belem vd. (2000), sülfür içeriği yüksek olan atıkta ( $\%16 S^{-2}$ ), cüruf içeren  $\%4,5$  oranında bağlayıcı kullanıldığı zaman 410 kPa erken dönem (28 gün) dayanımı elde ederken, uzun dönemde (112 gün) 2,3 MPa dayanım elde etmiştir. Sülfür içeriği düşük olan atıkta ( $\%5 S^{-2}$ ) ise, erken dönemde 890 kPa, uzun

dönemde 1,2 MPa dayanım elde etmiştir. Benzaazoua ve Belem (2000)'de, sülfür içeriği çok yüksek atıklarda kısa ve orta dönemde dayanım kazanımının çok yavaş gerçekleşmesinden dolayı, yüksek fırın cürufunun çimentoya yüksek oranda (80 YFC/20Ç) katkı olarak kullanılmasının uygun olmadığını belirtmiştir. Dolayısıyla her atık türünün bağlayıcılar ile etkileşimi farklı olduğundan, bağlayıcı kullanımına yönelik optimize edilmesi gereklilik arz etmektedir.

#### **1.3.3.3.2. Proses Suyunun Etkisi**

Dolguyu oluşturan bileşenlerden atık içindeki suyun  $\text{SO}_4^{-2}$  ve pH değeri dolgu karakterizasyonu ve performansı açısından önemlidir. Çünkü atık bünyesinde bulunan su 600-6000 ppm arasında  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonu içerir ve genel olarak ortalama pH'ı 5-9 arasındadır. Bu değerler göz önüne alınırsa, dolgu bünyesinde asit ve sülfat ataklara neden olacak agresif bir kimyasal ortamın varlığı söz konusudur (Litzner and Becker, 1999). Ayrıca sülfat içeriği fazla olan dolguda, yüksek fırın cürufu katkısı içeren bağlayıcıların hidrasyonunun diğer bağlayıcılara göre daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür (Benzaazoua vd., 2002).

Fall ve Pokharel (2010), başlangıçta karışım suyunda bulunan sülfat iyonları konsantrasyonunun önemli olduğunu, C-S-H yapısına adsorbe olduğunda C-S-H kalitesinin düşeceğini ve dolayısıyla da macun dolgu numunelerinin dayanımlarının düşeceğini belirtmiştir.

#### **1.3.3.3.3. Bağlayıcı Özelliklerinin Etkisi**

Macun dolguda kullanılacak bağlayıcının kimyasal bileşimi dolgu duraylılığı açısından çok önemlidir. Geleneksel bağlayıcılardan normal Portland çimentolarında (OPC) CaO ve  $\text{C}_3\text{A}$  içeriğinin yüksek olması, dolguyu asit ve sülfat ataklara karşı zayıf kılmaktadır (Benzaazoua vd., 2002). Dolayısıyla macun dolguda özellikle düşük çimento içeriğinde tek başına OPC'nin kullanılmasının macun dolgu dayanım ve durabilitesi açısından uygun olmadığı, yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Hassani vd., 2001; Fall ve Benzaazoua, 2005; Kesimal vd., 2005; Erçikdi, 2009).

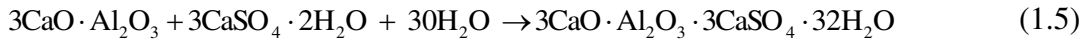
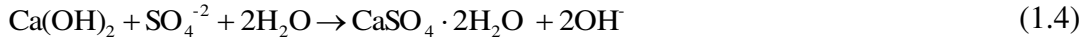
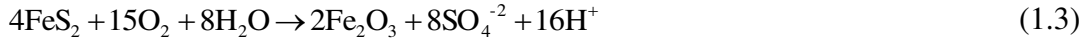
Bununla birlikte madencilikte dolgu işlemlerinde dayanımı artırmak ve durabiliteyi sağlamak için çimento miktarını artırmak, işletme maliyetlerini önemli derecede artırmaktadır. Bağlayıcı olarak çimento kullanılan dolgu yöntemlerinin uygulandığı maden işletmelerinde, dolgu maliyetleri toplam işletme maliyetlerinin %10-20'lik kısmını oluşturmaktadır. Bu maliyetin ise yaklaşık %50-75'lik kısmını çimento maliyetleri oluşturmaktadır (Grice, 1998; Li vd., 2002; Fall ve Benzaazoua, 2003). Çimentonun pahalı olması, maden işletmecilerini, daha ekonomik koşullarda dolgu uygulamalarına yönelik uygun maliyetlerde bağlayıcı madde sistemleri üzerinde sürekli olarak araştırmalara yönlendirmektedir.

Macun dolgu performansını iyileştirmek için yüksek fırın cürufu ve uçucu kül (Benzaazoua vd., 1999) ile atık cam malzeme (Archibald vd., 1999) çimentoya kısmi (ikame) olarak katılmış ve normal çimento ile elde edilen sonuçlara yakın veveyaha iyi sonuçlara ulaşılmıştır. Erçikdi (2009), CEM I 42.5 çimentoya mineral katkı maddesi olarak %10-30 oranında Fatsa tras (FT), Akkuş tras (AT) ve atık cam malzeme (ACM) ikamesinin dayanım kaybını artırdığını, %5-60 oranında yüksek fırın cürufu (YFC), uçucu kül (UK), Kayseri pumıs (KP) ve silis dumanı (SD) kullanımının ise dayanım kaybını azalttığını ortaya koymuştur.

#### **1.3.4. Macun Dolguda Asit ve Sülfat Etkileri**

Asit ve sülfat etkisi beton ve dolgu gibi çimentolu yapılarda hidrasyon ürünlerinin veya çimento bileşenlerinin asit ( $H^+$ ) veya sülfat ( $SO_4^{-2}$ ) ile etkileşimidir. Atık içerisinde bulunan pirit, su ve oksijen varlığında oksitlenerek asit ve sülfat oluşturmaktadır (Ninteman, 1978). Macun dolguda kullanılacak atık malzeme herhangi bir işleme tabii tutulmadan oksijen ve su varlığında düzenli olarak pH ve  $SO_4^{-2}$  analizleri yapıldığında, ortamda zamanla sülfürlü minerallerin oksidasyona uğraması nedeni ile sülfat iyonlarında artma, pH değerinde ise düşme eğilimi görülmektedir (Ouellet vd., 2006; Tariq and Nehdi, 2007). Bağlayıcı ile hazırlanan macun dolgu örnekleri üzerinde ise, artan kür süreleri ile birlikte yapılan  $SO_4^{-2}$  ve pH analizlerine göre, ortamın pH'ının sülfürik asit oluşumu nedeni ile düşme eğilimi gösterdiği, ortamdaki serbest sülfat iyonlarının da sülfat etkisi mekanizmasının sonucu olarak azaldığı görülmüş, jips/ikincil jips oluşumları SEM ve EDS gözlemleriyle belirlenmiştir (Ouellet vd., 2006; Tariq and Nehdi, 2007). Aşağıda piritin su ve nem varlığında oksidasyonu sonucunda sülfat ve asit (Eşitlik 1.3), sülfat etkisi sonucu

genleşme özelliğine sahip ikincil alçıtaşı (jips) (Eşitlik 1.4) ve etrenjit (Eşitlik 1.5) oluşumu görülmektedir. Pirit oksidasyonu sonucu oluşan ürünler, çimento hidratasyonu sonucu oluşan bağlayıcı C-S-H jellerinin yapısının bozunarak ayrışmasına neden olur.



Macun dolguda, oksidasyon sonucu açığa çıkan, çimentonun hidratasyonu ile oluşan bağlayıcı fazların çözünmesine ve pH 9'un altında ise bağlayıcılık özelliklerini kaybetmelerine yol açar. Böylece dolgu dayanımı hızla düşer ve durabilitesi azalır (Benzaazoua vd., 1999).

Macun dolguda nem ve oksijen varlığında sülfürlü minerallerin bozunması sonucu oluşan asit, bağlayıcı maddelerin hidratasyon ürünleri olan C-S-H, portlandit ve sülfalüminatlar tarafından nötrale edilir. Böylece dolgu bünyesindeki bağlayıcı fazlar azalır. Nötralizasyon reaksiyonları alkali hidratlar ortamdan tüketilinceye kadar devam etmektedir. Vernet (1992), pH <9 olduğu durumda macun dolgu bünyesinde bulunan bütün hidratların çözündüğünü ve dolgu ortamında geride sadece jips, demir, silikon ve alüminyum hidroksitlerin kaldığını belirtmiştir (Benzaazouza vd., 1999). Aynı çalışmada oksidasyon sonucu oluşan reaksiyonların pirit yüzeyleriyle sınırlı kalmadığı ve bütün dolgu yapısını etkilediği ifade edilmiştir. Şekil 1.7'de, 360 günlük kür süresi sonunda %5 bağlayıcı oranında macun dolgu bünyesinde asit etkileri sonucu oluşan ve iç kısımlara doğru ilerleyen oksidasyon görülmektedir. Tariq ve Nehdi (2007), asit etkileri nedeni ile %6 normal Portland çimentosu içeren macun dolgu numunelerinde 28 günlük kür süresinde pH seviyesi yaklaşık 12 iken, 180 günlük kür süresi sonunda pH, 4 seviyelerine düşmüştür. Aynı çalışmada dolgu dayanımı da 28 günlük kür süresindeki dayanımın altına düşmüştür. Ancak, sülfata dayanıklı çimento kullanılması durumunda dayanım kayıplarının azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte erken kür sürelerinde yüksek sülfat konsantrasyonu nedeniyle, çimento miktarına bağlı olarak hidratasyon da yavaşlamaktadır (Fall ve Benzaazoua, 2005).



Şekil 1.7. Macun dolguda boşluk ve çatlaklar etrafında piritin bozunmasıyla gelişen oksidasyon

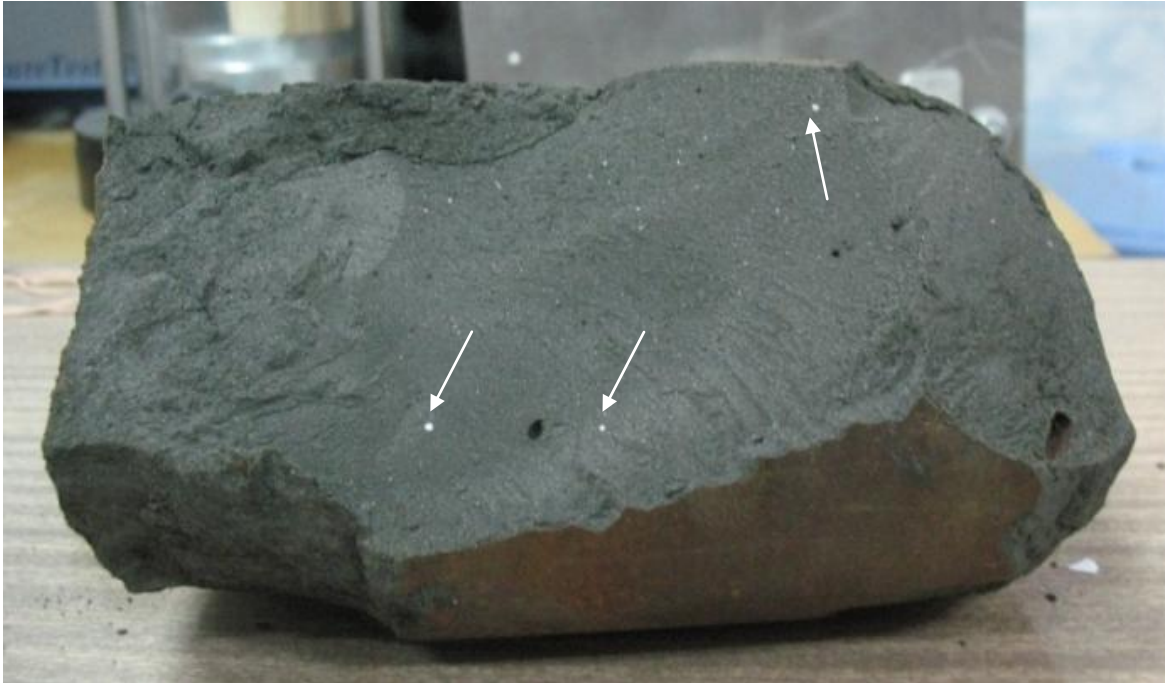
Macun dolguda sülfat iyonları, çimento tipi, oranı ve kür süresine bağlı olarak dolgu dayanımını önemli derecede etkilemektedir. Özellikle yüksek sülfat konsantrasyonu içeren dolguda, 28 günün üzerindeki kür sürelerinde özellikle genleşme özelliğine sahip jips ve etrenjit minerallerinin oluşması, dolgu bünyesinin zayıflamasına, dayanım kayıplarına ve durabilite problemlerine neden olmaktadır.

Tariq ve Nehdi (2007), sülfat atak mekanizması neticesinde sülfürlü atıktan üretilen macun dolguda serbest sülfat iyonlarının sürekli olarak tüketildiğini, bu durumun bir sonucu olarak dolgu ortamındaki  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $\text{C}_3\text{A}$  miktarının azaldığını ve kür süresinin ilerlemesi ile birlikte sülfat iyonu tüketiminin de azaldığını belirtmiştir. Normal Portland çimentosuna mineral katkı ilavesinin  $\text{C}_3\text{A}$  miktarını azalttığı, hidrasyon sonucu ilave bağlayıcı jel oluşumunun dayanım kayıplarını uzun dönemde çimento ile kıyaslandığında daha yüksek oranda azalttığı ortaya konulmuştur. Bu durum, sülfat etkisine maruz kalan fazların, mineral katkıların pozolanik reaksiyonu sonucunda tüketilmesi ve dolgunun permeabilitesinin azalmasının bir göstergesidir.

Erçikdi (2009), yüksek oranda pirit içeren atıklardan yalnızca normal Portland çimentosu ile hazırlanan macun dolgu numunelerinde, sülfat etkisi sonucunda 56 günlük kür süresinden sonra dayanım kayıpları meydana geldiğini bildirmiştir. %5 çimento içeriğinde dolgu dayanımı ise, 360 gün sonunda 28 günlük kür süresindeki dayanım değerinin altına düşmüştür.

Kaempfer ve Berndt (1998)'e göre, etrenjit ve ikincil alçıtaşı minerallerinin oluşumu beton hacmini artırmakta, içsel basınçlar ve çekme gerilmeleri sonucu beton bünyesinde çatlaklar oluşmaktadır (Monteny vd., 2001). Sezer vd. (2008), alçıtaşı oluştuktan sonra, başlangıç hacminin 2,2 ila 2,8 katı oranında genişlediğini belirtmiştir. Divet (1998)'e göre, genişleme özelliğine sahip minerallerin kristalizasyonları sırasında oluşan içsel basınç 70-200 Mpa'dır (Tariq ve Nehdi 2007).

Benzer şekilde sülfürlü tesis atıklarının yeraltında macun dolgu olarak depolanmasında geleneksel çimentoların kullanılması durumunda, sülfat ve asit ürünleri nedeni ile oluşan mineraller (Şekil 1.8) macun dolgu bünyesinde bozunmaya yol açmakta, mikro çatlaklar oluşturmakta (Casanova vd., 1996; Archibald vd., 1999; Benzaazoua ve Belem, 2000; Benzaazoua vd., 2002) ve üretim esnasında kopmalar, dökülmeler ve göçmeler nedeni ile elverişsiz çalışma koşulları oluşabilmektedir. Böylece cevher seyrilmeleri (Erçikdi vd., 2003) ve iş kazaları (Yumlu ve Güreşçi, 2007) meydana gelebilmekte, madencilik faaliyetleri uzun süreler boyunca durabilmektedir.



Şekil 1.8. Macun dolgu bünyesinde jips (ikincil alçıtaşı) oluşumu

Macun dolguda çimentoya katkı olarak puzolanik mineral katkı maddelerinin (yüksek fırın cürufu, uçucu kül, silis dumanı, pomza vb. içeren) kullanılmasıyla asit ve sülfat etkilerinin azaltıldığı yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur (Erçikdi, 2009; Erçikdi vd., 2009a; Erçikdi vd. 2010a). Dolayısıyla macun dolgu uygulamalarına yönelik çimentoda kısmi katkı maddesi olarak mineral katkı maddelerinin kullanılmasının yanında, asit ve sülfatlı ortamlarda normal çimentoya nazaran çok daha dayanıklı ve yüksek dayanım değerleri üretebilen alternatif bağlayıcı maddelerin kullanılmasına yönelik çalışmalar büyük önem arz etmektedir. Son zamanlarda tamamen çimento yerine alternatif olarak kullanılma potansiyeli bulunan aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun kullanılması durumunda macun dolguda asit ve sülfat etkilerinin engellenebileceği ortaya konulmuştur (Cihangir vd., 2009; Cihangir vd., 2011a, b, c).

Çimento yerine katkılı çimento veya alternatif bağlayıcıların kullanılması (alkaliler ile aktifleştirilmiş bağlayıcılar) durumunda yapılan çalışmalara göre; uzun dönemde dayanım kayıplarının elimine edilmesi ve daha ekonomik dolgu maliyetlerine imkan kılınmasının yanında, milyonlarca metreküp atık ve yan sanayi ürününün daha etkin biçimde ekonomiye kazandırılması, atmosfere salınan CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılması, hammadde kaynaklarının tüketilmesinde ve çimento üretiminde kullanılan enerjiden tasarruf sağlanması gibi büyük potansiyel avantajların elde edilmesi imkanı bulunmaktadır.

#### **1.4. Alkali Aktive Bağlayıcılar**

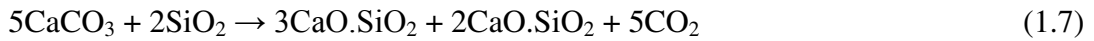
İnşaat ve madencilik sektörlerinde yaygın olarak Portland çimentosu kullanılmaktadır. Ancak Portland çimentosu, yüksek CaO ( $\approx$  %65), C<sub>3</sub>S ve C<sub>3</sub>A içeriği nedeniyle asit ve sülfat gibi kimyasal etkilere karşı dayanıksız bir bağlayıcıdır (Cao vd., 1997; Irassar vd., 2000; Hossain ve Lachemi, 2006). Gjorv (1994), Norveç'te 1970'lerden sonra normal Portland çimentosu kullanılarak inşa edilen köprülerin %25'inin korozyon problemlerine maruz kaldığını; Rui Miguel (2000) ise Birleşik Devletler'de 600.000 köprünün %40'ının korozyon problemlerinden etkilendiğini, toplam onarım bedelinin 50 milyar \$ olduğu belirtilmiştir (Pacheco-Torgal vd, 2008a). Normal Portland çimentosu ile üretilmiş beton, yüksek permeabiliteye sahip olması nedeniyle bünyesine su ve agresif elementlerin girişine izin vererek karbonasyon ve korozyon problemlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca bünyesinde bulunan Ca(OH)<sub>2</sub>, çözülmüş asit ve sülfat bileşenleri

ile reaksiyona girerek beton yapısına zarar veren bileşiklerin oluşmasına sebebiyet vermektedir (Pacheco-Torgal vd., 2008a).

Çimento ile üretilen malzemelerin dayanıklılığını artırmak için ise, günümüzde yaygın olarak puzolanik özelliğe sahip mineral katkı maddeleri kullanılmaktadır. Ancak mineral katkı maddelerinin kullanılması durumunda priz alma süresi uzamakta ve erken kür sürelerinde dayanım değerleri düşmektedir.

İçinde bulunduğumuz son yüzyılda araştırmalar, yüksek kalsiyum içeriğine sahip çimento bileşenleri olan  $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$  ve  $C_4AF$  gibi bağlayıcı sistemlerin sentezleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak  $CaO$  bileşiğinin sentezi esnasında yüksek miktarlarda yakıt ve enerjiye gereksinim duyulmaktadır. Çimento ve beton, dünyada en fazla üretilen malzemeler olduğu için önemli bir  $CO_2$  kaynağıdır ve bu durum çimento endüstrisini yakından ilgilendiren başlıca problemlerden biri haline gelmiştir.

Günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan bu bağlayıcı sistemlerin sentezi için yüksek miktarlarda enerji gerekmekte, sentez esnasında kireçtaşının fosil yakıtlarla yakılması esnasında dekarbonasyonu sebebiyle atmosfere yüksek miktarlarda  $CO_2$  emisyonu salınımı aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir (Roy, 1999). Yapılan araştırmalara göre bir ton çimento üretimi için yakıt ve diğer malzemeler de dahil olmak üzere 2,8 ton hammaddeye ihtiyaç olduğu belirtilmektedir (Buchwald ve Schulz, 2005). Bununla birlikte bir ton çimento üretimi için atmosfere ortalama 1 ton karbondioksit ( $CO_2$ ) emisyonları salınımı gerçekleştiği ifade edilmektedir (Eşitlik 1.6 ve 1.7) (Ehrenberg, 2005; Juneja ve Sivasundaram, 2005).



Burada  $CO_2$  emisyonlarının yaklaşık %50'si, kireçtaşının kalsinasyonundan ve bağlayıcı sistemlerin sentezi esnasında oluşurken, geri kalanı, enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır (Anand vd., 2006; Flower ve Sanjayan, 2007). Ayrıca atmosfere salınan insan kaynaklı  $CO_2$  emisyonlarının yaklaşık %5 ila 8'inin çimento sanayinden kaynaklandığı ifade edilmektedir (Ehrenberg, 2005; Damtoft, 2009). Dünyada birçok ülke tarafından imzalanan ve 16 Şubat 2005 tarihinde yürürlüğe giren Kyoto protokolü, sera

gazlarının, özellikle de iklim değışikliğı nedeni ile CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılmasının ne derece önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

Puzolanik özelliğı sahip mineral katkı maddelerinin bağlayıcı maddelerle hazırlanmış numunelerde dayanım kaybını engelleyerek dayanıklılığı artırırken, enerji maliyetlerini, bağlayıcı maliyetlerini ve CO<sub>2</sub> emisyonlarını azalttığı bilinmektedir. Son yıllarda mineral katkı maddelerinin macun dolguda çimentoya katkı olarak kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar önemli derecede artmıştır (Benzaazoua vd., 1999; Belem vd., 2000; Erçıkı vd., 2009a; Erçıkı vd., 2010a). Puzolanik özelliğı sahip atık, yan sanayi ürünleri veya endüstriyel ürünlerin çimentoya katkı olarak veya alternatif olarak kullanılması durumunda, CO<sub>2</sub> emisyonlarının yaklaşık %30 ila %50'ye kadar azaltılabilme potansiyeli bulunmaktadır (Roskovic ve Bjegovic, 2005; Ehrenberg, 2005). Ayrıca mineral katkı maddelerinin çimentoya katkı olarak kullanılması durumunda çimento üretimi esnasındaki enerji maliyetlerinden yaklaşık %50 oranında enerji tasarrufu sağlanabileceğı belirtilmiştir (Flower ve Sanjayan, 2007). Bununla birlikte Cincotto vd. (2003), alkali aktive bağlayıcıların, çimentoya kıyasla yaklaşık %50 oranında daha uygun bir maliyete sahip olabileceğini belirtmiştir.

Bu nedenle hem daha iyi performans sergileyen hem de çevresel açıdan duyarlı bağlayıcı sistemler üzerinde araştırmaların ve yeni çalışmaların yapılması büyük önem arz etmektedir. Günümüzde mineral katkı maddeleri (yüksek fırın cürufu, uçucu kül, silis dumanı, metakaolin, pomza, tras vb.) çimentoya belirli oranlarda ilave edilerek asit ve sülfatlı ortamlarda normal çimentolara nazaran daha duraylı puzolanik çimentolar üretilmektedir. Bununla birlikte yüksek fırın cürufu ve uçucu kül gibi yapay puzolanların alkali kimyasallar ile aktifleştirilerek çimento yerine alternatif bağlayıcı olarak kullanılabilirliklerine yönelik çalışmalarda bir yoğunlaşma vardır (Roy, 1999; Fernandez-Jimenez vd., 1999; Bakharev vd., 2002; Krizan ve Zivanovic, 2002; Bakharev vd., 2003; Zivika, 2007; Yang vd., 2008; Bougara vd., 2009; Atış vd., 2009).

Puzolanik özelliğı sahip mineral maddelerin aktivasyon özelliklerini artırmak için son yıllarda alkali aktivasyon teknikleri önem kazanmıştır. Alkali aktivatörlerin kullanılması ile asit, sülfat, yangın vb. etkilere daha dayanıklı alkali aktive yüksek fırın cürufu çimentosu (Glukhovsky, 1959; Krivenko, 1986; Wu vd., 1990; Wang ve Scrivener, 1995; Fernández-Jimenez vd., 1999; Shi vd., 2006) ve uçucu kül, metakaolin gibi malzemelerin aktifleştirilmesiyle de geopolimer çimentolar (Davitovids, 1979; Fernandez-Jimenez vd., 2005; Yip, vd., 2008; Bondar vd., 2011) geliştirilmiştir.

Aktifleştirilmiş bağlayıcı sistemler ile; milyonlarca ton yan sanayi ürünü ve atıkların etkin ve çevreye duyarlı bağlayıcı sistemler olarak kazanılması, erken kür sürelerinde yüksek dayanım, kimyasal etkilere karşı çok yüksek dayanıklılık, daha düşük enerji maliyetleri ve daha düşük gaz emisyonları mümkün kılınmaktadır.

Aktifleştirilmiş bağlayıcılara yönelik yapılan bilimsel çalışmaların büyük kısmını yüksek fırın cürufu teşkil etmektedir. Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu, literatürde “alkali cüruf çimentosu” veya “alkali-aktive cüruf çimentosu” olarak da adlandırılmaktadır (Pacheco-Torgal vd., 2008a). Yüksek fırın cürufu, kimyasal bileşim olarak çimentoya en yakın puzolanik malzeme olup, içerdiği CaO ( $\approx$ %40) nedeni ile az da olsa kendiliğinden bağlayıcılık özelliği bulunmaktadır. Aktifleştirilmiş bağlayıcılar arasında yüksek fırın cürufu çimentosunun daha yüksek basınç dayanımlarına sahip olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur (Puertas vd., 2000; Ravikumar vd., 2010; Oh vd., 2010). Pacheco-Torgal vd. (2008a), Shi ve Day (1995)’e göre, yüksek fırın cürufunun sodyum silikat ile aktifleştirilmesi durumunda, oda sıcaklığında 90 günlük kür süresinde 160 MPa’lık bir dayanımın üretilebileceğini belirtmiştir.

#### 1.4.1. Alkali Aktive Bağlayıcıların Tarihsel Gelişimi

Günümüze kadar normal Portland çimentosuna alternatif olarak kullanılabilecek alkali aktive çimentolara yönelik ileri derecede gelişmeler kaydedilmiştir. Alkali aktive bağlayıcılara yönelik 1940’lardan bu yana literatüre giren çalışmaların da yer aldığı önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Glukhovsky (1959), ilk kez, eski Roma ve Mısırlıların yaptığı yapıların C-A-S-H içerdiğini, bu yapıtların duraylı bir şekilde günümüze kadar gelme sebebinin ise yine yapıların bünyesinde bulunan analsit kristallerinden kaynaklandığını keşfetmiştir. Bu araştırmalarının ışığında, alüminosilikat içeren yan sanayi ürünlerinden “zemin-çimentosu (soil-cement)” olarak isimlendirdiği alkali aktive bağlayıcıları geliştirmiştir. Glukhovsky vd. (1980), yüksek fırın cürufunun aktifleştirilmesi ile oluşan kalsiyum silikat hidrat, kalsiyum ve sodyum alümino-silikat hidrat ile killi malzemelerin alkali aktivasyonu sonucunda alüminyum silikat hidrat oluşumlarını belirlemiştir (Pacheco-Torgal vd., 2008a).

Davidovits (1979), eski Romalıların ve Mısırlıların günümüze dek ulaşan yapıtlarını doğal taşlardan değil, geopolimer türü bağlayıcılar kullanarak inşa ettiklerini belirtmiştir. Mısır piramitlerinin; kireçtaşı kumu, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve su kullanılarak yerinde inşaa

edildiklerini yaptığı mineralojik, kimyasal, yapısal ve dokusal araştırmalarına bağlı olarak rapor etmiştir (Pacheco-Torgal vd., 2008b). Alkali aktive bağlayıcılara yönelik tarihsel gelişim şeması aşağıda Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2. Alkali aktifleştirilmiş bağlayıcılarda önemli tarihsel gelişim dönemleri (Roy, 1999)

| Araştırmacılar        | Yıl  | Araştırma konusu                                                                       |
|-----------------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Feret                 | 1939 | Çimento üretiminde cüruf kullanımı                                                     |
| Purdon                | 1940 | Alkali-cüruf kombinasyonları                                                           |
| Glukhovsky            | 1959 | Teorilerin ve alkali çimentoların geliştirilmesi                                       |
| Glukhovsky            | 1965 | Doğal hammaddelerden üretilen çimentoların “alkali çimentolar” olarak isimlendirilmesi |
| Davidovits            | 1979 | Polimerizasyon ve Geopolimer çimentolar                                                |
| Malinowski            | 1979 | Eski dönem yapıtların karakterizasyonu                                                 |
| Forss                 | 1983 | F-çimentolar (cüruf-alkali-süper akışkanlaştırıcı)                                     |
| Langton ve Roy        | 1984 | Eski dönem yapıtların malzeme karakterizasyonu (Roman, Yunan, Kıbrıs)                  |
| Davidovits ve Sawyer  | 1985 | Pyrament markası için Patent                                                           |
| Krivenko              | 1986 | $R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$ ’ne yönelik D.Sc Tezi                                      |
| Malolepsy ve Petri    | 1986 | Sentetik melilit cüruflarının aktivasyonu                                              |
| Malek vd.             | 1986 | Düşük radyoaktiviteye sahip atıkların cüruf çimentoları ile stabilizasyonu             |
| Davidovits            | 1987 | Eski dönem ve modern beton yapılarının karşılaştırılması                               |
| Deja ve Malolepsy     | 1989 | Klor etkilerine karşı dayanıklılık                                                     |
| Kaushal vd.           | 1989 | Nükleer atıkların zeolit içeren alkali çimentolarla stabilizasyonu                     |
| Roy ve Langton        | 1989 | Eski dönemlere ait beton analogları                                                    |
| Majumdar vd.          | 1989 | $C_{12}A_7$ cüruf aktivasyonu                                                          |
| Talling ve Brandstetr | 1989 | Alkali aktive cüruf                                                                    |
| Wu vd.                | 1990 | Cüruf çimentolarının aktivasyonu                                                       |
| Roy vd.               | 1990 | Alkali aktive çimentolarda hızlı priz                                                  |
| Roy ve Silsbee        | 1992 | Alkali aktive çimentolar: Değerlendirme                                                |
| Palomo ve Glasser     | 1992 | Metakaolin ile kil bazlı çimentolar                                                    |
| Roy ve Malek          | 1993 | Cüruf çimentosu                                                                        |
| Glukhovsky            | 1994 | Eski dönem, modern ve geleceğin beton yapıları                                         |
| Krivenko              | 1994 | Alkali çimentolar                                                                      |
| Wang ve Scrivener     | 1995 | Cüruf ve alkali aktive cüruf mikroyapısı                                               |

Alkali aktive bağlayıcıların kullanım alanları genel olarak; temel beton yapıları, beton büzler, beton parkeler, istinad duvarları, beton direkler, beton lavabolar, kuyular, kanallar, refrakter betonlar, tehlikeli ve radyoaktif maddelerin stabilizasyonu şeklinde sıralanabilir (Shi vd., 2006).

#### 1.4.2. Alkali Aktivatörler

Puzolanik özelliğe sahip mineral maddeler alkali kimyasallar kullanılarak aktifleştirilebilir ve çimento gibi kullanılabilir. Glukhovsky (1981), kimyasal bileşimlerine bağlı olarak alkali kimyasalları “M” (K, Na vb.) alkali iyonları olmak üzere altı gruba ayırmıştır:

- 1- Kostik alkaliler; MOH
- 2- Silikat içermeyen zayıf asit tuzları;  $M_2CO_3$ ,  $M_2SO_3$ ,  $M_3PO_4$ , MF
- 3- Silikatlar;  $M_2O \cdot nSiO_2$
- 4- Alüminatlar;  $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- 5- Alüminosilikatlar;  $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
- 6- Silikat içermeyen kuvvetli asit tuzları;  $M_2SO_4$

Bu aktivatörlerden en yaygın ve ekonomik olanları sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat ( $Na_2CO_3$ ), sıvı sodyum silikat ( $Na_2O \cdot nSiO_2$ ) ve sodyum sülfattır ( $Na_2SO_4$ ).

Deneyisel çalışmalarda alkali aktivatör olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve sıvı sodyum silikat ( $Na_2O \cdot 2SiO_2$ ) kullanıldığı için, burada bu iki alkali kimyasal öz bir şekilde ele alınmıştır.

##### 1.4.2.1. Sodyum Hidroksit (Kostik Soda)

Sodyum hidroksit kimya endüstrisinde sodyum karbonat (soda külü) ve sülfürik asit ile birlikte en yaygın olan kimyasaldır (Shi vd., 2006). Piyasada hidrat ve anhidrit formlar olmak üzere küçük ince taneli, boncuğumsu vb. katı veya değişik konsantrasyonlarda çözelti formlarında bulunabilir. Katı hidratlar  $NaOH \cdot H_2O$ ,  $NaOH \cdot 2H_2O$ ,  $NaOH \cdot 3,5H_2O$ ,

$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  olmak üzere altı formda bulunur.  $20^\circ\text{C}$ 'deki çözünübilirlik derecesi %53'tür. Anhidrit sodyum hidroksit normal oda sıcaklığında su ile eşit oranlarda çözünebilir. %50 derişime sahip çözelti NaOH en uygun, yaygın ve ekonomik olanıdır.

NaOH çözünürken yüksek miktarda enerji açığa çıkar. Bu yüzden gerek katı NaOH taneciklerini çözerken veya konsantre NaOH çözeltisini seyreltirken çok dikkatli olmak gerekmektedir. Derişik çözeltiler belirli koşullarda suya karıştırılarak ilave edilmelidir. Derişik NaOH çözeltisinin üzerine ve katı NaOH taneciklerinin üzerine kesinlikle su ilave edilmemelidir. Çözelti hazırlanacak su aşırı soğuk veya sıcak olmamalıdır. Tablo 1.3'te NaOH'ın genel özellikleri verilmiştir.

NaOH çimento hidratasyonunda priz hızlandırıcı olarak veya puzolanik özelliğe sahip mineral maddelerin aktifleştirilmesinde kullanılabilir. Ancak bu gibi işlemlerde kullanılırken ya çözelti formunda kullanılmalıdır veya anhidrit katı NaOH önce çözünmelidir.

Tablo 1.3. NaOH genel özellikleri (URL, 2011)

| Tanım                                      | Değer/Birim            |
|--------------------------------------------|------------------------|
| Moleküler formül                           | NaOH                   |
| Kütle                                      | 39,9925 g/mol          |
| Görünüş                                    | Beyaz opak kristal     |
| Yoğunluk                                   | 2,13 g/cm <sup>3</sup> |
| Ergime Noktası                             | 318 <sup>0</sup> C     |
| Kaynama Noktası                            | 1388 <sup>0</sup> C    |
| Suda Çözünübilirlik (20 <sup>0</sup> C'de) | 1110 g/dm <sup>3</sup> |
| Methanolde Çözünübilirlik                  | 238 g/dm <sup>3</sup>  |
| Ethanolde Çözünübilirlik                   | <139 g/dm <sup>3</sup> |
| Buhar Basıncı (20 <sup>0</sup> C'de)       | <18 mm Hg              |

#### 1.4.2.2. Sodyum Silikat

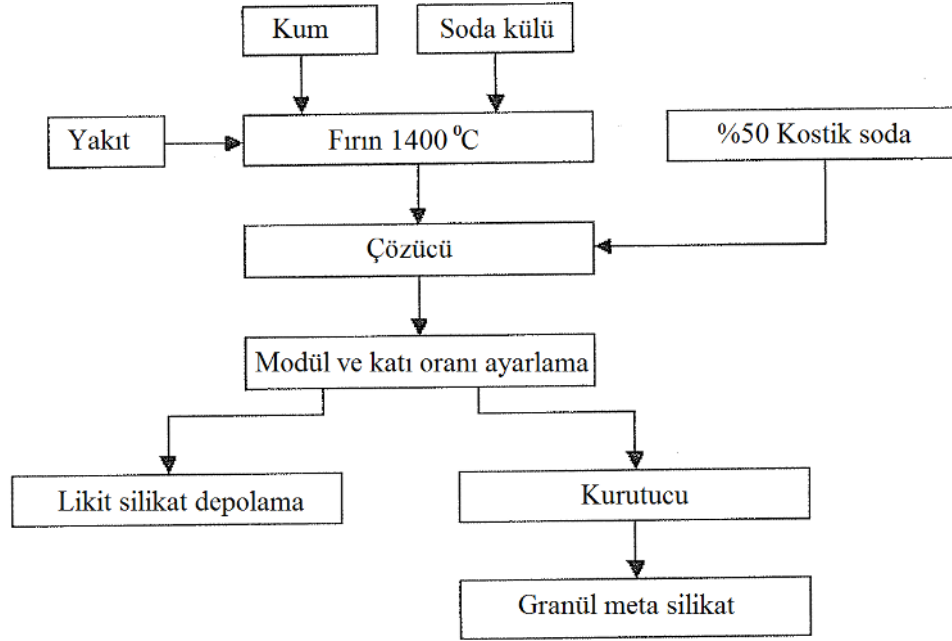
Sodyum silikat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  genel formülü ile gösterilen değişik oranlardaki bileşimlerin genel adıdır. Burada “n” bir sayıdır. “n”in farklı değerleri için  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  endüstriyel uygulamalar açısından farklı özellikler arz eder. Ticari likit sodyum silikat için

“n” değeri 1,60-3,85 aralığında değişir. Bu aralığın dışındaki bileşime sahip likit sodyum silikat özelliklerini uzun süre koruyamaz ve kullanımı pratik değildir. “n” değeri modül oranını (Ms) ifade etmektedir ve  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  oranının sayısal değeridir.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  ilk olarak Van Helmont tarafından 1640 yılında keşfedilmiştir. Van Helmont, silika minerallerini alkali kimyasallar ile muamele ederek sıvı formda  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  elde etmiştir. Daha sonra Johann Nepomuk von Fuchs 1818 yılında, silika minerallerini KOH ile muamele etmiş ve gözlemlediği camsı görünümünden dolayı “camsuyu” olarak adlandırmıştır. Değişik araştırmalardan sonra doğal ve yapay taşlara yönelik çimento, yapıştırıcı, deterjan, boya vb. uygulamaların yapılabileceğini ortaya koymuştur. 1887 yılında İngiltere’de W. Gossage ve Sons of Windnes tarafından %30 sodyum silikat içeren 20 °Baume (Bomé) sabunun imalatından sonra daha popüler olmuştur. Philadelphia Quartz Firmasının 1864 yılında çözünebilir silikatları ürettiği yıllarda,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  genel olarak sabun imalatında kullanılıyordu. Çözünebilir silikatlar günümüzde ucuz olmasına rağmen, kimyasal bileşiminden dolayı hassas olması nedeniyle depolanmasında sıkıntılar yaşanabilmektedir. Çözünebilir alkali silikatlar en etkili alkali aktivatörlerdir (Shi vd., 2006).

#### 1.4.2.2.1. Sodyum Silikatın Üretimi

$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  camı, silisyum kumu ile  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ’ın 1350-1450°C’de ergitilmesi ile elde edilir. Daha sonra cam, uygun buhar basıncı altında otoklavlarda 140-160°C’de çözülür.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  üretiminde “n” sayısı pratik olarak 0,4-4,0 aralığında değişmektedir. Şekil 1.9, camsuyunun (sıvı sodyum silikat) üretim akım şemasını ifade etmektedir (The PQ Corporation, 1994; Occidental Chemical Corporation, 1992). Üretim aşamasında yüksek modül oranındaki sodyum silikata %50’lik kostik soda ilave edilerek modül oranı düşürülür.

Ticari kalitedeki sıvı  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  genel olarak 1,60-3,85 modül oranlarında üretildiğinden, belirli sabit bir kimyasal bileşimi yoktur. Dolayısıyla modül oranına bağlı olarak farklı özelliklere sahiptir. Fakat moleküler olarak aynı  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{SiO}_2$  oranına sahip çözeltiler yoğunlaştırılırsa kristalin (katı) sodyum silikat (sodyum metasilikat) elde edilebilir.



Şekil 1.9. Sodyum silikatın üretim akış seması (The PQ Corporation, 1994)

Sodyum metasilikat piyasada  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  olmak üzere dört farklı formda bulunur. Kimyasal bileşim açısından sabit olan diğer çözünebilir silikat ise  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 'dir. Tablo 1.4'te katı ve sıvı  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 'ların özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.4. Anhidrit ve hidrat sodyum silikatların fiziksel ve termodinamik özellikleri (Shi vd., 2006 (Vail ve Wills, 1952'den))

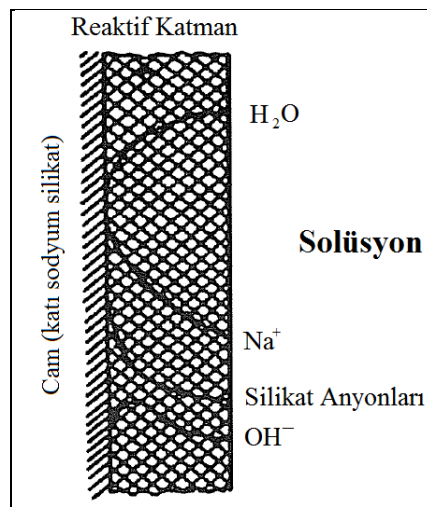
| Formül                                                             | Yoğunluk<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Ergime<br>sıcaklığı<br>(°C) | Oluşum ısısı<br>$\Delta H$<br>(Kcal/g·mol) | Serbest Enerji<br>$\Delta G$<br>(Kcal/g·mol) | Entropi S |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------|
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$                           | 2,61                             | 1089                        | -359,8                                     | -338                                         | 29        |
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$                          | 2,50                             | 874                         | -576,1                                     | -541,2                                       | 39,4      |
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$                          | -                                | -                           | $151,8-208,3n$                             | $-142,6-195,6n$                              | $18+11n$  |
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1,75                             | 72,2                        | -722                                       | -631,5                                       | 77        |
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1,81                             | 62,9                        | -792,6                                     | -688,2                                       | 87        |
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 1,65                             | 47,9                        | -1005,1                                    | -803,3                                       | 107       |

Kullanım alanları genel olarak; tekstil işlemleri, temizlik ürünleri (deterjan sanayi), metal temizliği, zemin stabilizasyonu, hızlandırıcı madde, kağıt üretimi, döküm sanayiinde yüksek sıcaklık bağlayıcılarının imalatı şeklinde sıralanabilir.

Sodyum silikatlar, sodyum-metasilikat hariç, genellikle 1,6-3,3 modül oranlarında satılırlar. Katı sodyum silikatın çözünmesi endotermik bir reaksiyondur. Modül oranının artması ile birlikte silikatların çözünme derecesi de azalır. Katı silikatların çözünürlükleri çok kompleks bir olaydır. Su sıcaklığı, katı/sıvı oranı, modül oranı, tanecik boyutu, safsızlıklar vs. katı silikatların çözünürlüklerinde etkili olan parametrelerdir. Katı cam (silikat) tanecikleri su ile temas ettiğinde alkali ve oksijen atomları arasındaki iyonik bağlar kolaylıkla kırılır ve alkali iyonlar su içinde çözünürler. Ancak yüksek modül oranlarında Si bağlarının tamamı çözünemez (Korneev ve Danilov, 1996). Çözünen alkali iyonlar cam yüzeyini sürekli aşındırır ve jelimsi bir yapı oluşur. Silikat ağlarının hidrolizi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Eşitlik 1.8):



Hidroliz prosesi hidroksil iyonlarının oluşumuna neden olur ve pH yükselir. Dolayısıyla silikat ağları üzerindeki korozyon (aşındırma) etkisi de artar (Eşitlik 1.9). Bu reaksiyonlar da bazı silikat ağlarının kırılmasını ve ortamdaki silikat anyonlarının konsantrasyonunun artmasını sağlar. Silika camının su içerisindeki korozyonuna yönelik profili aşağıda Şekil 1.10'da verilmiştir.



Şekil 1.10. Su içerisinde sodyum silikat camının korozyona uğramış katmanında iyon konsantrasyonu profili (Korneev ve Danilov, 1996)

Modül oranının yükselmesi durumunda silikat bünyesinde daha az alkali olacağından su içerisinde katı sodyum silikat camının çözünmesi zorlaşır.

Sodyum silikat üretmeye yönelik diğer bir yöntem de silikayı kostik soda çözeltisi içerisinde çözmektir. Bu metodla reaktivitesi düşük silika ile 2,5 modül oranının altında, reaktivitesi yüksek silika ile de yüksek modül oranında sodyum silikat solüsyonu üretmek mümkündür (Shi vd., 2006).

#### 1.4.2.2.2. Sıvı (Likit) Sodyum Silikatın Yapısı ve Özellikleri

- Sıvı Sodyum Silikatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Likit sodyum silikatın bileşimi iki parametre ile ifade edilebilir: a) solüsyonun modül oranı b) M alkali olmak üzere solüsyondaki  $\text{SiO}_2$  veya  $\text{M}_2\text{O}$  oranı veya  $\text{SiO}_2+\text{M}_2\text{O}$  miktarıdır. Solüsyon bünyesindeki  $\text{SiO}_2$  miktarının belirlenmesine yönelik gravimetrik analiz yapılabilir, veya  $\text{M}_2\text{O}$  oranının belirlenmesine yönelik bir indikatör eşliğinde asit titrasyonu yapılabilir.  $\text{SiO}_2+\text{M}_2\text{O}$  miktarı ise kurutma yapılarak belirlenebilir. Vail ve Wills (1952)'ye göre, sabit bir sıcaklık değerinde sodyum silikatın konsantrasyonun veya modül oranının artması ile birlikte viskozitesi de artmaktadır. Bununla birlikte sabit bir modül oranında solüsyonun konsantrasyonu artırıldığında veya sabit bir  $\text{Na}_2\text{O}$  miktarı için modül oranı artırıldığında solüsyonun viskozitesi yine artmaktadır. Bir solüsyonun viskozitesi 4-25 arasında iken viskozitesi çok düşüktür ve bir jel görünümündedir (Shi vd., 2006). Likit sodyum silikatın spesifik yoğunluğu Birleşik Devletler Ulusal Standartlar Bürosu'na Baume (Bomé) ile ifade edilmektedir. Bomé ile yoğunluk kavramları arasındaki ampirik ilişki Eşitlik 1.10 ve Eşitlik 1.11'de verilmiştir (Berk, 2004):

a) sudan ağır sıvılar için:

$$d = \frac{144,32}{144,32 - ^\circ\text{Be}} \quad (1.10)$$

b) sudan hafif sıvılar için:

$$d = \frac{144,32}{144,32 + (^\circ\text{Be} - 10)} \quad (1.11)$$

- Sodyum Silikatın Kullanım Alanları

Sodyum silikat betonda yaygın bir şekilde priz hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda sıklıkla püskürtme betonda da priz hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Korneev ve Brykov (2000) ve Aborin vd. (2001), sodyum silikatın kullanıldığı diğer alanları, katı yapıştırıcı imalatı, silikon yapıştırıcılar, tehlikeli, toksik ve radyoaktif atıkların stabilizasyonuna yönelik bağlayıcı üretimi, asit ve sülfata dayanıklı bağlayıcıların üretimi şeklinde sıralamışlardır (Shi vd., 2006).

### 1.4.3. Yüksek Fırın Cürufu

Puzolanik ve potansiyel hidrolik bağlayıcı özeliğine sahip mineral malzemeler (yüksek fırın cürufu, uçucu kül, metakaolin vb.) uygun bir alkali kimyasal aktivatör ile aktive edilebilir ve alkali aktive çimentolar elde edilebilir. Alkali aktive çimentoların eldesinde kullanılan mineral malzemeler genel olarak demir cürufu (yüksek fırın cürufu), çelik cürufu, fosfor cürufu, uçucu kül, volkanik tuf, zeolit, metakaolin ve silis dumanı şeklinde sıralanabilir. Bu mineral malzemeler arasında en yaygın kullanılanlar ise uçucu kül ve yüksek fırın cürufudur. Yüksek fırın cürufunun hidrolik aktivitesi diğer cüruflardan (örneğin, fosfor cürufu) daha yüksek olduğu için, alkali aktivasyon derecesi de yüksektir (Shi ve Li, 1989a; Adam, 2009). Günümüzde yüksek fırın cürufu genel olarak Portland çimentosuna değişik oranlarda (<%70) katkı olarak kullanılmaktadır.

Portland çimentosuna katkı olarak kullanıldığı durumlarda avantajları genel olarak şöyle sıralanabilir:

- Sülfat etkilerine karşı dayanıklılığı artırır.
- Alkali silika reaksiyonlarına karşı dayanıklılığı artırır.
- Daha düşük gözenekli beton üretimini sağlar.
- Daha az su gereksinimi sağlar.
- Permeabiliteyi düşürür.
- Uzun dönem dayanım ve durabiliteyi artırır.
- Hidratasyon ısını düşürür.
- Daha açık renkli çimento üretimini mümkün kılar.
- Taze betona daha iyi derecede işlenebilirlik sağlar.
- Klor penetrasyonuna karşı daha yüksek direnç sağlar.

- Kimyasal etkilere karşı daha stabil beton üretimini mümkün kılar.
- Düzgün, iyi görünümlü ve açık renkli beton yüzeyi elde edilmesini sağlar.
- Efflorasans etkilerini azaltır.
- Beton yapılarının ömrünü uzatır.
- Beton maliyetlerini düşürür.
- Yüksek fırın cürufu üretimi esnasında atmosfere CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> gaz salınımları olmaz (Siddique, 2008).
- Çimentoya katkı olarak kullanıldığı durumda CO<sub>2</sub> emisyonlarını azaltır.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Doğal kaynakların daha az ve verimli bir şekilde tüketilmesini sağlar.

Genel dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilir:

- %35'in üzerinde katkı olarak kullanılması durumunda sülfat etkilerine karşı ve alkali silika reaksiyonlarına karşı etkili olabilir.
- Erken priz alma süresini yaklaşık 20 dakika uzatır.
- Erken dayanımı düşürür.
- Kuruma büzülmesini artırır (Pal vd., 2003).

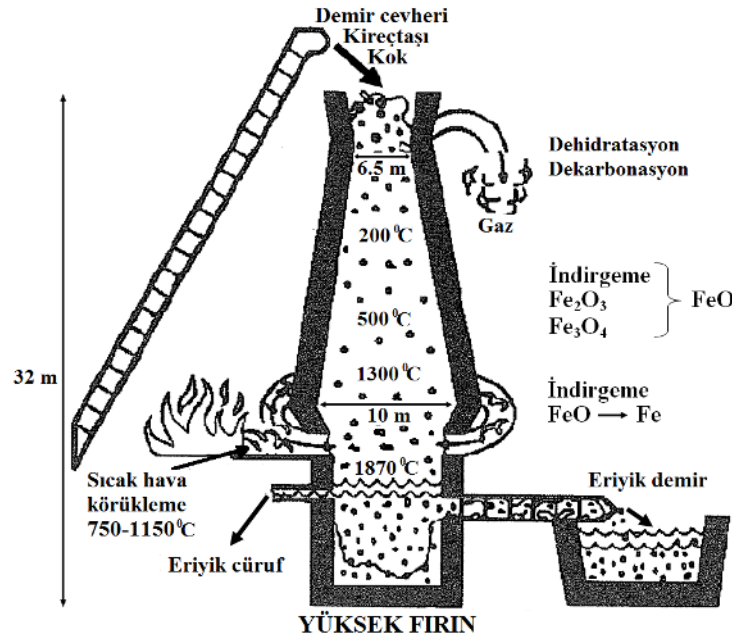
Yüksek fırın cürufu demir üretimi esnasında oluşan bir yan üründür. Çimentoya katkı olarak kullanılması için soğutulduktan sonra kurutulması ve öğütülmesi gerekmektedir. Bu esnada bile çimento üretiminden çok daha az enerjiye gereksinim duyulur. Higgins (2006), çimento ve yüksek fırın cürufunu çevresel etkileri bakımından aşağıdaki gibi kıyaslamıştır (Tablo 1.5).

Tablo 1.5. Yüksek fırın cürufunun ve çimentonun çevresel etkiler açısından karşılaştırılması (Higgins, 2006)

| Çevresel Etki     | Değerlendirme kriteri    | Etki                        |                            |
|-------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
|                   |                          | Bir ton yüksek fırın cürufu | Bir ton Portland çimentosu |
| İklim değişikliği | CO <sub>2</sub>          | 0,07 ton                    | 0,95 ton                   |
| Enerji ihtiyacı   | Gerekli enerji           | 1,300 MJ                    | 5,000 MJ                   |
| Mineral kazısı    | Miktar olarak gereksinim | -                           | 1,5 ton                    |
| Atık uzaklaştırma | Uzaklaşan miktar         | 1 ton ekstra kazanım.       | 0,02 ton                   |

### 1.4.3.1. Yüksek Fırın Cürufunun Üretimi

Demir üretiminde, demir cevheri (%50-70 tenöre sahip hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) veya manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )), kalker veya dolomit ve yakıt (kok kömürü) yüksek fırınlara şarj edilir (Şekil 1.11). Yüksek fırınlarda yukarıdan fırının tabanına doğru ilerledikçe şarj edilen malzemeler kimyasal ve yapısal birçok değişime uğrarlar. Kok fırının tabanına doğru ilerlerken sisteme beslenen ısıtılmış hava ile karşılaşır. Meydana gelen reaksiyon sonucu CO oluşur ve demir cevherlerini demire dönüştürürken  $\text{CO}_2$  oluşur. Kireçtaşı da yüksek fırının tabanına doğru ilerlerken CaO ve ilave  $\text{CO}_2$  oluşur. CaO yüksek fırın akısı haline gelir ve demir cevherinin yapısında bulunan silisyum, alüminyum, kil, kükürt, mangan vb. safsızlıkları bünyesinde toplar. Böylece kireçtaşından CaO ile birlikte gelen oksitler ile sisteme beslenen demir cevherinin bünyesinde bulunan  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  gibi oksitlerden yüksek fırın cürufu oluşmuş olur. Ergimiş haldeki cürufun yoğunluğu pik demire göre çok düşük olduğu için üst kısımda toplanır. Ancak sıcaklığı pik demirin sıcaklığına yakındır ve ortalama  $1400-1600^\circ\text{C}$  civarındadır. Malzeme beslendikçe cüruf üst yan kısımdan, pik demir ise alt kısımdan zaman zaman dökülerek sistemden alınır. CaO/ $\text{SiO}_2$  oranı ne kadar yüksek olursa pik demir bünyesinden o derecede kükürt uzaklaştırılmış olur (Shi vd., 2006).



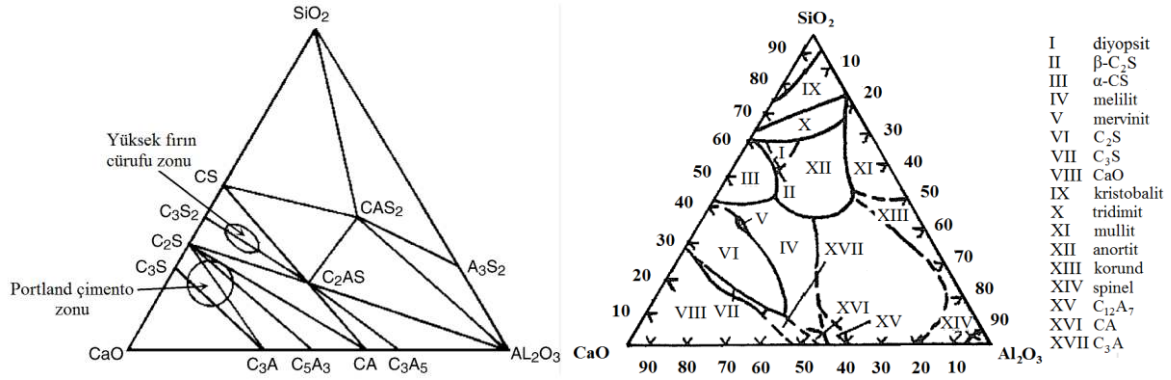
Şekil 1.11. Yüksek fırın şeması (Tokyay, 2003 ve Shi vd., 2006'dan modifiye edilmiştir.)

Yüksek fırın operatörleri sisteme değişik kimyasal bileşimlerdeki kireçtaşlarını değişik oranlarda sisteme besleyerek, hem ergime noktasını düşürürler, hem de kimyasal bileşim açısından arzu edilen cürufun üretimini sağlarlar. Böylece yüksek fırın cürufu, demir üretimi sırasında yan ürün olarak potansiyel hidrolik özelliğe sahip bir malzeme olarak elde edilmiş olur. Ergimiş cüruf sistemden alındıktan hemen sonra yüksek basınçlı su jetleri ile soğutulur, eriyik parçalanır ve <5 mm boyutunda granül ve yaklaşık %95'i kristal olmayan, genellikle camsı faz veya bir miktar amorf faz içeren kalsiyum alüminosilikatlar içeren granüle yüksek fırın cürufu oluşur. Granüle yüksek fırın cürufu daha sonra kurutma işlemine tabi tutulur ve bilyalı değirmenlerde öğütülerek cüruf çimentosu elde edilir. Soğutma metoduna bağlı olarak değişik yapısal özelliklerde cüruflar elde edilebilir (Siddique, 2008).

#### **1.4.3.2. Yüksek Fırın Cürufunun Kimyasal Özellikleri**

Yüksek fırın cürufunun kimyasal özellikleri üretilen demirin türüne, kullanılan cevherlerin özelliklerine ve yüksek fırının operasyonuna göre değişir. Çimentonun kimyasal yapısını oluşturan bileşenlerle yaklaşık aynı bileşenlere sahiptir. Sadece bileşenlerin kimyasal oranları farklıdır.

Ayrıca Şekil 1.12a'da görüldüğü üzere ternary diyagramında normal Portland çimentosu (CEM I 42,5R) ve yüksek fırın cürufu genel olarak aynı alana düşmekle birlikte, CEM I 42,5R  $C_3S$  alanına, cüruf da  $C_2S$  alanına düşmektedir. Bu durum, yüksek fırın cürufunun hidratasyonu sonucu oluşan hidratasyon ürünlerinin CEM I 42,5R'ye göre daha jelimsi olmasını ve çimento pastasının daha yoğun olmasını açıklamaktadır (Pal vd., 2003). Yüksek fırın cürufu genel olarak  $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$  sistemlerinden meydana gelmektedir. Genel itibari ile camsı fazdan oluşmasına rağmen yüksek fırın operasyonuna ve soğutulma şekline bağlı olarak, gehlenite ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ), mervinit ( $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) ve akermanite ( $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) gibi bazı kristal fazlar da içerebilmektedir (Li vd., 2010).  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  ternary sisteminde (Şekil 1.12a,b) mineral sistemlerin ve fazların diyagramları verilmiştir (Pal vd., 2003; Shi vd., 2006).

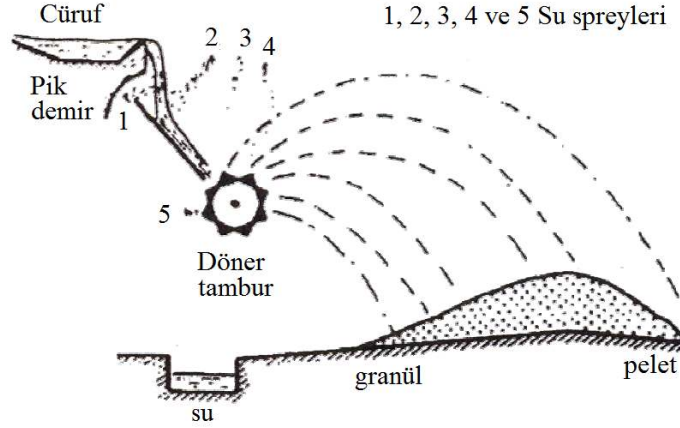


Şekil 1.12. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde Portland çimentosu ve Yüksek fırın cürufunun kompozisyonunu gösteren ternary diyagramı (a) (Pal vd., 2003), CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary sisteminde mineral fazlar (b) (Shi vd., 2006).

Eriyik halde yüksek fırından çıkan cüruf, yavaş ve hızlı olmak üzere iki şekilde soğutulur. Hava ortamında yavaş soğutulan cürufun mineralojik özellikleri kimyasal özelliklerine bağlıdır. Yavaş soğutulmuş cürufta sadece  $\beta$ -C<sub>2</sub>S kristal yapısının bağlayıcılık özelliği vardır. Bu yüzden Niu vd., (2002), yavaş soğutulan cürufların çok az bağlayıcılık özelliği olduğunu veya bağlayıcılık özelliği olmadığını, fakat bazalta yakın mekanik özelliklere sahip olduğu için agrega olarak kullanılabileceğini ifade etmiştir (Shi vd., 2006). Cürufun bağlayıcı özelliklere sahip olması için hızlı soğutulması gerekmektedir. Eriyik cürufun soğutularak granüle cürufun elde edilmesi farklı metotlarla gerçekleştirilmektedir. Bu metotlardan birinde eriyik cüruf suyla dolu olan bir beton havuza dökülmekte ve granüle (kum boyutunda) yüksek fırın cürufu elde edilmektedir. Diğer yöntemde ise eriyik cüruf yüksek fırından çıkar çıkmaz, üzerine yüksek basınçlı su jetleri ile su püskürtülmekte ve direkt olarak granüle hale getirilmektedir. Bu yöntemde bir ton cüruf için ortalama üç ton su kullanılmaktadır. Nihai cüruf nemi %30 civarlarındadır. Su geri kazanılarak tekrar soğutma işleminde kullanılmaktadır. Diğer bir yöntemde ise peletleme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde de eriyik cüruf hızla soğutulmakta ve 300 devir/dk'lık bir döner tamburla havaya fırlatılmaktadır (Şekil 1.13).

Peletleme yönteminde bir ton cüruf için ortalama bir ton su kullanılmaktadır ve nihai cürufun nem içeriği yaklaşık %10 civarındadır. Peletleştirmenin avantajları, granüle cürufu soğutmakta ve aynı inceliğe öğütme esnasında daha fazla enerji tasarrufu sağlanması olarak ifade edilmiştir (Shi vd., 2006). Newman ve Choo (2003) ile Regourd (1986), peletleme yönteminin ekonomik olarak granülasyon metodundan yaklaşık 6 kat daha

uygun olduğunu belirtmişlerdir (Bilim, 2006). Yavaş soğutulan cürufta camsı faz yüzdesi genel olarak %90'ın üzerindedir (Niu vd., 2002).



Şekil 1.13. Peletleme yöntemi (Tokyay, 2003)

#### 1.4.3.3. Yüksek Fırın Cürufunun Hidrolik Reaktivite İndeksinin Belirlenmesi

Yüksek fırın cürufunun reaktivite indeksinin belirlenmesine yönelik ASTM C 595 ve ASTM C 1073 olmak üzere iki yöntem vardır. ASTM C 595 standardının esası, belirli oranlarda cüruf ve çimento karışımından oluşan cürufli çimentonun dayanımının normal Portland çimentosunun dayanımı ile karşılaştırılmasına dayanmaktadır. ASTM C 1073 ise, yüksek fırın cürufunun %20'lik NaOH çözeltisi ile 0,45 su/cüruf oranında karıştırılmasını ve 24 saat sonunda dayanımının gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. Elde edilen dayanım değeri, cürufun hidrolik reaktivite indisidir. ASTM C 1073 standardındaki metodun geliştirilmesindeki temel amaç, ASTM C 595 metodunda kullanılan çimentoların kimyasal özelliklerinden dolayı, cüruf ile karıştırıldığı durumda önemli dayanım farklarının oluşmasıdır. Bununla birlikte, ASTM C 1073'e göre hidrolik reaktivitesi test edilen farklı cürufların NaOH çözeltileriyle farklı etkileşimler gösterebileceği belirtilmiştir (Shi ve Day, 1996a).

ASTM C 989 standardında ise cüruf aktivitesi, %50 oranında cüruf ile karıştırılan çimento ile elde edilen karışımın ortalama dayanımının (SP), %100 çimento ile hazırlanan karışımın ortalama dayanımına (P) oranı ile (Eşitlik 1.12) değerlendirilmektedir.

$$\text{Cüruf aktivite indeksi} = \frac{SP}{P} \times 100 \quad (1.12)$$

Cüruf, aktivite indeksine bağlı olarak sınıf 80, sınıf 100 ve sınıf 120 olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Grade 80; düşük aktivite indeksine ve Portland çimentosuna göre daha düşük hidrasyon ısına sahiptir. Grade 100; normal aktivite indeksine sahiptir. Bağlayıcılık özellikleri açısından Portland çimentosuna en yakın özelliklere sahip olan sınıftır. Grade 120; yüksek aktivite indeksine sahiptir. Portland çimentosuna göre bağlayıcılık özelliği daha yüksektir. ASTM C 989'a göre 7 ve 28 günlük kür süreleri için gerekli olan cüruf aktivite indeksi değerleri aşağıda Tablo 1.6'da verilmiştir. Bu standartta cürufun -45 mikron elek altı malzeme içeriğinin maksimum %20, sülfür (S<sup>2</sup>) içeriği maksimum %2,5, sülfat iyon içeriği (SO<sub>3</sub>) de maksimum %4 olmalıdır. Pal vd., (2003), cürufun bağlayıcılık özelliğinin belirlenmesine yönelik temel kriter olarak ASTM C 989'u önermiştir.

Tablo 1.6. ASTM C 989'a göre sınır cüruf aktivite indeksi değerleri

| Cüruf Aktivite İndeksi, minimum, % | Son beş ardışık temsili numunelerin ortalaması | Herbir bağımsız örnek |
|------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------|
| 7 günlük indeks                    |                                                |                       |
| Sınıf 80                           | -                                              | -                     |
| Sınıf 100                          | 75                                             | 70                    |
| Sınıf 120                          | 95                                             | 90                    |
| 28 günlük indeks                   |                                                |                       |
| Sınıf 80                           | 75                                             | 70                    |
| Sınıf 100                          | 95                                             | 90                    |
| Sınıf 120                          | 115                                            | 110                   |

Cürufun bağlayıcılık özelliğinin belirlenmesine yönelik bir diğer yöntem de “hidrolik indeks” testidir. Keil (1952), ASTM C 989 standardına kıyasla, hidrolik indeks ile daha iyi aralıkların elde edildiğini, testlerde daha yüksek oranlarda cüruf kullanıldığı için (%70), bağlayıcılık özelliği açısından kaliteli cürufların düşük kalitelilerden daha kolay ayrıldığını ifade etmiştir (Pal vd., 2003). Cüruf hidrolik indeks deneylerinde aralık “%” cinsinden olup, 0-100 arasında veya 100'den yüksektir. Keil (1952) tarafından, yüksek fırın cürufunun hidrolik indeksinin belirlenmesine yönelik önerilen eşitlik şu şekildedir (Eşitlik 1.13):

$$HI_{70/30} = \frac{(a-c)}{(b-c)} \times 100 \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte;

a: t kür süresinde %70 cüruf / %30 Portland çimentosu dayanımı

b: t kür süresinde %100 Portland çimentosunun dayanımı

c: t kür süresinde %70 kuvars kumu %30 Portland çimentosunun dayanımını ifade etmektedir.

#### 1.4.3.4. Yüksek Fırın Cürufunun Reaktivite İndeksini Etkileyen Faktörler

Yüksek fırın cürufunun reaktivite indeksi cürufun kimyasal özellikleri, mineralojik özellikleri (camsı faz miktarı), inceliği, teste tabi tutulduğu malzemenin kimyasal yapısı, kür sıcaklıkları vb. birçok faktörden etkilenir (Shi vd., 2006). Yüksek fırın cürufu ile ilgili temel özellikler olan kimyasal özellikler, cüruf inceliği ve camsı faz miktarının cüruf reaktivitesi üzerine etkileri aşağıda detaylandırılmıştır.

##### 1.4.3.4.1. Kimyasal Özellikler

Cürufun kimyasal bileşimi, camsı faz miktarı ve reaktivite üzerinde önemli rol oynar. Birçok ülke cürufu oluşturan temel oksitlerden bir kısmının birbirine oranından yola çıkarak cüruf reaktivitesinde bazı sınır değerler belirlemişlerdir. Bununla birlikte  $S^{-2}$  gibi hidrolik reaktivite üzerinde olumlu etkisi olan bazı küçük bileşenlerin varlığı da göz ardı edilmemelidir (Shkolnick, 1986). Glukhovsky ve Raksha (1979), kür koşulları ve aktivatör tipine bakılmaksızın %40-50 arasında CaO ve %15-20 civarında  $Al_2O_3$  içeren cürufların en yüksek dayanımı verdiğini ifade etmiştir (Shi vd., 2006).  $Na_2CO_3$ , NaOH ve katı  $Na_2SiO_3$ 'in kullanıldığı aktivatörler arasında da en yüksek dayanımı katı  $Na_2SiO_3$  vermiştir.

Bununla birlikte kimyasal bileşim açısından cüruf bazik, nötral ve asidik olarak üç sınıfa ayrılır. Cüruf bazikliği de cürufun reaktivitesi üzerinde önemli rol oynar. Sabit bir baziklik oranında  $Al_2O_3$  oranının artmasıyla dayanımın da arttığı görülmüştür. Cürufun baziklik indeksinin belirlenmesine yönelik Tuliani vd., (1969)'un geliştirdiği ve Bauné vd. (2000) tarafından modifiye edilen eşitlik aşağıda verilmiştir (Eşitlik 1.14 ve Eşitlik 1.15).

Bu eşitliğe göre cüruf; baziklik indeksi (Bİ) <1,0 olduğu durumda asidik,  $1 < Bİ < 1,2$  olduğu durumda nötral,  $Bİ > 1,2$  için ise bazik olarak sınıflandırılmıştır.

$$Bİ = \frac{\sum \text{Bazik oksitler}}{\sum \text{Asidik oksitler}} \quad (1.14)$$

$$Bİ = \frac{\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + 0.5x(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)}{\text{SiO}_2 + 0.5x(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)} \quad (1.15)$$

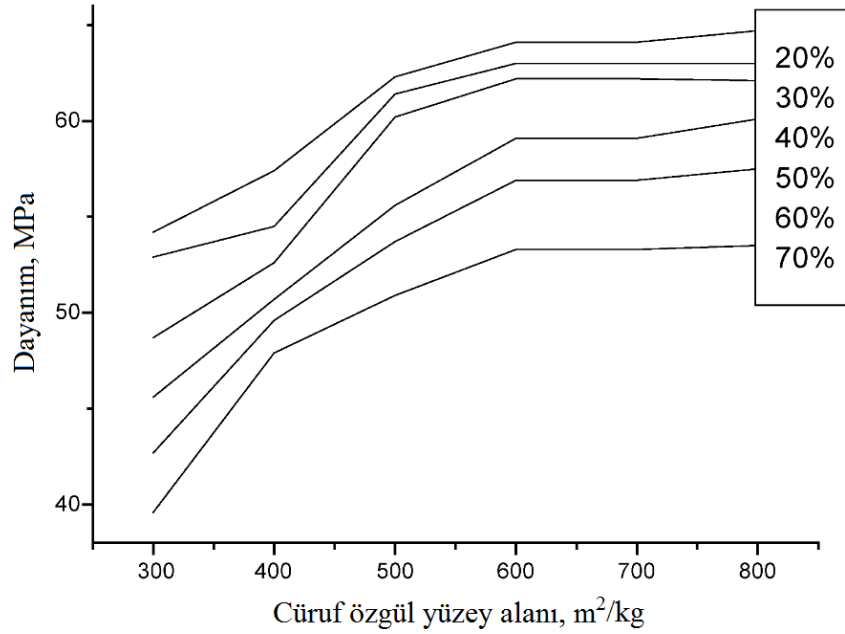
Frearson, (1986), camsı yapıda mervinit kristallerinin bulunması ile CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO miktarlarının artmasının cürufun reaktivitesini artırdığını, SiO<sub>2</sub> miktarının artmasının ise cürufun reaktivitesini azalttığını belirtmiştir (Pal vd., 2003). Frearson ve Higgins (1992), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin, cürufun sülfat etkilerine karşı dayanıklılığını düşürdüğünü ve sülfat etkilerine karşı iyi derecede bir performans için, MgO içeriğinin yaklaşık %13 olması gerektiğini ifade etmiştir (Pal vd., 2003).

#### 1.4.3.4.2. Camsı Faz İçeriği

Yüksek fırın cürufunda camsı faz hidrolik reaktivitede en önemli ve kritik faktördür. Camsı fazda kristalleşme derecesi ve dolayısıyla da cürufun bağlayıcılık kalitesi soğutma esnasındaki prosedüre bağlıdır. Bununla birlikte cürufun kimyasal yapısı, demir üretimi esnasındaki işlemlere de bağlıdır. Literatürde yapılan çalışmalara göre cüruftaki camsı yapı oranı ile cürufun reaktivitesi arasında doğrudan bir korelasyon yoktur. Birçok uluslar arası standart cürufun reaktivitesini camsı faz içeriği yerine tek eksenli basınç dayanımı ile değerlendirmektedir. Glukhovsky vd. (1981) ile Pal vd. (2003), cürufun reaktivitesinin; fiziksel, kimyasal, yapısal, camsı ve kristal yapı arasındaki etkileşimlere bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Shi vd., 2006). Demoulian vd. (1980) ile Frearson ve Uren (1986), mervinit gibi bazı kristallerin camsı yapılar içerisinde hapsedildiğini ve böylece camsı yapının daha reaktif hale geldiğini belirtmişlerdir (Shi vd., 2006). Pal vd. (2003), cürufun yüksek aktiviteye sahip olması için camsı faz miktarının en az %90 olması gerektiğini ifade etmiştir.

#### 1.4.3.4.3. Cüruf İnceliği

Cürufun inceliği, bütün bağlayıcı maddelerde olduğu gibi reaktivite özelliği üzerinde büyük etkiye sahiptir. Cüruf inceliğinin artmasıyla birlikte dayanım değerleri de artar. Ancak gerek ekonomik, gerekse priz alma süresi ve büzülme çatlakları problemlerinden dolayı cüruf inceliği belirli bir noktaya kadar sınırlandırılmaktadır. Pratikte genel olarak cüruf inceliği 350-450 m<sup>2</sup>/kg arasında değişmektedir. Daha iyi performans için cüruf inceliğinin çimento inceliğinden daha yüksek olması gerektiği belirtilmiştir (Pal vd. 2003). Niu vd. (2002)'de cüruf inceliğinin artması ile birlikte hidratasyon derecesinin arttığını ortaya koymuştur (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Portland çimentosuna katkı olarak kullanıldığı durumda cüruf inceliğinin 28 günlük dayanım değerlerine etkisi (Niu vd. 2002)

Wang vd. (2005), yüksek fırın cürufunun reaktivitesinde 0-20 µm tane boyutunun önemli rol oynadığını, hidratasyon sürecinde özellikle <5 µm tanelerin çok önemli olduğunu, >20 µm'ye sahip cüruf tanelerinin reaktivitelerinin düşük olduğunu ve ilk yedi günlük kür süresinde dayanım kazanımına minimum katkı sağladığını belirtmiştir. Çimentoya katkı olarak kullanıldığı durumda 28 günlük dayanım değerini artırmak için cürufun 40 µm boyutunun altına öğütülmesi önerilmiştir.

Wan vd. (2004), aynı yüzey alana sahip cüruf numuneleri için  $<3 \mu\text{m}$  tane miktarı daha fazla olanın daha yüksek erken dayanıma,  $3-20 \mu\text{m}$  tane miktarı daha fazla olanın ise daha yüksek uzun dönem dayanımına sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Osbaeck (1989), Shi ve Li (1989a) ve Wang vd. (1994), cüruf inceliğinin artması ile birlikte aktivatör, çimento veya kireç kullanılması durumunda bağlayıcı içeren karışımlarda dayanım değerlerinin de arttığını belirtmişlerdir (Shi vd., 2006).

#### 1.4.4. Yüksek Fırın Cürufunun Alkali Aktivasyonu

Yüksek fırın cürufu ince öğütüldüğünde ortamda bir aktifleştirici ve nem varlığında puzolanik özellikleri hızlanabilir veya hidrolik özellik kazanabilir. Portland çimentosuna katkı olarak kullanıldığında yüksek fırın cürufunun reaksiyonunun; i) çimentonun yapısında bulunan alkali bileşikler ile reaksiyona girmesi ii) çimento hidrasyon ürünü olan  $\text{Ca(OH)}_2$  ile reaksiyona girmesi şeklinde iki aşamadan oluştuğu belirtilmektedir (Erdoğan, 2003).

Hidrasyon genel olarak çimento için karışım suyunun çimento ile reaksiyona girmesi ve bağlayıcı özelliğe sahip ürünlerin oluşması olarak tanımlanabilir. Alkali aktive bağlayıcılarda hidrasyon ise; cüruf, uçucu kül, metakaolin vb. puzolanik özelliğe sahip maddelerin, su/çözelti ortamında aktivatör ile aktifleştirilmesi ve kimyasal reaksiyonlar ile bağlayıcı fazların oluşması olarak tanımlanabilir. Alkali aktivasyonda reaksiyon mekanizması; a) puzolanik özelliğe sahip reaktif minerallerin katı bağlarının alkali hidroksitlerle kırılarak parçalanması/koparılması ve reaksiyona girebilir Ca, Si, Al iyon türlerinin gözenek suyuna salınması b) iyonların birleşerek yoğunlaşması ve hidrasyon mekanizması sonucu C-S-H, C-A-H gibi bağlayıcı fazların oluşması ve sonrasında sertleşme işleminin gerçekleşmesi olarak iki adımda gerçekleşmektedir (Shi vd., 2006).

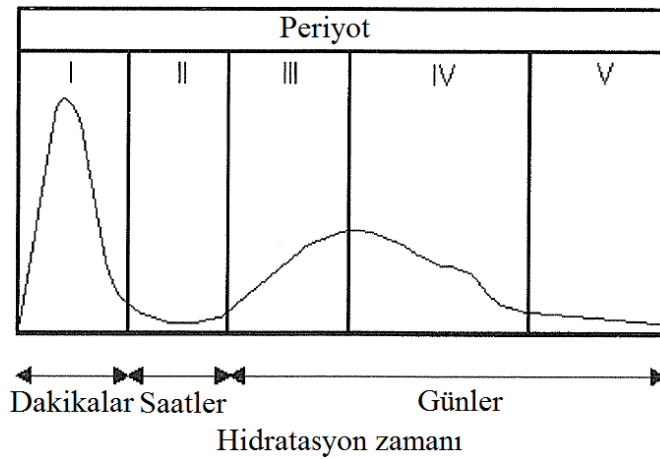
Yüksek fırın cürufu çimentolarının kullanımında alkali aktivatör ortama; i) suda çözülerek ii) cüruf ile öğütme esnasında karıştırılarak iii) suyun karışım ortamında ilavesinden önce cüruf ile karıştırılarak olmak üzere üç şekilde ilave edilebilir. Karışım ortamına aktivatör ilavesi ve aktifleştirme işlemi aktivasyon derecesini önemli derecede etkilemektedir.

Çimentonun hidrasyonu günümüzde hala tam olarak anlaşılamamıştır. Alkali aktive cüruf çimentolarının hidrasyonu ise çimentonun hidrasyonundan daha karmaşıktır. Çünkü cürufların kimyasal özellikleri üretim kaynaklarına bağlı olarak büyük değişiklikler

arz etmektedir. Hatta aynı işletmeden elde edilen cürufun özellikleri dahi zamandan zamana farklı olabilmektedir. Ayrıca alkali aktivatör tipi ve dozajı da hidratasyon mekanizmasının yanında, oluşan hidratasyon ürünlerinde ve mikroyapı özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Dolayısıyla aktivatör tipi, dozajı, karışım ortamına ilave şekli,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$  kullanıldığı durumlarda modül oranı ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ), kür sıcaklığı, su/cüruf oranı, cüruf kimyası/tipi ve inceliği gibi faktörler, alkali aktivasyonda etkili faktörler olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu çimentoları ile bu çimentolardan elde edilecek beton benzeri yapılar üzerindeki araştırmalar büyük önem ve gereklilik arz etmektedir (Shi vd., 2006).

#### 1.4.4.1. Çimentoda Hidratasyon ve Hidratasyon Isısının Değerlendirilmesi

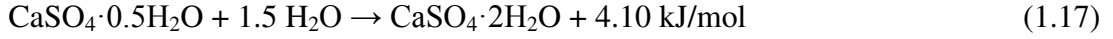
Portland çimentosunda hidratasyon kimyasının anlaşılmasına yönelik yapılan kalorimetrik araştırmalar büyük önem taşımaktadır. Portland çimentosunda erken hidratasyon, ısı ölçüm eğrilerine bağlı olarak beş periyotta ele alınabilir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Portland çimentosunun hidratasyon periyotlarının şematik gösterimi (Shi ve Day, 1995)

Burada birinci periyot başlangıç (ön-indükleme) periyodudur. Bu periyotta görülen pik'in; alkali sülfatların ve alüminatların hızla çözünmesi,  $\text{C}_3\text{S}$ 'in başlangıç hidratasyonu ve Aft oluşumundan ileri geldiği Jawed vd. (1983) tarafından rapor edilmiştir (Shi vd., 2006). Ayrıca Bensted (1987), birinci periyottaki pikin, çimentonun ıslanması sonucu oluşan ısıdan, serbest kirecin hidratasyonundan ve  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 'nun  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ya

hidratlaşmasından kaynaklandığını (Eşitlik 1.16 ve Eşitlik 1.17) belirtmiştir (Shi vd., 2006).



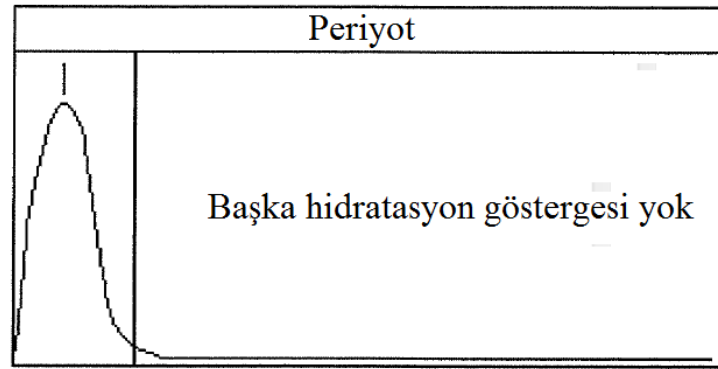
Hidratasyon ısısı eğrisi bu periyotta azalır ve ikinci periyoda geçilir. Bu periyot indüklemeye periyodudur ve birkaç saat sürer. Bu periyodu üçüncü periyotta artan ve dördüncü periyotta azalan, temel hidratasyon piki izler. Bu iki periyotta ölçülen hidratasyon ısısı, birinci periyotta ölçülenden düşüktür. Üçüncü periyotta temel bağlayıcı reaksiyonu olan  $\text{C}_3\text{S}$ 'ten  $\text{C-S-H}$  oluşumu söz konusu olup, etrenjitin ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) monosülfata ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) dönüşümü de gözlenebilir. Dördüncü periyotta azalarak devam eden kimyasal reaksiyon ve difüzyon sürecinde hidratasyon ürünlerinin oluşumu ve mikroyapının gelişimi devam eder. Beşinci periyot ise mikro yapının gelişerek yoğunlaştığı yavaş difüzyon sürecinin gerçekleştiği son periyottur.

#### 1.4.4.2. Aktivatör Tipinin Yüksek Fırın Cürufunun Hidratasyonuna Etkisi

Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun kimyasal özelliklerinin, aktivatör tipinin ve dozajının, hidratasyon ısısı özelliklerini etkileyen en belirleyici faktörler olduğu konusunda görüş birliğine varılmıştır (Shi vd., 2006). Shi ve Day (1995), farklı alkali aktivatörler kullanılarak aktifleştirilen yüksek fırın cürufunun hidratasyon ısılarına yönelik eğrileri üç sınıfa ayırmıştır.

Sınıf I'de Birinci, yüksek fırın cürufu, su veya  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  çözeltisi bulunan karşımın  $25^\circ\text{C}$  ve  $50^\circ\text{C}$ 'deki hidratasyonunun incelenmesine yönelik olup ilk dakikalarda bir pik gözlenmiş, daha sonraki 72 saatlik periyotta ise herhangi bir pik gözlenmediği belirtilmiştir. Ayrıca priz ve sertleşme olaylarının da gerçekleşmediği Şekil 1.16'da görülmektedir (Shi ve Day, 1995). Ancak cüruf kimyasının değişmesi ile priz alma ve sertleşme olaylarının gerçekleşebileceği unutulmamalıdır. Royak vd. (1978) ve Teoreanu (1991)'e göre, yüksek fırın cürufu tanecikleri su ile temas ettiklerinde,  $\text{OH}^-$  iyonlarının polarizasyonu etkisi altında, cüruf taneciklerin yüzeylerindeki Si-O, Al-O ve Ca-O bağları kırılmaktadır (Shi vd., 2006).

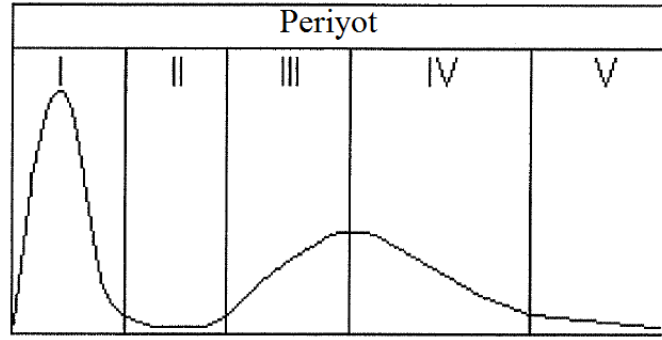
Rajaokarivony-Andriambololona vd. (1990)'a göre, çözölen tanecikler su içerisinde;  $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{-2}$ ,  $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^{-}$ ,  $(\text{H}_4\text{Al}_4)^{-}$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  şeklinde bulunmaktadır (Shi vd., 2006). Ayrıca Ca-O bağları, Si-O ve Al-O bağlarından daha zayıf olduğu için, ortamdaki  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının konsantrasyonunun,  $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{-2}$ ,  $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^{-}$ ,  $(\text{H}_4\text{Al}_4)^{-}$  iyonlarından yüksek olduğu ve cüruf tanecikleri üzerinde Si-Al'ce zengin bileşiklerin tabakalar halinde oluştuğu belirtilmiştir. Si-Al'ce zengin tabakalar suyun bünyesindeki  $\text{H}^{+}$  iyonlarını adsorbe ederek ortamda  $\text{OH}^{-}$  iyonlarının ve ortamın pH'ının yükselmesine neden olur. Buradaki  $\text{OH}^{-}$  iyonlarının, sıcaklığın arttığı durumda dahi Si-O ve Al-O bağlarını yeterince kıramadığı ve ortamda yeterince C-S-H, C-A-H ve C-A-S-H gibi bağlayıcı hidratasyon ürünlerinin oluşamadığı belirtilmiştir.



Şekil 1.16. Sınıf I için hidratasyon periyotlarının şematik gösterimi (Shi ve Day, 1995)

Sınıf II'de, hidratasyon ısısı eğrisi Portland çimentosundaki hidratasyon ısısı eğrisinin yaklaşık aynıdır. Birinci periyotta başlangıç pikinin, ikinci periyotta indüklemenin, üçüncü ve dördüncü periyotlarda artan ve azalan pik eğrilerinin ve son periyotta da yavaş difüzyon sürecinin gerçekleştiği görölmektedir (Şekil 1.17).

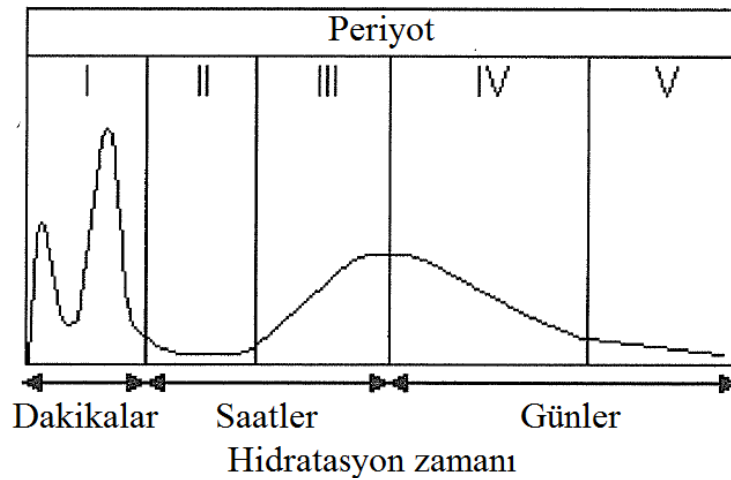
Birinci periyottaki pikin; yüksek fırın cürufunun, aktivatör ve su bulunan karışım ortamında ıslanmasından ve cüruf taneciklerinin çözünmeye başlamasından kaynaklandığı, ikinci pikin ise; cürufun hidratasyonunun hızlanmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu diyagramın, sodyum hidroksit (NaOH) ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun tipik hidratasyon ısısı diyagramı olduğu rapor edilmiştir (Shi ve Day, 1995). Fakat aktivatör kimyasının, dozajının ve hidratasyon ısısının hidratasyon ısısı eğrisinin pozisyonu ve piklerin büyüklüğü üzerinde önemli etkiye sahip oldukları göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sınıfta aktivatörün pH değeri yüksektir.



Şekil 1.17. Sınıf II için hidratasyon periyotlarının şematik gösterimi (Shi ve Day, 1995)

Aktivatör çözeltileri cüruf ile karıştırıldığında  $\text{OH}^-$  iyonları sadece Ca-O bağlarını değil, aynı zamanda camsı ve amorf fazlardan önemli derecede Si-O ve Al-O bağlarını kırarak, kararsız, tepkimeye girebilir Si ve Al iyonlarının oluşmasını sağlar.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H, C-A-H ve C-A-S-H'tan daha fazla çözülebilir olduğu için çözelti ortamında çöktürülemez. Böylece düşük Ca/Si oranına sahip ve çözünürlüğü zayıf olan C-S-H, C-A-H ve C-A-S-H ürünleri hızlı bir şekilde ince bir tabaka halinde çökeler (Shi, 1997). Burada çökelen tabaka daha fazla alkali aktivasyonun gelişmesini engellemektedir. Dolayısıyla geriye kalan reaksiyona girememiş cüruf kısımları agrega görevi yapmaktadır.

Sınıf III'te birinci periyotta bir başlangıç periyodu pikini hemen izleyen ikinci bir başlangıç piki ve indüklenme periyodunu izleyen hızla gelişen üçüncü bir pik daha gözlenmiştir (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Sınıf III için hidratasyon periyotlarının şematik gösterimi (Shi ve Day, 1995)

Başlangıç periyodundaki birinci pik, aktivatör kimyası ve hidrasyon sıcaklığına bağlı olarak ikinci başlangıç pikinden yüksek veya düşük olabilir. Ayrıca aktivatör dozajı, cüruf aktivitesi ve hidrasyon sıcaklığına bağlı olarak başlangıçtaki iki pikin birleşebileceği belirtilmiş olup, 50°C'de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu çimentosunun hidrasyonunda gözlenmiştir (Shi ve Day, 1995, Shi ve Day, 1996b). Yukarıdaki şematik diyagram; 25°C'de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 50°C'de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve 25 ve 50°C'de NaF ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu çimentosunun hidrasyonunu temsil etmektedir.

Burada birinci başlangıç pikinin cüruf taneciklerinin ıslanmasından ve çözünmesinden, izleyen ikinci pikin ise ortamdaki Ca<sup>+2</sup> iyonlarının aktivatörden gelen anyon grupları ile reaksiyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Shi ve Day, 1995, Shi ve Day, 1996b). Fernandez-Jimenez ve Puertas (2003), buradaki reaksiyonun ve oluşan reaksiyon ürünlerinin, priz alma ve dayanım özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynadığını belirtmiştir. Cüruftan gelen Ca<sup>+2</sup> ve aktivatörden gelen silikat iyonlarından oluşan C-S-H (ikinci pik için), Brough ve Atkinson (2002)'de NMR analizleri ile doğrulanmıştır.

Yu ve Wang (1990), yüksek fırın cürufunun NaOH ile aktifleştirilmesinde ilk yedi günde depolimerizasyonun meydana geldiğini, 7 ila 28 gün arasında ise polimerizasyon sürecinin gerçekleştiğini ifade etmiştir. Zhong ve Yang (1993) ise, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile yüksek fırın cürufunun aktifleştirilmesinin polimerizasyon sürecinden ibaret olduğunu belirtmiştir. Bu durum Lu (1989) ve Yu ve Wang (1990) tarafından doğrulanmıştır. Bunlara ilaveten, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>'ın aktivatör olarak kullanıldığı durumda, aktivatör kimyasından dolayı ortamda bulunan polimerize silikatlar, cüruf tanecikleri arasında köprüler oluşturmakta ve cüruf tanecikleri arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Dolayısıyla bu durum Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile aktifleştirilmiş cürufun diğer aktivatörlerle aktifleştirildiğinden daha yüksek dayanım sonuçlarını vermesinin nedeni olarak gösterilebilir (Shi vd., 2006).

Aktivatör kimyası ve dozajına bağlı olarak iki veya fazla aktivatör kombinasyonunun hidrasyon ısısı özelliklerini ve toplam hidrasyon ısısı değerini değiştirebilir. NaOH miktarındaki artış hidrasyon derecesini artırırken, daha fazla Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesi hidrasyonu geciktirici veya azaltıcı yönde rol oynayabilir (Fernandez-Jimenez ve Puertas, 2003).

Fernandez-Jimenez vd. (1999), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O+NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaOH kullanarak 2:1 oranında agrega:cüruf kullanarak %3 ve %4 Na<sub>2</sub>O dozajlarında hazırladığı örneklerle 3-

7-28-90-180 günlük kür süreleri sonunda basınç dayanımı testleri uygulamıştır. Testler sonucunda aktivatör tipine bağlı olarak bütün kür süreleri için basınç dayanımları  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$  şeklinde sıralanmıştır. Çalışmaya göre aktivasyonu etkileyen en önemli parametrenin aktivatör dozajı, kür sıcaklığı ve yüksek fırın cürufu inceliği ile kıyaslandığında aktivatör tipi olduğu belirtilmiştir.

Bakharev vd. (1999), %4 Na dozajı için 0,75-1,0-1,25 ve 1,5 modül oranlarında 1:2 oranında cüruf:kum kullanarak hazırladığı örneklerde 28 günlük kür süresinde en yüksek dayanım değerlerini NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ve normal Portland çimentosu ile kıyaslandığında  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  kullanıldığı durumda elde etmiştir.

Krizan vd. (2005) yılında sodyum silikat ve sodyum metasilikat kullanarak yaptığı çalışmada, hidrasyon mekanizmasını ve dayanımı kontrol eden en önemli faktörün aktivatör tipi olduğunu ifade etmiştir. Sodyum metasilikat kullanıldığı durumda dayanım kazanımının daha hızlı olduğu ve daha yüksek dayanım değerleri ürettiği ortaya konulmuştur.

Atiş. vd. (2009), %4-6-8 Na aktivatör dozajlarında bağlayıcı, kum ve su/bağlayıcı kullanarak hazırlanan numunelerde 7-90 günlük basınç dayanımlarını incelemiştir. Çalışmada aktivatör olarak NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve 0,75-1,0-1,25 ve 1,50 modül oranlarında sodyum silikat kullanılmıştır. Normal Portland çimentosu ise kontrol amaçlı kullanılmıştır. Bu çalışmada en yüksek dayanım değerleri, değişen modül oranları için sodyum silikat kullanıldığı durumda elde edilmiştir. En düşük dayanım değerleri ise NaOH numunelerinden elde edilmiştir.

#### **1.4.4.3. Aktivatör Dozajının Yüksek Fırın Cürufunun Hidratasyonuna Etkisi**

Yüksek fırın cürufunun hidrasyonunda, cüruf ve aktivatör kimyasına bağlı olarak, aktivatör dozajının artması ile hidrasyon derecesi ve oluşan kümülatif hidrasyon ısı artmaktadır (Shi ve Day, 1995; Krizan ve Zivanovic, 2002; Cincotto vd., 2003).

Fernandez-Jimenez vd. (1999), aktivatör dozajının artmasının hidrasyon reaksiyonunu hızlandırdığını, azalmasının ise geciktirdiğini ifade etmiştir. Ayrıca aktivatör dozajının artırılmasının efflorasans etkisi oluşturduğu ve aktivatör tipi, cüruf tipi ve kür sıcaklığına bağlı olarak gevreklik problemlerine yol açtığı belirtilmiştir. Aktivatör dozajının artırılması aynı zamanda ekonomik açıdan dezavantajdır.

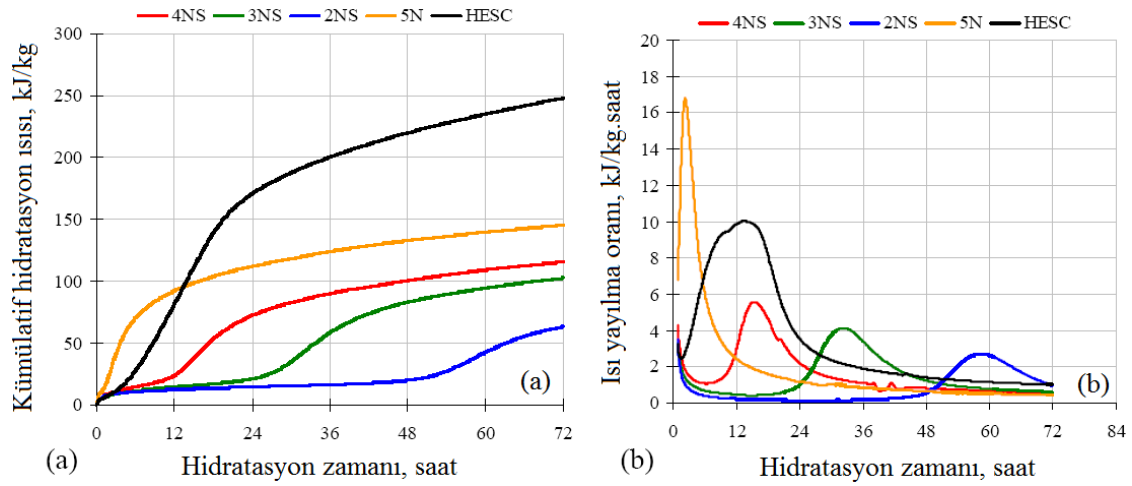
Bakharev vd. (1999), artan aktivatör dozajlarıyla birlikte dayanım değerlerinin yanı sıra büzülme çatlaklarının da paralel bir şekilde arttığını belirtmiştir. Bununla birlikte aynı çalışmada, alkali aktive cürufların, hızlı priz alan çimentolar gibi davranış sergilediği ifade edilmiştir.

Krizan vd. (2005), sodyum silikat ve sodyum metasilikat kullanarak yaptığı çalışmada, aktivatör konsantrasyonunun artması ile dayanım değerlerinin önemli derecede arttığını ortaya koymuştur.

Chang (2003), alkali aktivatör dozajının artırılmasının ortamın pH değerini yükselttiğini ve dolayısıyla erken başlayan hidratasyon reaksiyonundan dolayı priz başlangıcı ve bitiş süresinin kısaldığını belirtmiştir. Sodyum silikat bazlı aktivatörlerde dozaj  $\text{Na}_2\text{O}$  (sodyum silikat ve  $\text{NaOH}$ 'tan gelen) ve  $\text{SiO}_2$  (sodyum silikattan gelen) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Aktivatör dozajını artırmak sodyum silikat veya  $\text{NaOH}$  miktarını artırarak mümkün olabilir. Sodyum silikat miktarı artırılırsa, ortamda daha fazla  $\text{SiO}_3^{-2}$  iyonu varlığı daha çok  $\text{H}^+$  iyonunun çözünmesini sağlayacak ve reaksiyon derecesi artacaktır. Diğer taraftan  $\text{NaOH}$  miktarını artırarak dozaj artırılırsa, ortamda daha fazla  $\text{Na}^+$  iyonu varlığı daha fazla  $\text{OH}^-$  iyonu çözünmesini sağlayacak ve daha çok  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu çözünecektir. Böylece reaksiyon oranı da paralel olarak artacaktır. Sabit bir dozaj için  $\text{SiO}_2$  miktarı artırıldığı zaman priz başlangıç ve bitiş önemli derecede kısalmaktadır. Sabit bir  $\text{SiO}_2$  dozajı için  $\text{Na}_2\text{O}$  başlangıçta priz başlangıcı ve bitişini azaltırken, belli bir değerden sonra önemsiz hale gelmektedir. Dolayısıyla, yüksek fırın cürufunun aktifleştirilmesinde sodyum silikat konsantrasyonu ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2$ ) erken hidratasyona neden olmaktadır.  $\text{NaOH}$ 'tan gelen  $\text{Na}_2\text{O}$  daha çok cüruf taneciklerindeki  $\text{Ca}^{+2}$  iyonunun çözünmesine yardımcı olmaktadır.

Cincotto vd. (2003), %5  $\text{Na}_2\text{O}$  (5N) dozajında  $\text{NaOH}$  ve %2,5 (2N), %3,5 (3N) ve %4,5  $\text{Na}_2\text{O}$  (4N) oranlarında  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,7\text{SiO}_3$  ile yüksek fırın cürufu kullanarak yaptığı çalışmada, aktivatör tipi ve dozajının hidratasyon özellikleri üzerine etkisini araştırmıştır.  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,7\text{SiO}_3$  aktivatörü için modül oranı sabit tutulmuş ve sadece cürufun ağırlıkça belirli yüzdeleri için  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajı artırılmıştır. Çalışmada kontrol numuneleri olarak yüksek erken dayanıma sahip Portland çimentosu (HESC) kullanılmıştır. Bu çalışmada  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajının artması ile birlikte ortamın bazikliğinin ve cürufun çözünebilirliğinin artmasına paralel olarak indüklemeye periyodunun kısaldığı veya tamamen ortadan kalktığı gözlenmiştir. Dolayısıyla hidratasyon derecesinin de arttığı görülmektedir. İlk 6 saat içinde en yüksek hidratasyon ısı seviyesi 5N kullanıldığı durumda elde edilmiş ve indüklemeye periyodu

gözlenmemiştir. Bütün  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,7\text{SiO}_3$  örneklerinde indüklemeye periyodu gözlenmiştir. İndüklemeye periyodu boyunca hidratasyon yavaş gerçekleşmektedir.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,7\text{SiO}_3$  örneklerinde 1,7 sabit modül oranı için  $\text{SiO}_2$  oranının artması ile birlikte reaksiyon derecesinin arttığı görülmektedir (Şekil 1.19). Cincotto vd. (2003). Ayrıca, 1,7 modül oranı için  $\text{Na}_2\text{O}$  oranına paralel olarak  $\text{SiO}_2$  oranının artması durumunda, pasta örneklerinde büzülme çatlaklarının da arttığı ortaya konulmuştur.



Şekil 1.19. Aktifleştirilmiş cüruf ve yüksek erken dayanımlı çimento örneklerinin a) kümülatif hidratasyon ısı, b) Zamana bağlı ısı yayılma oranları (Cincotto vd., 2003)

Zivika (2007), 1:3 cüruf/kum oranında hazırladığı harç örnekleri üzerinde  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,13\text{SiO}_3$  ile %3-%5 ve %7  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajlarında yaptığı çalışmada, dozaj oranının artması ile birlikte priz başlangıcı normal çimento ile kıyaslandığında %3 ve %5  $\text{Na}_2\text{O}$  için %70-85, priz sonu ise %61-83 iken, %7 dozaj oranında priz başlangıcı “sıfır” ve bitişi %83 olarak gerçekleşmiştir. Dolayısıyla  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,13\text{SiO}_3$  ile hazırlanan örneklerde dozaj oranının artması ile birlikte erken priz başlangıcı ve bitişinden dolayı işlenebilirlikte önemli derecede azalma oluştuğunu görülmüştür. NaOH kullanıldığında dozajdan bağımsız olarak priz başlangıcı normal çimentoya nazaran %48 oranında, bitişi ise %32 oranında kısalmıştır.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanıldığında ise %3-5  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajlarında priz başlangıç ve bitişi sırasıyla %56 ve %41 iken,  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajı %7 olduğunda bu oranlar sırasıyla %70 ve %41 olmuştur. Yani harç daha erken priz almaya başlamıştır. Dolayısıyla aktivatör tipi ve dozajının priz başlangıç ve bitiş zamanları ile işlenebilirlik özellikleri üzerinde önemli etkisinin bulunduğu görülmektedir.

Zivika vd. (2007) ayrıca, değişik modül oranlarında  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ın genel olarak sırasıyla 50:1-10:1 oranlarında  $\text{SiO}_2^{-2}/\text{HSiO}_3^{-}$  ile  $\text{SiO}_3^{-2}/\text{HSiO}_3^{-}$  iyonlarına bağlı olarak  $\text{SiO}_3^{-2}$  iyonları içerirken;  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün  $\text{Na}^+$  katyonları ve  $\text{OH}^{-}$  ile  $\text{CO}_3^{-2}$  anyonları içerdiğini belirtmiştir. Silikat iyonları, aktivatörün yapısında başlangıçtan itibaren bulunduğu için, aktifleştirilmiş bağlayıcılarda hidrasyon ve sertleşme olaylarını önemli derecede etkilemekte ve belirleyici rol oynamaktadır. Ancak,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aktivatörleri karışım ortamlarına ilave edildikten sonra  $\text{SiO}_3^{-2}$  iyonlarının oluşumu söz konusu olabilmektedir.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ile  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  arasındaki priz alma ve işlenebilirlik olaylarında tersi durumların görülmesinin, aktivatörlerin yapısında başlangıçta bulunan anyon ve katyonlardan kaynaklandığı söylenebilir.

Al-Otaibi (2008), 1,0 modül sodyum-metasilikat için aktivatör dozajının (% $\text{Na}_2\text{O}$ ) %4'ten %6'ya artması ile birlikte dayanım değerlerinin önemli oranda arttığını ve porozitenin düştüğünü; 1,65 modül oranında sodyum silikat kullanıldığı durumda aktivatör dozajının %4'ten %6'ya artması ile dayanımın arttığını, paralel olarak porozitenin de arttığını ifade etmiştir.

Atiş vd. (2009), %4-6-8 Na aktivatör dozajlarında bağlayıcı, kum ve su/bağlayıcı ile hazırlanan numunelerde 7-90 günlük basınç dayanımlarını incelemiştir. Çalışmada aktivatör olarak  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve 0,75-1,0-1,25 ve 1,50 modül oranlarında sodyum silikat kullanılmıştır. Aktivatör dozajının artması durumunda dayanım değerleri de artmıştır.  $\text{NaOH}$  numuneleri bütün kür sürelerinde, çimento numunelerine göre düşük dayanım üretmiştir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sadece %8 Na dozajında 28 ve 90 günlük kür sürelerinde çimento numunelerinden yüksek dayanım üretmiştir. Çalışmada Na dozajının artması ile birlikte eğilme dayanımlarının da arttığı görülmüştür.

Ravikumar vd. (2010), aktivatör dozajının artması ile birlikte, uçucu kül ve cüruf ile hazırlanan beton örneklerinde dayanım değerlerinin arttığını belirtmiştir.

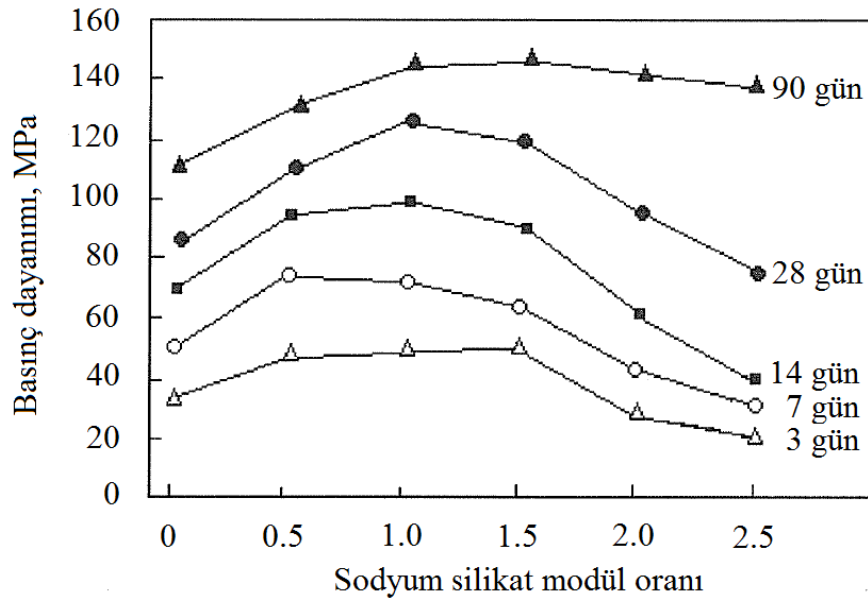
#### **1.4.4.4. Aktivatör Modül Oranının Yüksek Fırın Cürufunun Hidrasyonuna Etkisi**

Alkali aktive yüksek fırın cürufu çimentolarının özellikleri üzerinde aktivatör modül oranının (Ms) önemli derecede etkisi vardır. Modül oranı sodyum silikatın kimyasal yapısını oluşturan bileşenlerden  $\text{SiO}_2$ 'nin  $\text{Na}_2\text{O}$ 'ya oranıdır. Modül oranını artırmak, sodyum silikatta anyon konsantrasyonunu artırır. Anyonlar cüruf yüzeyinden çözülerek

ayrılan  $\text{Ca}^{+2}$  ile reaksiyona girer ve ilk C-S-H ürünlerini oluşturur (Shi ve Li, 1989b). C-S-H jelleri cüruf yüzeylerine hemen çöker ve dayanım kazanımı başlar.

Optimum modül oranı cüruf türüne göre değişebilir. Wang vd. (1994), asidik, nötral ve bazik cüruf örnekleri üzerinde 0,75-3,0 modül oranları arasında yaptığı çalışmada 28 günlük dayanım değerleri için en yüksek dayanım değerlerini bazik cüruf örneklerinden elde etmiştir. Sabit bir aktivatör dozajı için  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  modül oranı, yüksek fırın cürufunun hidratasyonunu önemli derecede etkiler. Krizan ve Zivanovic (2002), hidratasyon derecesinin,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 'nin modül oranına bağlı olarak gecikebileceğini ve azalabileceğini belirtmiştir. Özellikle yüksek fırın cürufunun ağırlıkça %6  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajının altındaki dozajlarda bu durum daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Shi ve Li (1989a), fosfor cürufu kullanarak aktivatör modül oranının 3-90 günlük kür süresi boyunca cüruf aktivasyonu üzerine etkisini ve dayanım kazanımını araştırmıştır (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. Modül oranının dayanım kazanımına etkisi (Shi ve Li, 1989a)

Çalışmada %3  $\text{Na}_2\text{O}$  içeriğine sahip alkali aktive cüruf pastaları kullanılmıştır. Aşağıdaki şekilden görüleceği üzere, 0,5-1,5 modül oranlarında dayanım kazanımının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Ancak sodyum silikatın 0,5 modül oranının altında ve 1,5 modül oranının üzerindeki bileşimleri için numune dayanımlarının düştüğü görülmektedir. Çalışmada modül oranı  $\text{NaOH}$  ile ayarlanmış olup,  $\text{NaOH}$  ile

aktifleştirilmiş cüruf pastalarının dayanımlarının, 0,5 modül oranındaki numunelerin dayanımlarından küçük olduğu görülmüştür.

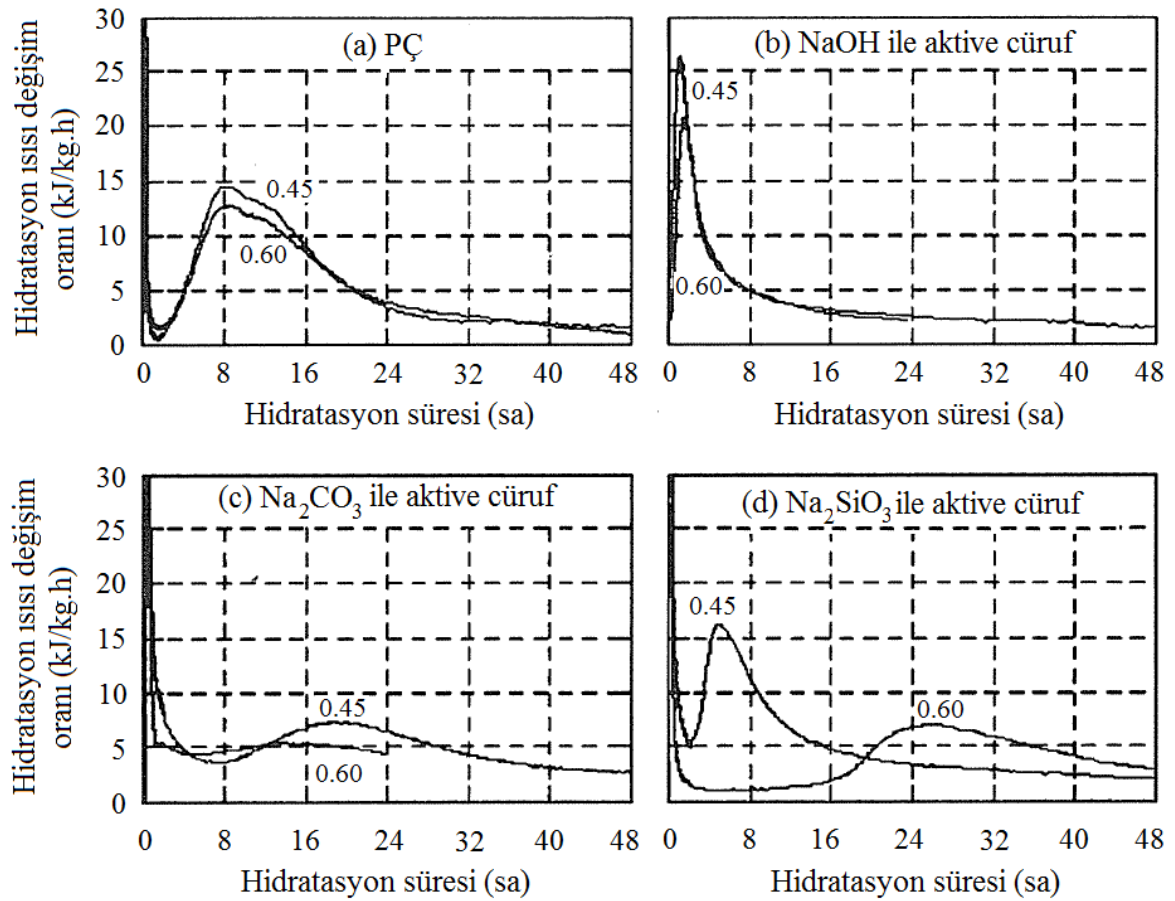
Bakharev vd. (1999), %4 Na dozajı için 0,75-1,0-1,25 ve 1,5 modül oranlarında 1:2 oranında cüruf:kum kullanarak hazırladığı örneklerde 28 günlük kür süresinde en yüksek dayanım değerini 1,25 modül oranında ( $>30$  MPa) elde etmiştir. Fakat erken kür süresinde modül oranının artması ile dayanım değerlerinin düştüğü görülmüştür. İlk 7 günde %4-6 ve %8 Na dozajlarında en yüksek dayanım değerleri 0,75 modül oranında elde edilirken, 7 günden sonra 1,25 modül oranında elde edilmiştir. Artan modül oranları priz zamanlarını oldukça kısaltmıştır. Modül oranının artmasıyla işlenebilirlik kayıplarının arttığı ve en düşük işlenebilirlik derecesinin 1,5 modül oranında gerçekleştiği belirtilmiştir. Artan aktivatör dozajlarında bütün modül oranlarında dayanım kazanımının arttığı görülmüştür.

Krizan ve Zivanovic (2002)'de sodyum silikat modül oranlarının (0,6-0,9-1,2-1,5) hidrasyon mekanizması ve dayanım özelliklerinin araştırılmasına yönelik 1:3 cüruf/agrega karışımından yaptığı çalışmada, modül oranının artması ile birlikte indüklemeye periyodunun uzadığını ve kümülatif hidrasyon ısısının düştüğünü ifade etmiştir. Erken kür sürelerinde modül oranının artması ile nispeten düşük dayanım değerleri elde edilmesine rağmen, uzun dönemde modül oranının artması ile birlikte en yüksek dayanım değerleri elde edilmiştir. Dayanım değerleri normal Portland çimentosu ile elde edilen dayanım değerlerinden oldukça yüksek elde edilmiştir. Ancak modül oranının dayanım artışı,  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajı ile birlikte alındığında daha sağlıklı bir değerlendirme yapılabilir. Fakat modül oranının artması ile birlikte büzülme çatlaklarında paralel olarak artış olduğunu belirtmiştir.

Atiş vd. (2009), 1,0:2,75:0,5 oranlarında bağlayıcı, kum ve su/bağlayıcı kullanarak hazırlanan numunelerde 7-90 günlük basınç dayanımlarını incelemiştir. Çalışmada sodyum silikat modül oranı 0,75-1,0-1,25 ve 1,50, Na dozajı da %4-6-8 olarak seçilmiştir. Na dozajındaki artışa bağlı olarak örneklerin bütün kür sürelerindeki dayanımları da artmıştır. %4 Na dozajında en yüksek dayanım değerleri 1,25 modül oranında, %6 Na dozajında en yüksek dayanım değerleri 0,75 modül oranında elde edilirken, %8 Na dozajında 0,75 ve 1,0 modül oranlarında dayanım değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Normal Portland çimentosu ile farklı modül oranlarında ve Na dozajlarında alkali aktive cüruf numuneleri arasında, 7 ve 90 günlük kür süreleri aralığında, dayanım farkları 1,04 ila 2,45 olarak gerçekleşmiştir.

#### 1.4.4.5. Alkali Aktifleştirilmede Su/Cüruf Oranının Hidratasyona Etkisi

Su/çimento oranının sertleşmiş çimento ve beton özellikleri üzerindeki önemli etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek fırın cürufunun aktifleştirilmesinde hidratasyon reaksiyonları, normal Portland çimentosu ile kıyaslandığında daha fazla su gerektirmektedir (Chen ve Brouwers, 2007). Su/çimento ve su/cüruf oranının etkisinin belirlenmesine yönelik normal Portland çimentosu ve sabit %4 Na<sub>2</sub>O dozajında alkali aktivatör ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu çimentosunun hidratasyon ısısı grafikleri Şekil 1.21’de verilmiştir.



Şekil 1.21. %4 Na<sub>2</sub>O dozajında 25 °C’de normal çimento (PÇ) ve alkali aktive cüruf çimentolarının hidratasyon ısısı değişimleri üzerinde su/çimento oranının etkisi (Shi ve Day, 1996b).

Su/çimento oranının 0,45'ten ve 0,60'a artırılması durumunda, Portland çimentosunun indüklenme periyodu ve hidratasyon ısısı pikinin seviyesi hafif azalmasına rağmen, genel eğiliminde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmektedir (Şekil 1.21a). NaOH ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun başlangıç hidratasyon piki, su-cüruf oranının artması ile birlikte az miktarda düşmesine rağmen eğilimde çok önemli bir değişiklik olmamıştır (Şekil 1.21b). Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile aktifleştirilmiş cüruf çimentosunda su-cüruf oranının artması ile birlikte hidratasyon ısısı daha difüzif bir hal almıştır (Şekil 1.21c).

Bunların aksine, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunda su-cüruf oranının artmasıyla hidratasyon ısısı eğiliminde önemli derecede farklılık ortaya çıkmıştır (Şekil 1.21d). Su/cüruf oranı 0,45 olduğunda açık bir indüklenme periyodu gözükmezken, 0,6 su/cüruf oranında yaklaşık 15 saatlik bir indüklenme periyodu ve hemen ardından artan bir hidratasyon ısısı piki gözlenmiştir. Ayrıca artan su-cüruf oranı hidratasyon ısısında keskin bir düşüşle difüzif bir eğilimin oluşmasına neden olmuştur (Shi ve Day, 1996b).

Chang (2003), su/cüruf oranının azalmasına bağlı olarak priz sürelerinin önemli derecede kısaldığını rapor etmiştir.

#### 1.4.4.6. Aktivatör Çözeltilisinin pH'nın Hidratasyona Etkisi

Song and Jennings (1999), Si, Ca, Al ve Mg içeren oksitlerin çözünürlük derecelerinin ortamın pH değeri ile doğrudan ilişkili olduğunu, pH'ın artması ile birlikte bu oksitlerin çözünürlüklerinin arttığını, buna bağlı olarak ortamdaki Si ve Al konsantrasyonunun da önemli derecede arttığını ifade etmiştir. Dolayısıyla pH değeri, C-S-H yapısını önemli derecede etkilemektedir.

Song vd. (2000), Si ve Ca iyonlarının çözünürlüğünün ortamın pH'ına bağlı olduğunu ve reaksiyon mekanizması benzer olsa bile, pH değişimine bağlı olarak oluşan hidratasyon ürünlerinin bileşim olarak farklı olduğunu ifade etmiştir. Dolayısıyla ortam pH'sı, iyonik çözünürlüğü ve C-S-H'nin denge durumunu etkileyen önemli bir faktördür. pH değerinin artması ile birlikte alkali ortamda Si'nin çözünürlüğü artarken, Ca'nın çözünürlüğü azalmaktadır. Song vd. (2000), NaOH'ın artan Na<sub>2</sub>O dozajlarında (pH=13,5) Ca/Si oranı düşük iken (<1), düşük dozajlarda (pH=12,5) yaklaşık 1 seviyelerinde olduğunu belirtmiştir. Dolayısıyla yüksek pH değerlerinde cürufun yüzeyinde oluşan ve suyun nüfuz edemeyeceği tabakaların çözünmesi ve böylece cürufun aktivasyonu ile hidratasyonu mümkün olmaktadır.

Gözenek suyunun pH derecesi ile birlikte değişen C-S-H yapısına bağlı olarak mikroyapının da değişeceği ifade edilmiştir (Shi vd. (2006)). Ancak  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajından bağımsız olarak mikroyapının çok benzer olduğu, artan pH değeri ile birlikte hidrasyon derecesindeki artıştan dolayı daha yoğun bir mikroyapının oluşumunun söz konusu olduğu belirtilmiştir. Song vd. (2000), pH'ın  $<9,5$  olduğu durumda C-S-H oluşmayacağını,  $\text{pH} > 11,5$  için Si'nin çözünürlüğünün artarken, Ca'nın çözünürlüğünün azaldığını ifade etmiştir. Böylece, yüksek fırın cürufunun NaOH ile aktifleştirilmesinde ortamın pH'ının en az 11,5 olması gerekmektedir. Yuan vd. (1987) ve Roy vd. (1992), yüksek fırın cürufunun aktivasyon derecesinin, aktivatör çözeltisinin başlangıç pH'ına bağlı olduğunu ve pH değerinin yükselmesi ile birlikte hidrasyon derecesinin de arttığını belirtmişlerdir (Shi vd., 2006).

Shi vd. (2006), aktivatör olarak NaOH kullanıldığında ortamın pH'ının, Na içeren diğer aktivatörler kullanıldığı durumdaki ortamın pH'ından yüksek olduğunu; indüklemeye periyodunun daha kısa olduğunu ve hidrasyon derecesinin de daha yüksek olduğunu belirtmiştir.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  çözeltisinin pH'ı,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisinin pH'ından yüksek olmasına rağmen,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ün daha fazla indüklemeye ve daha yavaş hidrasyon gelişimi periyoduna sahip olduğunu belirtmiştir. Shi vd. (1989), NaF ile pH'ın yaklaşık 10 olduğu bir ortamda, yüksek fırın cürufunun aktifleştirilebildiğini ve oda sıcaklığında veveyaha yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanımlar verdiğini belirtmiştir. Dolayısıyla yüksek fırın cürufunun aktifleştirmesinde hidrasyon özelliklerinin, dayanım değerleri de göz önünde bulundurularak başlangıç pH değerinin yanında, anyon veya anyon gruplarının tipine de bağlı olduğunu ifade edilmiştir (Shi vd. (1989)).

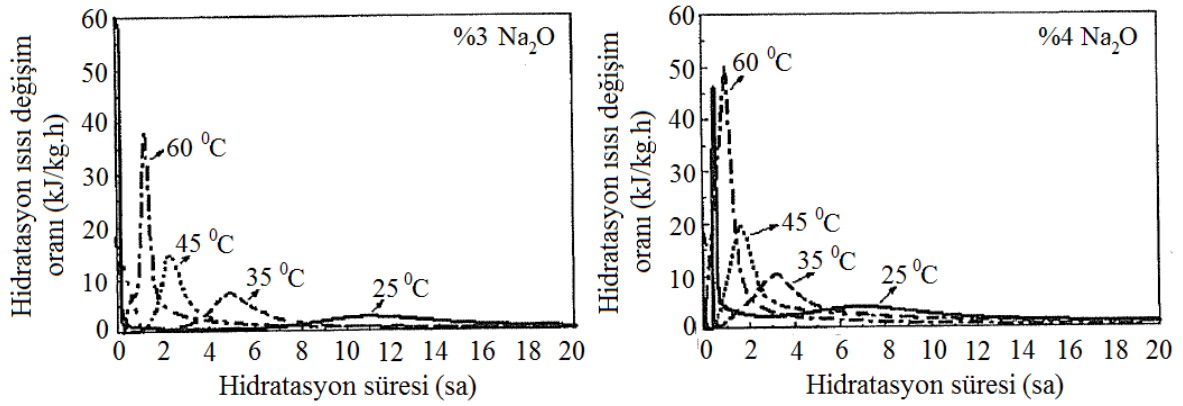
Chang (2003), alkali aktivatör modül oranının artması ile pH'ın düştüğünü ifade etmiştir.

Zivika (2007), yüksek pH'larda cüruf aktivasyonunda, aktivatörün daha etkin olduğunu, bununla birlikte cürufun hidrasyon kapasitesinin arttığını belirtmiştir.

#### **1.4.4.7. Alkali Aktifleştirmede Ortam Sıcaklığının Hidrasyona Etkisi**

Sıcaklığın artması ile birlikte bağlayıcı hidrasyon derecesi artar. Fernandez-Jimenez ve Puertas (1997), %3 ve %4  $\text{Na}_2\text{O}$  içeriklerinde yüksek fırın cürufunun  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ile aktifleştirilmesine yönelik yaptıkları çalışmada, hidrasyon sıcaklığının sırasıyla  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  ve  $60^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılması ile birlikte hidrasyon ısı derecesinin önemli derecede

arttığını ortaya koymuşlardır. Hidratasyon sıcaklığının artması ile birlikte indüklemeye periyodunun önemli derecede kısaldığı görülmektedir (Şekil 1.22). Aynı şekilde belirli bir sıcaklıkta aktivatör dozajının artması ile birlikte hidratasyonun daha erken ve yoğun bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 1.22. Sodyum silikat ile aktive cüruflarda sıcaklığın hidratasyon ısısı yayılma oranına etkisi (Fernandez-Jimenez ve Puertas, 1997 (Shi vd. 2006'dan))

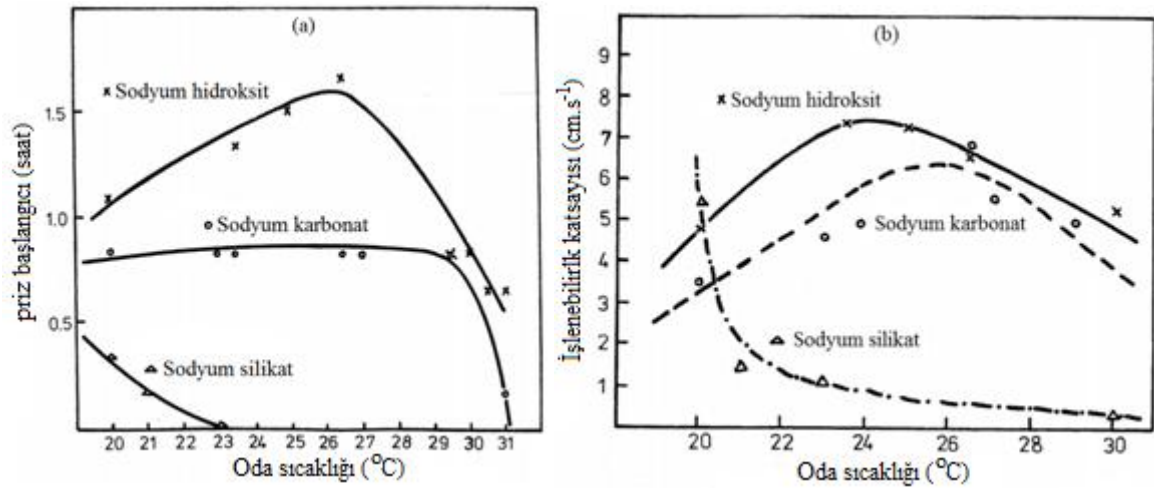
Fernandez-Jimenez vd. (1999), yapmış olduğu araştırmalar sonucunda erken kür sürelerinde sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızının arttığını, fakat hidratasyon ürünlerinin homojen olmayan bir şekilde dağıldığını, dolayısıyla ilerleyen kür sürelerinde difüzyonun daha zorlaştığını ve reaksiyonların yavaşladığını, dayanım kazanımının da böylece düştüğünü ifade etmiştir.

Bakharev vd. (1999)'da, yüksek fırın cürufunun, yüksek aktivasyon enerjisine sahip olmasından dolayı, normal Portland çimentosuna nazaran ısıya karşı daha duyarlı olduğu ve alkali aktivatör kullanılması durumunda, hidratasyon reaksiyonlarının etkinliğinin de arttığı belirtilmiştir.

Zivika (2007), 1:3 cüruf/kum oranında hazırladığı harç örnekleri üzerinde NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>O·1,13SiO<sub>3</sub> ile %5 Na<sub>2</sub>O dozajında 20-31°C için sıcaklığın priz alma ve işlenebilirlik üzerindeki etkilerine yönelik bir çalışma yapmıştır. Çalışmaya göre NaOH için 26°C'ye ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> örnekleri için 29°C'ye kadar sıcaklık artışı, priz başlangıcını yavaşlatırken, işlenebilirliği artırmıştır. Bu sıcaklıkların üzerinde ise priz başlangıcı çok önemli derecede kısılırken, işlenebilirlik de önemli derecede azalmıştır. Na<sub>2</sub>O·1,13SiO<sub>3</sub> örneklerinde ise 3°C'lik sıcaklık artışı priz başlangıcını sıfırlarken, işlenebilirlik önemli

derecede azalmıştır (Şekil 1.23). Elde edilen sonuçlar, aktivatör tipi ve dozajının sıcaklığa karşı aşırı duyarlı olduğunun bir göstergesidir. Şekil 1.23'e bakıldığında;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,13\text{SiO}_3$  kullanıldığında erken priz alma olayının hemen başlangıçta oluşan C-S-H ürünlerinden, NaOH kullanıldığında priz alma olayındaki mekanizmanın oluşan polisilikat-hidratlardan ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanıldığında ise priz alma olayının daha uzun sürmesinin, reaksiyon sürecinin gecikmesine neden olan  $\text{CaCO}_3$  oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir.

Brough ve Atkinson (2002), 2 modül 1,5M sodyum silikat kullanarak 0,5:1:2,33 aktifleştirici:cüruf:kum oranlarında hazırladığı harç 5-20-40-80°C'lik sıcaklıklarda 1 günlük küre tabii tutmuştur. Çalışmada ortam sıcaklığının artması ile birlikte elde edilen dayanım değerleri sırasıyla NA (ölçülememiş)-7-52-72 MPa olarak gerçekleşmiştir. Dolayısıyla ortam sıcaklığının artmasıyla dayanım değerlerinin de gerçekleşen hızlı reaksiyon ve hidratasyon sonucunda önemli derecede arttığı ortaya konulmuştur.



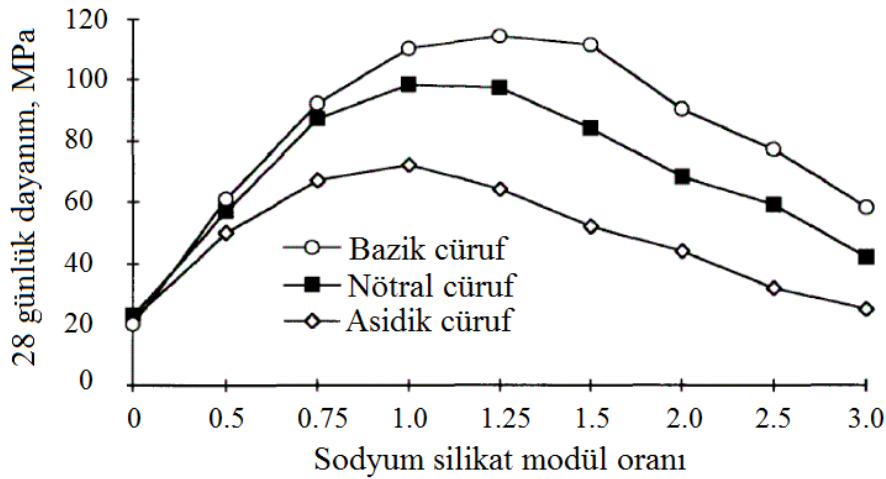
Şekil 1.23. %5  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında sıcaklığın priz başlangıcı ve sonu ile (a), işlenebilirlik üzerine etkisi (b) (Zivika, 2007)

#### 1.4.4.8. Alkali Aktifleştirmede Cüruf Kimyasının Hidratasyona Etkisi

Alkali aktifleştirmede aktivatör tipi, dozajı, modül oranı, hidratasyon sıcaklığı vb.'nin yanında, yüksek fırın cürufunun kimyasal özellikleri de önemli derecede rol oynamaktadır. Cüruf kimyası genel olarak tesisten tesise, hatta aynı tesis için zamandan zamana değişkenlik arz edebilmektedir.

Bin (1988) ve Shi ve Li (1989a, b)'ye göre cüruf kimyasına bağlı olarak, farklı aktivatörlerin, aktifleştirmede farklı etkiye sahip olduğunu,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ile aktivasyonda da en iyi aktifleştirme koşulları için optimum modül oranının belirlenmesi gerekmektedir (Shi vd. 2006). Shi ve Day (1996a), farklı kimyasal özelliklere sahip cüruf örneklerinin aynı aktivatörler kullanılsa da, farklı hidratasyon ürünlerinin oluşumuna neden olduğunu ve dayanım değerlerinin de farklılık arz ettiğini ifade etmişlerdir.

Wang vd. (1994), bazik, nötral ve asidik karakterlere sahip cüruflara yönelik değişik modül oranlarında  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanarak yaptığı çalışmada, en yüksek dayanımları 28 günlük kür süresi için bazik cüruf numunelerinden elde etmiştir. Bazik cüruf için optimum modül oranı 1,25, nötral cüruflar için 1,0 ve 1,25 ve asidik karakterli cüruflar için ise 1,0 olarak elde edilmiştir (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Değişik cüruf tiplerinde sodyum silikat modül oranlarına bağlı olarak 28 günlük dayanım değerleri (Wang vd., 1994)

Ramachadran (1995),  $R=\text{Na}$ ,  $\text{K}$  ve  $\text{Li}$  olmak üzere, kostik (yakıcı) alkaliler ( $\text{ROH}$ ), zayıf asitlerin silikat içermeyen tuzları ( $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_3\text{PO}_4$  veya  $\text{RF}$ ) ve  $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  formundaki silikat tuzlarının yüksek fırın cürufunun aktivasyonunda kullanılabilecek üç tip aktivatör olduğunu belirtmiştir. Bazik cüruflar için her üç aktivatör de kullanılabilirken, nötr ve asidik cürufların aktivasyonu için, düşük dayanım üretmeleri nedeniyle zayıf asitlerin silikat içermeyen tuzları tavsiye edilmemektedir (Bakharev vd., 1999).

Dolayısıyla, yüksek fırın cürufu bileşimine ve aktivatör kimyasal özelliklerine bağlı olarak, aktivasyon sırasında kimyasal reaksiyonlar farklılık arz edebilmekte ve bu durum hidrasyon mekanizmasını önemli derecede etkilemektedir.

#### 1.4.4.9. Alkali Aktifleştirmede Cüruf İnceliğinin Hidratasyona Etkisi

Nakamura vd. (1986), Sato vd. (1986) ve Osbaeck (1989)'e göre, yüksek fırın cürufunun inceliğinin artması ile hidrolik reaktivite indeksi de artmaktadır (Shi vd., 2006). Yapılan çalışmalarda, ince taneciklerin çözünürlüğünün daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Osbaeck (1989), Shi ve Li (1989a) ve Wang vd. (1994)'ün yaptıkları çalışmalarda, cürufun çimentoya katkı olarak kullanıldığı veya aktifleştirildiği durumlarda, cüruf inceliğinin artması ile birlikte dayanım değerlerinin arttığı görülmüştür (Shi vd., 2006). Sato vd. (1986)'da, cüruf yüzey alanının artması ile birlikte, cürufun hidrasyon derecesinin arttığını ve hidrate olmuş daha kalın bir tabakanın oluştuğunu belirtmiştir.

Fernandez-Jimenez vd. (1999),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  kullanarak 2:1 oranında agrega:cüruf kullanarak %3 ve %4  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajlarında 450 m<sup>2</sup>/kg ve 900 m<sup>2</sup>/kg inceliğe sahip cürufları kullanarak hazırladığı örneklerle 3-7-28-90-180 günlük kür süreleri sonunda basınç dayanımı testleri uygulamıştır. Testler sonucunda 450 m<sup>2</sup>/kg inceliğe sahip numunelerin ortalama dayanımlarının 900 m<sup>2</sup>/kg inceliğe sahip numunelerinkinden yüksek elde edilmiştir. İlk üç günlük kür süresinde 900 m<sup>2</sup>/kg inceliğe sahip numunelerin basınç dayanımlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla cüruf inceliğinin artmasıyla özellikle erken kür sürelerinde gerçekleşen reaksiyonun daha hızlı olması neticesinde, daha yüksek erken dönem dayanım değerlerinin elde edildiği görülmektedir.

Yüksek fırın cürufu özgül yüzey alanının artması ile birlikte dayanımın da arttığı yapılan diğer çalışmalarla ortaya konulmuştur (Brough ve Atkinson, 2002; Krizan vd., 2005). Ayrıca, aktivatör konsantrasyonun artması durumunda dayanımın daha da arttığı belirtilmiştir (Krizan vd., 2005).

Gruskovnjak vd. (2006), cüruf inceliğinin artması ile birlikte hidrasyonun çok daha hızlı gerçekleştiğini, 2 mikrondan küçük taneciklerin ilk 24 saat içerisinde tamamen çözüldüğünü, ancak büyük taneciklerin çözünmesinin daha yavaş gerçekleştiğini ifade etmiştir.

Alkali aktivasyonda cüruf inceliğinin artması ile birlikte başlangıçta hidratasyon çok hızlı gerçekleşeceğinden, çok iyi kristalize olamamış hidratasyon ürünlerinin oluşmasının söz konusu olduğu söylenebilir.

#### **1.4.4.10. Alkali Aktive Yüksek Fırın Cürufunun Hidratasyonu Sonucu Oluşan Ürünler**

Çimentolarda temel kimyasal yapı çok fazla değişkenlik arz etmemektedir. Ancak yüksek fırın cürufu için aynı şeyin söylenmesi oldukça zordur. Çünkü üretilen demir, çelik vb. temel maddelerin tipine ve üretimde kullanılan kireçtaşının kimyasına bağlı olarak, yüksek fırın cürufunun kimyasal özellikleri değişmektedir. Dolayısıyla hidratasyon süreci, oluşan hidratasyon ürünleri ve çimento ürünlerinin sertleşme özellikleri farklılık arz etmektedir.

Çimentonun hidratasyonu sonucu genel itibari ile %70 oranında C-S-H, %20 oranında  $\text{Ca(OH)}_2$ , %7 oranında etrenjit ve alçıtaşı oluşurken, ortalama %3'lük kısmının da hidrate olmadığı kabul edilmektedir (Shi vd., 2006). C-S-H genel olarak amorf, koloidal ve mikro-gözenekli bir yapıya sahip olan temel bağlayıcı hidratasyon ürünüdür. Bağlayıcı pastalarının dayanımı da C-S-H ürününün özelliklerine bağlıdır.

Wang ve Scrivener (1993) ise, oda sıcaklığında tamamen hidrate olmuş CEM I 42,5R pastasının ortalama %50-60 oranında C-S-H, %20-25 oranında  $\text{Ca(OH)}_2$  ve %15-20 oranında kalsiyum sülfatlar (AFt ve AFm) içeren fazlardan oluştuğunu belirtmiştir. Oda sıcaklığında tamamen hidrate olmuş AAC pastalarının ise genel olarak C-S-H jellerinden oluştuğunu belirtmiştir (Shi vd., 2006).

Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunda da temel hidratasyon ürününün C-S-H olduğu, ancak diğer hidratasyon ürünlerinin cüruf kimyasına, aktivatör kimyasına ve dozajına bağlı olarak değişebileceği, Glukhovsky vd. (1974), Teoreanu vd. (1980), Krivenko (1986), Kutti (1992), Wang ve Scrivener (1995), Jiang vd. (1997) tarafından ifade edilmiştir (Shi vd., 2006).

Regourd (1980), yüksek fırın cürufunun NaOH ve sönmüş kireç ile hidratasyonu sonucunda oluşan ürünlerin C-S-H, tetrakalsiyum alüminat hidrat ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ) ve stratlinjit ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) olduğunu, ortamda sülfat bulunduğu durumda ise etrenjit oluşumunun gerçekleştiğini ifade etmiştir. Schilling vd. (1994) ve Shi ve Day (1996c)'ye göre, yüksek fırın cürufunun alkali aktivatörler ile aktifleştirilmesi sonucu temel ürün olarak C-S-H,

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ın kullanılması durumunda ilave ürünün  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ın kullanılması durumunda  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NaOH}$ 'nin kullanılması durumunda AFm fazları olan  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  ve  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  olduğu belirtilmiştir (Shi vd., 2006).

Bununla birlikte kullanılan aktivatörün tipine ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak C-S-H ürünlerinin kimyasal yapıları da değişebilmektedir. Wang ve Scrivener (1993), yüksek fırın cürufunun aktifleştirilmesi sonucu oluşan C-S-H ürünlerindeki Ca/Si oranlarına yönelik yaptığı çalışmada,  $\text{NaOH}$  ile aktifleştirilmiş cüruftaki Ca/Si oranının cürufa çok yakın olduğunu ortaya koymuştur. Ancak  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ile aktifleştirilmiş cürufta, aktivatörün yapısında bulunan  $\text{SiO}_2$ 'den dolayı Ca/Si oranının düşük olduğunu, hidratasyonun artmasıyla bu oranının yükseldiğini ifade etmiştir. Ayrıca modül oranının artması ile birlikte Ca/Si oranı daha da düşmüştür (Tablo 1.7).

Tablo 1.7. Alkali aktive yüksek fırın cürufuna ait C-S-H yapısında ortalama Ca/Si oranı (Wang ve Scrivener, 1993)

| Malzeme                                                                          | Hidratasyon süresi (gün) | Ca/Si oranı |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------|
| Cüruf                                                                            | N/A                      | 1,27        |
| $\text{NaOH}$ ile aktifleştirilmiş cüruf                                         | 1                        | 1,30        |
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ile aktifleştirilmiş cüruf çimentosu    | 1                        | 0,94        |
|                                                                                  | 5                        | 1,02        |
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{SiO}_2$ ile aktifleştirilmiş cüruf çimentosu | 1                        | 0,88        |
|                                                                                  | 5                        | 0,98        |

Wang ve Scrivener (1995), yüksek fırın cürufunun alkali aktivasyonunda temel hidratasyon ürününün aktivatör tipine bakılmaksızın C-S-H olduğunu,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  kullanıldığında ilaveten hidrotalsit ( $\text{M}_6\text{A}(\text{CH}_{12})$ ), sadece  $\text{NaOH}$  kullanıldığında bu ürünlerin yanında AFm kristallerinin oluştuğunu belirtmiştir. Bununla birlikte  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 'de suda kür için 15 ay boyunca veya  $80^\circ\text{C}$ 'de 14 gün boyunca zeolit veya mika grubu hidratların oluşmadığı görülmüştür.

Chen ve Brouwers (2007), AAC hidratasyonu sonucu oluşan temel hidratasyon ürününün C-S-H olduğunu, diğer ürünlerin ise hidrotalsit, hidrogarnet ( $\text{C}_6\text{AFS}_2\text{H}_8$ ), AFm fazları ve etrenjit olduğunu, oluşan bu ürünlerden C-S-H bileşiminin etkilendiğini belirtmiştir. Hidrotalsit fazının, magnezyum içeren tek faz olduğu ve reaksiyon sonucunda ortama difüze olan bütün Mg iyonlarının hidrotalsit bünyesinde toplandığı; benzer şekilde,

bütün demir oksit iyonlarının hidrogarnet fazının bünyesinde toplandığı, sülfat iyonlarının ise etrenjit fazı içinde toplandığını ifade etmiştir. Cürufan gelen Al iyonlarının öncelikle hidrotalsit, hidrogarnet ve etrenjit oluşumuna yönelik diğer iyonlarla birleştiği, bir kısmının C-S-H'ın yapısına katıldığı ve geriye kalan fazlalık kısmın ise AFm fazlarını oluşturmak üzere ilgili iyonlarla birleştiği belirtilmiştir. AFm fazlarının özellikle yüksek oranda  $Al_2O_3$  içeren cürufların aktifleştirildiği durumlarda oluştuğu ifade edilmiştir.

Hong ve Glasser (1999), Na bazlı aktivatörler ile aktifleştirilmiş cüruf çimentolarının hidratasyonu sonucu oluşan C-S-H ürünlerinin bünyesindeki Ca/Si oranının azalması ile, C-S-H yapısına Na iyonlarının bağlanma derecesinin arttığını, Ca/Si oranının artması ile de azaldığını ifade etmiştir (Shi vd., 2006).

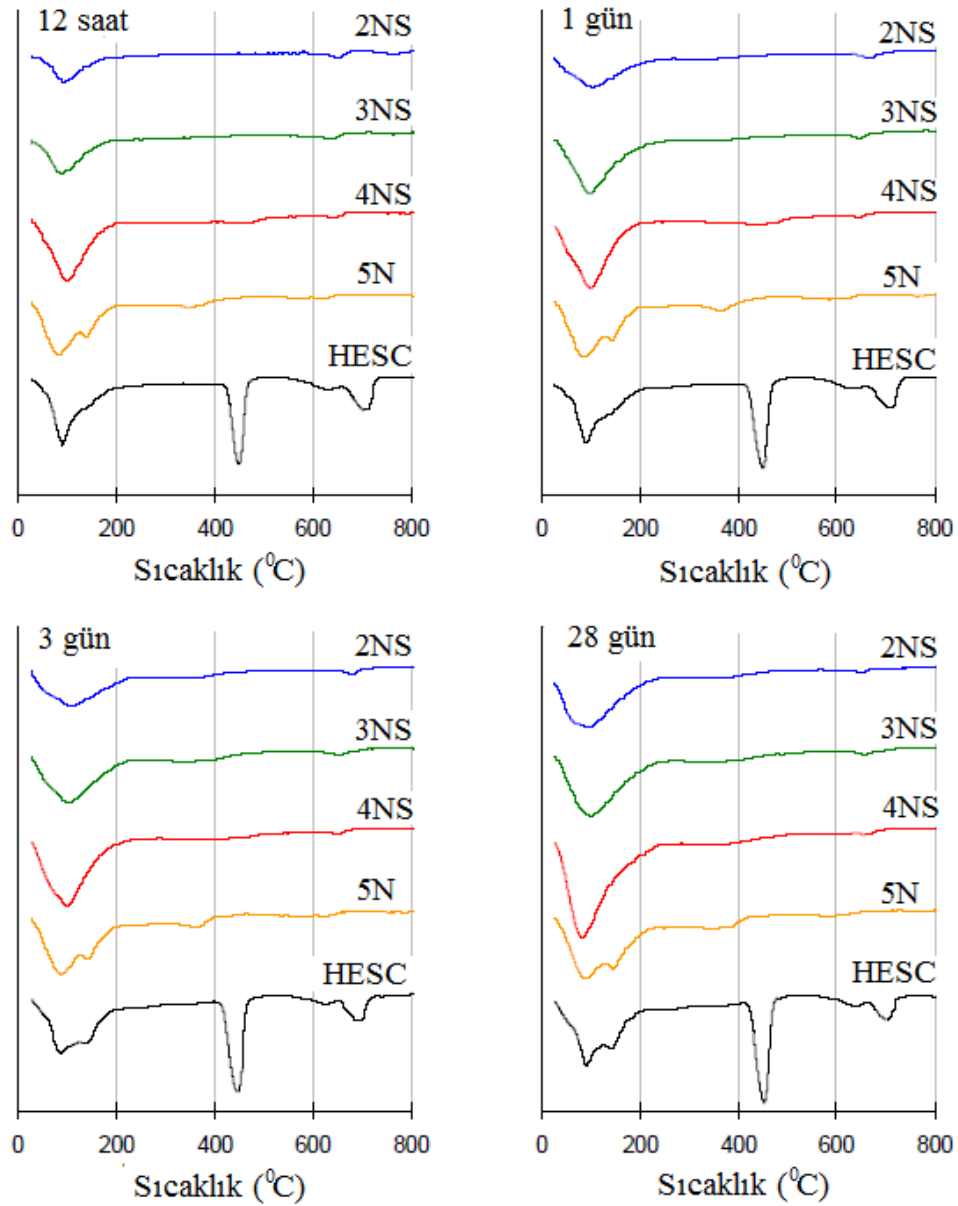
Bununla birlikte Atkins vd. (1991)'e göre, sıcaklığın artması ile birlikte C-S-H yapısında alkali tutma kapasitesi artmaktadır. Sabit bir Ca/Si oranı için, artan sıcaklıklarda C-S-H yapısında daha fazla kristalleşme olmakta, fakat yüzey alanı azalmakta, C-S-H bünyesine düşük sıcaklıklara nazaran daha az alkali bağlanmaktadır.  $^{29}Na$  NMR spektroskopisinde Na içermeyen ve Na içeren yüksek Ca/Si oranına sahip C-S-H yapılarının çok az değişiklik arz ettiği belirtilmiştir. Ayrıca, C-S-H yapısının Na içermesi durumunda, Si zincir bağları daha kısa oluşmaktadır (Shi vd., 2006).

Diğer taraftan, Wang (2000), AAC pastasında Na iyonlarının C-S-H yapısına katılmadığını, C-S-H yapısının yüzeyindeki negatif şarj edilmiş yüzeye adsorbe olduğunu belirtmiştir (Shi vd., 2006).

Brough ve Atkinson (2002), 2,0 modül, 1,5M sodyum silikat ile 0,5:1:2,33 oranlarında aktifleştirici:cüruf:kum kullanarak hazırladığı harç örneklerinde taramalı elektron mikroskobu ile kantitatif noktasal görüntü analizleri yapmıştır. Analizlerde bir yıllık numunelerde C-S-H jelleri üzerinde ortalama Ca/Si oranı 0,5-1,2, Al/Si oranı 0,06-0,2, Na/Si oranı 0,15 (zamanla cüruf hidratasyonu ile ortama Si iyonlarının difüzyonu sonucu aktivatörde başlangıçta 0,5 olan Na/Si oranında azalma) olarak tespit edilmiştir. C-S-H yapılarının dış yüzeylerinin Al, C-S-H içsel yapısının ise Al ve Mg'ca zengin olduğu ve bir yıllık numunelerde hidrotalsit görünümlü noktalarda Mg/Al oranının 2,3 olduğu tespit edilmiştir.

Cincotto vd. (2003), %5  $Na_2O$  (5N) dozajında NaOH ile ve %2,5 (2NS), %3,5 (3NS) ve %4,5  $Na_2O$  (4NS) oranlarında  $Na_2O \cdot 1,7SiO_3$  ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu ve erken yüksek dayanımlı normal Portland çimentosu (HESC) pastaları kullanarak yaptığı çalışmada, 28 günlük periyotta termogravimetrik analiz ile (DTGA) ile hidratasyon

özelliklerini araştırmıştır. Çalışmaya göre örneklerde 28 gün boyunca C-S-H ve alüminatlardan (AFm) kaynaklandığı düşünülen tek pik gözlenirken, 5N örneklerinde ilaveten hidrotalsit oluşumunun ( $275-425^{\circ}\text{C}$  arasında) gözlemlendiği belirtilmiştir. 5N örneklerinde ayrıca,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.7\text{SiO}_3$  örneklerinden farklı olarak, daha fazla alüminat oluşumundan ( $125-185^{\circ}\text{C}$  arasında) dolayı, ana piki takiben ikinci bir pikin daha oluştuğu gözlenmiştir. CEM I 42,5R örneklerinde ise pikler C-S-H, AFm türleri, portlandit ve kalsiyum karbonat oluştuğunu göstermektedir (Şekil 1.25)

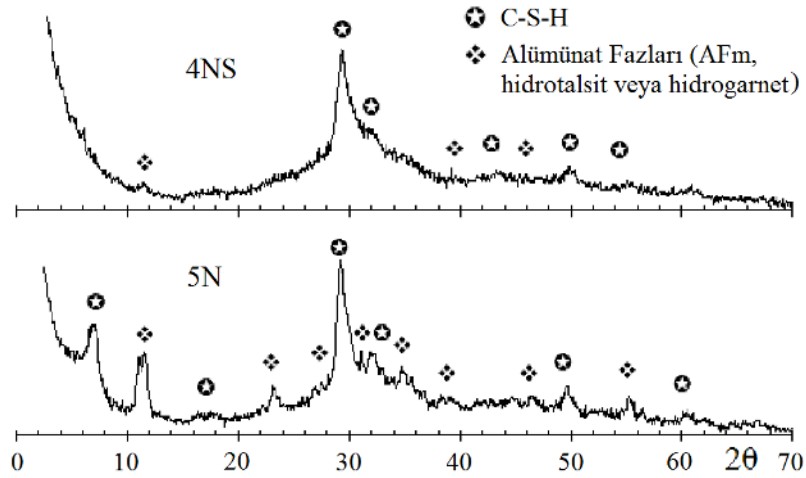


Şekil 1.25. Aktifleştirilmiş cüruf ve yüksek erken dayanımlı çimentonun DTGA grafikleri (Cincotto vd., 2003)

#### 1.4.4.11. Alkali Aktive Yüksek Fırın Cürufunun Mikroyapısı

Song vd. (2000), NaOH ile değişik  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajlarında hazırlanan pastalar üzerinde yaptığı elektron mikroskop çalışmalarında, oluşan genel bağlayıcı ürünün C-S-H olmasından dolayı mikroyapının birbirine çok benzediğini,  $\text{Na}_2\text{O}$  konsantrasyonunun artması ile birlikte daha yüksek oranda reaksiyonun gerçekleştiğini ve yapıdaki gözenek miktarının azaldığını belirtmiştir. Diğer bağlayıcı ürün olan hidrotalsitin, az miktarda olduğu için C-S-H'tan ayırt edilemediği ve ancak XRD analizi ile belirlenebildiğini ifade etmiştir.

Cincotto vd. (2003), 28 günlük %5  $\text{Na}_2\text{O}$  (5N) dozajında NaOH ve %4,5  $\text{Na}_2\text{O}$  (4NS) dozajında  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.7\text{SiO}_3$  ile hazırlanan pastalar üzerinde yapılan X ray difraktometresi analizinde, 5N örneğinde daha fazla kristalleşmenin olduğu, 4NS'ye kıyasla daha fazla alüminat fazlarının gözlemlendiği ve 4NS örneğinin daha amorf yapıya sahip olduğu ortaya koymuştur (Şekil 1.26).

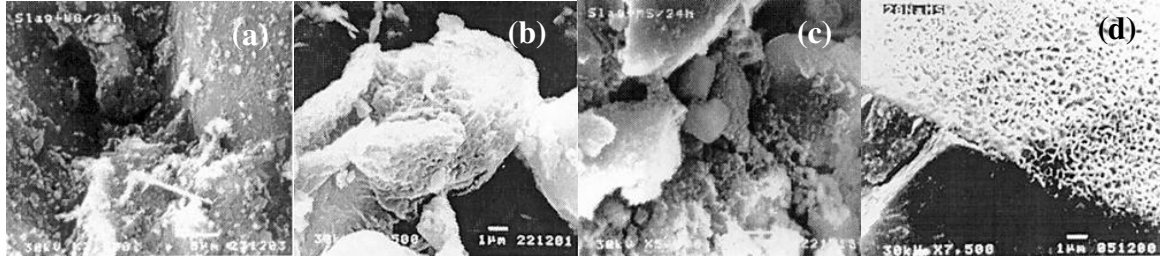


Şekil 1.26. 4NS ve 5N numunelerinin X ray difraktogramları (Cincotto vd., 2003)

Cincotto vd. (2003)'te,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.7\text{SiO}_3$  örneklerinde 1,7 sabit modül oranı için  $\text{Na}_2\text{O}$  oranının azalması ile birlikte indüklenme periyodunun arttığı ve yavaş gelişen hidrasyon olayına paralel olarak rijit mikroyapı gelişiminin de yavaş olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, aktivatörde artan  $\text{SiO}_2$  içeriği için boşluk miktarının arttığı belirtilmiştir.

Wang ve Scrivener (2003), kür sıcaklığının artması ile birlikte aktivatör kimyasına bakılmaksızın kristalizasyon derecesinin arttığını belirtmiştir.

Krizan vd. (2005) yılında sodyum silikat ve sodyum metasilikat kullanarak hazırladığı cüruf pastaları üzerinde, 24 saat ve 28 gün sonunda yaptığı SEM çalışmalarında, oluşan C-S-H yapılarının farklı olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 1.27).



Şekil 1.27. Sodyum silikat ile hazırlanan numunelerin mikroyapısı (a:24 saat; x3500) (b:28 gün; x7500); ve sodyum metasilikat ile hazırlanan numunelerin mikroyapısı (c:24 saat; x5000) (d:28 gün; x7500) (Krizan vd., 2005)

Şekil 1.27’de hidratasyon ürünlerinin, cüruf taneleri üzerinde bir tabaka halinde oluştuğu ve sodyum metasilikat ile hazırlanan numunelerde C-S-H yapısının sodyum silikata kıyasla daha üniform olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada sodyum metasilikat örneklerinin daha yüksek dayanım ürettiği görülmüştür (Krizan vd., 2005). Bu durumun mikroyapı farklılığından kaynaklandığı söylenebilir. Hidratasyon ürünlerinin zayıf kristalleşmesinin de, hidratasyonun başlangıçta çok hızlı gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 1.4.4.12. Alkali Aktive Yüksek Fırın Cürufu ile Üretilen Malzemelerde Durabilite

Durabilite, bağlayıcı içeren beton vb. yapıların, bulundukları ortamlarda servis süreleri boyunca fiziksel ve kimyasal açıdan bütünlüklerini korumalarıdır. Alkali aktivatörler ile aktifleştirilmiş bağlayıcıların ve betonların korozyona karşı genel olarak daha dayanıklı olduğu konusunda görüş birliği bulunmaktadır (Shi vd., 2006). Fakat normal çimento ve çimento ile üretilen ürünlere nazaran, daha yüksek büzülme çatlaklarının oluştuğu bilinmektedir. Çimento, aktifleştirilmiş bağlayıcılar vb. ile üretilen yapılarda durabilite; su geçirgenliği, klorit difüzyonu, dona karşı dayanıklılık, asit etkileri, sülfat etkileri, alkali-agrega reaksiyonu, karbonasyon, donatı korozyonu, yangına karşı dayanıklılık, ıslanma-kuruma etkisi gibi değişik parametreleri ile değerlendirilmektedir.

Macun dolguda durabilite genel olarak asit ve sülfat etkileri bakımından değerlendirildiğinden, bu kısımda asit ve sülfat etkilerinin aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu çimentosu ve beton örnekleri üzerindeki etkileri ele alınmıştır.

#### 1.4.4.12.1. Asit Etkileri

Kimyasalların olduğu agresif ortamlarda, madencilikte, cevher hazırlama-zenginleştirmede ve inşaat gibi sektörlerde kullanılan yapı malzemelerinde asit etkilerine karşı dayanıklılık, arzulanan en önemli özelliklerdendir. Hidrate çimento pastaları alkali malzemeler olduğu için asit etkilerine karşı duyarlıdır. Çimento içeren yapı malzemelerinde asit etkilerine karşı dayanıklılık aranan önemli parametrelerden biridir. Flemming (1995) ve Synder vd. (1996), özellikle çimento ile üretilen beton lağım borularının ve şehir atık sularını taşıyan beton yapıların asit korozyonlarına uğramasının, dikkatlerin bu konu üzerinde yoğunlaşmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Stegemann vd. (1997), atıkların çimento ile stabilizasyonunda, asit korozyonlarının göz önünde bulundurulması gerektiğini belirtmiştir (Shi vd., 2006).

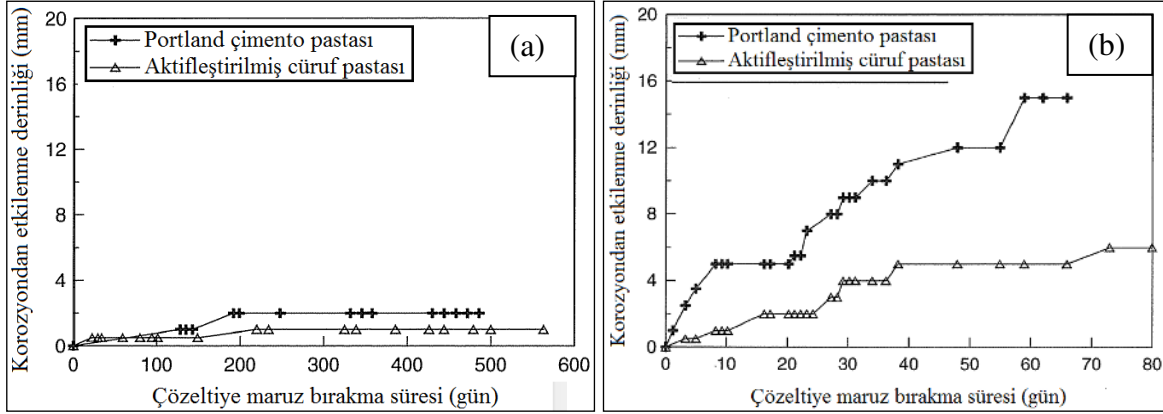
Wang ve Scrivener (1993)'te, oda sıcaklığında tamamen hidrate olmuş CEM I 42,5R pastası %50-60 oranında ortalama 1,5-1,8 Ca/Si oranında C-S-H, %20-25 oranında  $\text{Ca(OH)}_2$  ve %15-20 oranında kalsiyum sülföalüminatlar (AFt ve AFm) içeren fazlardan oluşurken, AAC pastalarının genel olarak, ortalama 1,0 oranında Ca/Si oranına sahip C-S-H bağlayıcı jellerinden oluştuğu belirtilmiştir (Shi vd., 2006).  $\text{Ca(OH)}_2$ , pH 12'nin altında, kalsiyum sülföalüminatlarda pH 11'in altında bozunmaktadır. pH düştükçe C-S-H bünyesinden  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları salınmaktadır. Pavlik, (1994), pH'nın 9'un altına inmesi durumunda, C-S-H bünyesinden daha fazla  $\text{Ca}^{+2}$  salındığını ve geride asitin daha iç kısımlara ilerlemesini engelleyen silika ve alüminosilika jellerinden oluşan bir tabakanın kaldığını rapor etmiştir (Shi vd., 2006). Fakat asit ortama maruz kalma süresi arttıkça, bu tabaka iç kesimlere doğru ilerlemektedir.  $\text{Ca(OH)}_2$  ile kalsiyum sülföalüminatların çözünmesi ve yüksek Ca/Si oranına sahip C-S-H bağlayıcı jellerinin dekalsifikasyonu sonucunda, C-S-H jellerinin bağlayıcılık özellikleri zayıflarken, CEM I 42,5R içeren betonlarda asit korozyonuna uğrayan bölgelerde aşırı boşluklu bir yapı oluşur. Bu bölgeler yumuşak bir hal alır ve asit iç kesimlere daha rahat ulaşır. Boşluklu bu bölgelerde pH <9 için agrega ve bağlayıcı kayıpları meydana gelir. Buna karşın daha düşük Ca/Si oranına sahip AAC içeren beton örneklerinde silika jeller içeren daha yoğun bir koruyucu tabaka

oluşur. Pu vd. (1999), aynı koşullarda aktivasyon için baziklik indeksi düşük olan cürüflerin, asit korozyonlarına karşı daha dayanıklı olduğunu belirtmiştir (Shi vd., 2006).

Asitten etkilenme oranı; büyük ölçüde betonun kalitesine, oluşan hidratasyon ürünlerinin çözünürlüğüne ve hidratasyon ürünlerinin permeabilitesine bağlıdır (Bakharev vd., 2003). Bakharev vd. (2003), %4 Na içeriğinde (%5,4  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 0,75 modül oranında aktivatör kullanarak yüksek fırın cürufu ve CEM I 42,5R ile 0,5 su/bağlayıcı oranında  $360 \text{ kg/m}^3$  bağlayıcı dozajında beton numuneleri üretmiştir. Daha sonra numuneleri 12 ay boyunca pH 4 olan asetik asit çözeltisinde kür işlemine tabi tutmuş ve düzenli aralıklarla gözle muayeneler, kütle kaybı, dayanım, SEM gözlemleri ve XRD analizleri çalışmaları yapmıştır. 12 ay sonunda CEM I 42,5R numunelerinde %47, AAC numunelerinde %33 oranında dayanım kaybı gerçekleşmiştir. Çalışmada asit etkileri sonucunda Ca içeren hidratasyon ürünlerinin dekalsifikasyonu sonucu kalsiyum asetat tuzlarının oluştuğu, beton bünyesindeki çimentolu bağlayıcının bağlayıcılık özelliklerini kaybettiği belirtilmiştir. Jiang vd. (1997), AAC pastalarının %5'lik sitrik asit, nitrik asit, hidroklorik asit ve sülfürik asit çözeltilerine 6 ay boyunca maruz bırakılması durumunda elde edilen sonuçları rapor etmiştir. Bu çalışmada AAC numunelerinin en az sitrik asit çözeltisinden, en fazla sülfürik asit çözeltisinden etkilendiği belirtilmiştir. Dolayısıyla AAC ürünleri üzerindeki asit etkileri, maruz kalınan asit ortamına, oluşan hidratasyon ürünlerinin türüne ve mineral bileşimine bağlıdır (Bakharev vd., 2003).

Asit etkilerini araştırmaya yönelik Shi, (2003), CEM I 42,5R ve AAC pastalarını 80-580 gün boyunca nitrik asit ve asetik asit çözeltilerine pH 3 için maruz bırakmıştır. Çalışmada pasta örneklerinde asitten etkilenen bölgelerin kalınlıkları ölçülmüştür (Şekil 1.28). Bu çalışmada, AAC örneklerinin CEM I 42,5R örneklerine göre asit etkilerinden daha az etkilendiği ve verilen pH değerinde asetik asitin, nitrik asitten daha yüksek korozyon etkisine sahip olduğu görülmektedir.

Shi ve Stegemann (2000), yüksek pH değerlerinde AAC çimentolarının asit nötralizasyon kapasitelerinin CEM I 42,5R'ye göre düşük olduğunu, fakat asitlik derecesi arttıkça CEM I 42,5R'ye kıyasla AAC matrikslerinin asit buffer kapasitelerinin aşırı oranda arttığını belirtmiştir. Iler (1979), pH değerinin düşmesi ile birlikte silika jellerinin çözünürlüklerinin de azaldığını belirtmiştir (Shi vd., 2006). Bu durum, AAC bağlayıcılarının CEM I 42,5R'ye göre asit korozyonlarına karşı daha dayanıklı olmalarının bir diğer göstergesidir.



Şekil 1.28. pH 3 için nitrik asit (a) ve asetik asit (b) çözeltilerinin çimento pastaları üzerindeki korozyon etkileri (Shi, 2003)

#### 1.4.4.12.2. Sülfat Etkileri

Sülfat etkisi, yüksek miktarda çözünmüş sülfat iyonu içeren bir çözelti ortamına çimento içeren beton yapıların maruz kalması durumunda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu beton bünyesinde meydana gelen bozunma ve beton kalitesinin düşmesidir. Sülfat etkileri sonucu beton bünyesinde meydana gelen kötüleşmelerin sebebi, hidrasyon ürünlerinin sülfat iyonları ile reaksiyonu sonucu genleşme özelliğine sahip minerallerin oluşmasıdır. Bu minerallerin oluşturdukları içsel gerilmeler beton bünyesinde mikro çatlakların oluşmasına sebep olur. Bu çatlaklar sülfat içeren çözeltilerin iç kesimlere daha fazla ilerlemesine ve daha fazla miktarda mineralin ayrışmasına sebep olur.

Hakkinen (1986 ve 1987), AAC ve CEM I 42,5R numunelerini %1'lik ve %10'luk  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{MgSO}_4$  çözeltilerine 2 yıl boyunca maruz bırakmıştır. 2 yıl sonunda %1'lik  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisine maruz kalan hiçbir numunede basınç dayanımı ve eğilme dayanımı kaybı meydana gelmemiştir. %10'luk  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde CEM I 42,5R numunelerinde büyük hasarlar meydana gelirken, AAC numunelerinde herhangi bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir. Sebebinin ise  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tuzunun puzolanik özelliğe sahip yüksek fırın cürufu vb. mineraller için iyi bir aktivatör olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. 2 yıl sonunda %1'lik  $\text{MgSO}_4$  çözeltisine maruz kalan CEM I 42,5R numunelerinde %25'lik dayanım kaybı meydana geldiği, fakat AAC numunelerinde herhangi bir dayanım kaybı meydana gelmediği belirtilmiştir. %10'luk  $\text{MgSO}_4$  çözeltisine maruz kalan bütün örneklerin ise sülfat etkilerinden dolayı hasar gördükleri rapor edilmiştir (Shi vd., 2006).

Bakharev vd. (2002), 0,75 modül ve 5,4 Na<sub>2</sub>O dozajında aktifleştirilmiş bağlayıcı (AAC) ve çimento (CEM I 42,5R) ile hazırlanan beton örneklerini 360 gün boyunca %5'lik Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %5'lik MgSO<sub>4</sub> çözeltilerine maruz bırakmıştır. 1 yıl sonunda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine maruz bırakılan AAC numunelerinde herhangi bir bozunma gözlenmezken, MgSO<sub>4</sub> çözeltisine maruz kalan örneklerin köşe kısımlarında çatlamların olduğu görülmüştür. AAC örneklerinde dayanım kayıpları Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub> için sırasıyla %17 ve %23 olarak gerçekleşmiştir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine maruz bırakılan CEM I 42,5R numunelerinde genleşme ve çatlamlar görülürken, MgSO<sub>4</sub> çözeltisine maruz kalan örneklerde genleşme, çatlamlar ve kütle kayıpları gözlenmiştir. CEM I 42,5R numunelerinde ise dayanım kayıpları Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub> için sırasıyla %25 ve %37 olarak gerçekleşmiştir. Dolayısıyla MgSO<sub>4</sub> içeren ortamların daha agresif olduğu görülmektedir. Çalışmaya göre AAC örneklerinin CEM I 42,5R ile hazırlanan örneklerle kıyasla sülfatlı ortamlara karşı daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Bu çalışmada, sülfat etkileri neticesinde C-S-H bünyesinden Ca<sup>+2</sup> iyonlarının ortama difüze olduğu, bağlayıcı jel bünyesine Mg ve Na iyonlarının bağlandığı, alçıtaşı ve etrenjit oluşumları nedeniyle genleşme ve çatlamların meydana geldiği, yapının yumuşaklaştığı ve ayrışmaların meydana geldiği, sonuçta C-S-H jellerinin bağlayıcılık özelliklerinin zayıfladığı ve dayanım kayıplarının meydana geldiği belirtilmiştir. AAC, örneklerinin CEM I 42,5R ile kıyaslandığında hemen hemen hiç Ca(OH)<sub>2</sub> içermediği, daha az boşluklu yapıya ve permeabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir.

Krivenko (1986), farklı cüruf ve aktivatörlerle hazırlamış olduğu beton örneklerini %6'lık farklı sülfat çözeltilerine maruz bırakarak 3 ve 6 aylık kür sürelerindeki eğilme dayanımlarını esas alarak sülfat etkilerini araştırmıştır (Shi vd., 2006). Çalışmada karşılaştırma numuneleri sülfata dayanıklı çimentodan (SDÇ) ve normal çimentodan üretilmiştir. Çalışma sonucunda sülfat etkilerine karşı dayanıklılığın, beton örneklerinin maruz kaldığı çözelti ortamındaki sülfat tuzunun tipine, konsantrasyonuna ve beton örneklerinin bileşimine bağlı olduğu sonucu elde edilmiştir. Çalışmada AAC numunelerinin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden etkilenmediği görülmüştür. Sülfat çözeltilerine maruz kalan AAC numunelerinde hidrosilikat, hidroksitler ve alçıtaşı oluşumu gözlenmiştir. Beton üzerinde en fazla korozyon etkiye sahip olma sırası şu şekilde elde edilmiştir; MnSO<sub>4</sub>>MgSO<sub>4</sub>>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>>NiSO<sub>4</sub>>CuSO<sub>4</sub>>ZnSO<sub>4</sub>>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. AAC korozyonlara karşı dayanıklılığında alkali aktivatör kimyası çok büyük etkiye sahiptir. Bütün şartların eşit olduğu durumda alkali aktivatörlerin korozyon etkilere karşı dayanıklılığı

$\text{Na}_2 \cdot 2,65\text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 \approx \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$  şeklinde elde edilmiştir. Bu çalışmaya göre AAC örneklerinin CEM I 42,5R ve SDÇ örneklerine göre sülfatlı ortamlara karşı dayanıklılıklarının daha yüksek olduğu görülmektedir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Giriş

Macun dolguda yaygın şekilde kullanılan normal Portland çimentosu yüksek CaO ve C<sub>3</sub>A içeriği nedeniyle asit ve sülfatlı ortamlara karşı dayanıksızdır. Dolgu ortamında sülfürlü minerallerin (pirit vb.) oksidasyonu nedeniyle sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) iyonları ve asit (H<sup>+</sup>;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ürünleri oluşmaktadır. Asit, ortamdaki bağlayıcı ürünlerin (C-S-H jeli) ayrışmasına (pH<9) ve bağlayıcılık özelliklerini kaybetmesine sebep olmaktadır. Sülfat ise hidrasyon ürünleri olan portlandit (Ca(OH)<sub>2</sub>) ve trikalsiyum alüminatla (C<sub>3</sub>A) reaksiyona girerek genleşme özelliğine sahip alçıtaşı ve etrenjit mineralleri oluşturmaktadır. Bu mineraller dolgu içerisinde içsel gerilme çatlaklarına yol açarak dayanım ve durabilite problemlerine neden olmaktadır (Fall ve Benzaazoua, 2005; Tariq ve Nehdi, 2007; Erçikdi, 2009; Cihangir vd. 2011a, c). Son yıllarda gerek asit ve sülfat etkileri nedeni ile görülen dayanım ve durabilite kayıplarını engellemeye, gerekse çimento maliyetlerini azaltmak için mineral katkı maddelerinin macun dolguda çimentoya katkı olarak kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar önemli derecede artmıştır (Benzaazoua vd., 1999; Belem vd., 2000; Erçikdi vd., 2009b; Erçikdi vd., 2010a).

Bununla birlikte yüksek fırın cürufu, uçucu kül vb. puzolanların alkali kimyasallar ile aktifleştirilerek çimento yerine alternatif bağlayıcı olarak kullanılabilirlikleri üzerine yapılan çalışmalar da son yıllarda oldukça artmıştır (Jimenez vd., 1999; Yang vd., 2008; Pacheco-Torgal vd., 2008a, b; Cihangir vd., 2009). Aktifleştirilmiş bağlayıcıların çimentoya nazaran çok daha yüksek dayanım sonuçları verdiği (Zivika, 2007; Atiş vd., 2009), sülfat ve asit etkilerine karşı daha dayanıklı olduğu (Bakharev vd., 2002; Bakharev vd., 2003) yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur.

Bu tez çalışmasında, yaklaşık %76 oranında pirit içeren tesis atıklarından kontrol amaçlı olarak normal Portland çimentosu ve farklı alkali aktivatörler ile farklı kimyasal bileşime sahip cürufur aktifleştirilerek macun dolgu numuneleri hazırlanmıştır. Çalışmada böylece temel olarak; alkali aktive yüksek fırın cürufunun normal Portland çimentosu yerine alternatif olarak kullanılabilirliği, macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkileri ve duraylı macun dolgu üretilebilirliği araştırılmıştır.

Bu doktora tez çalışmasında başlıca;

1. Farklı kimyasal bileşime sahip yüksek fırın cüruflarının alkali kimyasallar ile aktifleştirilmesinde ve macun dolgu dayanım ve durabilitesinde etkili olabilecek parametrelerin (alkali kimyasal (aktivatör) tipi, aktivatör konsantrasyonu (dozajı), aktivatör modül oranı, bağlayıcı oranı vb.) detaylı olarak araştırılması,
2. Alkali aktive yüksek fırın cürufunda farklı özgül yüzey alanının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkilerinin ortaya konulması,
3. Uzun kür dönemlerinde asit ve sülfat etkilerine karşı dayanıklı ve dayanımı yüksek dolgu üretilebilirliği ve en uygun dolgu bileşiminin belirlenmesi,
4. Macun dolguda pirit oksidasyonu sonucu oluşan asit ve sülfat içeriğinin analitik olarak kür süresince araştırılması,
5. Macun dolguda dayanım ve durabilite kayıplarının nedenlerinin (ikincil mineral oluşumu vb.) kür süresine bağlı olarak mineralojik analizler (XRD) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri ile araştırılması hedeflenmiştir.

Hedeflenen çıktılara ulaşmak için öncelikle bir maden işletmesinden pirit oranı yüksek olan uygun bir tesis atığı, macun dolgu numunelerinin hazırlanmasına yönelik bağlayıcı olarak normal Portland çimentosu ve farklı kimyasal özelliklere sahip (nötr-NC ve asidik-AC) yüksek fırın cürufları temin edilmiştir. Yüksek fırın cürufları, bilyalı değirmende öğütülerek yaklaşık çimento inceliğine getirilmiştir. Nötr (Bİ ; 1,03) ve asidik (Bİ ; 0,92) karakterli cürufların özgül yüzey alanları sırasıyla 4600 cm<sup>2</sup>/g 4650 cm<sup>2</sup>/g olacak şekilde öğütülmüştür. Yüksek fırın cürufu özgül yüzey alanının alkali aktivasyonu ve bağlayıcı olarak kullanılması durumunda macun dolgu performansına etkisini incelemeye yönelik, nötr cüruftan 3150 cm<sup>2</sup>/g ve 6000 cm<sup>2</sup>/g olacak şekilde iki farklı incelikte daha cüruf hazırlanmıştır. Cürufların alkali aktivasyonunda kullanılmak üzere likit sodyum silikat (LSS-Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>) ve granüle sodyum hidroksit (NaOH) olmak üzere iki farklı aktivatör temin edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda kontrol numuneleri olarak normal Portland çimentosu ile 54 (Tablo 2.1), LSS kullanılarak aktifleştirilmiş nötr cüruf ile 198 (Tablo 2.2), NaOH kullanılarak aktifleştirilmiş nötr yüksek fırın cürufu ile 126 (Tablo 2.3), LSS kullanılarak aktifleştirilmiş asidik cüruf ile 162 (Tablo 2.4) ve NaOH kullanılarak aktifleştirilmiş asidik yüksek fırın cürufu ile 90 (Tablo 2.5) olmak üzere, toplam 630 adet macun dolgu numunesi hazırlanmıştır.

Tablo 2.1. Normal Portland çimentosu kullanılarak hazırlanan kontrol numunelerine yönelik deneysel içerik (54 numune)

| Çimento tipi | Bağlayıcı oranı (Ağ. %) | Özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g) | Slamp değeri (inç) | Toplam numune sayısı | Kür Süresi |
|--------------|-------------------------|----------------------------------------|--------------------|----------------------|------------|
| CEM I 42,5 R | 5                       | 4010                                   | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| CEM I 42,5 R | 6                       | 4010                                   | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| CEM I 42,5 R | 7                       | 4010                                   | 7,5                | 18                   | 14-360     |

Tablo 2.2. Nötr cürufun LSS ile aktivasyonunda bağlayıcı tipi ve oranı, Na<sub>2</sub>O dozajı, LSS modül oranı ve cüruf inceliğinin macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik deneysel içerik (198 numune)

| Aktivatör tipi | Bağlayıcı oranı (Ağ. %) | Na <sub>2</sub> O dozajı (%) | LSS modül oranı | Cüruf özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g) | Slamp değeri (inç) | Toplam numune sayısı | Kür Süresi |
|----------------|-------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------------------------|--------------------|----------------------|------------|
| LSS            | 5                       | 8                            | 1               | 4600                                         | 7,6                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 6                       | 8                            | 1               | 4600                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 1               | 4600                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 6                            | 1               | 4600                                         | 7,3                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 10                           | 1               | 4600                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 1               | 3150                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 1               | 6000                                         | 7,3                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 0,75            | 4600                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 1,25            | 4600                                         | 7,3                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 1,5             | 4600                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 2,0             | 4600                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |

Tablo 2.3. Nötr cürufun NaOH ile aktivasyonunda bağlayıcı tipi ve oranı, Na<sub>2</sub>O dozajı ve cüruf inceliğinin macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik deneysel içerik (126 numune)

| Aktivatör tipi | Bağlayıcı oranı (Ağ. %) | Na <sub>2</sub> O dozajı (%) | Cüruf özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g) | Slamp değeri (inç) | Toplam numune sayısı | Kür Süresi |
|----------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|----------------------|------------|
| NaOH           | 5                       | 8                            | 4600                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 6                       | 8                            | 4600                                         | 7,3                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 7                       | 8                            | 4600                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 7                       | 6                            | 4600                                         | 7,6                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 7                       | 10                           | 4600                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 7                       | 8                            | 3150                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 7                       | 8                            | 6000                                         | 7,3                | 18                   | 14-360     |

Tablo 2.4. Asidik cürufun LSS ile aktivasyonunda bağlayıcı tipi ve oranı, Na<sub>2</sub>O dozajı, LSS modül oranı ve cüruf inceliğinin macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik deneysel içerik (162 numune)

| Aktivatör tipi | Bağlayıcı oranı (Ağ. %) | Na <sub>2</sub> O dozajı (%) | LSS modül oranı | Cüruf özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g) | Slamp değeri (inç) | Toplam numune sayısı | Kür Süresi |
|----------------|-------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------------------------|--------------------|----------------------|------------|
| LSS            | 5                       | 8                            | 1               | 4650                                         | 7,6                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 6                       | 8                            | 1               | 4650                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 1               | 4650                                         | 7,3                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 6                            | 1               | 4650                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 10                           | 1               | 4650                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 0,75            | 4650                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 1,25            | 4650                                         | 7,7                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 1,5             | 4650                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| LSS            | 7                       | 8                            | 2,0             | 4650                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |

Tablo 2.5. Asidik cürufun NaOH ile aktivasyonunda bağlayıcı tipi ve oranı, Na<sub>2</sub>O dozajı, ve cüruf inceliğinin macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik deneysel içerik (90 numune)

| Aktivatör tipi | Bağlayıcı oranı (Ağ. %) | Na <sub>2</sub> O dozajı (%) | Cüruf özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g) | Slamp değeri (inç) | Toplam numune sayısı | Kür Süresi |
|----------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|----------------------|------------|
| NaOH           | 5                       | 8                            | 4650                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 6                       | 8                            | 4650                                         | 7,4                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 7                       | 8                            | 4650                                         | 7,6                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 7                       | 6                            | 4650                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |
| NaOH           | 7                       | 10                           | 4650                                         | 7,5                | 18                   | 14-360     |

## 2.2. Tezde Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu

### 2.2.1. Atık Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan atık malzeme bir cevher zenginleştirme (flotasyon) tesisi disk filtre çıkışından alınarak laboratuvara getirilmiştir (Şekil 2.1). Dolgunun yeraltına borularla taşınabilmesi için uygun kıvamda olmasını ve sürtünme nedeniyle oluşabilecek aşınma problemlerini önlemek için dolgu bünyesinde koloidal su tutmayı sağlayacak 20 µm altı malzemenin atık bünyesinde ağırlıkça en az %15 olması gerekmektedir (Brackebusch, 1994).

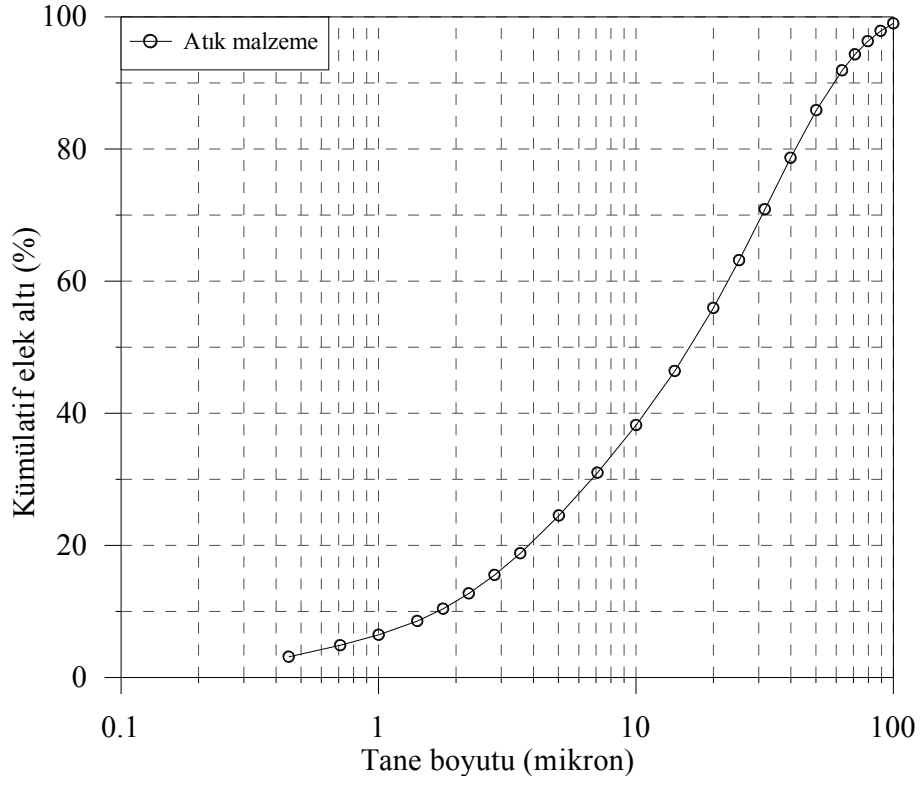


Şekil 2.1. Atık malzemenin tesisten alınması ve laboratuvara getirilmesi

Atık malzemenin tane boyu dağılımı analizi (Ek Şekil 1), Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU marka tane boyu dağılımı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.2’de 20  $\mu\text{m}$  altı malzeme miktarının ağırlıkça %55,95 olduğu görülmektedir. Buna göre atığın orta boyutlu malzeme (malzemenin ağırlıkça %35-60’ı <20  $\mu\text{m}$ ) sınıfına girdiği görülmektedir (Landriault, 2001). Atık malzemenin üniformaluk katsayısı 13,41 ( $C_u$ ) ve eğrilik katsayısı 1,18 ( $C_c$ ) değerleri (Tablo 2.6) değerlendirildiğinde, malzemenin iyi bir tane boyut dağılımına sahip olduğu söylenebilir (Annor vd., 2006).

Atık malzemenin tane boyu dağılımına bağlı diğer fiziksel özellikleri ve kimyasal analizi de Tablo 2.6’da verilmiştir. Atık malzemenin kimyasal analizi Kanada’da ACME laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Atık malzemenin kimyasal analizinden yaklaşık  $S^{-2}$  (Sülfid Kükürdü) içeriği %40,70 olarak elde edilmiştir. Buradan atık malzemenin yaklaşık %76 oranında pirit içerdiği tespit edilmiştir.

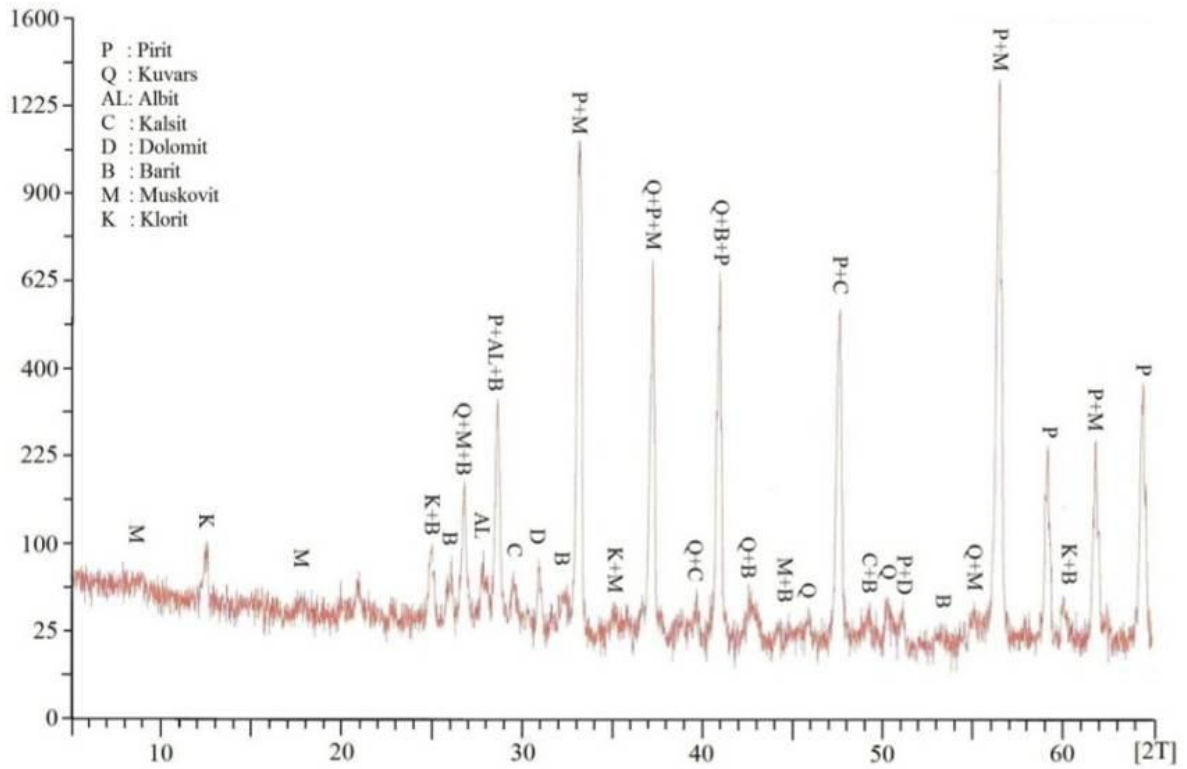


Şekil 2.2. Atık malzeme tane boyu dağılımı grafiği

Tablo 2.6. Atık malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

| Kimyasal bileşim                 | Atık (%) | Fiziksel özellikler              | Atık  |
|----------------------------------|----------|----------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                 | 11,03    | Özgül ağırlık                    | 4,13  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 4,11     | Özgül yüzey (cm <sup>2</sup> /g) | 3940  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 50,62    | D <sub>10</sub>                  | 1,70  |
| CaO                              | 1,26     | D <sub>30</sub>                  | 6,76  |
| MgO                              | 0,78     | D <sub>50</sub>                  | 16,25 |
| TiO <sub>2</sub>                 | 0,12     | D <sub>60</sub>                  | 22,83 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0,01     | D <sub>90</sub>                  | 58,40 |
| Na <sub>2</sub> O                | 0,18     | C <sub>u</sub>                   | 13,41 |
| K <sub>2</sub> O                 | 0,41     | C <sub>c</sub>                   | 1,18  |
| MnO                              | 0,06     |                                  |       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | <0,01    |                                  |       |
| Kızdırma Kaybı                   | 27,40    |                                  |       |
| S <sup>-2</sup> (Sülfid Kükürdü) | 40,70    |                                  |       |
| Toplam Kükürt                    | 42,60    |                                  |       |

Atık malzemenin karakterizasyonuna yönelik Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Ar-Ge laboratuvarlarında Philips X'pert PW 3040 X-ışınları difraktometre (XRD) cihazı ile yapılan mineralojik analizinden de (Şekil 2.3) baskın mineralin pirit olduğu görülmektedir. Diğer mineraller ise kuvars, albit, kalsit, dolomit, barit, muskovit ve klorittir. Atık malzemelerde kısa ve uzun dönem dayanım ve uzun dönemde durabilite açısından, atıkların tane boyu dağılımlarının yanında mineralojik içerikleri de (sülfürlü mineraller, kil mineralleri vb.) büyük önem taşımaktadır (Kesimal vd., 2010). Yüksek pirit içeriği nedeni ile, üretilen macun dolguda, uzun dönem kür sürelerinde asit ve sülfat etkileri nedeniyle dayanım ve durabilite açısından problemler meydana gelebileceği düşünülmektedir (Benzaazoua vd., 2002; Kesimal vd., 2004; Kesimal vd., 2005; Erçikdi, 2009; Erçikdi vd., 2010a, b).



Şekil 2.3. Atık malzemenin XRD çekim ve mineralojik analiz profili

Ayrıca, atık malzemenin herhangi bir işleme tabi tutulmaması veya atık barajlarında depolanması halinde, bünyesindeki pirit minerallerinin oksidasyonu sonucu oluşan pH ve sülfat konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişiminin izlenmesine yönelik seri analizler yapılmıştır. Bunun için yaklaşık %84 katı oranında ve ortalama 1800 ppm  $\text{SO}_4^{-2}$

konsantrasyonundaki atıktan belirli bir miktar alınmıştır. Analizler boyunca buharlaşma nedeniyle su miktarının azalacağı göz önünde bulundurularak, %50 katı oranına gelineye kadar saf su ile yaklaşık hacmi 30 litre olan bir kova içerisinde karıştırılmıştır. Malzeme, daha sonra herhangi bir müdahalede bulunulmamak kaydıyla üzeri açık vaziyette ortalama 20 °C sıcaklık ve %80 nem içeriği koşullarında laboratuvarında beklemeye bırakılmıştır. 360 gün boyunca 30 günlük periyotlar halinde, pH ve sülfat içerikleri düzenli bir şekilde takip edilmiştir. Bu şekilde, benzer özelliklere sahip maden atıklarının herhangi bir bağlayıcı ilavesine tabi tutularak depolanmaması ve çevreye (atık barajı vb.) bırakılması durumunda, asit ve sülfat oluşturma potansiyeli de araştırılmıştır.

### 2.2.2. Bağlayıcı

Çimentonun kimyasal ve mineralojik özellikleri, asit ve sülfat etkilerine karşı dayanıklı ürünlerin üretilmesi açısından büyük öneme sahiptir. Yüksek  $C_3A$  içeriği ve yüksek  $C_3S/C_2S$  ile düşük  $SiO_2/CaO$  oranına sahip bağlayıcıların asit ve sülfat etkilerine karşı dayanıksız olduğu bilinmektedir (Cao vd., 1997). Bu yüzden sülfür içeriği yüksek atıkların macun dolgu işlemlerinde kullanılacak çimento türü bağlayıcıların düşük  $C_3A$  içeriği, düşük  $C_3S/C_2S$  oranı ve yüksek  $SiO_2/CaO$  oranına sahip olması önerilmektedir (Hossain ve Lachemi, 2006; Şahmaran vd., 2007).

Bu tez çalışmasında, kontrol amaçlı numunelerin üretilmesinde kullanılan normal Portland çimentosu (CEM I 42,5R), bir çimento fabrikasından temin edilmiştir.

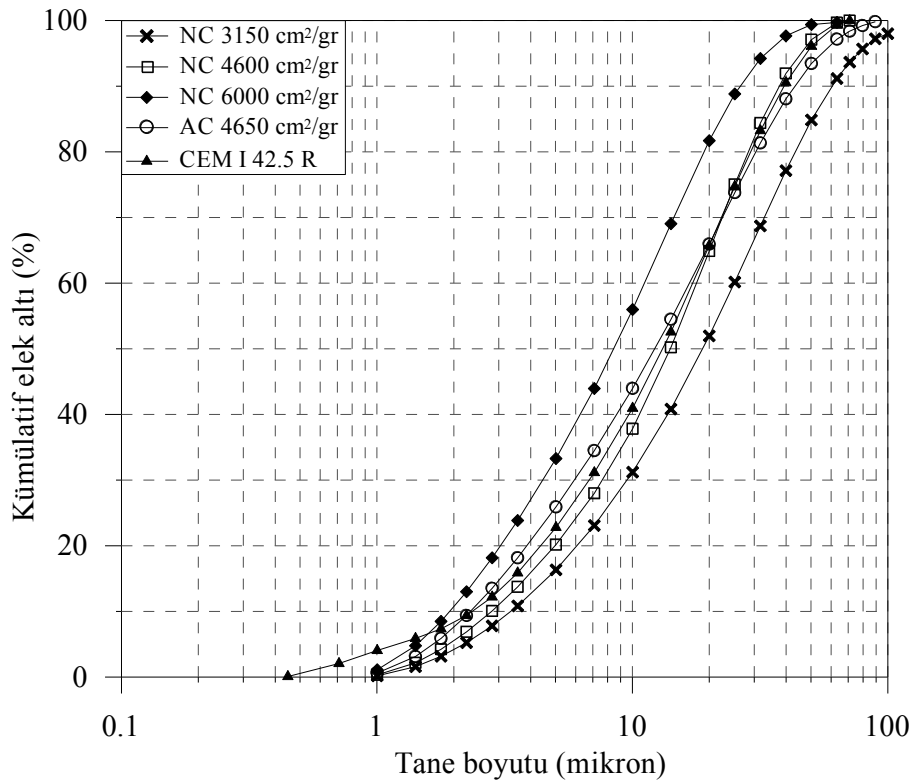
Macun dolguda normal Portland çimentosuna alternatif bağlayıcı olarak kullanılmak üzere farklı karakterlere sahip yüksek fırın cürufları temin edilmiştir (Şekil 2.4). Yüksek fırın cürufları; likit sodyum silikat (LSS) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile aktifleştirilmiştir.

Yüksek fırın cürufları ise Türkiye’de bulunan iki farklı demir çelik fabrikasından temin edilmiştir. Yüksek fırın cürufları kimyasal özelliklerine bağlı olarak NC (nötr cüruf) ve AC (asidik cüruf) şeklinde kodlanmıştır. Çimento ve yüksek fırın cüruflarının tane boyu dağılımı analizleri esnasında hidratasyonu engellemek için etil alkol kullanılmıştır.



Şekil 2.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan bağlayıcı malzemeler

Bağlayıcı maddelerin tane boyu dağılım grafikleri Şekil 2.5'te verilmiştir. Şekle buna göre NC-4600  $\text{cm}^2/\text{g}$  ve AC-4650  $\text{cm}^2/\text{g}$  özgül yüzey alanına sahip numunelerin tane boyu dağılımlarının CEM I 42,5 R'ye yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 2.5. Bağlayıcı malzemelerin tane boyu dağılım grafikleri (Ek Şekil 2-6)

Bağlayıcı maddelerin kimyasal ve mineralojik analizleri Tablo 2.7’de ve fiziksel özellikleri Tablo 2.8’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan CEM I 42,5 R’nin mineralojik bileşimi, Boque eşitlikleri kullanılarak (Hurley ve Pritchard, 2005) hesaplanmıştır (Tablo 2.7). Çimentonun  $C_3A$  içeriği (%9,0) ve  $C_3S$  içeriği (%59,62) birlikte değerlendirildiğinde, uzun dönemde macun dolguda asit ve sülfat etkileri nedeniyle dayanım ve durabilite problemlerinin görüleceği düşünülmektedir.

Tablo 2.7. Bağlayıcı maddelerin kimyasal ve mineralojik özellikleri

| Kimyasal bileşim               | CEM I | Nötr Cüruf (%) | Asidik Cüruf (%) |
|--------------------------------|-------|----------------|------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 19,75 | 39,75          | 39,68            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,26  | 10,91          | 15,07            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,92  | 0,80           | 0,83             |
| CaO                            | 64,35 | 38,02          | 33,37            |
| MgO                            | 1,87  | 5,92           | 7,84             |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,23  | 0,51           | 0,96             |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,02  | 0,01           | 0,03             |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,36  | 0,32           | 0,53             |
| K <sub>2</sub> O               | 0,91  | 1,19           | 1,04             |
| MnO                            | 0,07  | 1,54           | 0,97             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,12  | <0,01          | <0,01            |
| Reaktif SiO <sub>2</sub>       | -     | 39,1           | 39,38            |
| Serbest Kireç                  | 1,12  | -              | -                |
| Kızdırma Kaybı                 | 3,90  | 0,20           | -0,8             |
| SO <sub>3</sub>                | 2,84  | 1,62           | 1,87             |
| Mineralojik bileşim            | (%)   |                |                  |
| C <sub>3</sub> S               | 59,62 |                |                  |
| C <sub>2</sub> S               | 11,71 |                |                  |
| C <sub>3</sub> A               | 9,00  |                |                  |
| C <sub>4</sub> AF              | 8,89  |                |                  |

Tablo 2.8. Bağlayıcı maddelerin fiziksel özellikleri

| Fiziksel Özellikler              | CEM I | Nötr Cüruf (%) |      |      | Asidik Cüruf (%) |
|----------------------------------|-------|----------------|------|------|------------------|
| Özgül ağırlık                    | 3,12  | 2,89           | 2,89 | 2,89 | 2,85             |
| Özgül yüzey (cm <sup>2</sup> /g) | 4010  | 3150           | 4600 | 6000 | 4650             |
| 90 µm elek bakiyesi              | -     | 0,30           | -    | -    | -                |
| 45 µm elek bakiyesi              | 2,93  | 10,8           | 4,15 | 0,8  | 3,4              |
| 32 µm elek bakiyesi              | 8,31  | 22,4           | 9,6  | 3,6  | 9,1              |

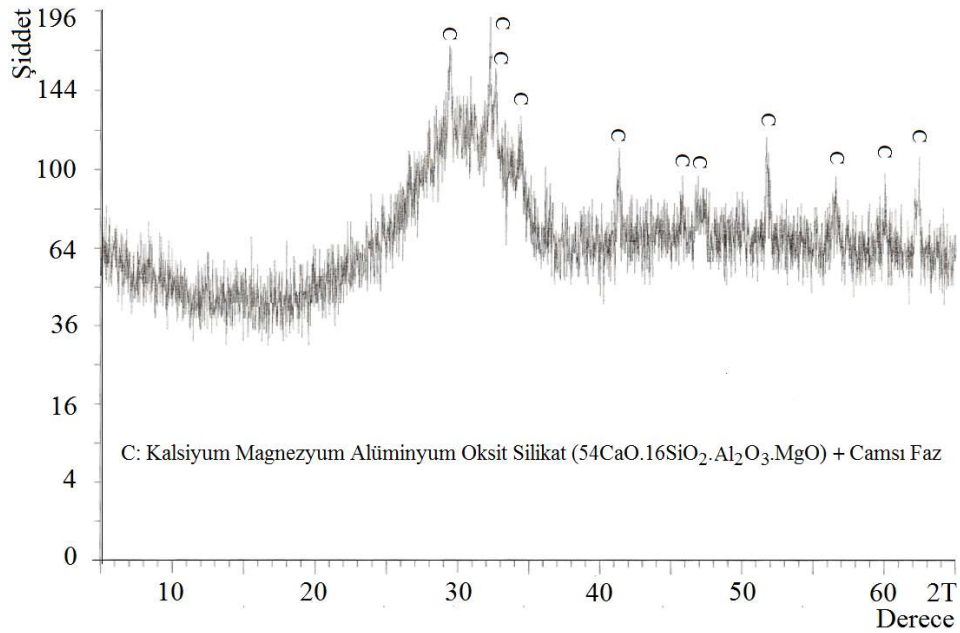
Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek fırın cüruflarının reaktif silika içerikleri TS EN 197-1'e ve puzolanik etkinlik deneyleri TS EN 15167-1'e göre belirlenmiştir. Her iki cürufun reaktif SiO<sub>2</sub> oranı, ortalama %39 civarındadır.

Cürufların 7 ve 28 günlük puzolanik aktivite indeksleri ise aşağıda Tablo 2.9'da verilmiştir. Özgül yüzey alanları göz önünde bulundurulduğunda, nötr cürufun puzolanik etkinliğinin asidik cürufa kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, nötr cürufun özgül yüzey alanının artması ile birlikte, puzolanik etkinliğinin de arttığı görülmektedir.

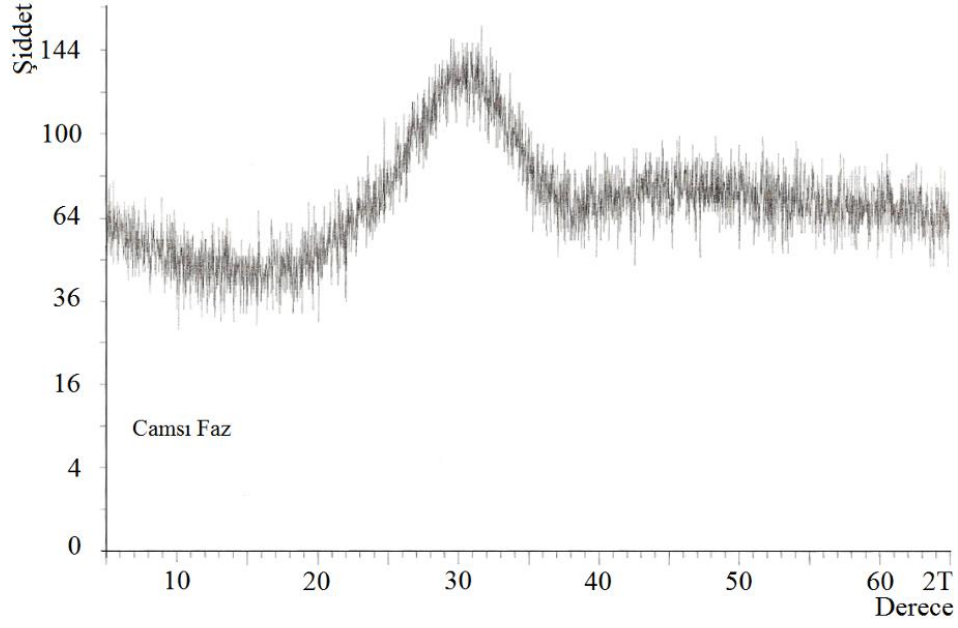
Tablo 2.9. Yüksek fırın cüruflarının puzolanik aktivite indeksleri

| Özellik                        | NC-3150 | AC-4650 | NC-4600 | NC-6000 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 7 günlük aktivite indeksi (%)  | 47,9    | 53,9    | 60,3    | 74,5    |
| 28 günlük aktivite indeksi (%) | 69,1    | 74,3    | 86,0    | 101,9   |

Nötr ve asidik karaktere sahip cürufların XRD çekim ve mineralojik analiz profilleri ise aşağıda sırasıyla Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de verilmiştir. Şekillere bakıldığında nötr karaktere sahip cürufun camsı faz ve kalsiyum magnezyum alüminyum oksit silikattan oluştuğu görülmektedir. Asidik karaktere sahip cürufun ise sadece camsı fazdan ibaret olduğu görülmektedir.

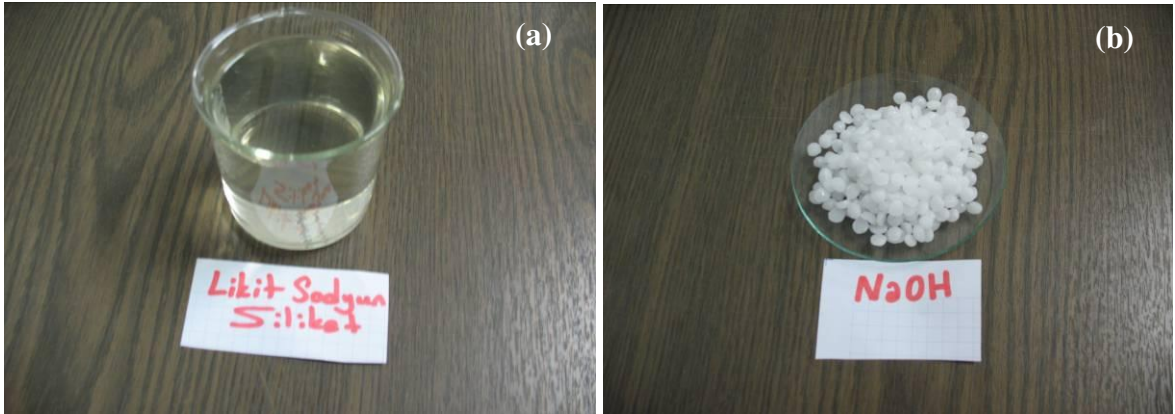


Şekil 2.6. Nötr cürufun XRD profili



Şekil 2.7. Asidik cürufun XRD profili

Yüksek fırın cürufurlarının aktifleştirilmesinde modül oranı 2,0 (ağırlıkça  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  oranı;  $M_S=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) olan sıvı sodyum silikat (LSS:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) ve %99,5 saflıkta granüle sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır (Şekil 2.8). LSS, Ege Kimyasalları Ltd. Şti.'den ve NaOH, Merck Kimyasalları'ndan temin edilmiştir.



Şekil 2.8. Deneysel çalışmalarda cürufurların aktifleştirilmesinde kullanılan aktivatörler

Çalışmalarda modül oranını ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) ayarlamak için NaOH kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda NaOH granülleri önce suda çözülmüş, daha sonra karışım ortamına ilave edilmiştir. Sodyum silikat çözeltisinin özellikleri Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.10. Sodyum silikatın ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_3$ ) özellikleri

| Görünüm                | Ağırlıkça Modül Oranı | Moleküler Modül Oranı | Bomé (20 °C) | Yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) (20 °C) | Fe (ppm) | $\text{Na}_2\text{O}$ % | $\text{SiO}_2$ % |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|---------------------------------------------|----------|-------------------------|------------------|
| Renksiz, saydam, yoğun | 2,01                  | 2,08                  | 40,0         | 1,38                                        | <80      | 11,02                   | 22,10            |

### 2.3. Macun Dolgu Numunelerinin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, disk filtre çıkışı katı oranı yaklaşık %84 olan tesis atığı, karışım suyu, aktivatörler ve bağlayıcı malzemeler, 20,8 litre kapasiteli bir mikser (Univex SRMF20 Stand Model) ile karıştırılarak homojenleştirilmiştir (Şekil 2.9a). Karıştırma işlemi 105 devir/dk'lık dönme hızında 7 dakika süreyle yapılmıştır. Bütün macun dolgu numuneleri yaklaşık 7,5 inç (19 cm) slump kıvamda hazırlanmıştır (Şekil 2.9b).



Şekil 2.9. Macun dolgu malzemesinin mikserde karıştırılması (a), kıvamının ölçülmesi (b)

Yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolgu malzemesine benzer şekilde, serbest drenaj koşullarını simüle etmek amacıyla, malzemelerin yerleştirileceği silindirik numune kalıplarının dip kısımlarına önceden 2 mm çapında 7 adet delik açılmıştır.

Hazırlanan dolgu malzemesi 10 cm çapında ve 20 cm yüksekliğindeki drenajlı silindirik numune kalıplarına, her kademede sıkılama/yerleştirme işlemi yapılmak üzere 3 kademede dökülmüştür. Her bir kür süresi için 3 adet numune hazırlanmıştır (Şekil 2.10a). Atığın bünyesinde bulunan suya ilaveten, macun dolgu numunelerinin 7,3-7,7 (ortalama 19 cm) inç slampta hazırlanmasında musluk suyu kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler daha sonra bünyelerindeki fazlalık suyun drene olması için ortalama 12-18 saat drenaj masalarında bekletilmiştir (Şekil 2.10b). Bu sürenin sonunda numuneler, hava ile teması kesilerek 14-28-56-112-224-360 günlük kür sürelerinde, yaklaşık %85 nemli ortamda, 20°C’de kür odasında kür işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2.10c).



Şekil 2.10. Numunelerin kalıplara yerleştirilmesi (a), bünyedeki fazlalık serbest suyun drene edilmesi (b) ve küre tabi tutulması (c)

Bağlayıcı malzemeler karışıma, katı oranı baz alınarak ilave edilmiştir. Karışım suyunun (atık bünyesinde bulunan su ve dolgu malzemesini yaklaşık 7,5 inç slamp kıvama getirmek için ilave edilen musluk suyu) bağlayıcı ilavesinden önceki pH’ı 8,34 ve  $\text{SO}_4^{-2}$  konsantrasyonu 1380 ppm (mg/lt) olarak ölçülmüştür. Karışım suyunda bulunan sülfat iyonları; atık bünyesindeki piritin oksitlenmesi ile oluşan sülfat iyonları, musluk suyunda bulunan sülfat iyonları ve flotasyon işlemlerinde kullanılan kimyasallardan kaynaklanan sülfat iyonlarından oluşmaktadır. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda uygun kıvam için başlangıçta atık bünyesinde bulunan su, dizayna bağlı olarak toplam karışım suyunun ortalama %65 ila 80’ini teşkil etmiştir. Macun dolgu karışım suyu,  $\text{SO}_4^{-2}$  konsantrasyonu göz önüne alındığında, DIN 4030-1’e göre etki derecesi yüksek agresif su sınıfına girmektedir.  $\text{SO}_4^{-2}$  içeriği yüksek olan bu tür sular, macun dolguda uzun dönemde dayanım kayıplarına ve durabilite problemlerine yol açmaktadır (Benzaazoua vd., 2002; Fall ve Benzaazoua, 2005; Erçıkı vd., 2009a, b; Erçıkı vd., 2010a, b).

Kısa ve uzun dönem için gerekli dayanım değerleri göz önünde bulundurularak, deneysel çalışmalarda macun dolgu numuneleri %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında hazırlanmıştır. Bağlayıcı oranı (BO), dolgu dizaynında toplam katı miktarının (bağlayıcı + atık) ağırlıkça %'sidir (Eşitlik 2.1). Alkali aktive yüksek fırın cürufu içeren bağlayıcılarda bağlayıcı faz (her bir farklı dizayn için kullanılan malzemeleri kapsayacak şekilde); cüruf, sodyum silikatın bileşenleri olan sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ve silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) ile sodyum hidroksit kombinasyonlarından oluşmaktadır. CEM I 42,5R için bağlayıcı faz ise, belirli bir dizayn için dolgu bünyesindeki toplam katının ağırlıkça %'sidir. Dolgu dizaynlarında, alkali aktive ve CEM I 42,5R bağlayıcı fazları ağırlıkça eşittir. Dolgu dizayn hesaplamalarında katı oranı (KO), dolgu bünyesindeki toplam katı miktarının, toplam katı + toplam sıvı miktarına oranının %'sidir ve Eşitlik 2.2'de verilmiştir.

$$\text{BO} : \frac{100 \times (M_{\text{kuru-baglayici}})}{(M_{\text{kuru-baglayici}} + M_{\text{kuru-atik}})} \quad (2.1)$$

$$\text{KO} : \frac{100 \times (M_{\text{kuru-atik}} + M_{\text{kuru-baglayici}})}{(M_{\text{kuru-atik}} + M_{\text{kuru-baglayici}} + M_{\text{su}})} \quad (2.2)$$

Deneysel çalışmalarda su/çimento ifadesi yerine su/bağlayıcı ifadesi kullanılmıştır. Su/bağlayıcı oranı (su/b), dizaynlarda dolgu bünyesindeki su miktarının, bağlayıcı miktarına ağırlıkça (M) oranıdır (Eşitlik 2.3). Alkali aktive cüruf ile hazırlanan dolgu dizaynlarında toplam su miktarı; atık bünyesindeki su, dolguda kıvam ayarlamada kullanılan musluk suyu ve sıvı sodyum silikatın bünyesindeki sudan oluşmaktadır. NaOH'in kimyasal yapısındaki kristal su, miktar olarak çok az olduğu için hesaplamalarda dikkate alınmamıştır.

$$\text{su/b} : \frac{M_{\text{su}}}{M_{\text{kuru-baglayici}}} \quad (2.3)$$

Kontrol amaçlı olarak CEM I 42,5R ile hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları Tablo 2.11'de verilmiştir.

Tablo 2.11. CEM I 42,5R ile hazırlanan kontrol numunelerinin deneysel çalışma koşulları

| Bağlayıcı oranı (%) | Bağlayıcı (Çimento) Tipi | Katı Oranı (%) | Su (%) | Atık (%) | Bağlayıcı (%) | Su / Bağlayıcı Oranı | Slamp değeri (inç) |
|---------------------|--------------------------|----------------|--------|----------|---------------|----------------------|--------------------|
| 5                   | CEM I 42,5R              | 77,00          | 23,0   | 73,15    | 3,85          | 5,97                 | 7,5                |
| 6                   | CEM I 42,5R              | 76,98          | 23,02  | 72,36    | 4,62          | 4,98                 | 7,4                |
| 7                   | CEM I 42,5R              | 76,95          | 23,05  | 71,56    | 5,39          | 4,28                 | 7,5                |

AAC bağlayıcı tipi ve oranının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkilerini incelemek için, nötr (NC) ve asidik (AC) yüksek fırın cürufırları kullanılmıştır (Tablo 2.12). Sodyum silikatın modül oranı (Ms) 1,0 olacak şekilde sabit alınmıştır. Aktivatör dozajı ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ise %8,0 alınarak macun dolgu numuneleri hazırlanmıştır. Aktivatör dozajı, aktivatörün kimyasal içeriğindeki  $\text{Na}_2\text{O}$  ile ifade edilip, dolgu dizaynında toplam bağlayıcı faz içerisinde yüksek fırın cürufunun, belirlenen deneysel koşullardaki ağırlıkça yüzdesini (%) oluşturmaktadır. Bağlayıcı tipi ve oranının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin değerlendirilmesinde, CEM I 42,5R ile hazırlanan kontrol numuneleriyle birlikte, toplam 270 numunenin testleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.12. Bağlayıcı tipi ve oranının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları

| Bağ. oranı (%) | Aktivatör tipi / $\text{Na}_2\text{O}$ Dozajı (%) | Modül oranı | Cüruf tipi | Cüruf özgül yüzey alanı ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) | Katı Oranı | Su (%) | Atık (%) | Bağ. (%) | Su / Bağ. Oranı | Slamp değeri (inç) |
|----------------|---------------------------------------------------|-------------|------------|----------------------------------------------------|------------|--------|----------|----------|-----------------|--------------------|
| 5              | LSS/8                                             | 1           | Nötr       | 4600                                               | 77,72      | 22,28  | 73,83    | 3,89     | 5,73            | 7,6                |
| 6              | LSS/8                                             | 1           | Nötr       | 4600                                               | 78,98      | 21,02  | 74,24    | 4,74     | 4,44            | 7,4                |
| 7              | LSS/8                                             | 1           | Nötr       | 4600                                               | 79,02      | 20,98  | 73,49    | 5,53     | 3,79            | 7,4                |
| 5              | NaOH/8                                            | -           | Nötr       | 4600                                               | 77,52      | 22,48  | 73,64    | 3,88     | 5,80            | 7,5                |
| 6              | NaOH/8                                            | -           | Nötr       | 4600                                               | 77,55      | 22,45  | 72,90    | 4,65     | 4,82            | 7,3                |
| 7              | NaOH/8                                            | -           | Nötr       | 4600                                               | 77,60      | 22,4   | 72,17    | 5,43     | 4,12            | 7,5                |
| 5              | LSS/8                                             | 1           | Asidik     | 4650                                               | 78,88      | 21,12  | 74,94    | 3,94     | 5,35            | 7,6                |
| 6              | LSS/8                                             | 1           | Asidik     | 4650                                               | 79,01      | 20,99  | 74,27    | 4,74     | 4,43            | 7,4                |
| 7              | LSS/8                                             | 1           | Asidik     | 4650                                               | 79,04      | 20,96  | 73,51    | 5,53     | 3,79            | 7,3                |
| 5              | NaOH/8                                            | -           | Asidik     | 4650                                               | 77,55      | 22,45  | 73,67    | 3,88     | 5,79            | 7,4                |
| 6              | NaOH/8                                            | -           | Asidik     | 4650                                               | 77,58      | 22,42  | 72,93    | 4,65     | 4,82            | 7,4                |
| 7              | NaOH/8                                            | -           | Asidik     | 4650                                               | 77,62      | 22,38  | 72,19    | 5,43     | 4,12            | 7,6                |

Yüksek fırın cürufunun aktifleştirilerek bağlayıcı olarak kullanılmasında aktivatör dozajının ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisini araştırmak amacıyla hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları Tablo 2.13'te verilmiştir.  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajı %6, %8 ve %10 olarak seçilmiştir. Aktivatör ve cüruf kimyasal özellikleri ile dolgu özellikleri göz önünde bulundurularak, numuneler %7 bağlayıcı oranında hazırlanmıştır.  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin değerlendirilmesinde, kontrol numuneleriyle birlikte toplam 234 numunenin testleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.13. Aktivatör dozajının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları

| Bağ. oranı (%) | Aktivatör tipi / $\text{Na}_2\text{O}$ Dozajı (%) | Modül oranı | Cüruf tipi | Cüruf özgül yüzey alanı ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) | Katı Oranı | Su (%) | Atık (%) | Bağ. (%) | Su / Bağ. Oranı | Slamp değeri (inç) |
|----------------|---------------------------------------------------|-------------|------------|----------------------------------------------------|------------|--------|----------|----------|-----------------|--------------------|
| 7              | LSS/6                                             | 1           | Nötr       | 4600                                               | 77,85      | 22,15  | 72,40    | 5,45     | 4,06            | 7,3                |
| 7              | LSS/8                                             | 1           | Nötr       | 4600                                               | 79,02      | 20,98  | 73,49    | 5,53     | 3,79            | 7,4                |
| 7              | LSS/10                                            | 1           | Nötr       | 4600                                               | 79,06      | 20,94  | 73,53    | 5,53     | 3,78            | 7,5                |
| 7              | NaOH/6                                            | -           | Nötr       | 4600                                               | 77,48      | 22,52  | 72,06    | 5,42     | 4,15            | 7,6                |
| 7              | NaOH/8                                            | -           | Nötr       | 4600                                               | 77,60      | 22,4   | 72,17    | 5,43     | 4,12            | 7,5                |
| 7              | NaOH/10                                           | -           | Nötr       | 4600                                               | 77,74      | 22,26  | 72,30    | 5,44     | 4,09            | 7,5                |
| 7              | LSS/6                                             | 1           | Asidik     | 4650                                               | 78,60      | 21,4   | 73,10    | 5,50     | 3,89            | 7,5                |
| 7              | LSS/8                                             | 1           | Asidik     | 4650                                               | 79,04      | 20,96  | 73,51    | 5,53     | 3,79            | 7,3                |
| 7              | LSS/10                                            | 1           | Asidik     | 4650                                               | 79,13      | 20,87  | 73,59    | 5,54     | 3,77            | 7,4                |
| 7              | NaOH/6                                            | -           | Asidik     | 4650                                               | 77,58      | 22,42  | 72,15    | 5,43     | 4,13            | 7,5                |
| 7              | NaOH/8                                            | -           | Asidik     | 4650                                               | 77,62      | 22,38  | 72,19    | 5,43     | 4,12            | 7,6                |
| 7              | NaOH/10                                           | -           | Asidik     | 4650                                               | 77,78      | 22,22  | 72,34    | 5,44     | 4,08            | 7,5                |

Sodyum silikat (LSS) modül oranının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisini araştırmak amacıyla numuneler, %7 bağlayıcı oranında, %8 aktivatör dozajında nötr ve asidik cüruflar kullanılarak hazırlanmıştır. Modül oranları 0,75, 1,0, 1,25, 1,5 ve 2,0 olarak seçilmiştir. LSS modül oranının macun dolgu performansına etkisine yönelik deneysel çalışma koşulları Tablo 2.14'te verilmiştir. LSS modül oranının macun dolgu performansına etkisinin değerlendirilmesinde, CEM I 42,5R ile hazırlanan kontrol numuneleriyle birlikte toplam 198 numunenin testleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.14. LSS modül oranının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları

| Bağ. oranı (%) | Aktivatör tipi / Na <sub>2</sub> O Dozajı (%) | Modül oranı | Cüruf tipi | Cüruf özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g) | Katı Oranı | Su (%) | Atık (%) | Bağ. (%) | Su / Bağ. Oranı | Slamp değeri (inç) |
|----------------|-----------------------------------------------|-------------|------------|----------------------------------------------|------------|--------|----------|----------|-----------------|--------------------|
| 7              | LSS/8                                         | 0,75        | Nötr       | 4600                                         | 78,91      | 21,09  | 73,39    | 5,52     | 3,82            | 7,4                |
| 7              | LSS/8                                         | 1,0         | Nötr       | 4600                                         | 79,02      | 20,98  | 73,49    | 5,53     | 3,79            | 7,4                |
| 7              | LSS/8                                         | 1,25        | Nötr       | 4600                                         | 79,06      | 20,94  | 73,53    | 5,53     | 3,78            | 7,3                |
| 7              | LSS/8                                         | 1,5         | Nötr       | 4600                                         | 79,48      | 20,52  | 73,92    | 5,56     | 3,69            | 7,5                |
| 7              | LSS/8                                         | 2,0         | Nötr       | 4600                                         | 79,70      | 20,3   | 74,12    | 5,58     | 3,64            | 7,4                |
| 7              | LSS/8                                         | 0,75        | Asidik     | 4650                                         | 78,95      | 21,05  | 73,42    | 5,53     | 3,81            | 7,5                |
| 7              | LSS/8                                         | 1,0         | Asidik     | 4650                                         | 79,04      | 20,96  | 73,51    | 5,53     | 3,79            | 7,3                |
| 7              | LSS/8                                         | 1,25        | Asidik     | 4650                                         | 79,13      | 20,87  | 73,59    | 5,54     | 3,77            | 7,7                |
| 7              | LSS/8                                         | 1,5         | Asidik     | 4650                                         | 79,50      | 20,5   | 73,94    | 5,57     | 3,68            | 7,4                |
| 7              | LSS/8                                         | 2,0         | Asidik     | 4650                                         | 79,62      | 20,38  | 74,05    | 5,57     | 3,66            | 7,5                |

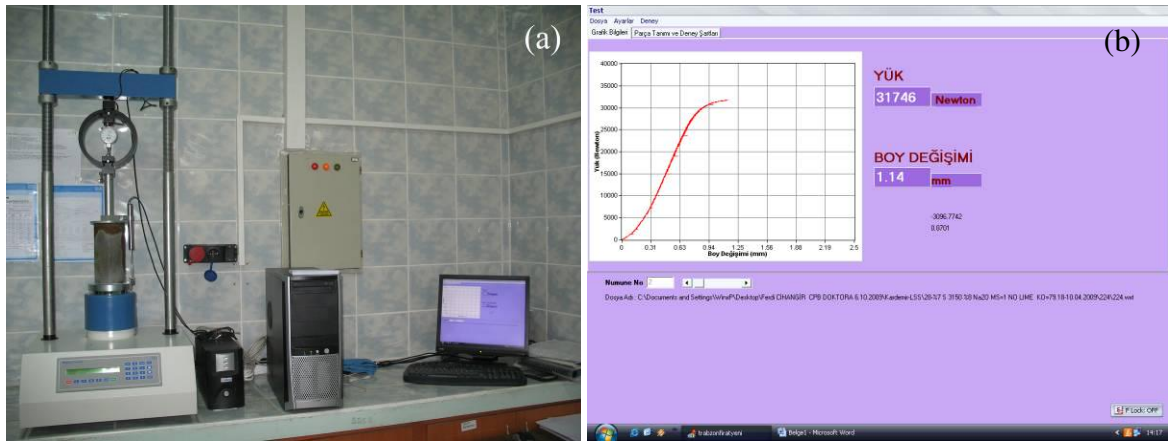
Alkali aktive yüksek fırın cürufunda özgül yüzey alanının macun dolgu dayanım ve durabilite özelliklerine etkisi de araştırılmıştır. Bu testler, %7 bağlayıcı oranında, %8 Na<sub>2</sub>O dozajında, sodyum silikat ve sodyum hidroksit ile aktive 3150 cm<sup>2</sup>/g, 4600 cm<sup>2</sup>/g ve 6000 cm<sup>2</sup>/g yüzey alanlarında nötr cüruf ile gerçekleştirilmiştir ( Tablo 2.15). Cüruf özgül yüzey alanının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin değerlendirilmesinde, CEM I 42,5R ile hazırlanan kontrol numuneleriyle birlikte, toplam 126 numunenin testleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.15. Alkali aktive yüksek fırın cürufunda özgül yüzey alanının macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisinin araştırılmasına yönelik hazırlanan numunelerin deneysel çalışma koşulları

| Bağ. oranı (%) | Aktivatör tipi / Na <sub>2</sub> O Dozajı (%) | Modül oranı | Cüruf tipi | Cüruf özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g) | Katı Oranı | Su (%) | Atık (%) | Bağ. (%) | Su / Bağ. Oranı | Slamp değeri (inç) |
|----------------|-----------------------------------------------|-------------|------------|----------------------------------------------|------------|--------|----------|----------|-----------------|--------------------|
| 7              | LSS/8                                         | 1,0         | Nötr       | 3150                                         | 79,16      | 20,84  | 73,62    | 5,54     | 3,76            | 7,5                |
| 7              | LSS/8                                         | 1,0         | Nötr       | 4600                                         | 79,02      | 20,98  | 73,49    | 5,53     | 3,79            | 7,4                |
| 7              | LSS/8                                         | 1,0         | Nötr       | 6000                                         | 78,98      | 21,02  | 73,45    | 5,53     | 3,80            | 7,3                |
| 7              | NaOH/8                                        | -           | Nötr       | 3150                                         | 77,65      | 22,35  | 72,21    | 5,44     | 4,11            | 7,4                |
| 7              | NaOH/8                                        | -           | Nötr       | 4600                                         | 77,60      | 22,40  | 72,17    | 5,43     | 4,12            | 7,5                |
| 7              | NaOH/8                                        | -           | Nötr       | 6000                                         | 77,52      | 22,48  | 72,09    | 5,43     | 4,14            | 7,3                |

## 2.4. Numunelerin Tek Eksenli Basınç Dayanımı Testlerinin Yapılması

Macun dolgu örneklerinin tek eksenli basınç dayanımı testleri, 50 kN yükleme kapasitesine sahip bilgisayar kontrollü, dijital basınç ve deformasyon ölçer ünitesinde, 0,5 mm/dk sabit yükleme hızında ASTM C 39 standardında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.11a ve Şekil 2.11b). Örneklerin alt ve üst yüzeyleri testler öncesinde düzeltilmiştir. Her bir kür süresinde üçer örnek test edilmiş, elde edilen değerlerin ortalaması alınarak tek eksenli basınç dayanımları hesaplanmıştır.



Şekil 2.11. Macun dolgu numunelerinin tek eksenli basınç dayanımı testlerinin gerçekleştirilmesi (a) ve örnek bir dayanım testine ait grafik çıktısı (b)

Tez çalışmasında numunelerin dayanım ve durabilitelerinin değerlendirilmesinde; kısa (28 günlük kür süresi) ve uzun dönem (360 günlük kür süresi) için eşik dayanım değerleri 1,0 MPa olarak esas alınmıştır. Yaygın üretim bölgelerinde uygulamada 28 günlük kür süresinde 1 MPa'lık dolgu dayanımı yeterli olmaktadır. Dolgunun uzun dönemde duraylı kalması için ise en az 1 MPa dayanıma sahip olması gerekmektedir.

## 2.5. pH ve $\text{SO}_4^{2-}$ Analizleri

Atıkların yüksek oranda pirit içermesinden dolayı, piritin bozunması ve buna bağlı olarak oluşan asit ve sülfatın macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisini araştırmak için tek eksenli basınç dayanımı testlerini takiben, bütün kür sürelerinde numunelerin pH

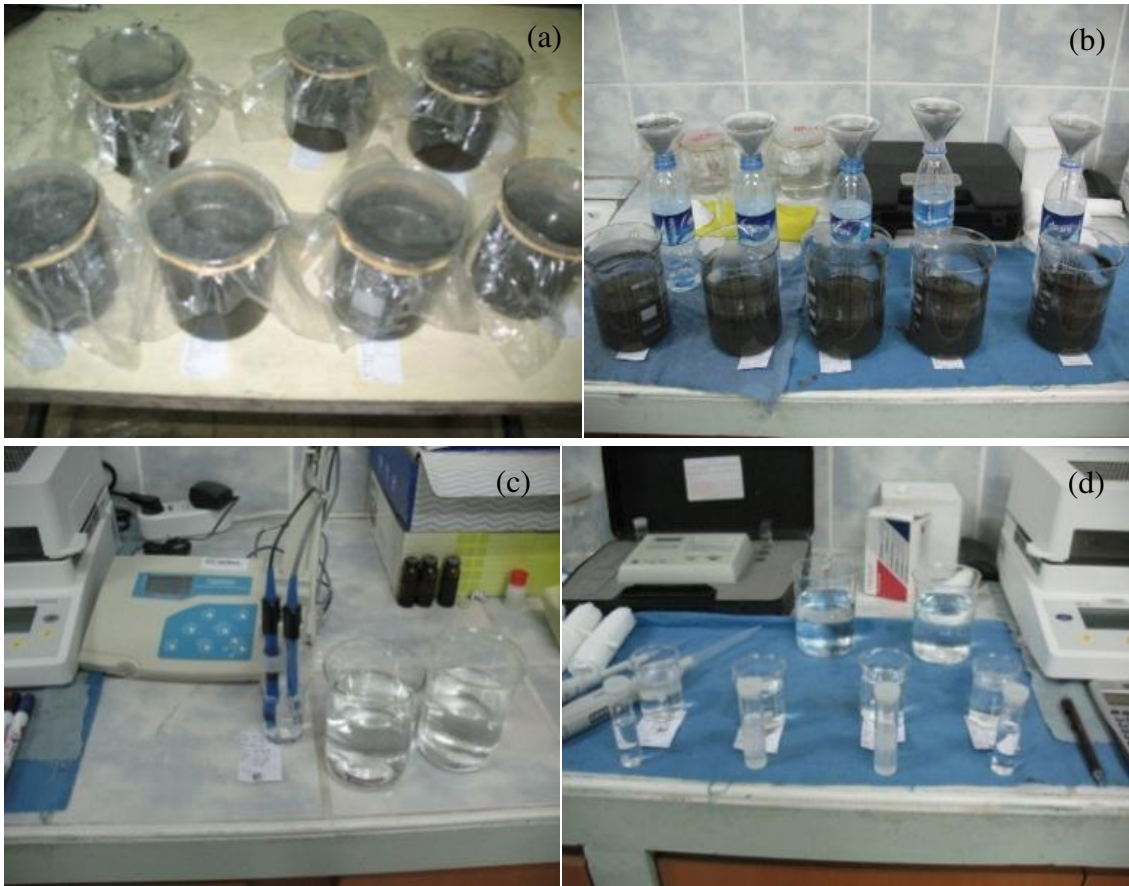
ve sülfat analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada dolgu bünye suyunun (gözenek suyu) asit ve serbest sülfat içeriğinin belirlenmesi için kullanılan analiz yönteminde, ASTM C 265-08, ASTM C 1580-09, ASTM D 4972-01 ve ASTM D 4980-89 standartlarından esinlenilerek, macun dolguya uyarlanmıştır.

Her bir kür süresinde dayanım testlerinden sonra ilgili numunelerden alınan temsili örnekler, paslanmaz çelikten imal mutfak rendesi ile rendelenmiştir (Şekil 2.12a). Daha sonra rendelenen numuneler 2,36 mm'lik elekten elenerek poşetlere konulmak suretiyle hava ile temasları kesilmiştir. Bu numunelerden bir miktar temsili örnek ayrılarak, nem tayin cihazında (Sartorius MA35) nem içerikleri belirlenmiştir (Şekil 2.12b). Nem içeriğine bağlı olarak örneklerin katı ve sıvı miktarları (orijinal dolgu bünye suyu) belirlenmiş ve numuneler, katı/sıvı oranı ağırlıkça 1/1 olacak (500 gr katı) şekilde 800 ml'lik beherlere konularak üzerine saf su ilave edilmiştir (Şekil 2.12c). Örnekler daha sonra paslanmaz çelikten yapılmış bir el mikseri ile 5 dk karıştırılmıştır (Şekil 2.12d).



Şekil 2.12. Asit ve sülfat analizleri için numunelerin rendelenmesi (a), nem içeriklerinin tayini (b), katı sıvı oranının %50'ye ayarlanması (c), mikserle karıştırılması (d)

Karıştırma işleminden hemen sonra beherin üzeri plastik bir örtü ve paketleme lastiği ile kapatılarak hava ile teması kesilmiştir (Şekil 2.13a). Bir saatlik bekleme süresi sonunda, karışımın üst kısmında biriken sıvı kısım bir huni ve filtre yardımı ile (Whatman No 1) süzülerek ayrılmış (Şekil 2.13b) ve pH'sı (Oakton pH/Con 510 pH metre, WD-35805-04: cam gövde, tekrar doldurulabilir pH probu) belirlenmiştir (Şekil 2.13c). Eş zamanlı olarak, sülfat içeriklerinin belirlenmesi için süzülen sıvıdan yeterli miktarda örnekler alınarak uygun oranlarda saf su ile seyreltilmiş ve 10 mL'lik tüplere (iki adet/paralel) konulmuştur. Daha sonra  $BaCl_2$  tabletleri eklenerek karıştırma çubukları ile 2 dk karıştırılmıştır. Yaklaşık 5 dk bekletildikten sonra tüpler tekrar karıştırılmış ve fotometre (Palintest photometer 5000) ile sülfat iyonu konsantrasyonu ppm (mg/L) olarak belirlenmiştir (Şekil 2.13d). Paralel örneklerin ortalaması alınarak sülfat konsantrasyonları sonuçlarda sunulmuştur.

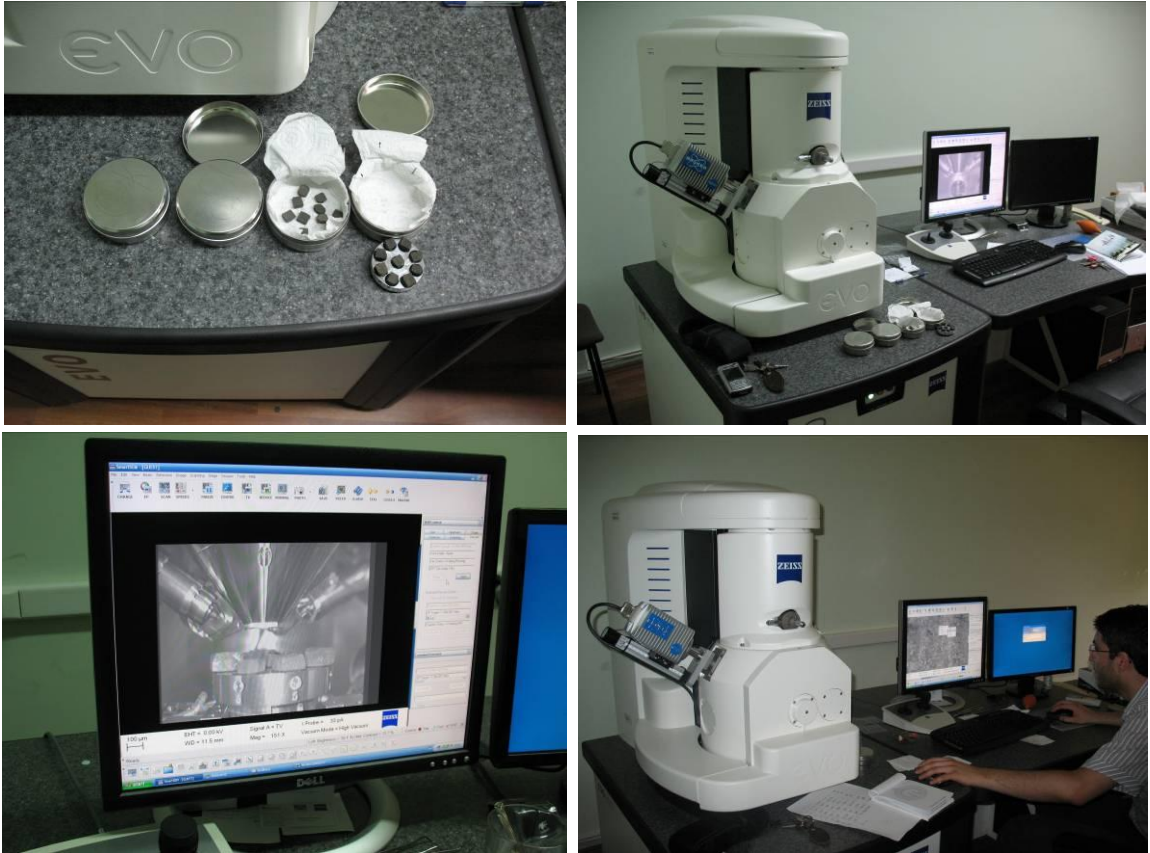


Şekil 2.13. Numunelerin mikserle karıştırıldıktan sonra bekletilmesi (a), süzülmesi (b), pH (c) ve sülfat içeriği tayinlerinin yapılması (d).

## 2.6. SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler

Tek eksenli basınç dayanımına tabi tutulan macun dolgu numunelerinden alınan örnekler üzerinde mikroyapı gözlemleri ve incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Numune incelemelerinde; taramalı elektron mikroskobu (SEM+EDS), X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri ve numuneler üzerinde gözle yapılan muayenelerden faydalanılmıştır. Bu analizler, macun dolgu mikroyapısı ile dayanım kazanımı/kaybı arasındaki ilişkileri değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

SEM ve EDS analizleri, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan ZEISS-EVO MA model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı (Şekil 2.14) ve Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği AR-GE laboratuvarlarında bulunan LEO 1550 model taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM analizlerinde, 112 ve 360 günlük kür süresindeki numunelerden alınan temsili numuneler kullanılmıştır.



Şekil 2.14. Macun dolgu numunelerinde SEM cihazı ile görüntü inceleme

SEM analizlerine yönelik numunelerin hazırlanmasında, macun dolgu numuneleri öncelikle küçük parçalara ayrılmıştır. Daha sonra düzgün yüzeye sahip numunelerden, bu yüzeylere herhangi bir darbe ve temas olmadan, yaklaşık 0,7 cm x 0,7 cm x 4 mm'lik boyutlara sahip parçalar şeklinde hazırlanmıştır. Numuneler kodlandıktan sonra hava almayacak şekilde paketlenmiştir. Etüvde 55°C de 24 saat kurutulan ve desikatörde 2 saat soğutulan numuneler daha sonra, hava almaması için metal alüminyum kutulara yerleştirilmiştir. Numune yüzeyleri daha sonra altın kaplama cihazında vakum altında, altın difüzyonuna tutulmuştur. Analizler için hazır hale getirilen numuneler, tekrar alüminyum kutulara, gözlem yapılacak yüzeylere herhangi bir müdahale veya temas olmadan yerleştirilmiştir.

Numuneler daha sonra SEM analizleri için karbon bantların üzerine yapışık halde cihazın haznesine konulmuş ve vakumlama yapılmıştır. Bu işlemin ardından numuneler üzerinde SEM gözlemleri ve dayanım kayıplarına neden olan mineral fazlarının belirlenmesine yönelik EDS analizleri yapılmıştır.

XRD analizleri ise Philips X'pert PW 3040 model X-ışınları difraktometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri, dolgunun durabilitesini kaybetmesine neden olan ikincil mineral (etrenjit ve jips) oluşumları ile hidrasyon sonucu oluşan ürünlerin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilmiştir.

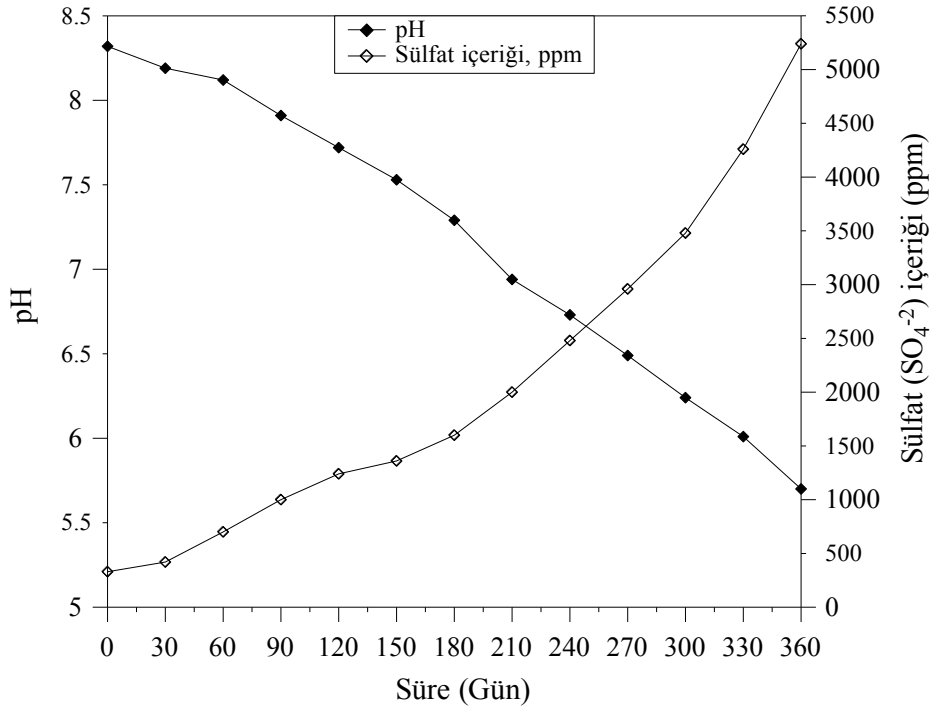
XRD analizlerinde 360 günlük kür süresindeki temsili numuneler kullanılmıştır. XRD analizleri için 360 günlük kür süresi sonunda mekanik testleri gerçekleştirilen numunelerden alınan örnekler öncelikle belirli bir inceliğe (-0,5 mm) getirilmiştir. Hava almayacak şekilde paketlenen numuneler etüvde 55°C'de 24 saat kurutulmuş ve desikatörde 2 saat soğutulmuştur. Numuneler daha sonra mineralojik analizlere tabi tutulmuştur. XRD çekimleri 5-70° ve 2θ arasında gerçekleştirilmiştir.

### 3. BULGULAR VE İRDELEME

#### 3.1. Giriş

Deneysel çalışmalarda kullanılan atık malzemenin pirit içeriği, kimyasal ve mineralojik analizlere göre yaklaşık %76'dır. Yüksek pirit içeriği macun dolgunun kısa ve uzun dönemde dayanım ve durabilitesini etkileyebilir (Benzaazoua vd., 2002; Tariq ve Nehdi, 2007; Erçikdi, 2009; Erçikdi vd., 2009a, b; Erçikdi vd., 2010a, b).

Deneysel çalışmalar boyunca zamana bağlı olarak yapılan analizlerde, bağlayıcı ilavesi olmadığı durumda atık malzemenin bünyesindeki piritin oksidasyonunun göstergesi olarak başlangıçta 8,32 olan pH'nın düştüğü ve yine başlangıçta 330 ppm olan sülfat konsantrasyonunun yükseldiği görülmüştür (Şekil 3.1.). Dolayısıyla benzer özelliklere sahip maden atıklarının bir bağlayıcı madde ile uygun koşullarda ve bölgelerde stabilize edilmemesi veya atık barajlarında depolanması durumunda, asit ve sülfat oluşturmaları nedeniyle çevresel açıdan risk teşkil etme potansiyelinin bulunduğu görülmektedir.



Şekil 3.1. Atık malzemenin zamana bağlı pH seviyesindeki ve sülfat içeriğindeki değişim

### **3.2. Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesi**

Deneysel çalışmalarda macun dolgu dayanım ve durabilitesi, bağlayıcı tipi ve oranı, aktivatör dozajı, sodyum silikat modül oranı ve yüksek fırın cürufu özgül yüzey alanına bağlı olarak hazırlanan numunelerin mekanik testleri ve analizleri ile değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasında macun dolgu dayanım ve durabilite değerlendirmelerinde, kısa (28 gün) ve uzun dönem (360 gün) kür süreleri için sınır dayanım değeri 1,0 MPa olarak esas alınmıştır. Böylece, üretilen macun dolgu numunelerinin, 28 günlük kür süresinde minimum 1 MPa dayanıma sahip olması ve uzun dönemde de durabilite açısından bu dayanım değerinin altına düşmemesi gerekli kılınmıştır.

Macun dolgu durabilitesinin değerlendirilmesinde, test edilen numuneler üzerinde pH ve serbest sülfat iyonlarının belirlenmesine yönelik seri analizler yapılmıştır. Ayrıca taramalı elektron mikroskop ile (SEM) mikro yapı gözlemleri ve noktasal kimyasal analizler (EDS) yapılarak, macun dolgu örneklerindeki genleşme özelliğine sahip ikincil mineral oluşumları tespit edilmeye çalışılmıştır. Bulgular, XRD analizleri ve numunelerin mekanik testleri esnasında yapılan gözlemler ile desteklenmiştir.

#### **3.2.1. Bağlayıcı Tipi ve Oranının Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesine Etkisi**

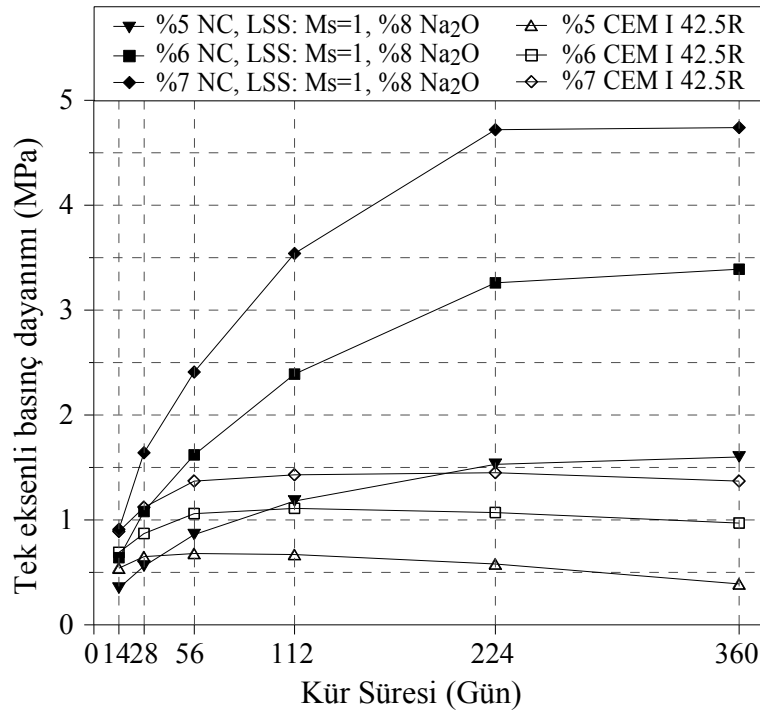
Bağlayıcı tipi ve oranının, macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisini araştırmak amacıyla, hazırlanan 270 numunenin dayanım testleri ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Macun dolgu numuneleri; CEM I 42,5R, sodyum silikat (modül oranı (Ms) 1,0) ve sodyum hidroksit ile %8 Na<sub>2</sub>O dozajında aktifleştirilmiş nötr (NC) ve asidik (AC) karakterli yüksek fırın cürufları kullanılarak %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında hazırlanmıştır.

##### **3.2.1.1. Bağlayıcı Oranının Dayanım ve Durabiliteye Etkisi**

###### **3.2.1.1.1. Sıvı Sodyum Silikat (LSS) ile Aktive Cüruf Kullanımının Etkisi**

Sodyum silikatla aktive nötr cüruf kullanılarak %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında hazırlanan macun dolgu numunelerinin dayanım sonuçları Şekil 3.2’de verilmiştir. %5 normal Portland çimentosu (CEM I 42,5R) içeren numunelerde 56, %6 CEM I 42,5R

içeren numunelerde 112 ve %7 CEM I 42,5R içeren numunelerde 224 günlük kür süresinden itibaren dayanım kayıplarının meydana geldiği görülmüştür. %5 CEM I 42,5R içeren numuneler, kısa ve uzun dönem kür süreleri için gerekli dayanım değerlerini üretememiştir. CEM I 42,5R ile %6 bağlayıcı oranında hazırlanan numunelerin dayanımı ise, uzun dönemde durabilite açısından gerekli kılınan dayanım değerinin (1,0 MPa) altına inmiştir. %7 CEM I 42,5R içeren numunelerin dayanımları, kısa ve uzun dönem için gerekli kriterleri sağlamıştır.

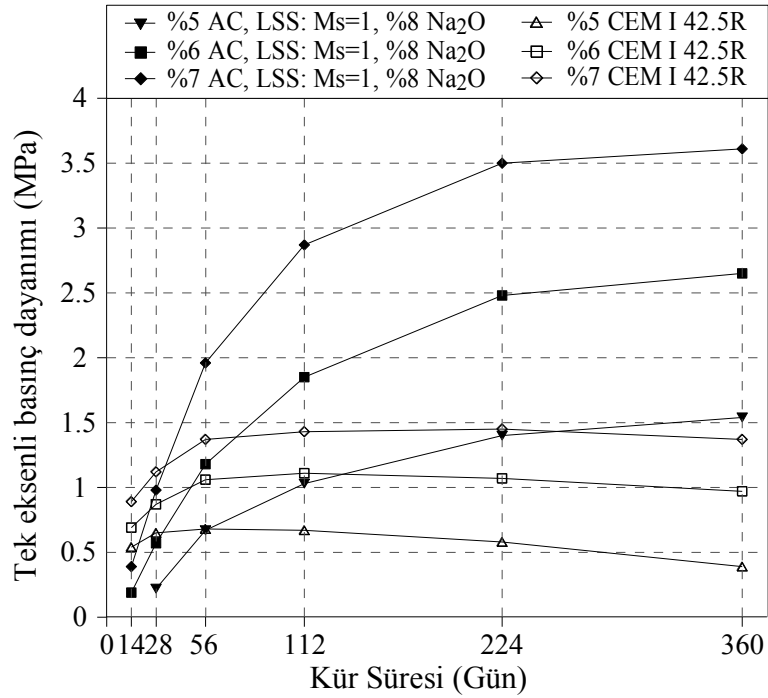


Şekil 3.2. LSS ile aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi

CEM I 42,5R içeren numunelerin aksine, LSS ile aktifleştirilmiş nötr cüruf (NC-LSS) ile hazırlanan numunelerde üç bağlayıcı oranında da 360 günlük kür süresi boyunca sürekli bir dayanım artışı gerçekleşirken, dayanım kaybı görülmemiştir. Özellikle erken kür sürelerinde olmak üzere, 224 günlük kür süresine kadar dayanım kazanım oranı çok yüksek iken, bu kür süresinden itibaren dayanım kazanımı çok az oranda gerçekleşmiştir. NC-LSS ile sadece %5 bağlayıcı oranında hazırlanan numunelerde erken dönemde (28 günlük kür süresi) dayanım hedefine ulaşılammıştır. Erken dönemde %5 NC-LSS bağlayıcı oranında dayanım kazanımının yavaş olmasının, dolgu ortamında su/bağlayıcı oranının yüksek olmasından dolayı, oluşan hidratasyon ürünlerinin sertleşme işleminin

yavaş gelişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. NC-LSS içeren numunelerde bağlayıcı oranının artması ile dayanım kazanımının da önemli derecede arttığı görülmektedir. 360 günlük kür süresinde %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında NC-LSS numuneleri CEM I 42,5R numuneleri ile karşılaştırıldığında sırası ile 4,10, 3,49 ve 3,46 kat daha yüksek dayanımlar üretmiştir.

LSS ile aktifleştirilmiş asidik cüruf (AC-LSS) ile hazırlanan numunelerde de nötr cüruf numunelerine benzer şekilde, bütün kür sürelerinde dayanım artışı gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 3.3). %5 AC-LSS içeren numunelerde 14 günlük kür süresinde dayanım değeri elde edilememiştir. Bu durumun, cüruf kimyasından ve dolgu özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.3. LSS ile aktive edilen asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi

AC-LSS içeren numuneler uzun dönemde duraylı olmasına rağmen, üç bağlayıcı oranında da erken kür süreleri için gerekli kılınan dayanım değerleri elde edilememiştir. Ancak uzun dönemde yüksek dayanımlara ulaşılmıştır. AC-LSS ve CEM I 42,5R numuneleri arasındaki 360 günlük kür süresinde %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarındaki dayanım farkları sırasıyla 3,95, 2,73 ve 2,64 olarak gerçekleşmiştir.

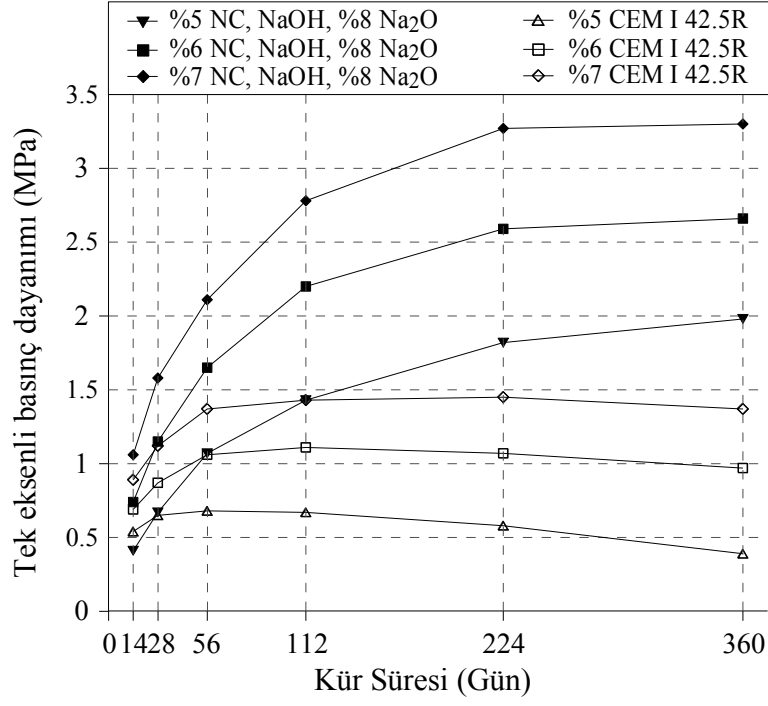
Nötr ve asidik cüruf içeren numuneler kendi aralarında kıyaslandığında, NC-LSS ile hazırlanan numunelerin bütün kür sürelerinde aynı bağlayıcı oranları için yüksek dayanımlar ürettiği görülmüştür. Bu sonuçlar, cüruf bileşiminin özellikle erken kür sürelerinde büyük önem taşıdığını göstermektedir. Ayrıca, nötr ( $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) ve asidik ( $4650 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) cürufların özgül yüzey alanları bakımından birbirine yakın olmasına rağmen, CaO içeriği daha yüksek olan nötr cürufun puzolanik indeksinin de yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bağlayıcı oranının artmasıyla NC-LSS numuneleri ile AC-LSS numuneleri arasındaki dayanım farkı da giderek artmıştır.

Dolayısıyla kısa ve uzun dönemde dayanım ve durabilite değerlendirmelerinde hedeflenen değerler baz alındığında; CEM I 42,5R için %5 ve %6, NC-LSS için %5, AC-LSS için de %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarının, deneysel çalışmalarda kullanılan tesis atıkları için, macun dolguda bağlayıcı olarak kullanımlarının uygun olmadıkları görülmektedir. LSS ile aktive asidik cüruf numunelerinin, nötr cüruf içeren numunelere kıyasla sertleşme süreçlerinin erken kür sürelerinde daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür.

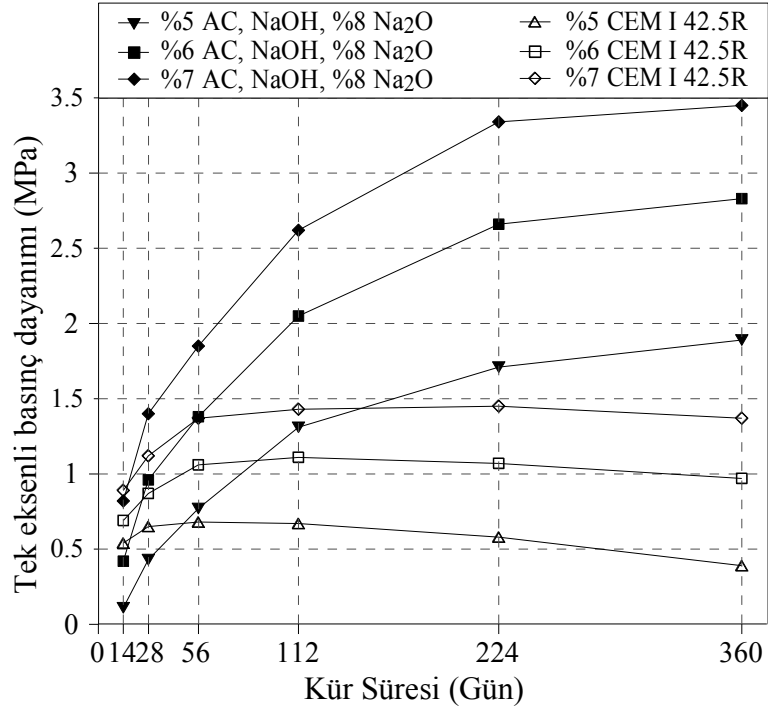
#### **3.2.1.1.2. Sodyum Hidroksit (NaOH) ile Aktive Cüruf Kullanımının Etkisi**

NaOH ile aktifleştirilmiş nötr yüksek fırın cürufuyla (NC-NaOH) hazırlanan macun dolgu numunelerinin dayanım sonuçları Şekil 3.4'te verilmiştir. NC-NaOH içeren numunelerde dayanım değerleri bütün kür sürelerinde artan bir eğilim göstermiştir. %5 bağlayıcı oranında erken dönemde hedeflenen 1 MPA'lık dayanıma ulaşamamıştır. NC-NaOH numuneleri %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında bütün kür sürelerinde, CEM I 42,5R içeren numunelerden yüksek dayanım üretmiştir. 360 günlük kür süresi sonunda %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında NC-NaOH ve CEM I 42,5R numuneleri arasındaki dayanım farkları sırası ile 5,08, 2,74 ve 2,41 kat olarak gerçekleşmiştir.

NaOH ile aktive nötr cürufa benzer şekilde, asidik cürufu ile üretilen numunelerde de bütün kür sürelerinde sürekli artan dayanım sonuçları elde edilmiştir (Şekil 3.5). %5 ve %6 bağlayıcı oranlarında numuneler kısa dönemde hedeflenen dayanım değerlerini üretememiştir. 360 günlük kür süresinde %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında AC-NaOH ve CEM I 42,5R numuneleri arasındaki dayanım farkları sırası ile 4,85, 2,92 ve 2,52 kat olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 3.4. NaOH ile aktive nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi



Şekil 3.5. NaOH ile aktive asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi

Elde edilen sonuçlara göre %5 bağlayıcı oranında NC-NaOH ve %5 ile %6 bağlayıcı oranlarında AC-NaOH'ın, kullanılan atık için, macun dolgu uygulamaları açısından erken kür süreleri açısından uygun olmadığı ve bağlayıcı oranının artırılması gerektiği görülmektedir. %5 bağlayıcı oranında NC-NaOH numunelerinin dayanım değerlerinin, AC-NaOH içeren numunelerden bütün kür süreleri boyunca yüksek olduğu görülmüştür. %5'ten yüksek bağlayıcı oranlarında NaOH ile aktive asidik cüruf içeren numuneleri, uzun dönemde nötr cüruf numunelerinden biraz daha yüksek dayanım sonuçları üretmiştir. Bu durumun, cüruf bileşimine bağlı olarak aktivatörle etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

LSS ve NaOH ile aktifleştirilmiş nötr cüruf içeren numunelerden elde edilen dayanım sonuçları değerlendirildiğinde, özellikle erken kür sürelerinde NC-NaOH numunelerinin, uzun dönem kür sürelerinde ise %5'ten yüksek bağlayıcı oranlarında NC-LSS numunelerinin daha yüksek dayanımlara sahip oldukları görülmüştür.

%5 ve %6 bağlayıcı oranlarında AC-NaOH ile üretilen numunelerin AC-LSS içeren numunelerden bütün kür sürelerinde yüksek dayanımlar ürettiği görülmüştür. %7 bağlayıcı oranında ise 56 günlük kür süresinden itibaren AC-LSS numuneleri, AC-NaOH numunelerinden yüksek dayanımlar üretmiştir.

%5'ten büyük bağlayıcı oranlarında nötr cürufların LSS ile aktifleştirilerek macun dolguda kullanılmasından daha yüksek dayanım sonuçları elde edilmiştir. NaOH'ın ise asidik karakterli cürufların aktifleştirilmesi ve macun dolguda bağlayıcı olarak kullanımı açısından, özellikle %7'den düşük bağlayıcı oranlarında, LSS'ye kıyasla daha yüksek dayanım sonuçları verdiği görülmüştür. Erken dönemde numune dayanımları değerlendirildiğinde, NaOH ile aktifleştirilen cüruflarda hidrasyon derecesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, macun dolguda AAC kullanımında bağlayıcı oranı, alkali aktivatör tipi ve cüruf bileşimi kritik öneme sahiptir.

Sodyum silikat ile yüksek fırın cürufunun aktivasyonunun polimerizasyon sürecinden ibaret olduğu belirtilmiştir (Lu, 1989; Yu ve Wang, 1990; Zhong ve Yang, 1993). Sodyum silikat kimyasından dolayı aktivasyon sırasında ortamda bulunan polimerize silikatlar, cüruf tanecikleri arasında köprüler oluşturarak tanecikler arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Bu yüzden, sodyum silikat ile aktifleştirilmiş cüruf kullanıldığında, diğer aktivatörlerle aktifleştirilmiş cürufa nazaran yüksek dayanım sonuçları elde edilebilmektedir.

Shi vd. (2006), Bin (1988) ve Shi ve Li (1989a, b)'ye göre, cüruf kimyasına bağlı olarak farklı aktivatörlerin aktifleştirmede farklı etkiye sahip olduğunu belirtmiştir. Shi ve Day (1996a), farklı kimyasal özelliklere sahip cüruf örneklerinin kullanıldığı durumlarda, aynı aktivatörler kullanılsa da farklı hidratasyon ürünlerinin oluşacağını ve dayanım değerlerinin de farklılık arz edeceğini belirtmiştir.

Araştırmacılar beton örnekleri üzerinde yapmış oldukları çalışmalarda sodyum silikat ile aktifleştirilmiş cüruf örneklerinin, NaOH ile aktifleştirilmiş cüruf örneklerinden daha yüksek dayanımlar ürettiğini ortaya koymuşlardır. Betona yönelik yapılan çalışmalarda NaOH numunelerinin, CEM I 42,5R numunelerine çok yakın dayanım değerleri ürettiği görülmüştür (Fernandez-Jimenez vd., 1999; Bakharev vd., 1999; Atış vd., 2009).

Bernal vd. (2011), 2,4 modül oranında likit sodyum silikat ile %5 Na<sub>2</sub>O dozajında 0,42 su/bağlayıcı oranında 300 kg/m<sup>3</sup>, 400 kg/m<sup>3</sup> ve 500 kg/m<sup>3</sup> bağlayıcı dozlarındaki beton örneklerinde normal Portland çimentosuna kıyasla daha yüksek dayanımlar elde etmiştir.

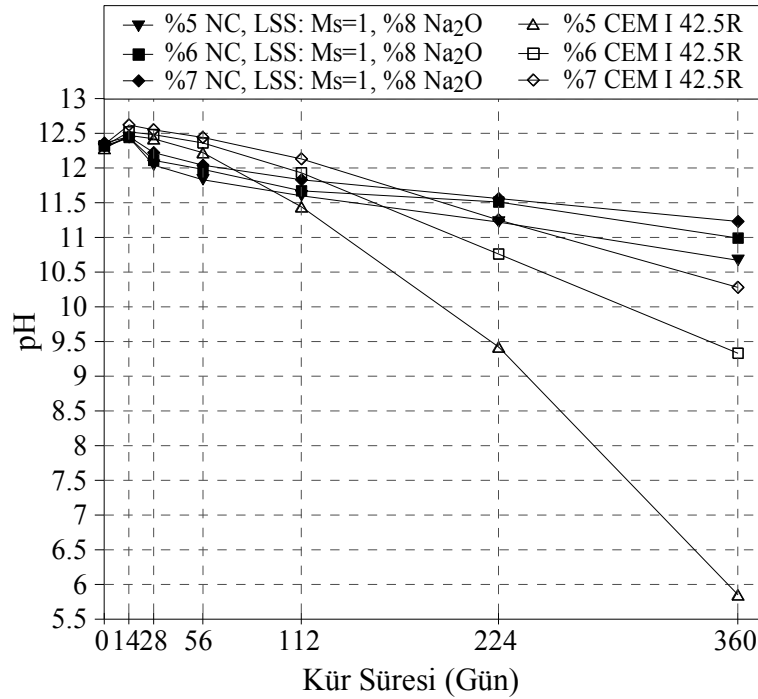
Macun dolguda bağlayıcı oranının artması daha yoğun bağlayıcı ürün oluşumuna, daha düşük gözenekli ve sıkı bir dolgu bünyesine, daha yüksek asit nötralizasyon kapasitesine ve daha düşük geçirimsiliğe imkan sağlamaktadır. Böylece daha yüksek dayanımlı, asit ve sülfat etkilerinin minimum kılındığı daha duraylı dolgu elde edilebilmektedir. Gözenek oranının azalması, dolgu bünyesine oksijen difüzyonunu da azaltmaktadır. Böylece pirit oksidasyonu nedeniyle oluşan sülfat ve asit ürünlerinin etkileri de azalmaktadır (Kesimal vd., 2003; Kesimal vd., 2004; Fall vd., 2008; Petrolito vd., 2005; Klein ve Simon, 2006; Tariq ve Nehdi, 2007; Erçikdi vd., 2008; Erçikdi, 2009; Yılmaz vd., 2011). Ancak, artan bağlayıcı oranlarının, sektörel uygulamalar açısından ekonomik yönden dezavantajları bulunmaktadır.

### 3.2.1.2. Bağlayıcı Oranına Bağlı pH Değişimi

Macun dolguda zamana bağlı olarak piritin oksidasyonu sonucu oluşan asit (H<sup>+</sup>) etkilerini izlemek için kür süresi boyunca dolgu numunelerinin pH'ı izlenmiştir. Taze macun dolgu numunelerinin pH'larının genel olarak 12,30'un üzerinde olduğu izlenmiştir. 14 günlük kür süresinde numunelerin pH'ı, oluşan hidratasyon ürünleri nedeniyle yükselme eğilimi göstererek en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Bu kür süresinden itibaren ise pH seviyelerinin düşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir.

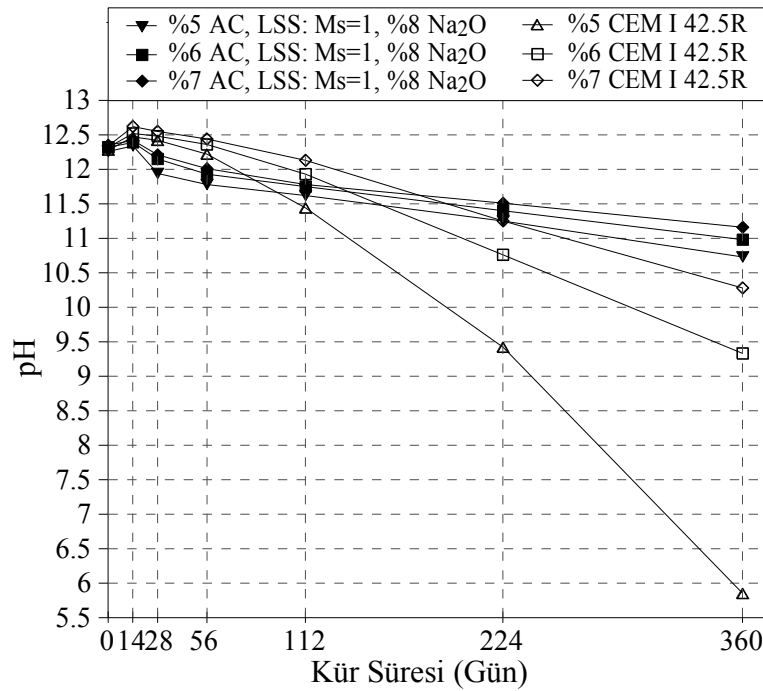
### 3.2.1.2.1. LSS ile Aktif Cüruf Kullanımının pH Değişimine Etkisi

Sodyum silikat ile aktifleştirilmiş nötr ve asidik cüruflar ile hazırlanan macun dolgu numunelerinin pH değişimleri Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir. %5 CEM I 42,5R içeren macun dolgu numunelerinin 56 gün, %6 ve %7 CEM I 42,5R içeren numunelerin ise 112 günlük kür süresine kadar pH’ları, NC-LSS ve AC-LSS ile hazırlanan numunelerin pH’larından yüksektir. Bu durumun, aktifleştirilmiş cürufların hidratasyonu sonucu oluşan hidratasyon ürünlerinden farklı olarak, normal Portland çimentosunun hidratasyonu sonucu oluşan  $\text{Ca(OH)}_2$  iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. CEM I 42,5R içeren numunelerde dizayn esnasında ortalama 12,30-12,35 seviyelerindeki pH, 14-28 günlük kür süresinde ortalama 12,45-12,65 seviyelerinde izlenmiştir. 56 ve 112 günlük kür sürelerinden itibaren CEM I 42,5R içeren numunelerin pH’larının gözle görülür bir düşme eğilimi sergilediği görülmektedir. %5 CEM I 42,5R içeren numunelerin pH’ı 360 gün sonunda 5,85 seviyesine inmiştir. Dolayısıyla %5 CEM I 42,5R içeren numunelerin pH’ları kür süreleri boyunca asit etkileri nedeniyle düşmüştür. %6 ve %7 CEM I 42,5R içeren numunelerin pH seviyeleri ise 360 gün sonunda 9,33 ve 10,28 olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.6. Nötr cürufun LSS ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda pH değerlerinin değişimi

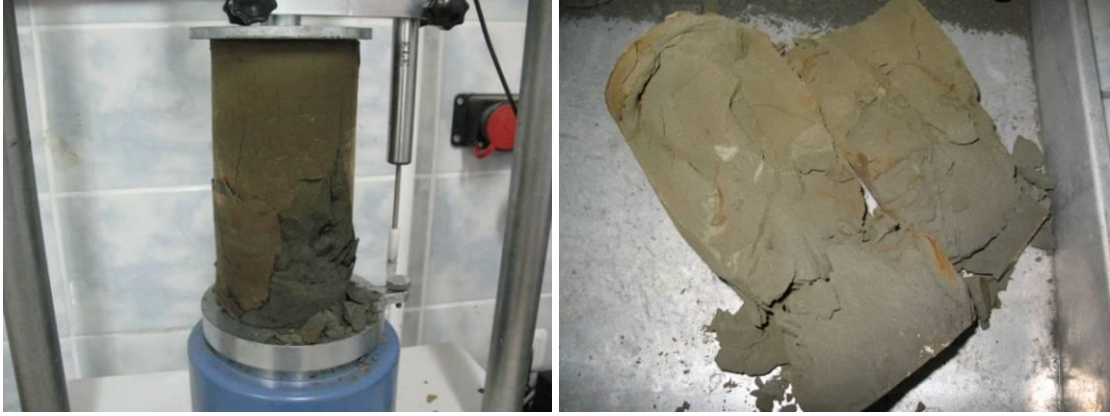
Sodyum silikat ile aktiveştirilen cüruflardan hazırlanan numunelerde ise, artan bağlayıcı oranlarında yüksek olmak üzere, pH seviyeleri birbirine yaklaşık paralel bir eğilim göstermiştir. Kür süresinin ilerlemesi ile birlikte numunelerin pH'larının düştüğü görülmüştür. NC-LSS ile hazırlanan numunelerin pH'ları genel olarak AC-LSS numunelerinin pH'larından küçük farklar dahilinde yüksek elde edilmiştir. Bunun cüruf bileşimine bağlı olarak, oluşan hidratasyon ürünlerinin kimyasal içeriklerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. NC-LSS ve AC-LSS numunelerinin pH'ları 360 günlük kür süresi sonunda 10,67-11,23 aralığında olduğu gözlenmiştir.



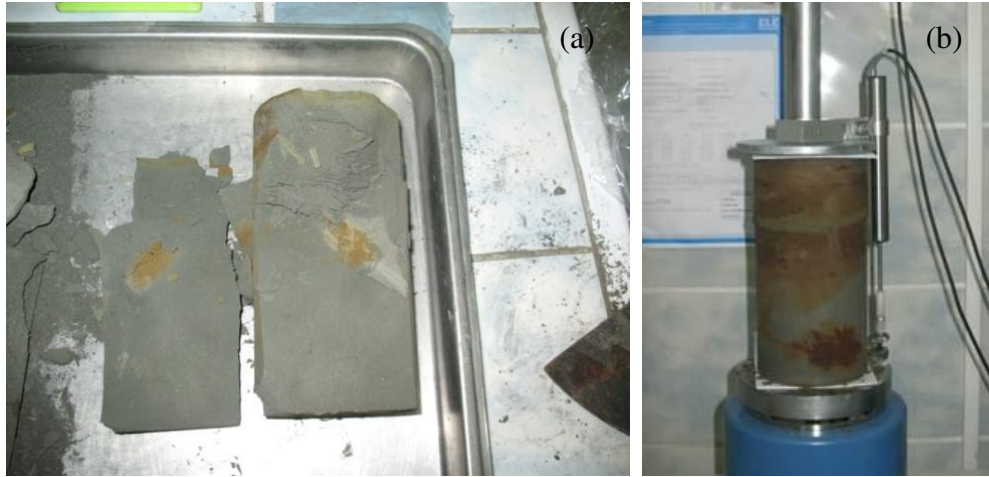
Şekil 3.7. Asidik cürufun LSS ile aktiveştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda pH değerlerinin değişimi

CEM I 42,5R içeren macun dolgu numunelerinde meydana gelen dayanım kayıplarının nedenlerinden birisinin asit etkileri olduğu görülmüştür. 360 günlük kür süresi sonunda özellikle %5 bağlayıcı oranında CEM I 42,5R ile hazırlanan numunelerin fiziksel ve kimyasal bütünlüklerini koruyamadıkları görülmüştür (Şekil 3.8).

%7 bağlayıcı oranında CEM I 42,5R içeren bir numunenin orta kısmında 360 günlük kür süresinde bir boşluk etrafında gelişen oksidasyon bölgesi (asit oluşumu) ise Şekil 3.9a'da görülmektedir. 360 günlük kür süresinde %7 CEM I 42,5R içeren numunelerin, fiziksel ve kimyasal bütünlüklerini nispeten koruyabildiği (Şekil 3.9b) görülmektedir.



Şekil 3.8. %5 CEM I 42,5R içeren bir numunenin 360 günlük kür süresi sonrası görünümü



Şekil 3.9. 360 günlük kür süresinde %7 CEM I 42,5R içeren bir numunenin orta kısmında gelişmiş oksidasyon bölgesi (a), 360 günlük kür süresi sonunda %7 CEM I 42,5R içeren başka bir numunenin fiziksel görünümü (b)

Dolgu bünyesindeki piritin nem ve oksijen varlığında oksidasyonu sonucu oluşan asit ve sülfat iyonlarının etkisi ile, bağlayıcı jel yapısının zarar görerek bozulduğu ve dayanım kayıplarının meydana geldiği belirtilmektedir (Benzaazoua vd., 1999; Pavlik, 1994; Shi vd., 2006; Tariq ve Nehdi, 2007).

Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de 360 günlük kür süresinde sırası ile %5 bağlayıcı oranında test edilen ve %7 bağlayıcı oranında test edilmemiş olan NC-LSS ve AC-LSS içeren numuneler görülmektedir. Şekillerden, aktifleştirilmiş cüruflar ile hazırlanan macun dolgu numunelerinin fiziksel açıdan bütünlüklerini korudukları görülmektedir.



Şekil 3.10. 360 günlük kür sürelerinde %5 NC-LSS (a) ve AC-LSS numuneleri (b)

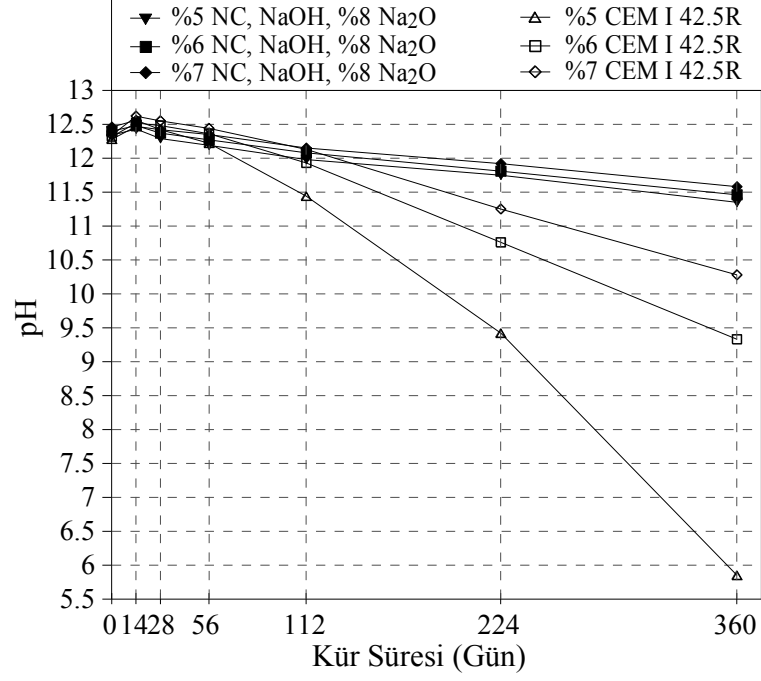


Şekil 3.11. 360 günlük kür sürelerinde %7 NC-LSS (a) ve AC-LSS numuneleri (b)

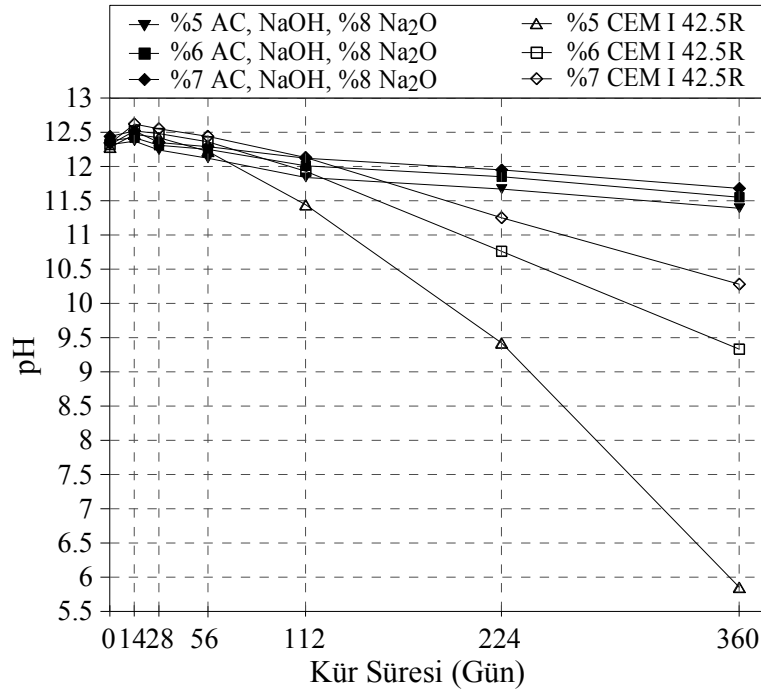
#### 3.2.1.2.2. NaOH ile Aktive Cüruf Kullanımının pH Değişimine Etkisi

NaOH ile aktive nötr ve asidik yüksek fırın cürufları ile hazırlanan numunelerin kür süresine bağlı pH değişimleri Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te verilmiştir. CEM I 42,5R içeren taze numunelerin pH'ları NC-NaOH ve AC-NaOH numunelerinkinden düşük olmasına rağmen, 14-56 günlük kür süreleri aralığında üç bağlayıcı oranında da pH değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. 112 günlük kür süresinden itibaren CEM I 42,5R numunelerinin pH'ları NC-NaOH ve AC-NaOH numunelerinin pH'larının altına inmiştir. NC-NaOH numunelerinin pH'ları, 360 günlük kür süreleri dışında, AC-NaOH numunelerinin pH'ından yüksektir. Bu durumun, aktivatör ile cüruf etkileşimlerinden

kaynaklandığı düşünülmektedir. 360 gün sonunda NC-NaOH ve AC-NaOH numunelerinin pH'ları %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranları için 11,35-11,68 aralığında izlenmiştir.



Şekil 3.12. Nötr cürufun NaOH ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda pH değerlerinin değişimi



Şekil 3.13. Asidik cürufun NaOH ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda pH değerlerinin değişimi

NC-NaOH ve NC-LSS numunelerinin pH'ları kendi aralarında kıyaslandığında, NC-NaOH numunelerinin pH'larının, bütün bağlayıcı oranlarında, NC-LSS numunelerinin pH'larından yüksek olduğu görülmüştür. Benzer şekilde AC-NaOH numunelerinin pH'larının da, AC-LSS numunelerinin pH'larından yüksek olduğu görülmüştür. Baziklik indeksi düşük olan cürufların, asit etkilerine karşı daha dayanıklı olduğu belirtilmektedir (Pu vd., 1999).

LSS ve NaOH ile aktifleştirilen nötr ve asidik cüruflar ile hazırlanan numunelerin pH eğrileri yaklaşık birbirine paralel olup, CEM I 42,5R numunelerinde olduğu gibi kür süresinin artmasıyla azalan yönde bir eğilim göstermişlerdir. AAC ile hazırlanan numunelerde pH seviyeleri, CEM I 42,5R'ye göre kür süresinin artmasıyla birlikte daha düşük oranda azalmaktadır.

Shi ve Stegemann (2000), alkali aktive yüksek fırın cürufu içeren bağlayıcıların buffer kapasitelerinin yüksek pH aralıklarında CEM I 42,5R'ye kıyasla düşük olduğunu, pH seviyesinin düşmesi durumunda ise tersi bir durumun söz konusu olduğunu ifade etmişlerdir. Shi vd. (2006), Iler (1979)'u esas alarak, pH'ın düşmesi ile birlikte silika jellerinin çözünürlüklerinin de azaldığını belirtmiştir. Bu durum, AAC içeren örneklerin CEM I 42,5R içerenlere göre, asit etkilerine karşı daha dayanıklı olmalarının bir diğer göstergesidir.

Ayrıca, AAC ile üretilen numunelerin normal Portland çimentosu ile üretilen numunelere kıyasla, asit ortamlara maruz bırakılmaları halinde daha yüksek dayanım ürettikleri, daha az kütle kaybına uğradıkları ve dolayısıyla daha dayanıklı oldukları görülmüştür (Jiang vd., 1997; Bakharev vd., 2003; Shi vd., 2003).

360 günlük kür süresi sonunda %5 bağlayıcı oranında NC-NaOH ve AC-NaOH içeren numunelerin fiziksel görünüşleri Şekil 3.14'te verilmiştir. NC-NaOH ve AC-NaOH ile hazırlanan macun dolgu numunelerinin de, 360 günlük kür süresi sonunda, fiziksel ve kimyasal açıdan bütünlüklerini korudukları görülmüştür.

Aktifleştirilmiş cüruflar ile %5 bağlayıcı oranında hazırlanan numunelerin sadece üst kısımlarında ince (<0,3 cm) ve bütün numunelerde yan çeperlerde, numune kalıplarının iç yüzeyleri ile temas noktalarında, kabuk şeklinde çok ince (<0,1 mm) oksidasyon tabakalarının olduğu görülmektedir. Ancak oksijen difüzyonunun, numunelerin iç bölgelerine ilerleyemediği gözlenmiştir.



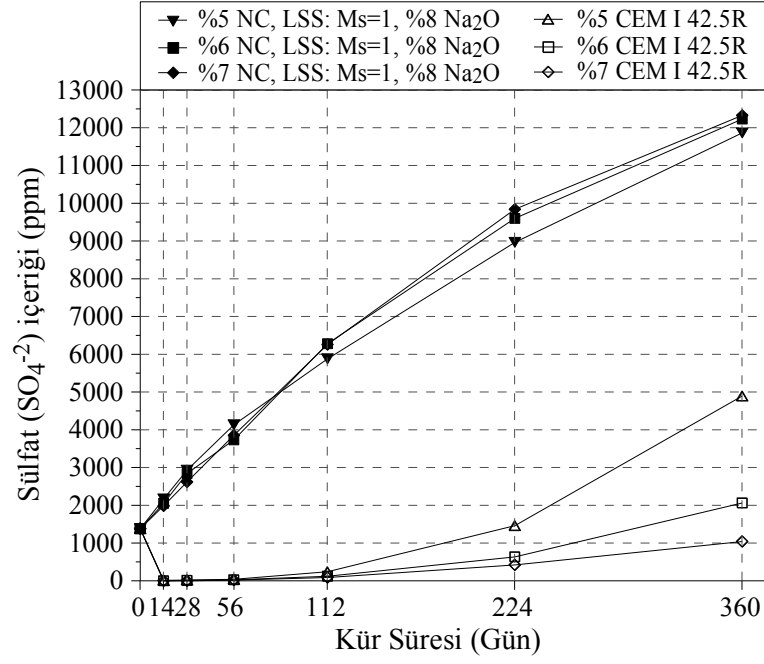
Şekil 3.14. 360 günlük kür süresi sonunda %5 NC-NaOH (a) ve AC-NaOH içeren numuneler (b)

### 3.2.1.3. Bağlayıcı Oranına Bağlı Sülfat İçeriğinin Değişimi

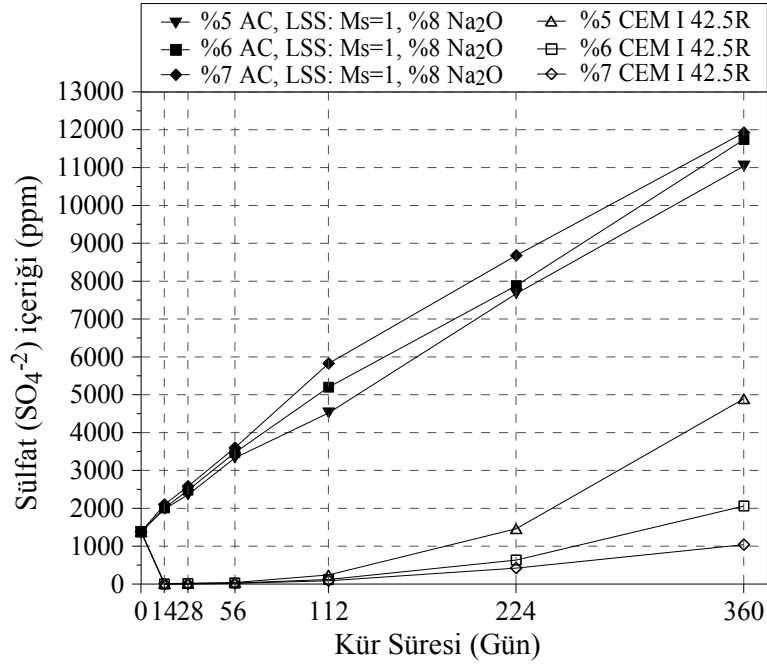
#### 3.2.1.3.1. LSS ile Aktive Cüruf Kullanımının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi

Deneyisel çalışmalarda macun dolgu numunelerinin içerdiği serbest sülfat ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) konsantrasyonunun kür süresine bağlı takibine yönelik, bağlayıcı ilavesinden önce, atık numunesinin uygun kıvam için sülfat içeriği analizi yapılmıştır. Analizler sonucunda sülfat konsantrasyonu ortalama 1380 ppm olarak belirlenmiştir.

CEM I 42,5R içeren numunelerin tamamında  $\text{SO}_4^{-2}$  içeriği, ilk 28 günde ihmal edilebilecek bir seviyede iken, 56 günlük kür süresine kadar da <40 ppm seviyelerinde ölçülmüştür. Bu zaman zarfında, atık bünyesinde başlangıçta mevcut olan ve sonradan pirit oksidasyonu ile oluşan  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonlarının tamamının bağlayıcı bileşenleri ve portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ; (CH)) gibi hidratasyon ürünleri tarafından tüketildiği düşünülmektedir. Dolayısıyla  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonlarının tüketilmesi, sülfat etkisi nedeniyle jips ve etrenjit oluşumuna neden olabilir. 56 günlük kür süresinden sonra en fazla %5 çimento oranında olmak üzere, CEM I 42,5R ile hazırlanan numunelerin  $\text{SO}_4^{-2}$  içeriklerinde artan bir eğilim görülmüştür (Şekil 3.15 ve Şekil 3.16).



Şekil 3.15. Nötr cürufun LSS ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda sülfat içeriğinin değişimi



Şekil 3.16. Asidik cürufun LSS ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda sülfat içeriğinin değişimi

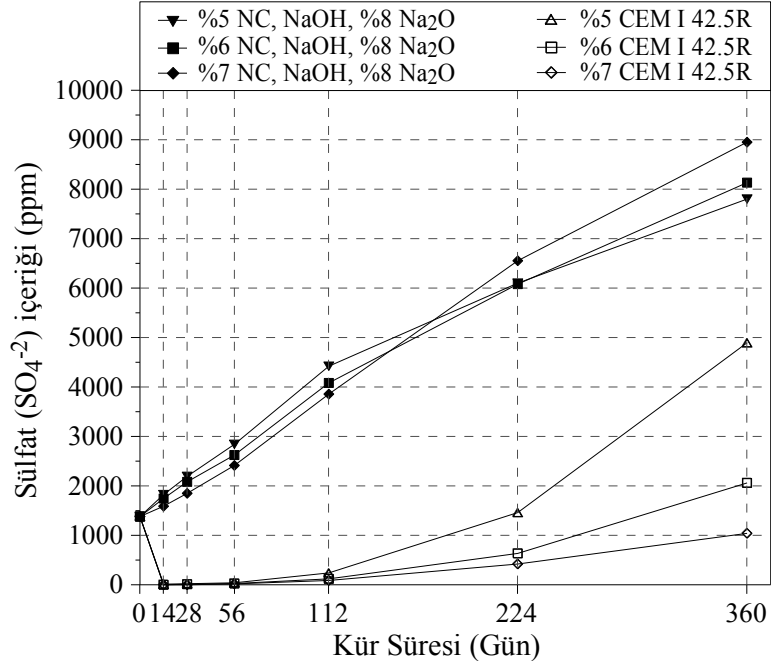
NC-LSS ve AC-LSS içeren numunelerin  $\text{SO}_4^{-2}$  içerikleri ise sürekli bir artış eğilimindedir. Bu durumun, alkali aktive cürufların (AAC) hidratasyonu sonucunda CH ürününün oluşmamasından ve  $\text{SO}_4^{-2}$  iyonları ile reaksiyona giren daha az hidratasyon ürününün oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. AAC içeren numunelerde pH değerlerinin ilk 56 günlük zaman diliminde CEM I 42,5R içeren numunelere kıyasla düşük olması da bu durumu desteklemektedir. 360 günlük kür süresi boyunca NC-LSS numunelerinin  $\text{SO}_4^{-2}$  içerikleri, AC-LSS numunelerinin  $\text{SO}_4^{-2}$  içeriklerinden yüksek elde edilmiştir. CEM I 42,5R numunelerinden farklı olarak AAC ile üretilen numunelerin  $\text{SO}_4^{-2}$  içeriklerinin kür süresine bağlı olarak benzer bir eğilim sergilemiştir.

### 3.2.1.3.2. NaOH ile Aktive Cüruf Kullanımının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi

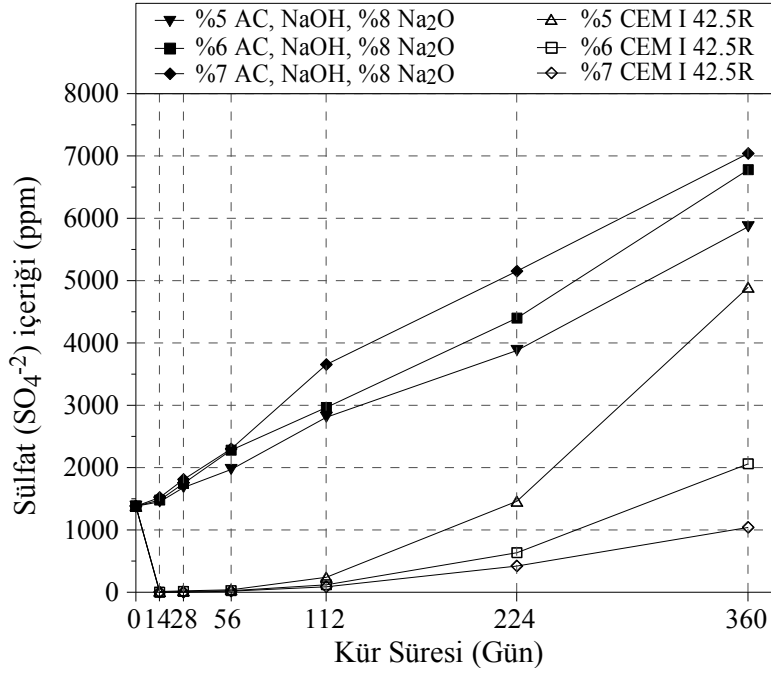
NC-NaOH ve AC-NaOH ile hazırlanmış numunelerin kür süresine bağlı  $\text{SO}_4^{-2}$  içerikleri Şekil 3.17 ve Şekil 3.18’de verilmiştir. LSS ile aktifleştirilen cüruf içeren numunelerde olduğu gibi, NaOH ile aktifleştirilmiş cüruf içeren numunelerin sülfat içerikleri kür süresi arttıkça artmaktadır. Cüruf bileşimine bağlı olarak, NC-NaOH içeren numunelerin sülfat içeriklerinin, AC-NaOH içeren numunelerin sülfat içeriklerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında 224 günlük kür sürelerinden itibaren AC-NaOH numunelerinin dayanımlarının, NC-NaOH numunelerinin dayanımlarından yüksek olması ile açıklanabilir.

Ancak NC-NaOH ve AC-NaOH ile hazırlanan numunelerin sülfat içerikleri, bütün kür sürelerinde NC-LSS ve AC-LSS içeren numunelerin sülfat içeriklerinden düşüktür. Bu durumun, NaOH ile aktifleştirilen cüruflar ile hazırlanan numunelerin pH’larının bütün kür sürelerinde LSS ile aktifleştirilen numunelerin pH’larından yüksek olmasından ve farklı hidratasyon ürünlerinin oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Macun dolguda serbest sülfat iyonları ile portlanditin ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) reaksiyonu sonucu gözeneklerde, ikincil alçıtaşı (jips) ve etrenjit mineralleri oluşmaktadır. %5, %6 ve %7 bağlayıcı oranlarında CEM I 42,5R içeren numunelerde sırasıyla 56, 112 ve 224 günlük kür sürelerinden sonra meydana gelen dayanım kayıplarının, CEM I 42,5R’nin yüksek oranda CaO ve  $\text{C}_3\text{A}$  içermesi, dolgunun yüksek pirit içeriğine sahip olması ve piritin oksidasyonu nedeniyle oluşan ortamdaki asit ve sülfat iyonu etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Irassar vd., 2000; Tariq ve Nehdi, 2007; Erçıkı, 2009; Erçıkı vd., 2009a, b; Erçıkı vd., 2010a, b).



Şekil 3.17. Nötr cürufun NaOH ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda sülfat içeriğinin değişimi



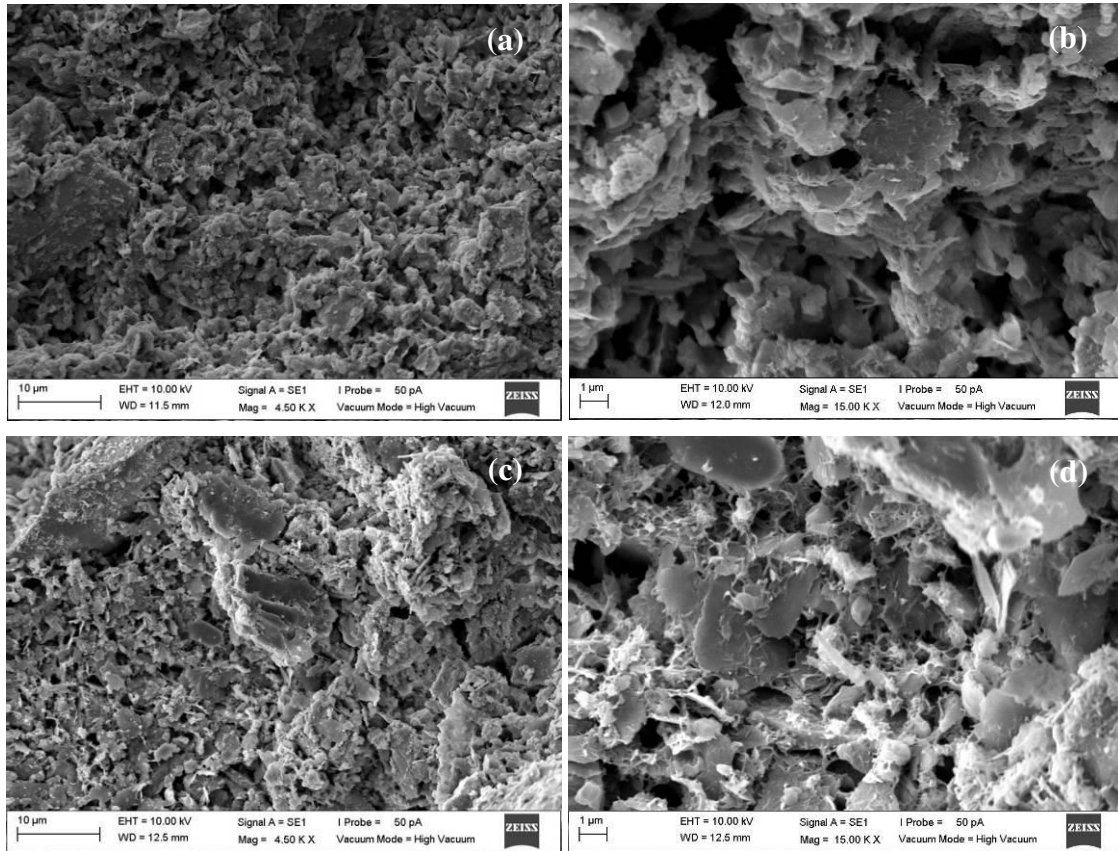
Şekil 3.18. Asidik cürufun NaOH ile aktifleştirilmesinde bağlayıcı oranına bağlı olarak macun dolguda sülfat içeriğinin değişimi

AAC içeren numunelerin sülfat içeriklerindeki sürekli artış, bu numunelerin bünyesinde sülfat iyonlarının tüketilmediğinin bir göstergesi değildir. Artan bağlayıcı

oranlarında genel olarak  $\text{SO}_4^{-2}$  içeriğinin de artmasının, ortamda oksitleyici iyonların miktarının artmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. AAC ile hazırlanan numunelerde bağlayıcı oranına bağlı dayanım kaybı görülmemesinin, bu numunelerin CEM I 42,5R içeren numunelere kıyasla sülfat etkilerine karşı daha dayanıklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bakharev vd., 2002; Krivenko, 1986; Shi vd., 2006).

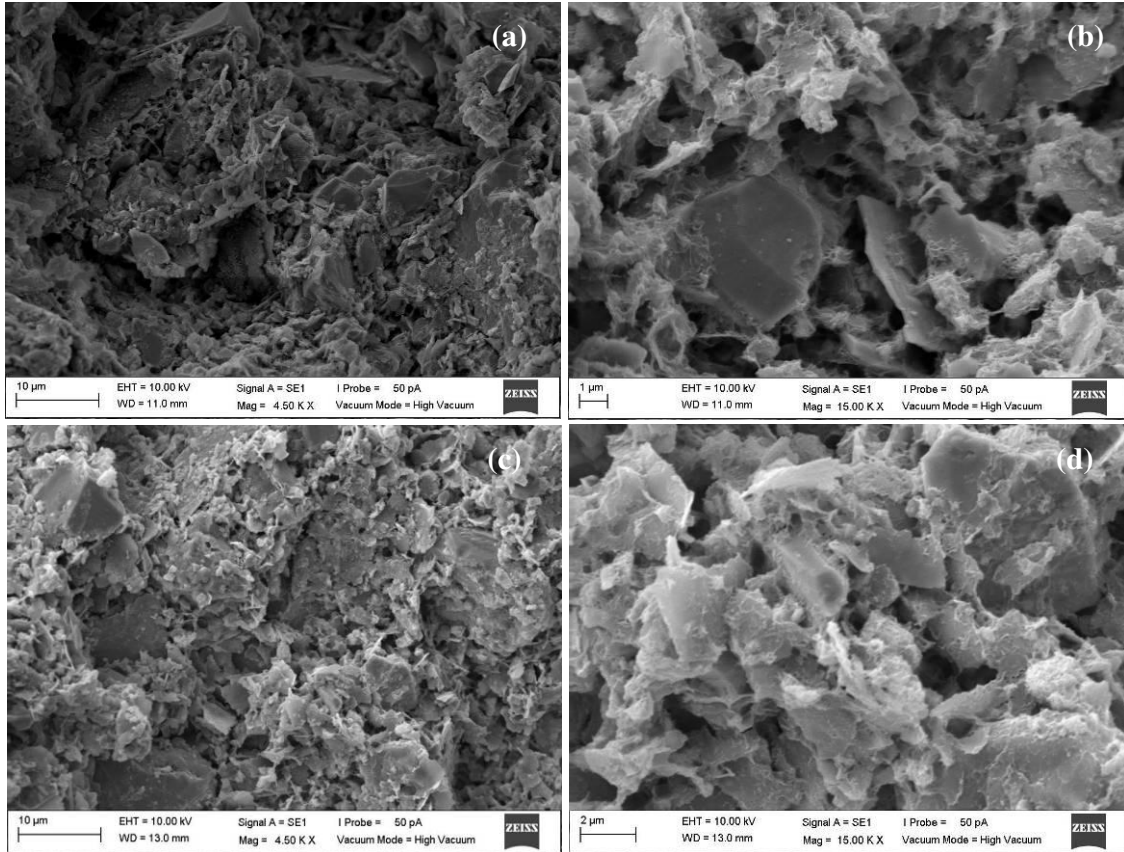
#### 3.2.1.4. Bağlayıcı Oranına Yönelik SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler

112 günlük kür süresinde NC-LSS ve CEM I 42,5R içeren macun dolgu numuneleri üzerinde gerçekleştirilen SEM incelemelerinde, bağlayıcı oranının artırılması ile dolgu yapısının iyileşerek, daha sıkı bir yapıya kavuştuğu görülmüştür. Şekil 3.19'da %5 ve %7 bağlayıcı oranında CEM I 42,5R içeren macun dolgu numunelerinden hazırlanan örneklerin farklı büyütme oranlarındaki mikro yapı görüntüleri yer almaktadır. Şekillerde, %7 bağlayıcı oranında daha yoğun bağlayıcı ürün fazlarının oluştuğu görülmektedir.



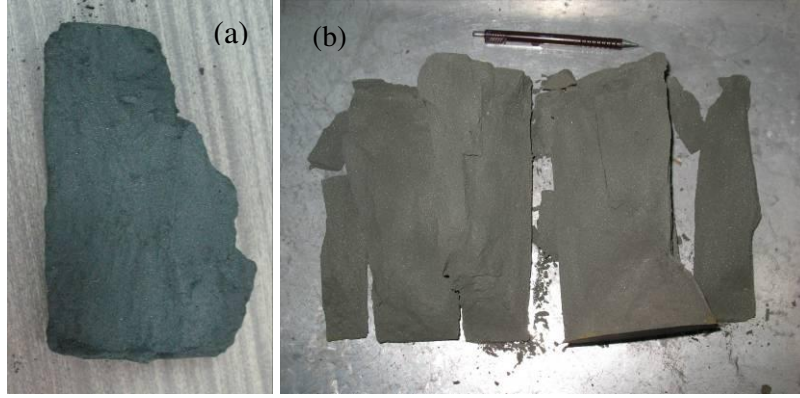
Şekil 3.19. %5 (a, b) ve %7 CEM I 42,5R (c, d) içeren numunelerde 112 günlük kür süresindeki mikro yapı görüntüleri

Şekil 3.20’de ise, 112 günlük kür süresinde NC-LSS içeren numunelerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 3.19 ve Şekil 3.20 birlikte incelendiğinde, CEM I 42,5R içeren numunelerde yapının zayıf ve gevşek olduğu, NC-LSS ile hazırlanan numunelerde ise yapının sıkı ve daha az gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte CEM I 42,5R içeren numunelerde bağlayıcı jellerin görünümünün daha ağımsı yapıda olduğu, NC-LSS numunelerinde ise bağlayıcı jellerin daha az ağımsı ve daha az kristallendiği görülmektedir. Daha az boşluklu ve sıkı yapı dolayısıyla daha düşük geçirimsiliğe sahip numunelerin, asit ve sülfat etkilerine karşı daha dayanıklı olduğu bilinmektedir (Bakharev vd., 2002; Bakharev vd., 2003; Pacheco-Torgal vd., 2008a).



Şekil 3.20. %5 (a, b) ve %7 NC-LSS (c, d) içeren numunelerde 112 günlük kür süresindeki mikro yapı görüntüleri

Macun dolgu numunelerinin mekanik testleri sırasında yapılan gözle muayenelerde, bağlayıcı oranının artırılması ile dolgu yapısının iyileştiği ve daha sıkı bir yapıya kavuştuğu görülmüştür (Şekil 3.21).

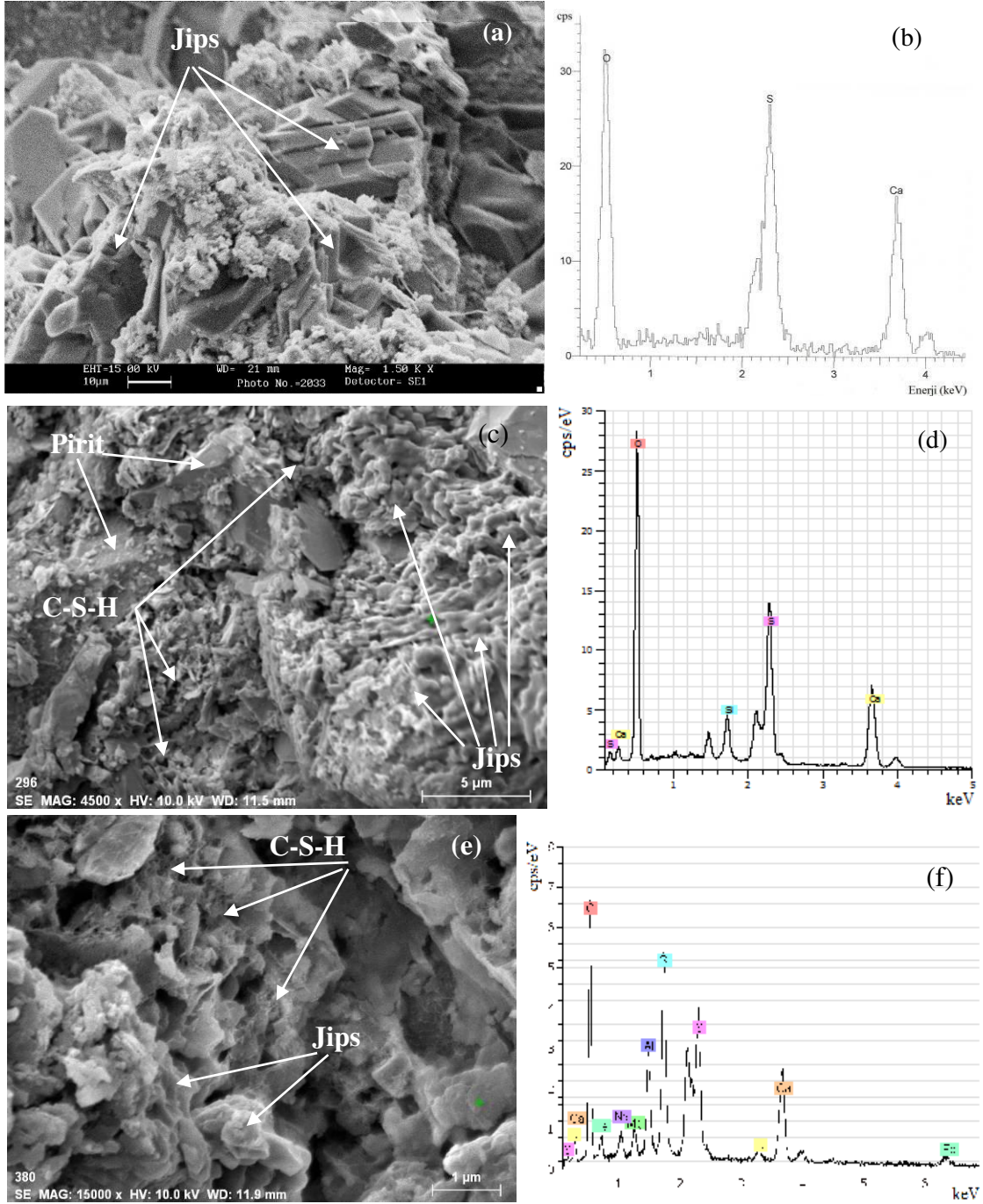


Şekil 3.21. 360 günlük kür süresinde test edilmiş %5 NC-LSS içeren numune (a) ve %7 NC-LSS içeren numunenin fiziksel görünümü (b)

#### 3.2.1.4.1. LSS ile Aktive Cüruf Numunelerinde Bağlayıcı Oranına Bağlı Mikroyapı Gözlemleri ve Mineralojik Analizler

LSS ile aktifleştirilmiş nötr ve asidik cüruflar ile CEM I 42,5R ile hazırlanan numunelerin mikro yapıları Şekil 3.22’de verilmiştir. SEM çalışmalarında noktasal kimyasal analizler (EDS) de gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde CEM I 42,5R ile hazırlanan numunelerde oluşan hidratasyon ürünlerinin genel olarak, kalsiyum-silikat-hidrat (C-S-H), jips ve etrenjit mineralleri olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.22a’da %5 CEM I 42,5R içeren numunede oluşan jips mineralleri görülmektedir. Sülfat tayinleri esas alınarak, jips minerallerinin, dolgu bünyesindeki serbest sülfat iyonları ile CH’nin kür süresince reaksiyona girerek çökmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Dolayısıyla CEM I 42,5R numunelerinde görülen dayanım kayıplarının nedenlerinden birisi, oluşan ikincil genleşme mineralleridir.

Portland çimentosunda  $C_3S$  miktarı sülfat etkileri açısından kritik öneme sahiptir (Irassar vd., 2000).  $C_3S$ ’in hidratasyonu sonucunda oluşan CH miktarı da,  $C_2S$ ’in hidratasyonu ile oluşan  $Ca(OH)_2$ ’ın 2,2 katıdır. Cao vd. (1997), düşük  $C_3A$  ve  $C_3S$  bileşimine sahip çimentolarda oluşan genleşmenin de düşük olduğunu belirtmiştir. Erçikdi (2009)’da,  $C_3A$  içeriği 10,95 olan CEM I 42,5R ile %5 bağlayıcı oranında üretilen macun dolgu numunelerinde, 56 günlük kür süresinden itibaren dayanım kayıpları meydana gelmiştir.



Şekil 3.22. %5 bağlayıcı oranında CEM I 42,5R (a,b), NC-LSS (c,d) ve AC-LSS (e,f) içeren numunelerin 360 günlük kür süresindeki görüntüleri

NC-LSS ve AC-LSS ile hazırlanan 360 günlük kür süresinde macun dolgu numuneleri üzerinde yapılan SEM analizlerinde ise yaygın mineral ve fazların, bağlayıcı jel yapıları ile genişleme özelliğine sahip alçıtaşından (jips) oluştuğu görülmüştür. Şekil 3.22c ve Şekil 3.22e’de, NC-LSS ve AC-LSS içeren numunelerde oluşan bağlayıcı ürünler ve jips mineralleri görülmektedir.



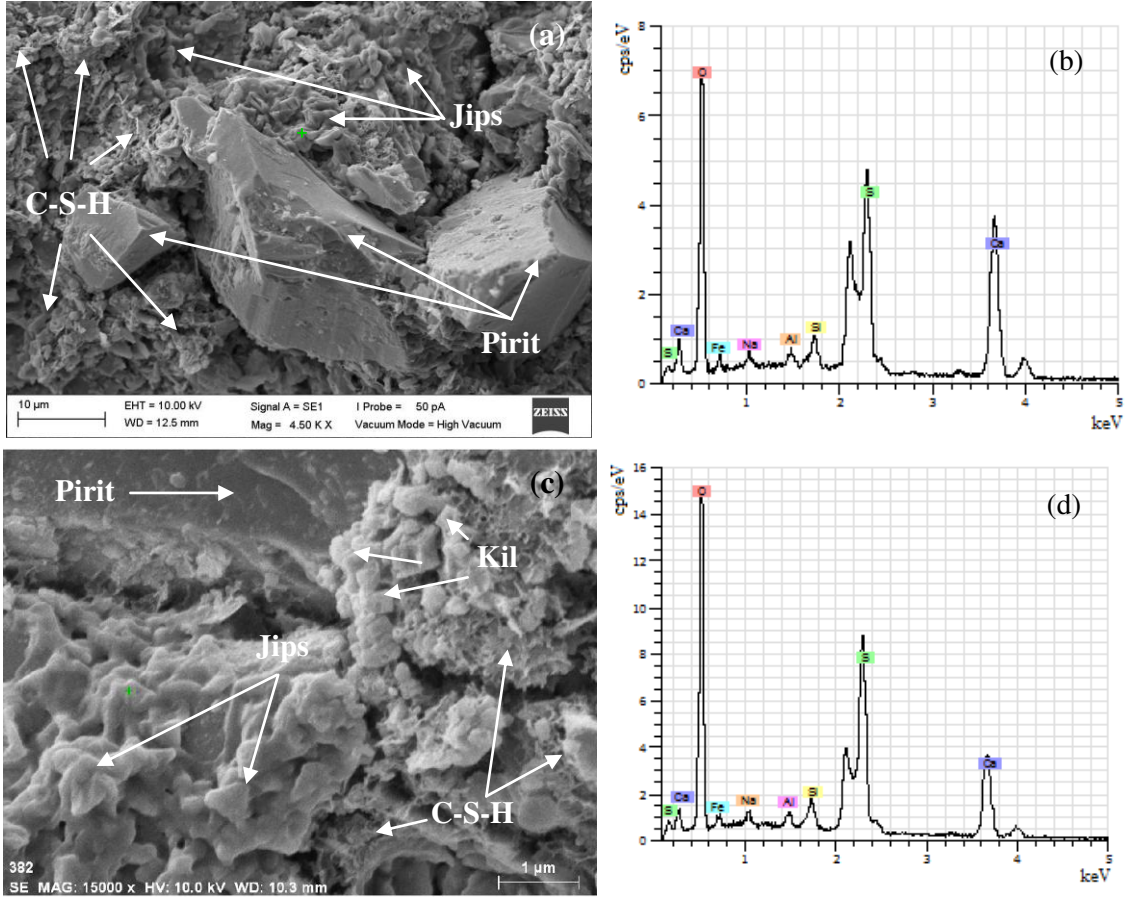


#### 3.2.1.4.2. NaOH ile Aktive Cüruf Numunelerinde Bağlayıcı Oranına Bağlı Mikroyapı Gözlemleri ve Mineralojik Analizler

NC-NaOH ve AC-NaOH içeren örneklerin 360 günlük kür süresindeki mikro yapıları ise Şekil 3.26'da görülmektedir. NC-LSS ve AC-LSS içeren numunelerde olduğu gibi, NC-NaOH ve AC-NaOH içeren numunelerde de uzun kür sürelerinde ikincil alçıtaşı mineral (jips) oluşumları görülmüştür.

Jips ve etrenjit mineralleri, dolguda dayanım kayıplarının temel nedenleri arasındadır. Divet (1998), genleşme özelliğine sahip minerallerin (jips, etrenjit vb.) oluşumu esnasındaki kristalizasyon basıncının 70 ila 200 MPa olduğunu belirtmiştir (Tariq ve Nehdi (2007). Sezer vd. (2008), jips ve etrenjitin, oluştuktan sonra, sırasıyla 2,2 ve 2,8 kat oranında genleşme özelliğine sahip olduklarını belirtmiştir. İkincil mineraller, içsel gerilmeler oluşturarak içsel çatlaklara ve dolayısıyla dolgu malzemesinin fiziksel bütünlüğünün bozulmasına neden olmaktadır (Erçikdi, 2009). Oluşan bu çatlaklar etrafında ve çevrelerinde ise oksijen difüzyonu nedeni ile asit etkileri meydana gelmektedir. CEM I 42,5R numunelerindeki dayanım kayıplarının, pH ve sülfat analizleri kısmında değinildiği üzere asit ve sülfat etkilerinden kaynaklandığı görülmüştür. Genleşme özelliğine sahip ikincil mineral oluşumları nedeniyle görülen dayanım kayıpları, literatürde farklı araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Fall ve Benzaazoua, 2005; Tariq ve Nehdi, 2007; Erçikdi vd., 2009a, b; Erçikdi vd., 2010a, b).

AAC içeren numunelerde artan kür sürelerinde jips minerallerinin oluşması, sülfat içeriklerindeki sürekli artışa rağmen, sülfat iyonlarının tüketildiğini göstermektedir. AAC numunelerinde jips oluşumu, CEM I 42,5R içeren numunelerden farklı şekilde gerçekleşmektedir. Bakharev vd. (2002), AAC çimento pastasının neredeyse hiç CH içermemesine rağmen, jips minerallerinin, çimento pastalarının bulunduğu ortamda yüksek konsantrasyondaki sülfat iyonları ile C-S-H ürünlerinin bozunması sonrasında oluşan ürünler arasında gerçekleşen reaksiyonların sonucunda oluştuğunu belirtmiştir.



Şekil 3.26. %5 bağlayıcı oranında NC-NaOH (a,b) ve AC-NaOH (c,d) içeren numunelerin 360 günlük kür süresindeki görüntüleri

Normal Portland çimentosu içeren numunelerde jips minerallerinin, AAC ile üretilen numunelerde oluşan jips minerallerinden daha büyük ve kristal şeklinde olduğu görülmüştür. AAC örneklerindeki jips minerallerinin bir kısmının ise, C-S-H bağlayıcı jelleri ile iç içe olduğu gözlenmiştir. Fall ve Pokharel (2010), böyle bir durumda C-S-H jellerinin kalitesinin düştüğünü belirtmiştir.

NC-NaOH ve AC-NaOH içeren örneklerin 360 günlük kür süresindeki XRD profilleri ise sırasıyla Şekil 3.27 ve Şekil 3.28’de verilmiştir. NC-NaOH ve AC-NaOH içeren numunelerin XRD profillerinin de birbirine benzerlik arz ettiği görülmektedir. Ayrıca NC-NaOH ve AC-NaOH numunelerinin, NC-LSS ve AC-LSS numunelerinin XRD profillerine de benzerlik arz ettiği görülmektedir. XRD çekimlerinde jips gibi genleşme özelliğine sahip mineraller tespit edilememiştir.



### 3.2.2. Aktivatör Dozajının Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesine Etkisi

Alkali aktivatör dozajının macun dolgu performans özelliklerine etkisini araştırmaya yönelik toplam 234 numunenin mekanik testleri ve analizleri gerçekleştirilmiştir.

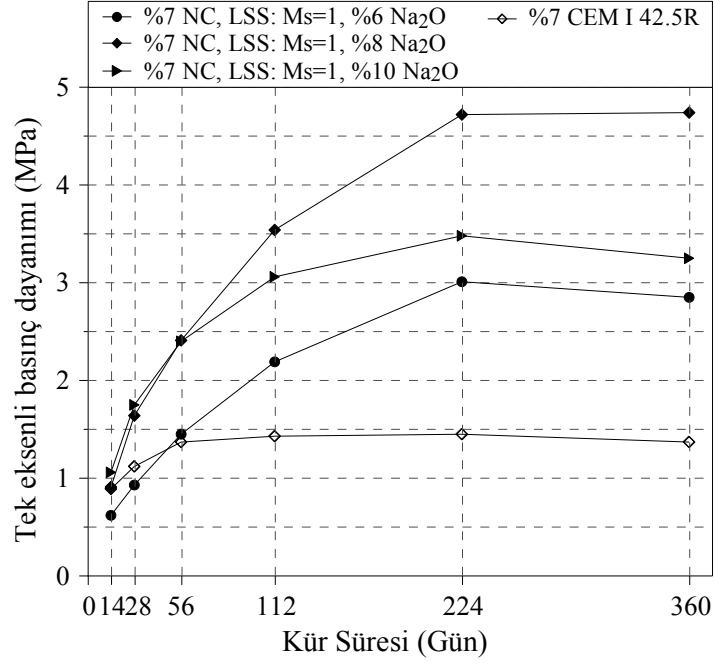
#### 3.2.2.1. Aktivatör Dozajının Dayanım ve Durabiliteye Etkisi

##### 3.2.2.1.1. LSS Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının Etkisi

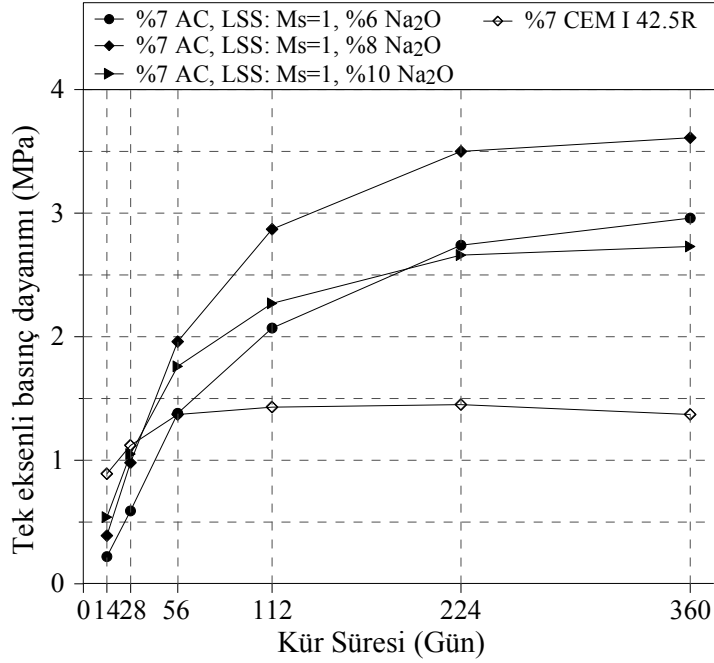
Sodyum silikat ile %6, %8 ve %10 sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) dozajlarında aktifleştirilmiş nötr cürufun kullanılması ile elde edilen dayanım sonuçları Şekil 3.29’da verilmiştir.  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajının artması ile birlikte kısa dönem kür sürelerinde (14-56 gün) dayanım kazanımının da arttığı görülmüştür. %6  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında LSS-NC numunelerinin dayanımlarının, bütün kür sürelerinde diğer dozajlardaki numunelerin dayanımları ile kıyaslandığında düşük olduğu ve erken kür süreleri için gerekli dayanım hedefini sağlayamadığı görülmüştür. %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında ise dayanım sonuçları 56 günlük kür süresinden itibaren %8  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajından elde edilen dayanım sonuçlarının altında kalmıştır. %6 ve %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajlarında LSS-NC ile üretilen numunelerde 224 günlük kür süresinden sonra dayanım kayıpları meydana gelmiştir. Aktive nötr cüruf ile hazırlanan numuneler, %6  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında üretilen numunelerin 14 ve 28 günlük kür sürelerindeki dayanımları haricinde, CEM I 42,5R ile hazırlanan numunelere oranla çok daha yüksek dayanım sonuçları üretmiştir. %7 CEM I 42,5R içeren numunelere göre 360 günlük kür süresindeki dayanım farkları, %6, %8 ve %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajları için sırasıyla 2,08, 3,46 ve 2,37 kat olarak gerçekleşmiştir.

Nötr cüruf için aktivatör dozajının %6’dan %8’e yükseltilmesi dayanım kazanımı açısından oldukça etkili olurken,  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajının %10’a yükseltilmesinin dayanım ve durabilite açısından çok olumlu bir etkisinin olmadığı görülmüştür.  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajının azalması durumunda, hidrasyonun yavaşladığı ve dayanım kazanımının azaldığı görülmektedir.

Asidik cürufun LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktifleştirilmesi ile elde edilen dayanım sonuçları ise Şekil 3.30’da verilmiştir. Asidik cürufun aktifleştirilmesinde de LSS dozajının %8’den %10’a çıkarılmasının dayanım ve durabilite açısından, erken kür süreleri haricinde, çok önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür.



Şekil 3.29. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi



Şekil 3.30. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi

%6 ve %8 Na<sub>2</sub>O dozajlarında aktive asidik cüruf ile hazırlanan numunelerin dayanımları kısa dönem dayanım hedefinin altında kalmıştır. Dolayısıyla, deneysel çalışmalarda kullanılan atık türü için, %6 ve %8 Na<sub>2</sub>O dozajlarında aktive asidik cüruf

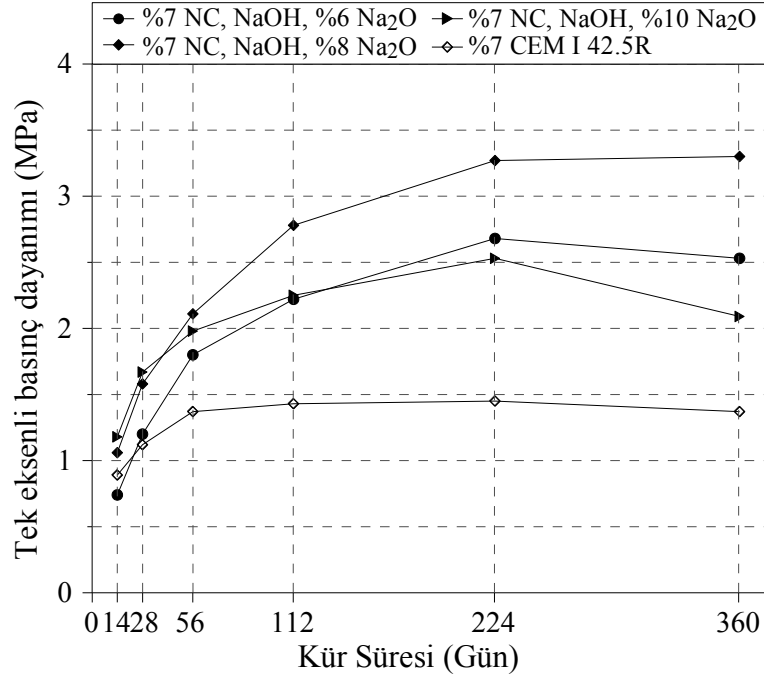
kullanımının macun dolgu uygulamaları açısından uygun olmadığı görülmektedir. LSS-NC ile hazırlanan numunelerin aksine, AC-LSS ile hazırlanan numunelerde hiçbir aktivatör dozajında, uzun dönemde dayanım kaybı meydana gelmemiştir. AC-LSS ile hazırlanan numunelerin dayanımlarının, 28 günlük kür süresine kadar, CEM I 42,5R içeren numunelerin dayanımlarından düşük olduğu görülmüştür. CEM I 42,5R numunelerine kıyasla 360 günlük kür süresindeki dayanım farkları %6, %8 ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajları için sırasıyla 2,16, 2, 64 ve 1,99 kat olarak gerçekleşmiştir.

Aktivatör dozajına bağlı LSS ile aktive nötr ve asidik cüruf numunelerinin sonuçları kendi aralarında değerlendirildiğinde, nötr cüruf örneklerinin asidik cüruf örneklerinden yüksek dayanımlar ürettiği görülmüştür. Dolayısıyla, macun dolguda bağlayıcı olarak kullanılmaları açısından, LSS aktivatör dozajının ve cüruf tipinin önemli etkiye sahip oldukları görülmektedir. Her iki cüruf tipi için optimum dayanım sonuçları %8 aktivatör dozajında elde edilmiştir.

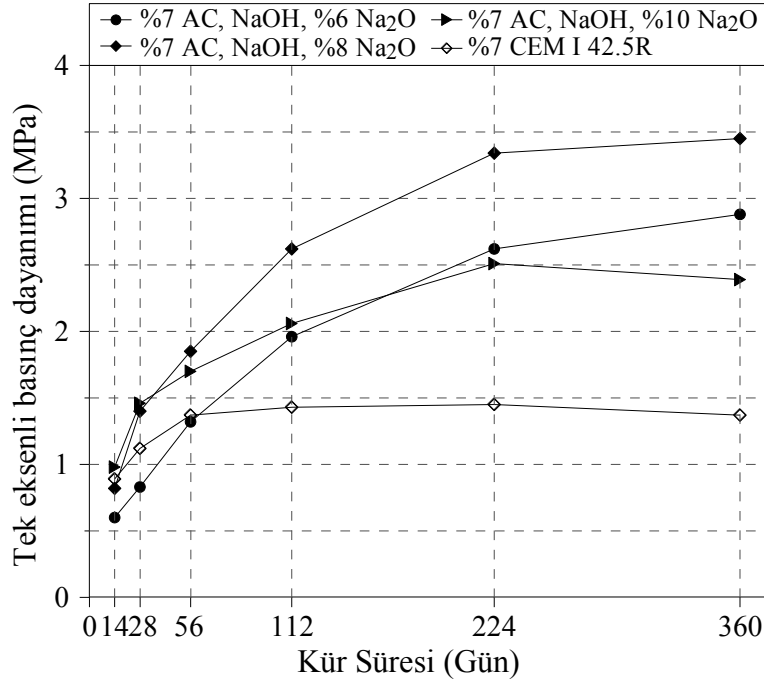
#### **3.2.2.1.2. NaOH Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının Etkisi**

Sodyum hidroksit ile %6, %8 ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajlarında aktifleştirilmiş nötr ve asidik cüruf ile üretilmiş macun dolgu numunelerinin dayanım sonuçları Şekil 3.31 ve Şekil 3.32’de verilmiştir. LSS ile aktifleştirilen örneklerde olduğu gibi, erken kür sürelerinde aktivatör dozajının artması ile birlikte numune dayanımlarının da arttığı gözlenmiştir. Ancak 28 günlük kür süresinden sonra en yüksek dayanım sonuçları iki cüruf türü için de, %8 Na<sub>2</sub>O dozajında elde edilmiştir. %6 Na<sub>2</sub>O dozajında AC-NaOH ile hazırlanan numunelerin dışında, NC-NaOH ve AC-NaOH numunelerinin tamamının, kısa ve uzun dönemde dayanım ve durabilite açısından gerekli dayanım koşullarını sağladıkları görülmüştür. AC-NaOH numunelerinin dayanımlarının, genel olarak, 224 günlük kür süresinden itibaren, nötr cüruf içeren numunelere kıyasla yüksek oldukları görülmüştür.

NaOH ile aktive nötr cüruf içeren bütün numunelerin dayanımlarının, genel olarak, CEM I 42,5R içeren numunelerin dayanımlarından bütün kür sürelerinde yüksek olduğu görülmektedir. %6 ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajında NC-NaOH numunelerinde ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajında aktifleştirilen asidik cüruf numunelerinde uzun dönemde dayanım kayıpları meydana gelmiştir. %10 Na<sub>2</sub>O dozajındaki nötr cüruf numunelerinde uzun dönemde görülen dayanım kaybı oranı, diğerlerine kıyasla daha yüksektir.



Şekil 3.31. NaOH ile farklı aktivator dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi



Şekil 3.32. NaOH ile farklı aktivator dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi

Nötr cüruf örnekleri ile CEM I 42,5R örnekleri kıyaslandığında, 360 gün sonundaki, %6, %8 ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajlarındaki dayanım farkları sırasıyla 1,85, 2,41 ve 1,60 kattır. Asidik cüruf örnekleri ile CEM I 42,5R örnekleri arasında, 360 gün sonunda, %6, %8 ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajlarındaki dayanım farkları ise sırasıyla 2,10, 2,52 ve 1,74 kattır.

Erken kür sürelerinde NC-NaOH örnekleri dayanım performansı açısından daha iyi sonuçlar verirken, uzun dönemde AC-NaOH örnekleri daha iyi performans özellikleri sergilemiştir. NaOH ile farklı Na<sub>2</sub>O dozajlarında aktifleştirilen cüruflar ile hazırlanan macun dolgu numunelerinde dayanım ve durabiliteleri açısından optimum sonuçların, %8 Na<sub>2</sub>O dozajında elde edildiği görülmüştür.

LSS ve NaOH ile farklı aktivatör dozajlarındaki aktive cüruflar ile hazırlanan macun dolgu numunelerinden elde edilen dayanım sonuçları beraber değerlendirildiğinde, her iki cüruf tipi için de erken kür sürelerinde NaOH içeren numunelerin dayanımlarının yüksek olduğu, uzun dönem kür sürelerinde ise LSS içeren numunelerin dayanımlarının yüksek olduğu görülmüştür.

Çalışmada elde edilen bulgulara paralel şekilde, araştırmacılar Na<sub>2</sub>O dozajının artması ile birlikte numunelerin daha kısa zamanda priz aldığına ve dayanım değerlerinin de arttığına yönelik sonuçlar elde etmişlerdir (Cincotto vd., 2003; Krizan vd., 2005; Zivika, 2007; Al-Otaibi, 2008; Ravikumar vd., 2010). Atiş. vd. (2009), LSS ile %4, %6 ve %8 aktivatör dozajlarında hazırlanan harç örneklerinden, NaOH ve CEM I 42,5R'ye kıyasla çok daha yüksek dayanım sonuçları elde etmiştir. LSS ile hazırlanan numunelerde artan aktivatör dozajlarında daha yüksek dayanım sonuçları elde edilmiştir. NaOH ile hazırlanan örnekler ise CEM I 42,5R'ye yakın, fakat düşük dayanım sonuçları üretmiştir.

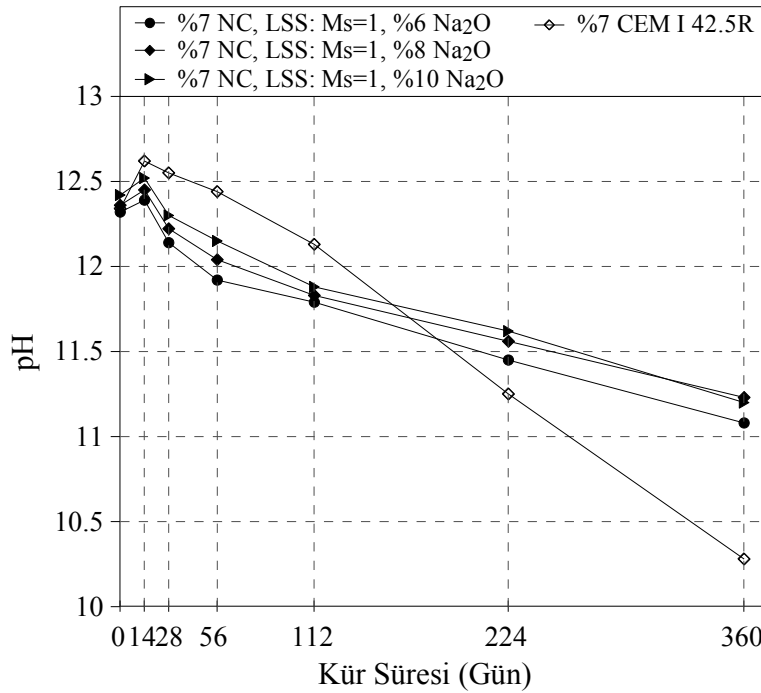
Fernandez-Jimenez (1999) ile Krizan ve Zivanoviç (2002), aktivatör dozajının azalmasının aktivasyonu yavaşlattığını belirtmiştir. %6 Na<sub>2</sub>O dozajındaki macun dolgu numunelerinin dayanımlarının, özellikle erken kür sürelerinde olmak üzere düşük olmasının, yüksek Na<sub>2</sub>O dozajlarındaki numunelere kıyasla aktivasyon prosesinin yavaş gelişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hong ve Glasser (1999), Na<sub>2</sub>O dozajının artması ile birlikte C-S-H jel yapısına Na atomlarının bağlanma derecesinin arttığını belirtmiştir. Fernandez-Jimenez (1999) ise, aktivatör dozajının artmasının, numunelerde gevreklik problemleri oluşturabileceğini belirtmiştir. Dolayısıyla uzun kür sürelerinde %10 Na<sub>2</sub>O dozajında aktive cüruf içeren numunelerde görülen dayanım kayıplarının, Na atomlarının neden olduğu numune gevrekliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

### 3.2.2.2. Aktivatör Dozajına Bağlı pH Değişimi

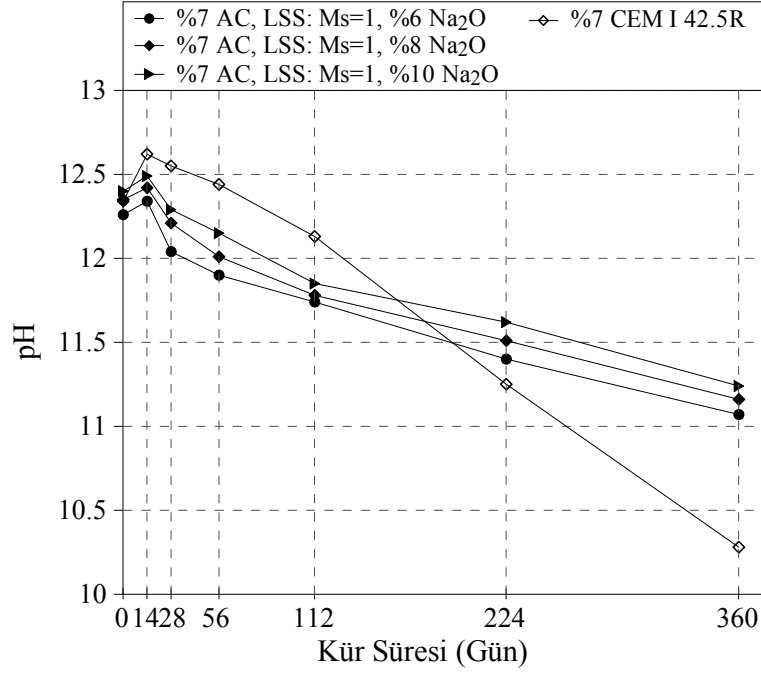
#### 3.2.2.2.1. LSS Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının pH Değişimine Etkisi

Sodyum silikat ile üç farklı  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında aktifleştirilen nötr ve asidik cüruflar ile hazırlanan macun dolgu numunelerinin kür süresine bağlı olarak elde edilen pH'ları Şekil 3.33 ve Şekil 3.34'te verilmiştir.



Şekil 3.33. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi

%7 bağlayıcı oranındaki CEM I 42,5R numunelerinin pH'larının 14-112 günlük kür sürelerinde, aktive cüruf içeren numunelerin pH'larından yüksek olduğu görülmektedir. 112 günlük kür süresinden sonra ise CEM I 42,5R numunelerinin pH'ları düşerek cüruf örneklerinin pH'larının altına inmiştir. Aktive cüruf örneklerinin pH'ları her iki aktivatör tipi için benzer eğilim göstermiştir. AAC içeren örneklerde artan  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajlarında bütün kür sürelerinde pH seviyelerinin genel itibari ile yüksek olduğu görülmüştür. 360 günlük kür süresi sonunda AAC içeren numunelerinin pH'ları 11,09-11,24 aralığında izlenmiştir. LSS ile üç farklı aktivatör dozajında hazırlanan bütün numunelerin, uzun dönemde fiziksel ve kimyasal açıdan bütünlüklerini korudukları görülmüştür.



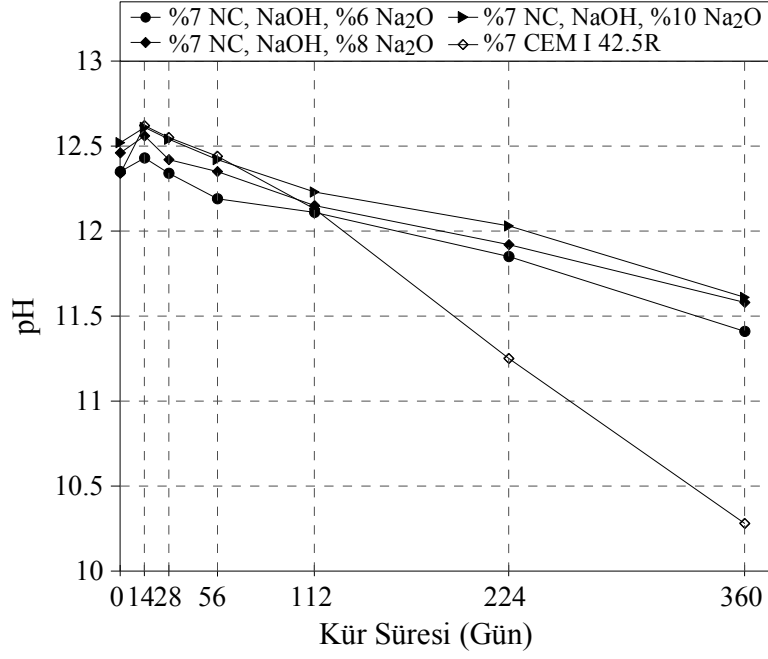
Şekil 3.34. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi

LSS ile aktive nötr cüruf numunelerinin pH'ları, asidik cüruf örneklerinin pH'larından genel olarak yüksek ölçülmüştür. Nedeninin ise cüruf kimyasal özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

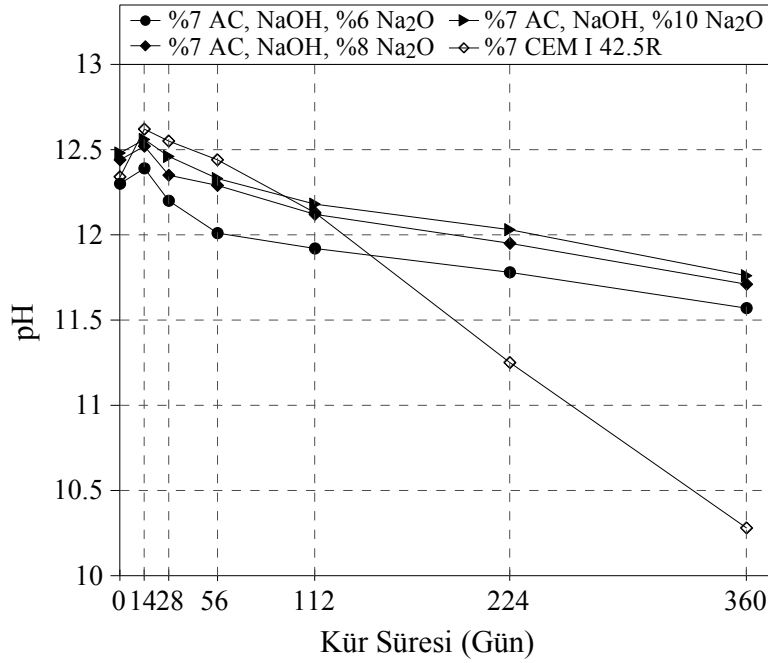
#### 3.2.2.2.2. NaOH Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının pH Değişimine Etkisi

Sodyum hidroksit dozajına bağlı olarak aktifleştirilen nötr ve asidik cüruflardan hazırlanan macun dolgu numunelerinin kür süresine bağlı pH değişimleri Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da verilmiştir. Numunelerin pH'ları yüksek dozajlarda yüksek ölçülmüştür. CEM I 42,5R içeren taze örneklerin pH'ları %6 Na<sub>2</sub>O dozajındaki taze numunelerin pH'ları ile yaklaşık aynı seviyede iken, 14-56 günlük kür sürelerinde %10 Na<sub>2</sub>O dozajının hafif üzerinde izlenmiştir. Bu kür süresinden itibaren ise sürekli azalma eğilimi göstererek NaOH ile aktive cüruf numunelerinin pH'larının altına düşmüştür. NaOH içeren numunelerin pH seviyeleri her iki cüruf türü için 360 günlük kür süresi sonunda 11,41-11,70 aralığında izlenmiştir.

NaOH ile farklı dozajlarda aktive nötr cüruf örneklerinin pH'larının, uzun dönem kür süreleri dışında asidik cüruf örneklerinin pH'larından yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3.35. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi



Şekil 3.36. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi

NaOH ve LSS ile %6, %8 ve %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajlarında aktifleştirilen cüruf içeren numunelerin pH seviyeleri kendi aralarında kıyaslandığında ise, NaOH numunelerinin pH'larının, LSS numunelerinin pH'larından yüksek olduğu görülmüştür.

Deneysel çalışmalarda yüksek aktivatör dozajlarında pH seviyelerinin de bütün kür sürelerinde yüksek olduğu izlenmiştir. Ayrıca, iki aktivatör ile üçer farklı dozajda hazırlanan numunelerin pH seviyelerinin 360 günlük kür süresi sonunda, 11'in üzerinde olduğu görülmüştür. Ancak, uzun dönemde %6 ve %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajındaki bazı serilerde görülen dayanım kayıpları ile pH değişimleri arasında sağlıklı bir bağ kurulamamıştır.

NC-NaOH ve AC-NaOH ile üç farklı aktivatör dozajında hazırlanan macun dolgu numunelerinin de uzun dönem kür sürelerinde fiziksel açıdan bütünlüklerini korudukları görülmüştür. Ancak, %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında NC-NaOH ile hazırlanan numunelerin diğer numuneler ile kıyaslandığında, daha gevrek yapıya sahip oldukları görülmüştür. Dolayısıyla dayanım testleri esnasında numunelerin aniden parçalandıkları, ve testlerden sonraki analizler için yapılan çalışmalar esnasında, diğer numunelerin aksine, daha kolay parçalandığı görülmüştür. Bununla birlikte, numuneler pH analizleri için rende ile hazırlanırken, %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajındaki numunelerin, diğer numunelere kıyasla daha kolay rendelendiği görülmüştür. Şekil 3.37'de %8  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında ve Şekil 3.38'de %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında hazırlanan numunelerin dayanım testleri öncesindeki ve sonrasındaki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.37. 360 günlük kür süresinde %8  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında NC-NaOH numuneleri



Şekil 3.38. 360 günlük kür süresinde %10 Na<sub>2</sub>O dozajında NC-NaOH numuneleri

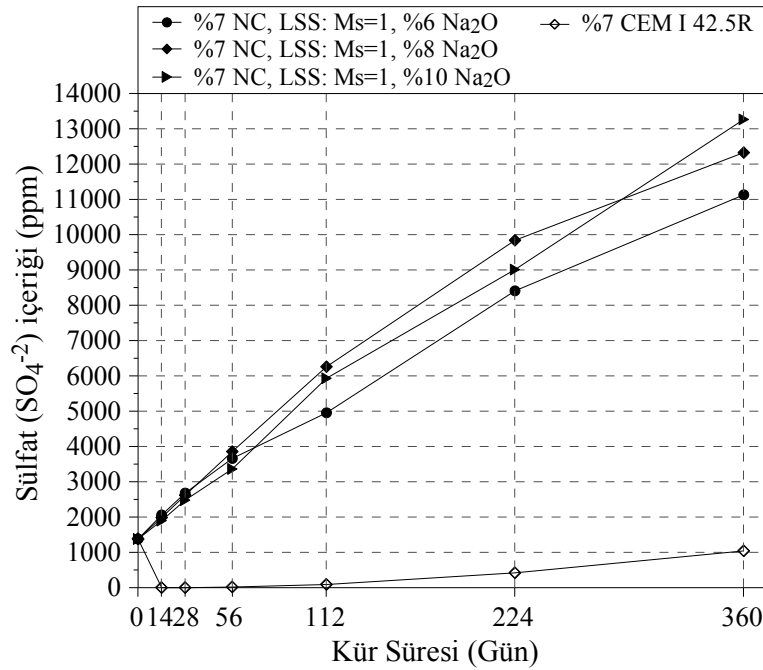
Song vd. (2000), aktivatör dozajına bağlı olarak değişen ortam pH'ının, hidrasyon derecesini, Si ve Ca iyonlarının çözünürlüğünü ve oluşan bağlayıcı jellerin kimyasal yapılarını etkilediğini ifade etmiştir. Düşük aktivatör dozajlarında oluşan bağlayıcının yapısında Ca/Si oranının artarak 1,0'a yaklaştığı, yüksek aktivatör dozajlarında ise Ca/Si oranının azaldığı belirtilmiştir (Song vd., 2000). Bu durumun, pH analizlerinden de görüleceği üzere, düşük Na<sub>2</sub>O dozajlarına pH seviyelerinin nispeten düşük olmasından kaynaklandığı söylenebilir. pH yükseldikçe Ca<sup>+2</sup>'nin çözünürlüğünün azalmaktadır. Bununla birlikte, yüksek Na<sub>2</sub>O dozajlarında Ca/Si oranının azalması ile birlikte C-S-H yapısına Na bağlanma derecesi artmaktadır. Tersini durumda ise Na bağlanma derecesi azalmaktadır (Shi vd., 2006; Hong ve Glasser, 1999). Atkins vd. (1991), C-S-H yapısının Na içermesi durumunda, Si zincir bağlarının daha kısa oluştuğunu belirtmiştir (Shi vd., 2006). Uzun kür sürelerinde %10 Na<sub>2</sub>O dozajında aktive cüruf içeren numunelerde görülen dayanım kayıplarının, C-S-H yapılarına Na bağlanmasından ve bağlayıcı jel yapısındaki Si zincir bağlarının kısa oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Chang (2003), erken kür sürelerinde aktivatör dozajının artması ile birlikte numune dayanımlarının artmasının, pH seviyesinin Na<sub>2</sub>O dozajına bağlı olarak yükselmesinden kaynaklandığını belirtmiştir. %10 Na<sub>2</sub>O dozajlarında hazırlanan macun dolgu numunelerinde, erken kür sürelerinde diğer Na<sub>2</sub>O dozajlarına göre elde edilen yüksek dayanım değerlerinin, Na<sub>2</sub>O dozajının artmasıyla birlikte pH seviyesinin de yükselmesi ve cüruftan ortama, daha yüksek oranda iyon difüzyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

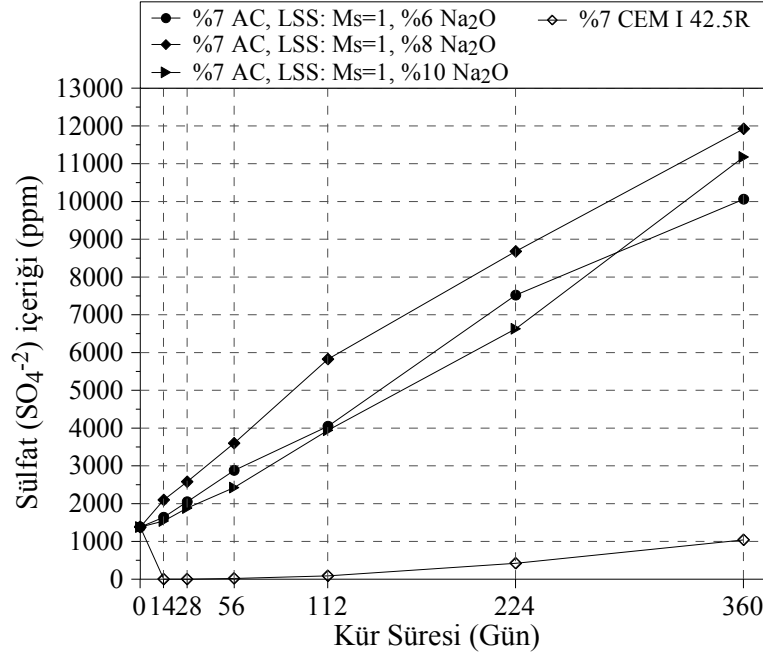
### 3.2.2.3. Aktivatör Dozajına Bağlı Sülfat İçeriğinin Değişimi

#### 3.2.2.3.1. LSS Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi

Sodyum silikat kullanılarak %6-10 Na<sub>2</sub>O dozajında nötr ve asidik cürufların aktive edilmesi ile hazırlanan numunelerin kür sürelerine bağlı olarak ölçülen sülfat içerikleri Şekil 3.39 ve Şekil 3.40'ta verilmiştir. Sülfat içeriğinin bütün kür sürelerinde her iki cüruf örnekleri için de arttığı görülmüştür. %10 Na<sub>2</sub>O dozajında hazırlanan numunelerin sülfat içerikleri, 224 günlük kür süresinden itibaren daha yüksek oranda artış göstermiştir. NC-LSS numunelerinin sülfat içerikleri, genel olarak bütün kür sürelerinde AC-LSS numunelerinin sülfat içeriklerinden yüksek ölçülmüştür. Aktive cüruf örneklerinin sülfat içeriklerinin değişimi, CEM I 42,5R numunelerinin sülfat içeriği eğiliminden farklı özellik sergilemiştir. Bunun, AAC örneklerinde sülfat iyonlarını tüketen daha az miktarda ürün oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.39. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi

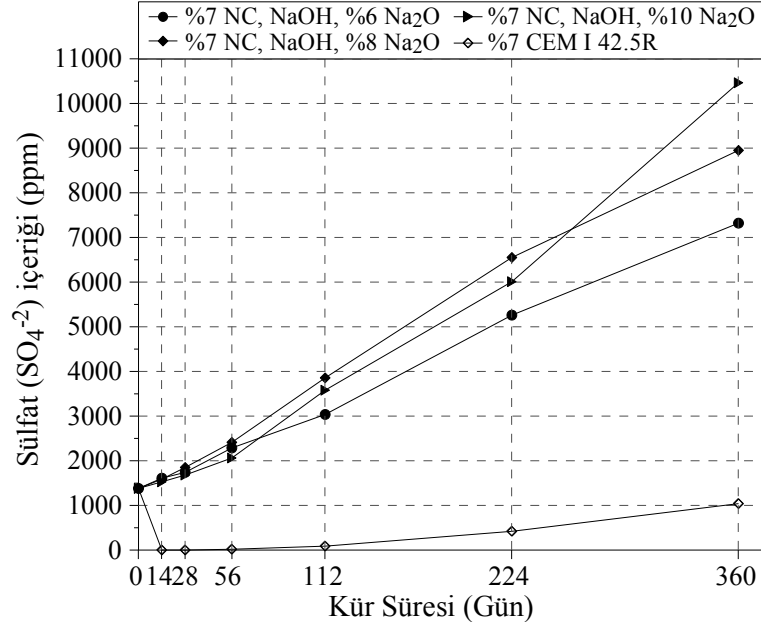


Şekil 3.40. LSS ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi

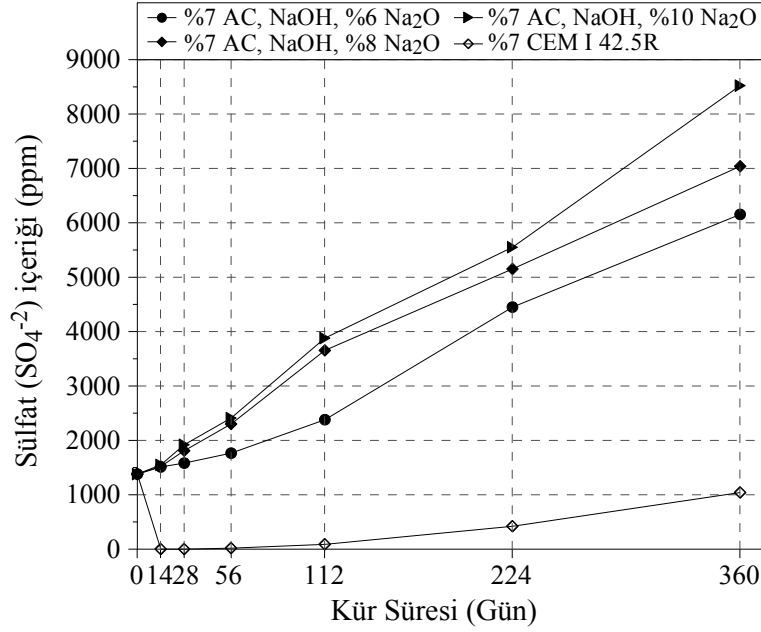
### 3.2.2.3.2. NaOH Dozajına Bağlı Aktive Cüruf Kullanımının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi

Sodyum hidroksit kullanılarak %6-10 Na<sub>2</sub>O dozajında nötr ve asidik cürufların aktive edilmesi ile hazırlanan numunelerin kür sürelerine bağlı olarak ölçülen sülfat içerikleri ise Şekil 3.41 ve Şekil 3.42’de verilmiştir. NaOH ile hazırlanan numunelerin sülfat içeriklerinde de bütün kür sürelerinde artış gözlenmiştir. LSS numunelerindekine benzer şekilde, %10 Na<sub>2</sub>O dozajında NaOH ile hazırlanan numunelerin sülfat içerikleri de 224 günlük kür süresinden itibaren diğerlerine kıyasla biraz daha yüksek oranda artış göstermiştir. AC-NaOH numunelerinde sülfat içeriğinin, NC-NaOH numunelerinin sülfat içeriklerinin değişimlerinden farklı olarak, artan aktivatör dozajlarında arttığı gözlenmiştir. Bu durumun cüruf bileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

LSS örneklerinde olduğu gibi, NC-NaOH numunelerinin sülfat içerikleri de AC-NaOH numunelerinin sülfat içeriklerinden bütün kür sürelerinde yüksektir. Sülfat analizlerinde, LSS ile aktive nötr ve asidik cüruflar kullanılarak hazırlanan numunelerin sülfat içeriklerinin, NaOH ile hazırlanan numunelerin sülfat içeriklerinden yüksek olduğu görülmüştür.



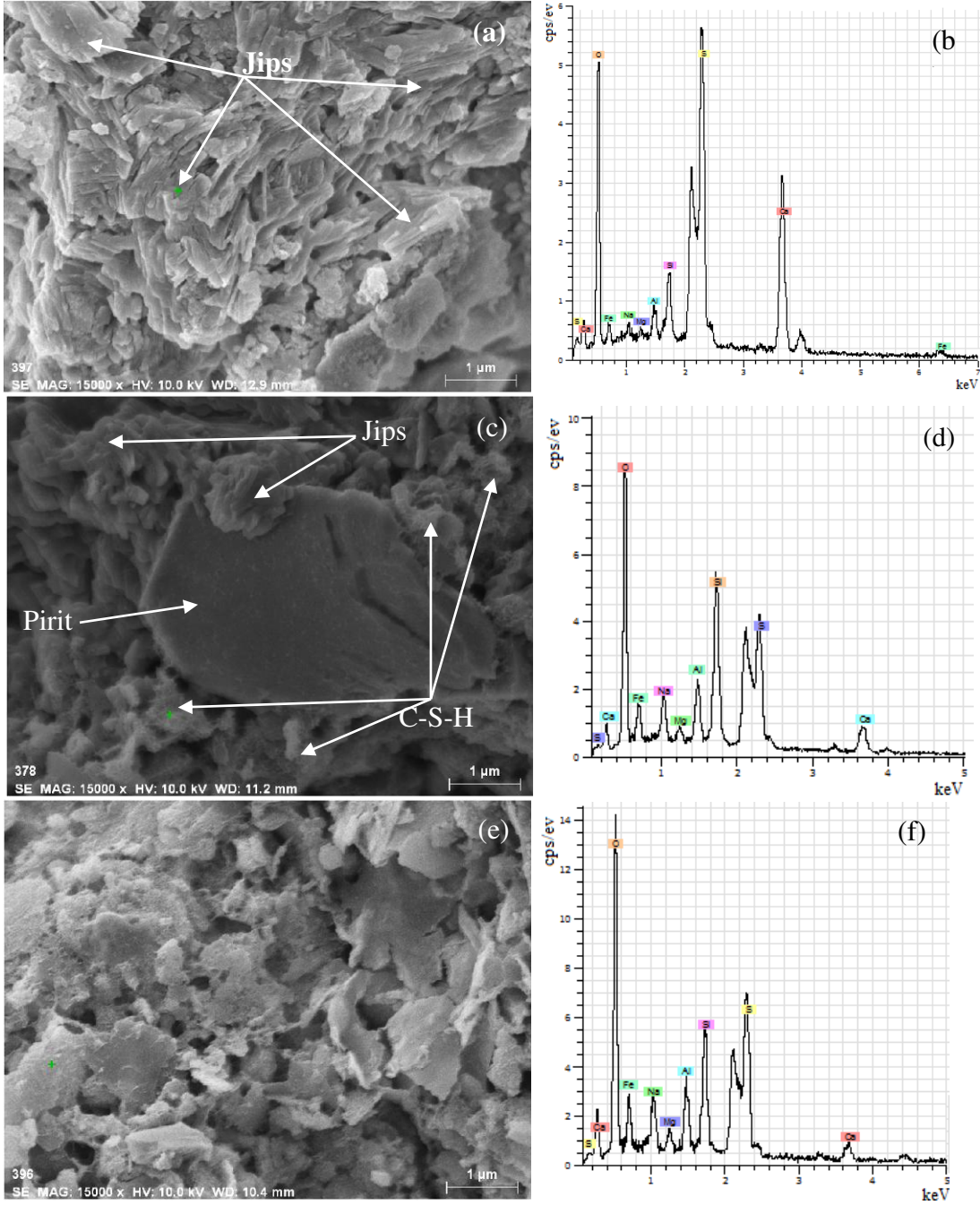
Şekil 3.41. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi



Şekil 3.42. NaOH ile farklı aktivatör dozajlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi

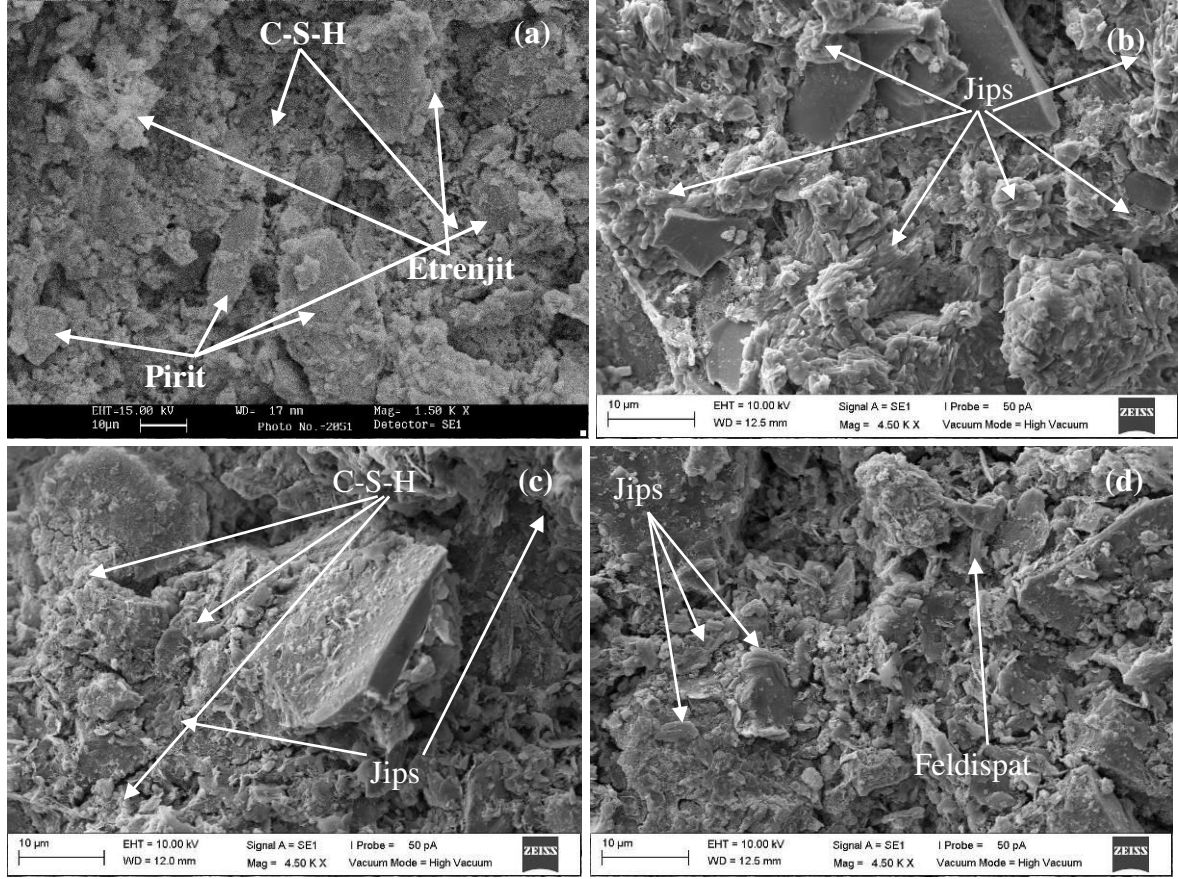
### 3.2.2.4. Aktivatör Dozajına Yönelik SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler

LSS kullanılarak %6, %8 ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajlarında aktive edilen asidik cüruflla %7 bağlayıcı oranında hazırlanan numunelerin 360 günlük kür süresindeki mikroyapı görüntüleri Şekil 3.43'te verilmiştir.



Şekil 3.43. AC-LSS içeren %6 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunenin mikroyapısı (a, b), %8 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunenin mikroyapısı (c, d) ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunenin mikroyapısı (e, f)

CEM I 42.5R ve NaOH ile üç farklı aktivatör dozajında aktifleştirilmiş nötr cüruf kullanılarak %7 bağlayıcı oranlarında hazırlanan numunelerin 360 günlük kür süresindeki mikroyapıları ise Şekil 3.44'te verilmiştir.



Şekil 3.44. %7 Cem I 42.5R içeren numunenin mikroyapısı (a), NaOH içeren %6 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunenin mikroyapısı (b), %8 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunenin mikroyapısı (c) ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunenin mikroyapısı (d)

CEM I 42.5R ile %7 bağlayıcı oranında hazırlanan numunelerde 112 günlük ve 360 günlük kür sürelerinde jips oluşumları ve 360 günlük kür süresinde etrenjit oluşumu (Şekil 3.44a) gözlenmiştir. Dolayısıyla CEM I 42.5R ile hazırlanan numunelerde uzun dönemde görülen dayanım kayıplarının, asit etkilerinin yanında sülfat etkilerinden de kaynaklandığı görülmektedir.

LSS ve NaOH ile %6, %8 ve %10 Na<sub>2</sub>O dozajlarında aktive edilen cüruflar ile hazırlanan bütün numunelerde 360 günlük kür süresi sonunda, dolgu dayanım ve durabilitesi açısından uzun dönemde problem oluşturan jips mineralleri gözlenmiştir. Şekil 3.43a ve Şekil 3.43c'de LSS ile %6 ve %8 Na<sub>2</sub>O dozajlarında aktive edilmiş asidik

cürufan hazırlanan numunelerde oluşan jips görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.44b, Şekil 3.44c ve Şekil 3.44d'de ise NaOH ile aktive nötr cürufu üç farklı Na<sub>2</sub>O dozajında hazırlanan numunelerde oluşan jips görüntüleri verilmiştir.

SEM gözlemlerinde, aktivatör dozajının azalması ile birlikte daha fazla jips oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.43a ve Şekil 3.44b). Yapılan sülfat analizlerinde genel itibari ile %6 Na<sub>2</sub>O dozajında hazırlanan numunelerde sülfat içeriğinin, diğer Na<sub>2</sub>O dozajlarında hazırlanan numunelere kıyasla düşük olması, %6 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunelerde sülfat tüketiminin bir göstergesi olabilir. Bu durum, %6 Na<sub>2</sub>O dozajında hazırlanan numunelerde daha yaygın jips oluşumu ile paralellik arz etmektedir. Ayrıca, azalan aktivatör dozajlarına bağlı olarak bağlayıcı jellerin yapısında Ca/Si oranının artması (Song vd., 2000) ve %6 Na<sub>2</sub>O dozajlarındaki numunelerin pH seviyelerinin diğer dozajlardaki numunelere nazaran düşük olması, asit ve sülfat etkileri nedeniyle daha yaygın jips oluşumunu açıklar niteliktedir.

SEM çalışmalarında en yaygın C-S-H jeli oluşumu ve en yoğun dolgu bünyesi %8 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunelerde görülmüştür. %10 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunelerde ise genel olarak, diğer aktivatör dozajlarında hazırlanan numunelere nazaran, daha düşük oranda kristallenmiş bir mikroyapının hakim olduğu görülmüştür. Bu aktivatör dozajında çok daha az jips oluşumu gözlenmiştir. %10 aktivatör dozajında daha az jips oluşmasının, bu aktivatör dozajında hazırlanan numunelerin pH değerlerinin diğerlerine kıyasla daha yüksek seyretmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bununla birlikte, SEM gözlemlerinde %10 Na<sub>2</sub>O dozajındaki numunelerde uzun dönemde mikro çatlakların oluştuğu görülmüştür. Oluşan mikro çatlaklar, bu dozajdaki numunelerin pH analizleri öncesinde hazırlanması sırasında, numunelerin diğerlerine nazaran daha kolay parçalanmasını açıklamaktadır. Bakharev vd. (1999), artan Na<sub>2</sub>O dozajında, beton bünyesinde büzülme çatlaklarının arttığını belirtmiştir. %10 Na<sub>2</sub>O dozajında hazırlanan macun dolgu numunelerinde dayanımın uzun dönemde genel olarak düşmesinin, jips oluşumundan ziyade, bağlayıcı jel yapısına bağlanan Na iyonları nedeniyle numunelerin daha gevrek hale gelmesinden (Shi vd., 2006; Hong ve Glasser, 1999; Fernandez-Jimenez vd., 1999) ve mikro çatlaklardan kaynaklandığı söylenebilir.

Mineralojik analizlerde ise CEM I 42,5R ile LSS ve NaOH ile üç farklı aktivatör dozajındaki numunelerde oluşan ürünlerin genel olarak benzerlik arz ettiği görülmüştür. Şekil 3.45-48'de, %7 bağlayıcı oranında CEM I 42,5R ve AC-LSS ile üç farklı Na<sub>2</sub>O dozajında hazırlanan numunelerin 360 günlük kür süresindeki XRD profilleri verilmiştir.



P: Pirit  
B: Barit  
D: Dolomit  
Q: Kuvars  
C: Kalsit  
F: Feldispat  
K: Kaolinit  
I: Illit

Şiddet

1600  
1225  
900  
625  
400  
225  
100  
25  
0

0 20 40 60 70

2θ

Derece

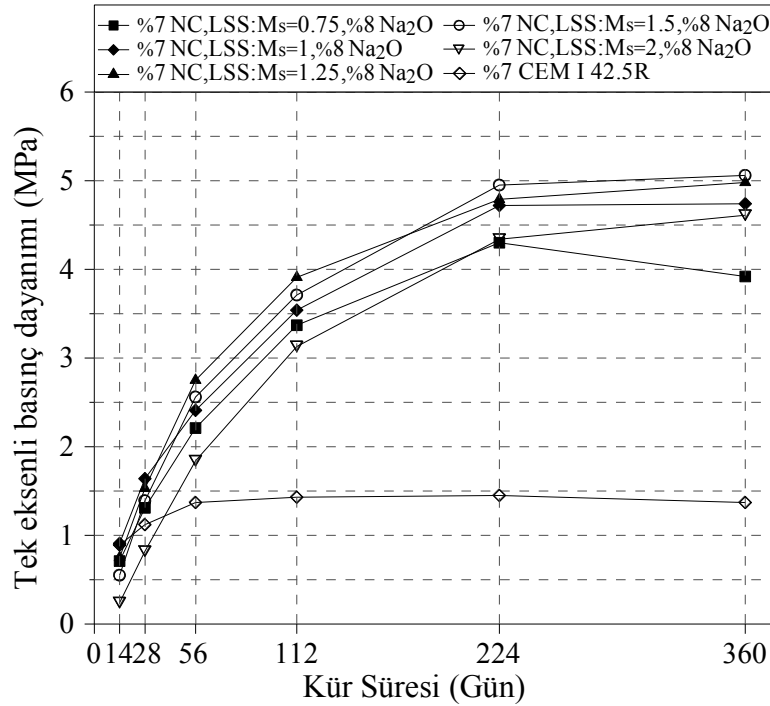
Şekil 3.48. %10 Na<sub>2</sub>O dozajında LSS ile aktive asidik cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili

### 3.2.3. Aktivatör Modül Oranının Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesine Etkisi

Sodyum silikat modül oranının, macun dolguda bağlayıcı olarak kullanılacak cüruf aktivasyonuna ve dolgu dayanım ve durabilitesine etkisine yönelik, beş farklı modül oranında, sabit %8 Na<sub>2</sub>O dozajlarında aktiveleştirilen nötr ve asidik yüksek fırın cürufları kullanılarak hazırlanan toplam 198 numunenin deneyleri gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.3.1. LSS Modül Oranının Dayanım ve Durabiliteye Etkisi

Macun dolguda sodyum silikat ile aktiveleştirilmiş bağlayıcı kullanılması durumunda, modül oranının dolgu dayanım ve durabilitesine etkisini araştırmaya yönelik, nötr cürufla hazırlanan numunelerin dayanım sonuçları Şekil 3.49’da verilmiştir.



Şekil 3.49. LSS ile farklı modül oranlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi

Sabit %8 Na<sub>2</sub>O dozajında 0,75-1,0-1,25-1,5 ve 2,0 modül oranlarında NC-LSS içeren numunelerde erken kür sürelerinde, en yüksek dayanım sonucu 1,0 modül oranında

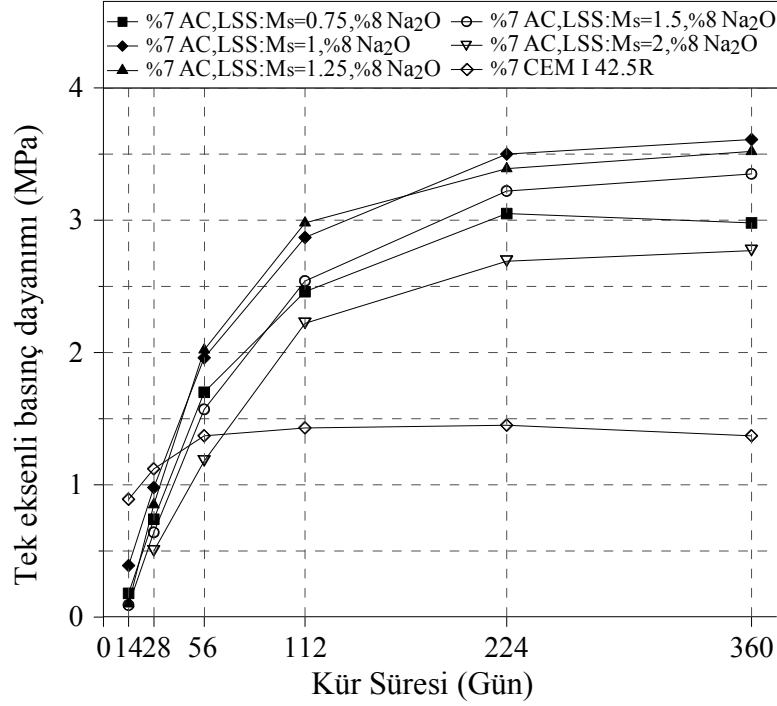
hazırlanan numunelerden elde edilmiştir. Uzun dönemde ise en yüksek dayanım sonuçları 1,25 ve 1,5 modül oranlarında elde edilmiştir.

NC-LSS ile hazırlanan numunelerde, 2,0 modül oranı dışında, diğer modül oranlarında kısa ve uzun dönem dayanım hedeflerine ulaşılmıştır. Erken kür sürelerinde dayanım kazanım oranı en düşük olan numuneler 2,0 modül oranında hazırlanan numunelerdir. LSS ile değişen modül oranlarında NC-LSS ile hazırlanan numunelerde dayanım kazanım oranı 224 günlük kür süresine kadar çok yüksek oranda gerçekleşmiştir. Uzun dönemde sadece 0,75 modül oranında hazırlanan numunelerde 224 günlük kür süresine göre %8,84'lük dayanım kaybı meydana gelmiştir.

Modül oranına bağlı olarak hazırlanan numuneler ile CEM I 42,5R içeren numuneler arasındaki 360 günlük kür süresindeki dayanım farkları 2,86 ila 3,69 kat arasında gerçekleşmiştir.

Sodyum silikat modül oranına bağlı olarak asidik cürufla hazırlanan numunelerin dayanım sonuçları ise Şekil 3.50'de verilmiştir. Erken kür sürelerinde, değişen modül oranlarında asidik cürufla hazırlanan bütün numuneler, CEM I 42,5R içeren numunelerden düşük dayanım üretmiştir. 14 günlük kür süresinde 2,0 modül oranında hazırlanan numunelerin dayanımları ölçülememiştir. Ayrıca AC-LSS ile hazırlanan numuneler hiçbir modül oranında, erken kür sürelerinde gerekli görülen dayanım hedefini sağlayamamıştır. Uzun dönemde sadece 0,75 modül oranında AC-LSS ile hazırlanan numunelerde 224 günlük kür süresine göre yaklaşık %2,3 gibi düşük bir oranda dayanım kaybı meydana gelmiştir. AC-LSS numunelerinde 112 günlük kür süresine kadar dayanım kazanım oranının çok yüksek olduğu gözlenmiştir. Modül oranına bağlı AC-LSS numunelerinde, kısa ve uzun dönemde en yüksek dayanım sonuçları 1,0 modül oranındaki numunelerden, en düşük dayanım sonuçları ise 2,0 modül oranındaki numunelerden elde edilmiştir. CEM I 42,5R ile kıyaslandığında, uzun dönemdeki dayanım farkları 2,18 ila 2,64 kat arasında gerçekleşmiştir.

Modül oranına bağlı olarak %8 Na<sub>2</sub>O dozajında aktive edilen nötr ve asidik cüruflar ile hazırlanan numunelerden elde edilen sonuçlar kendi aralarında kıyaslandığında, erken ve uzun dönemde, nötr cürufla hazırlanan numunelerin asidik cürufla hazırlanan numunelerden daha yüksek dayanımlar ürettiği görülmüştür.



Şekil 3.50. LSS ile farklı modül oranlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi

Wang vd. (1994), asidik, nötr ve bazik cüruf örnekleri üzerinde 0,75-3,0 arasında değişen modül oranlarında yaptığı çalışmada, 28 günlük kür süresinde en yüksek dayanım değerlerini bazik cüruf örneklerinden elde etmiştir. Bu çalışmaya göre bazik cüruf için optimum aktivatör modül oranı 1,25, nötr cüruf için 1,0 ve 1,25 ve asidik karakterli cüruf için optimum modül oranını 1,0 olarak elde edilmiştir. Shi vd. (2006), Bin (1988) ve Shi ve Li (1989a, b)'ye göre, cüruf kimyasına bağlı olarak farklı aktivatörlerin aktifleştirmede farklı etkiye sahip olduğunu belirtmiştir. Bununla birlikte, sodyum silikat ile cüruf aktivasyonunda en iyi aktifleştirme koşulları için, optimum modül oranının belirlenmesi gerektiği belirtilmiştir.

Deneysel çalışmalarda macun dolguda kısa ve uzun dönem performans özellikleri dikkate alındığında, %7 bağlayıcı oranında nötr cüruf içeren numuneler için 1,0, 1,25 ve 1,5 modül oranlarının optimum sonuçları verdiği görülmüştür. Asidik cüruf için ise 1,0 modül oranının optimum sonuçları verdiği görülmüştür. Nötr ve asidik cüruf içeren numunelerde, 1,0 modül oranında hazırlanan numunelere kıyasla, azalan ve artan modül oranları ile birlikte macun dolgu numunelerinde, erken kür sürelerinde dayanım kazanım oranlarının azaldığı görülmüştür.

%7 bağlayıcı oranında ve %8 Na<sub>2</sub>O dozajında erken kür sürelerindeki düşük dayanım özelliklerinden dolayı, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5 ve 2,0 modül oranlarında AC-LSS ile 2,0 modül oranı için NC-LSS kullanımının, çalışmalarda kullanılan atık türü için, macun dolgu uygulamaları açısından uygun olmadığı görülmüştür. Krizan ve Zivanoviç (2002), modül oranının artmasıyla birlikte hidrasyon sürecinin uzadığını, dolayısıyla erken kür sürelerinde nispeten düşük dayanım değerleri elde edilebileceğini belirtmiştir.

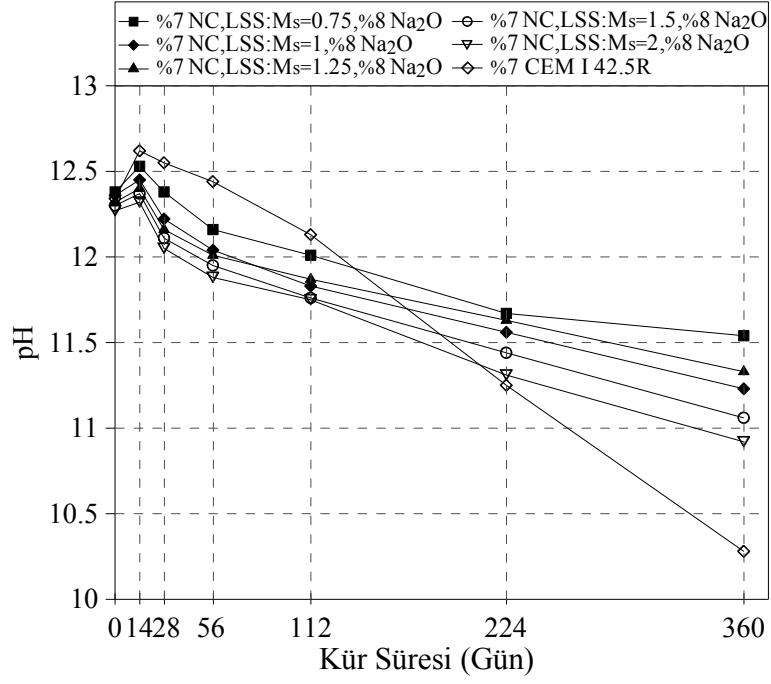
Bakharev vd. (1999), 0,75, 1,0, 1,25 ve 1,5 modül oranları için, Na<sub>2</sub>O dozajının artması ile birlikte dayanım değerlerinin arttığını belirtmiştir. Bu çalışmada 28 günlük kür süresinde en yüksek dayanım değeri 1,25 modül oranında elde edilmiştir. Shi ve Li (1989a), fosfor cürufu kullanarak yaptığı çalışmada, optimum dayanım sonuçlarını 0,5-1,5 modül oranları aralığında elde etmiştir. Bu modül oranlarının altında ve üstündeki değerler için, numune dayanımlarının düşük olduğu görülmüştür.

Atiş vd. (2009), 1,0:2,75:0,5 oranlarında sırasıyla bağlayıcı, kum ve su/bağlayıcı oranı, sodyum silikat modül oranı 0,75, 1,0, 1,25 ve 1,50, Na dozajı %4, %6 ve %8 koşullarında hazırlanan numunelerde 7-90 günlük basınç dayanımlarını incelemiştir. En yüksek dayanım değerleri %4 Na dozajında 1,25 modül oranında, %6 Na dozajında 0,75 modül oranında, %8 Na dozajında ise 0,75 ve 1,0 modül oranlarında elde edilmiştir. Na dozajı esas alındığında en yüksek dayanım sonuçları %8 Na dozajında elde edilmiştir. Dolayısıyla, Na veya Na<sub>2</sub>O dozajına bağlı olarak, değişen modül oranlarında farklı dayanım sonuçları elde edilebilmektedir. Bu yüzden sabit bir cüruf örneği için modül oranı optimizasyonunda, Na<sub>2</sub>O dozajı da göz önünde bulundurulmalıdır.

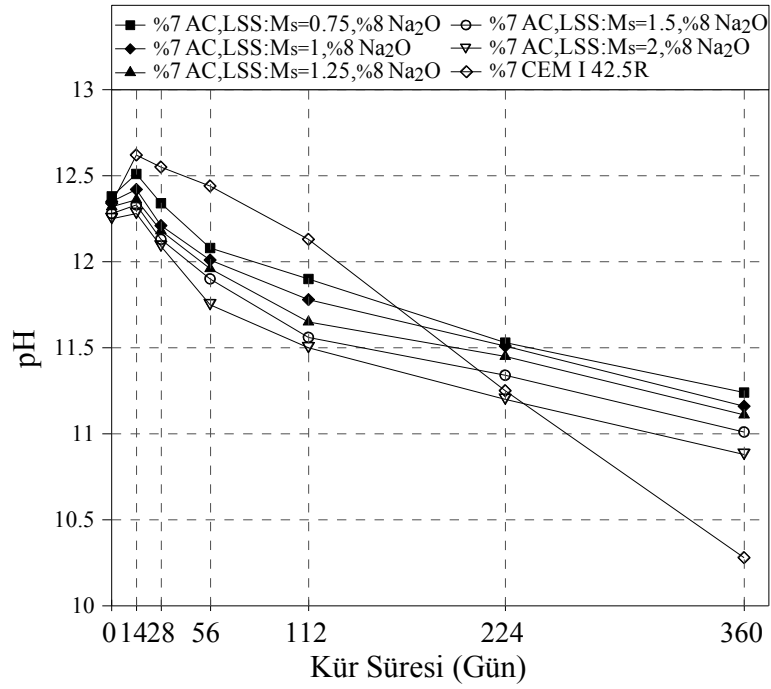
Deneyisel çalışmalardan elde edilen bulgular dikkate alındığında, aktivatör dozajı ve cüruf bileşimine bağlı olarak sodyum silikat modül oranının, aktivasyonda kritik öneme sahip olduğu ve optimize edilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

### 3.2.3.2. LSS Modül Oranına Bağlı pH Değişimi

Sodyum silikat ile 0,75 ila 2,0 arasında değişen modül oranlarında aktive edilen nötr ve asidik cürufur ile üretilen macun dolgu numunelerinin kür süresine bağlı pH değişimleri sırasıyla Şekil 3.51 ve Şekil 3.52’de verilmiştir. CEM I 42.5R içeren numunelerin pH seviyeleri, 112 günlük kür süresi dahil olmak üzere, AAC numunelerinin pH seviyelerinden yüksektir. Bu kür süresinden hemen sonra, gözle görülür bir düşme eğilimi göstermiştir.



Şekil 3.51. LSS ile değişen modül oranlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi



Şekil 3.52. LSS ile değişen modül oranlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi

Nötr cüruf içeren örneklerde pH seviyelerinin azalan modül oranları ile birlikte düştüğü görülmektedir. Sadece 1,25 modül oranı için pH seviyeleri 112 günlük kür süresinden itibaren 1,0 modül oranındaki pH seviyesinin üzerine çıkmıştır. Asidik cüruflarda ise azalan modül oranları ile birlikte pH seviyelerinin de düştüğü görülmektedir. Nötr cüruf numunelerinin pH seviyeleri, aynı modül oranları için, asidik cüruf numunelerinin pH seviyelerinden yüksektir. 360 günlük kür süresi sonunda nötr cüruf örneklerinin pH seviyeleri 10,92 ila 11,54, asidik cüruf numunelerinin pH seviyeleri ise 10,88 ila 11,21 aralığında seyretmiştir.

Alkali aktive cürufların bağlayıcı olarak kullanıldığı durumlarda, ortamın pH'ının artması ile birlikte Si, Ca, Al ve Mg içeren oksitlerin çözülebilirlik derecelerinin de arttığı belirtilmiştir (Song and Jennings, 1999). Artan modül oranlarında, erken kür sürelerinde uzayan hidratasyon sürecine bağlı olarak elde edilen düşük dayanımların (Krizan ve Zivanoviç, (2002)), yine artan modül oranları ile birlikte macun dolgu ortamında düşen pH seviyelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bununla birlikte değişen modül oranlarında %8 Na<sub>2</sub>O dozajında aktive edilen nötr ve asidik cüruflarla %7 bağlayıcı oranında hazırlanan bütün macun dolgu numunelerinin, 360 günlük kür süresi sonunda asit ve sülfat etkilerine karşı fiziksel ve kimyasal açıdan bütünlüklerini korudukları görülmüştür (Şekil 3.53).

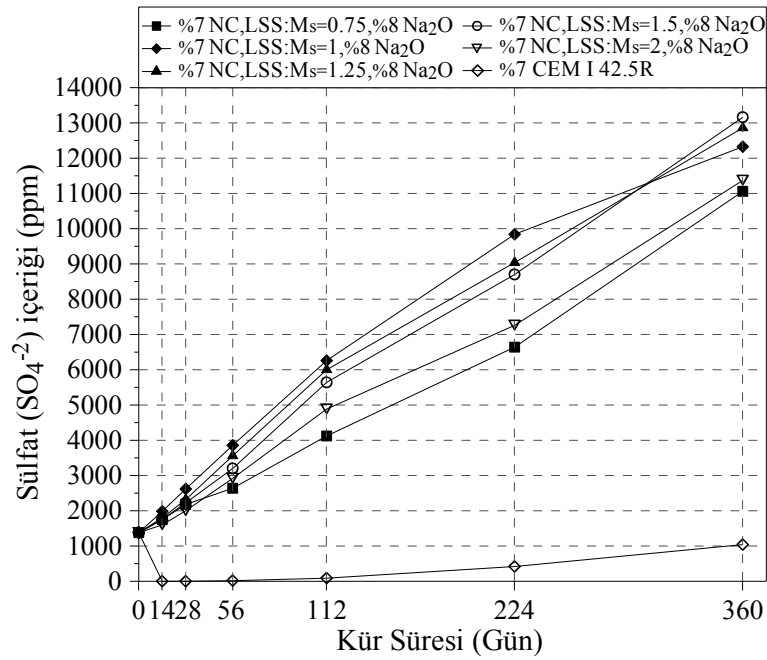


Şekil 3.53. 360 günlük kür süresinde %8 Na<sub>2</sub>O dozajında 1,0 modül (a), NC-LSS 2,0 modül (b), AC-LSS 1,0 modül (c) ve AC-LSS 2,0 modül için numunelerin fiziksel görünümü

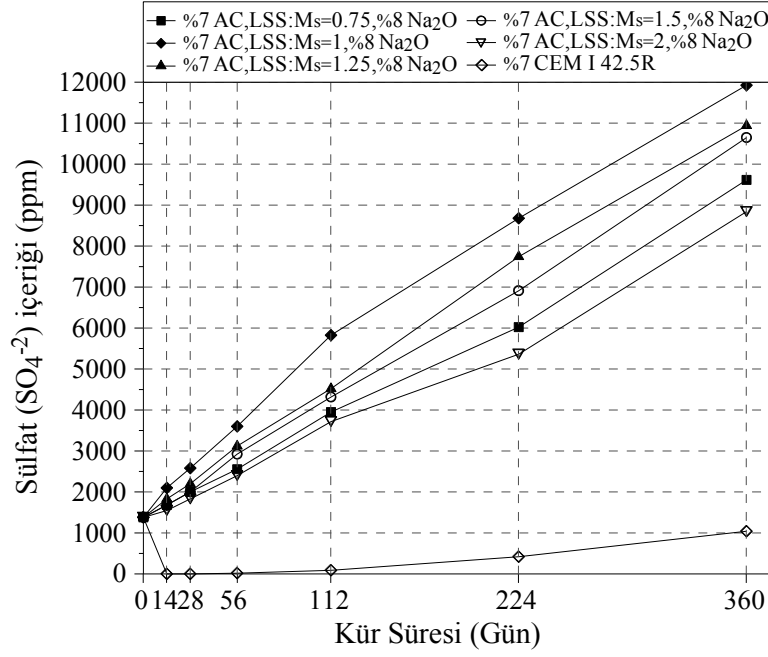
### 3.2.3.3. LSS Modül Oranına Bağlı Sülfat İçeriğinin Değişimi

Sodyum silikat ile 0,75 ila 2,0 arasında değişen modül oranlarında aktive edilen nötr ve asidik cüruflar ile üretilen macun dolgu numunelerinin kür süresine bağlı sülfat içeriği değişimleri Şekil 3.54 ve Şekil 3.55'te sırasıyla verilmiştir. CEM I 42.5R içeren numunelerde bağlayıcı ilavesinden önce 1380 ppm olan sülfat içeriği, 56 günlük kür süresine kadar yaklaşık sıfır seviyelerindedir. Dolayısıyla, erken kür sürelerinde normal çimento içeren numunelerde başlangıçtaki sülfat iyonlarının tamamının tüketildiği görülmektedir. 56 günlük kür süresinden itibaren ise CEM I 42,5R içeren numunelerde sülfat içeriklerinin kür süresine bağlı olarak arttığı görülmektedir.

Nötr ve asidik cüruf örneklerinde ise sülfat içerikleri, bütün kür sürelerinde artma eğilimi göstermiştir. Her iki cürufta da genel olarak sülfat içerikleri 0,75 ve 2,0 modül oranlarında düşük iken, 1,0, 1,25 ve 1,5 modül oranlarında yüksektir. Aynı modül oranlarında ise nötr cüruf içeren numunelerin sülfat içeriklerinin, asidik cüruf içeren numunelerin sülfat içeriklerinden yüksek olduğu görülmüştür. 0,75 modül oranında aktifleştirilmiş cüruflarla hazırlanan numunelerin sülfat içeriklerinin düşük olmasının nedenlerinden birinin, her iki cürufta da bu modül oranındaki pH seviyesinin, diğer modül oranlarındaki pH seviyelerinden yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.54. LSS ile değişen modül oranlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi



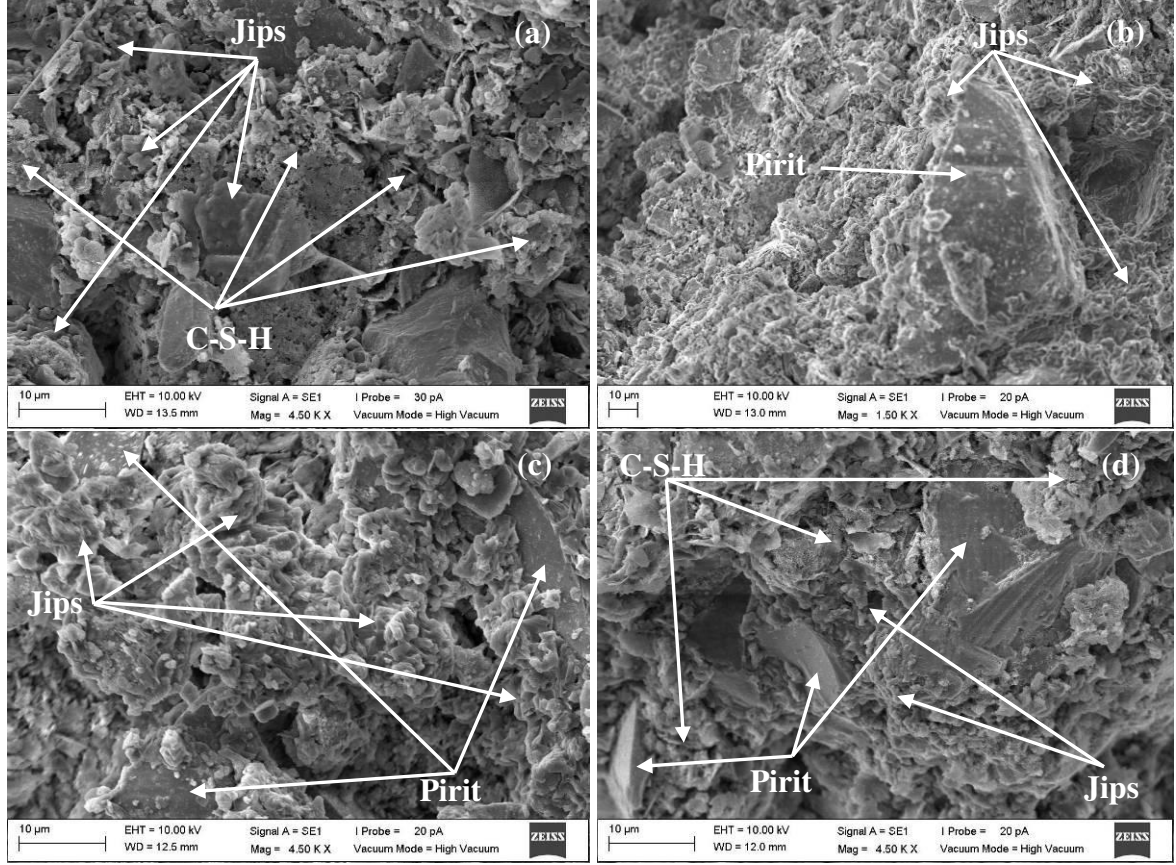
Şekil 3.55. LSS ile değişen modül oranlarında aktive edilen asidik cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi

### 3.2.3.4. LSS Modül Oranına Bağlı SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler

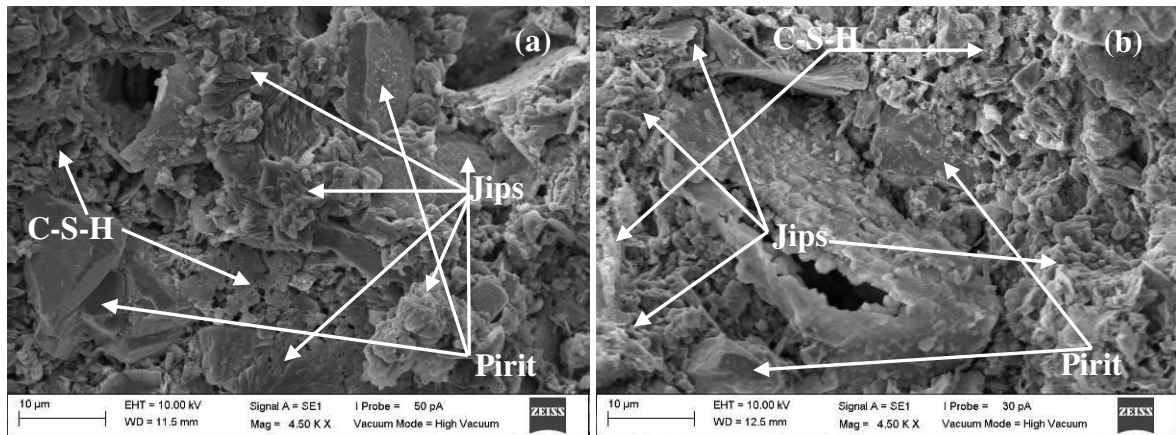
Değişen modül oranlarında aktive nötr ve asidik cüruflardan hazırlanan macun dolgu numunelerinin SEM gözlemleri neticesinde, bütün numunelerde uzun dönemde jips oluşumu gözlenmiştir. Jips oluşumu, artan modül oranları ile birlikte biraz daha az gözlenmiştir. Şekil 3.56'da asidik cüruf ile farklı modül oranlarında hazırlanmış olan numunelerinin 360 günlük kür süresindeki SEM görüntüleri verilmiştir. Jips minerallerinin, yaygın olarak pirit minerallerinin çevrelerinde ve onları saracak şekilde oluştuğu gözlenmiştir. Yapılan incelemelerden, jips minerallerinin, oluştuğu bölgeden itibaren dışa doğru yayılarak genişleme ve büyüme özelliği gösterdiği düşünülmektedir. SEM gözlemlerinde, yüksek modül oranlarındaki numunelerde jips minerallerinin daha az ve seyrek, fakat lokal olarak geniş alanlara (>100 µm çap) yayılacak şekilde oluşumlar da gösterebildiği izlenmiştir (Şekil 3.56c).

Şekil 3.57'de ise %7 bağlayıcı oranında 0,75 ve 1,0 modül oranlarında, %8 Na<sub>2</sub>O dozajında aktive nötr cüruf ile hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Modül oranının azalması ile birlikte jips oluşumlarının daha yaygın hale geldiği görülmüştür. Dolayısıyla, 0,75 modül oranında uzun dönemde görülen dayanım kayıplarının, jips oluşumlarından ve azalan modül oranlarında ortamda Si iyonlarına nazaran daha yüksek

oranda bulunan Na iyonları nedeniyle, C-S-H yapısının fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

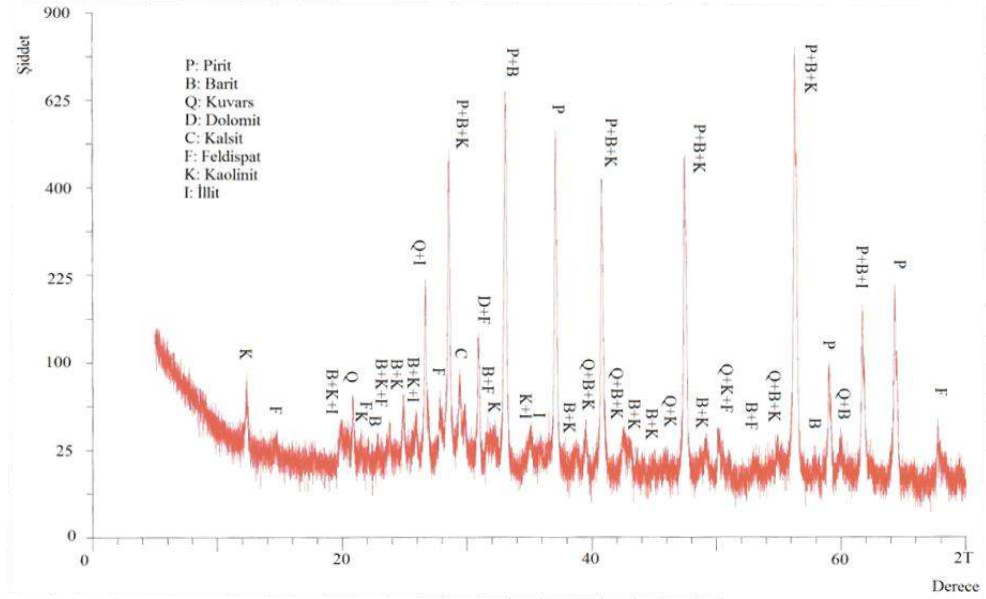


Şekil 3.56. 360 günlük kür süresinde asidik cüruf ile 1,0 modül oranında (a), 1,25 modül oranında (b), 1,5 modül oranında (c), 2,0 modül oranında (d) numunelerin SEM görüntüleri

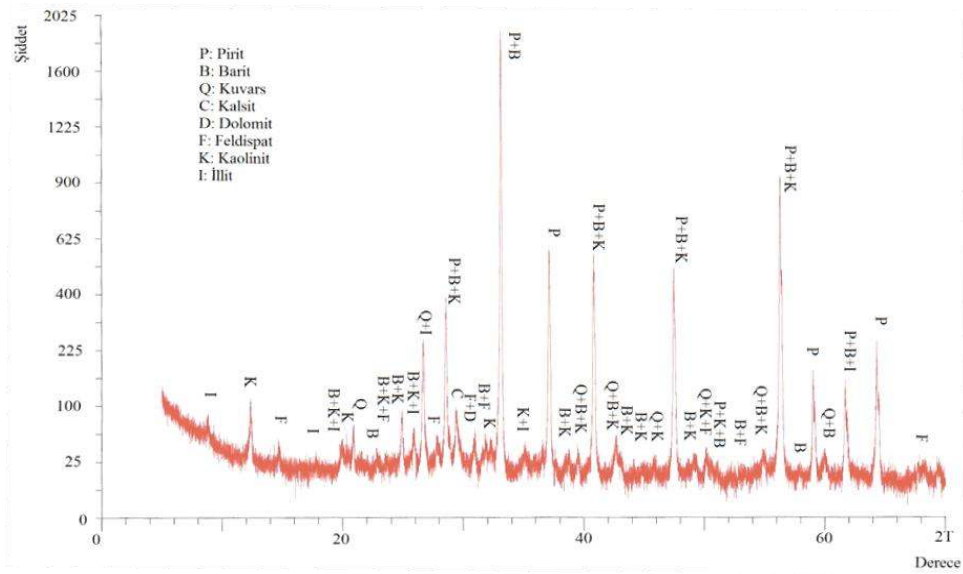


Şekil 3.57. 360 günlük kür süresinde nötr cüruf ile 0,75 modül oranında (a) ve 1,0 modül oranında (b) numunelerin SEM görüntüleri

Gerçekleştirilen XRD çekim ve mineralojik analizlerde ise jips oluşumu gözlenememiştir. Mineralojik analizlerde, nötr ve asidik cüruf örnekleri için bütün modül oranlarında genel olarak oluşan ürünler benzer olduğu görülmüştür. Şekil 3.58’de 1,25 modül oranındaki ve Şekil 3.59’da ise 2,0 modül oranındaki numunenin XRD çekim ve mineralojik analizleri verilmiştir.



Şekil 3.58. %8 Na<sub>2</sub>O dozajında LSS ile 1,25 modül oranında aktive asidik cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili



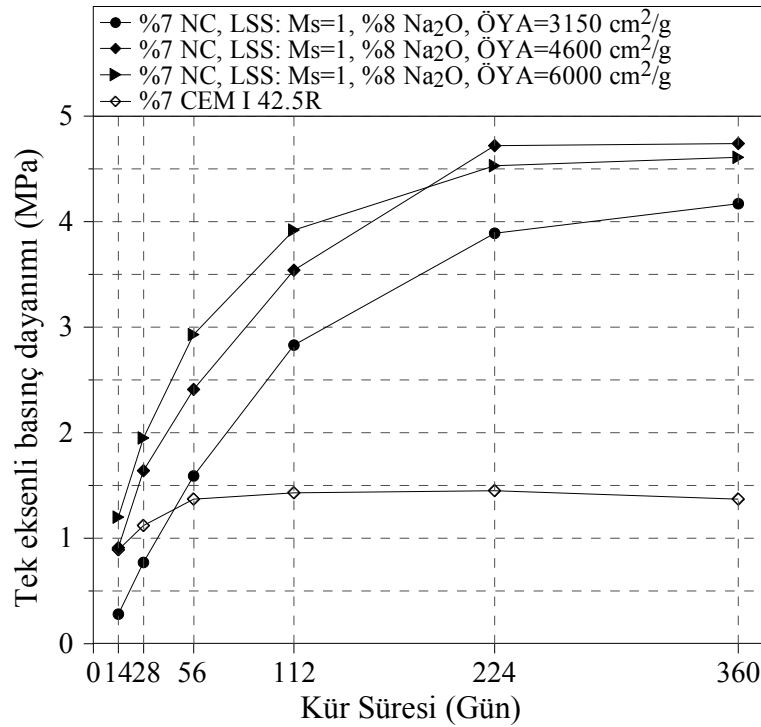
Şekil 3.59. %8 Na<sub>2</sub>O dozajında LSS ile 2,0 modül oranında aktive asidik cüruf içeren numunenin 360 günlük kür süresinde XRD profili

### 3.2.4. Alkali Aktive Cüruflarda Özgöl Yüzey Alanının Macun Dolgu Dayanım ve Durabilitesine Etkisi

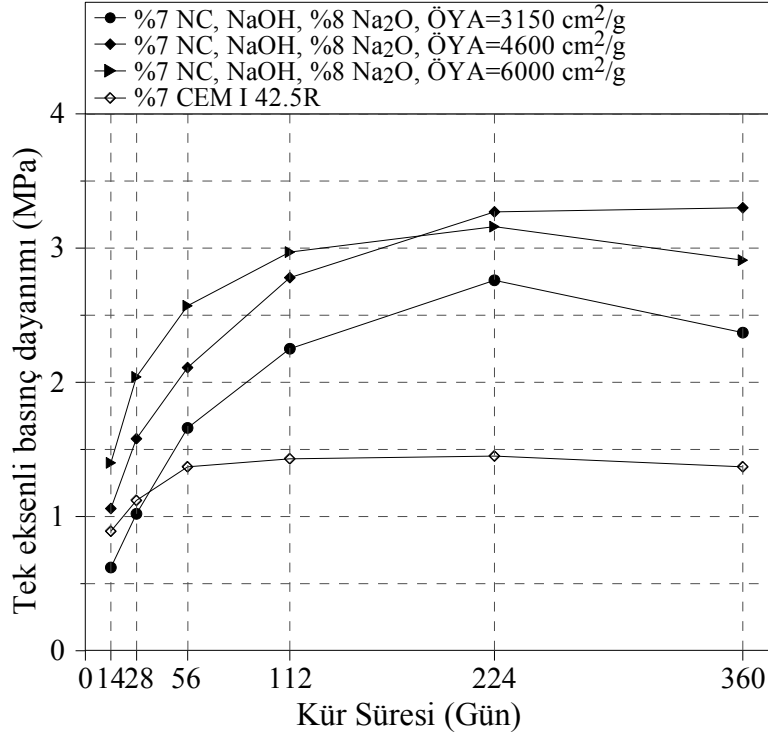
Alkali aktive cüruflarda, cüruf özgöl yüzey alanının macun dolgu performans özelliklerine etkisini araştırmaya yönelik toplam 126 numunenin mekanik testleri ve analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.4.1. Cüruf Özgöl Yüzey Alanının Dayanım ve Durabiliteye Etkisi

Farklı özgöl yüzey alanına sahip cürufların aktifleştirilerek macun dolguda kullanılması ve performans özelliklerinin araştırılmasına yönelik, sodyum silikat (LSS) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile aktive nötr cüruflarla hazırlanan numunelerin dayanım grafikleri sırasıyla Şekil 3.60 ve Şekil 3.61’de verilmiştir.



Şekil 3.60. LSS ile farklı farklı özgöl yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi



Şekil 3.61. NaOH ile farklı farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolgu dayanım ve durabilitesine etkisi

Üç farklı cüruf özgül yüzey alanı için LSS ve NaOH ile aktive edilen nötr cüruflarda, özgül yüzey alanının artması ile birlikte erken kür sürelerinden itibaren dayanımın da arttığı görülmüştür. Erken kür sürelerinde (14 ve 28 günlük kür süreleri) NaOH içeren numuneler, aynı özgül yüzey alanlarında genel olarak LSS içeren örneklerden daha yüksek dayanım sonuçları vermiştir. LSS içeren örneklerin kür süresine bağlı olarak dayanım kazanım oranının NaOH içeren örneklerle kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle erken kür sürelerinde, cüruf özgül yüzey alanının artması ile dayanım kazanım oranı LSS içeren örneklerde çok daha yüksek oranda artmıştır. 56 günlük kür süresinden itibaren, LSS içeren numunelerin dayanımları NaOH içeren numunelerin dayanımlarının üzerinde seyretmiştir.

%7 bağlayıcı oranında sadece 3150 cm<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanında LSS-NC ile hazırlanan numunelerin erken kür dönemleri için dayanım hedefine ulaşamadığı ve kullanılan atık türü için, macun dolgu uygulamaları açısından uygun olmadığı görülmüştür. NaOH ile 3150 cm<sup>2</sup>/g ve 6000 cm<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanlarında hazırlanan numunelerde uzun dönemde dayanım kayıpları meydana gelmiştir. 3150 cm<sup>2</sup>/g inceliğe sahip cürufta uzun dönemdeki dayanım kaybı oranı, 6000 cm<sup>2</sup>/g inceliğe sahip cüruf numunelerine göre daha

yüksektir. Uzun dönemde en yüksek dayanımlar ise her iki aktivatör için  $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$  inceliğe sahip cüruf örneklerinden elde edilmiştir. LSS ile aktive  $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$  ve  $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$  özgül yüzey alana sahip cüruf içeren numuneler ile CEM I 42,5R numuneleri arasında 360 gün sonundaki dayanım farkları sırasıyla 3,04, 3,46 ve 3,36 kat olarak gerçekleşmiştir. NaOH numuneleri için ise dayanım farkları sırasıyla 1,73, 2,41 ve 2,12 olarak gerçekleşmiştir.

Elde edilen dayanım sonuçlarına göre cüruf özgül yüzey alanının artırılmasının, erken ve orta dönem kür sürelerinde daha yüksek dayanım kazanımı sağlamasına rağmen, uzun dönemde dayanım özellikleri ve daha yüksek öğütme maliyetlerinden dolayı çok önemli bir avantajının olmadığı görülmüştür. Ayrıca yüzey alanın düşük seçilmesi durumunda, kısa dönemde dayanım kazanımı açısından, farklı bileşim ve düşük bağlayıcı oranları için, istenen dayanım sonuçlarını üretemeyebileceği görülmüştür.

Yüksek fırın cürufunun inceliğinin artması ile birlikte genel olarak hidrolik reaktivite indeksinin arttığı ve ince taneciklerin çözünabilirliğinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Nakamura vd., 1986; Sato vd., 1986; Osbaeck, 1989; Shi ve Li, 1989a; Wang vd., 1994; Shi vd., 2006; Niu vd., 2002). Çimentoya katkı olarak veya aktifleştirilerek kullanıldığı durumlarda cüruf inceliğinin artması ile birlikte, dayanım değerlerinin arttığı yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Osbaeck, 1989; Shi ve Li, 1989a; Wang vd., 1994; Shi vd., 2006).

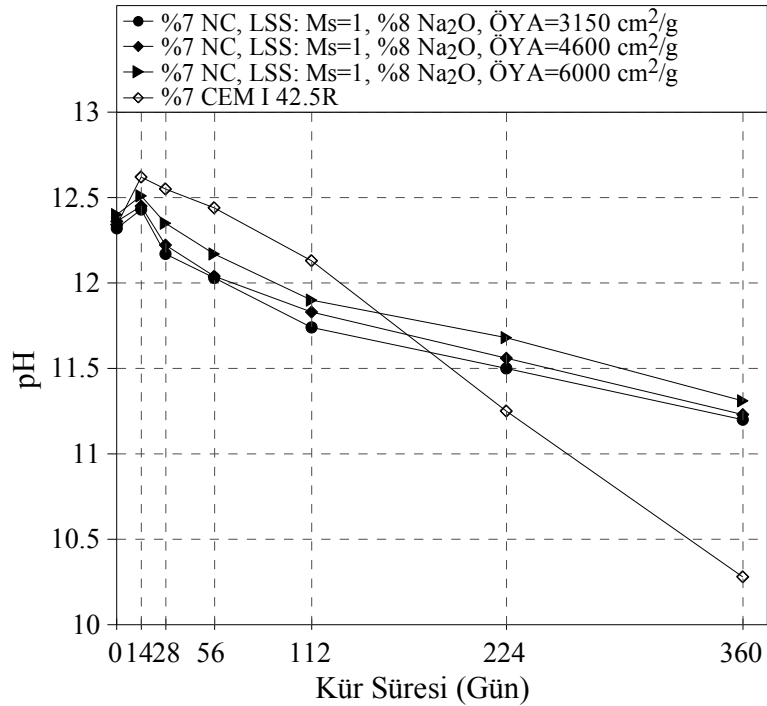
Fernandez-Jimenez vd. (1999), cüruf inceliğinin artmasıyla özellikle erken kür sürelerinde gerçekleşen alkali aktivasyonda reaksiyonun daha hızlı olması neticesinde, daha yüksek erken dönem dayanım değerlerinin elde edildiğini belirtmiştir. Benzer şekilde, deneysel çalışmalarda özellikle erken kür sürelerinde elde edilen yüksek dayanım sonuçlarının, artan özgül yüzey alanları ile birlikte, cüruf malzemesinin daha erken sürede hidrate olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yüksek fırın cürufunun farklı özgül yüzey alanlarında aktifleştirilerek kullanılması durumunda, cüruf inceliğinin artması ile birlikte dayanımın da arttığı diğer araştırmacılar tarafından da ortaya konmuştur (Brough ve Atkinson, 2002; Krizan vd., 2005). Deneysel çalışmalarda cüruf özgül yüzey alanındaki artma ile birlikte özellikle erken kür sürelerinde görülen yüksek dayanım kazanımının, ince madde miktarının ( $5 \mu\text{m}$ ) özgül yüzey alana paralel olarak artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Wan vd., 2004; Wang vd., 2005).

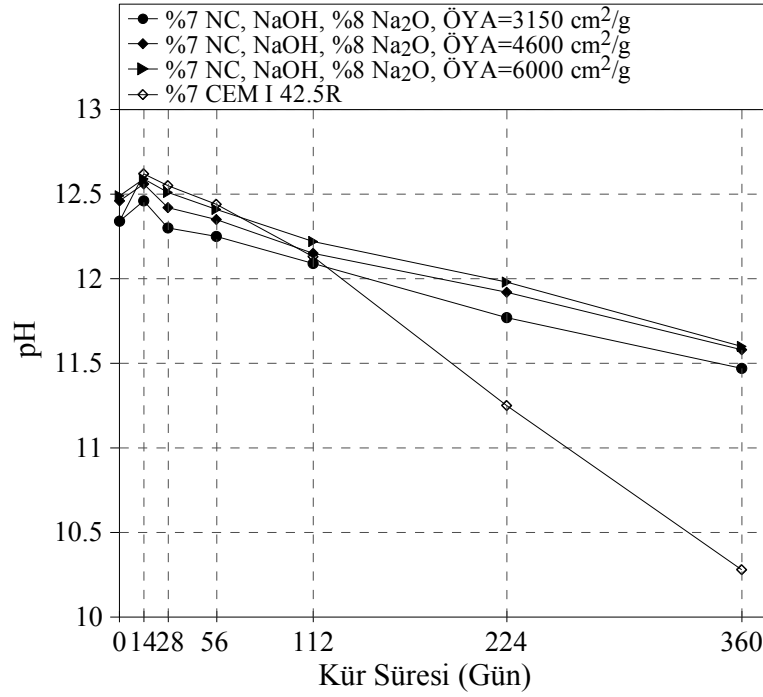
Krizan vd. (2005) ayrıca, cüruf inceliği ile birlikte aktivatör dozajının artması durumunda numune dayanımlarının da arttığını ifade etmiştir. Dolayısıyla, aktivatör bileşimi ve dozajı, cüruf kimyası ve bağlayıcı oranı dikkate alındığında,  $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$  gibi düşük özgül yüzey alana sahip cürufların macun dolguda kullanılmasının erken kür sürelerinde dayanım ve uzun kür sürelerinde de durabilite problemlerine yol açabileceği düşünülmektedir. Ancak, Shi vd. (2006), cüruf yüzey alanının gereğinden fazla arttığı durumda, dayanımın düştüğünü belirtmiştir.

### 3.2.4.2. Cüruf Özgül Yüzey Alanının pH Değişimine Etkisi

Cüruf özgül yüzey alanına bağlı olarak aktive nötr cüruf ile hazırlanan macun dolgu numunelerinde kür süresine bağlı olarak değişen pH seviyeleri LSS ve NaOH için sırasıyla Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'te verilmiştir. CEM I 42,5R ve alkali aktive cüruf içeren bütün numunelerde ilk 14 günlük kür süresinde, başlangıç ve diğer kür sürelerine kıyasla, oluşan hidratasyon ürünleri nedeniyle en yüksek seviyeye çıkan pH, bu kür süresinden itibaren düşme eğilimi göstermiştir.



Şekil 3.62. LSS ile farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi



Şekil 3.63. NaOH ile farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda pH değişimine etkisi

Numune hazırlama esnasında genel olarak alkali aktive cüruf (AAC) örneklerinin pH'larının çimento içeren örneklerinkinden yüksek olduğu görülmektedir. 14-112 günlük kür süresinde ise, CEM I 42,5R içeren numunelerin en yüksek pH'a sahip olduğu görülmektedir. Bu kür süresinden itibaren ise düşme eğilimi göstermiş ve 360 günlük kür süresi sonunda pH, 10,28 seviyesine inmiştir.

AAC içeren numunelerde, aynı özgül yüzey alanlarında NaOH ile aktive örneklerin pH'ı, LSS ile aktive örneklerin pH'ından yüksektir. Özgül yüzey alanı yüksek olan numunelerin bütün kür sürelerinde pH seviyeleri yüksek elde edilmiştir. LSS ve NaOH ile aktive cüruf numunelerinde pH değişimleri, birbirine yaklaşık paralel ve artan kür süreleri ile birlikte yavaş düşen bir eğilim göstermiştir. LSS ile aktive 3150 cm<sup>2</sup>/g ve 6000 cm<sup>2</sup>/g numunelerinde 360 günlük kür süresi sonunda pH aralıkları sırasıyla 11,20-11,31 olarak elde edilmiştir. NaOH ile aktive 3150 cm<sup>2</sup>/g ve 6000 cm<sup>2</sup>/g numunelerde ise 360 günlük kür süresi sonunda pH aralıkları sırasıyla 11,45-11,60 olarak elde edilmiştir.

360 günlük kür süresi sonunda bütün numunelerde pH seviyeleri, pH 9'un üzerinde seyretmiştir. Macun dolgu numunelerinin, tamamının 360 günlük kür süresinde fiziksel açıdan bütünlüklerini korudukları görülmüştür. Şekil 3.64 ve Şekil 3.65'te sırasıyla LSS ile aktive 3150 cm<sup>2</sup>/g ve 6000 cm<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanlı nötr cüruf numunelerinin 360 günlük

kür süresi sonunda görünümü verilmiştir. AAC ile hazırlanan numunelerde, dış yüzeylerindeki ince tabaka haricinde herhangi bir oksidasyon görülmemiştir.



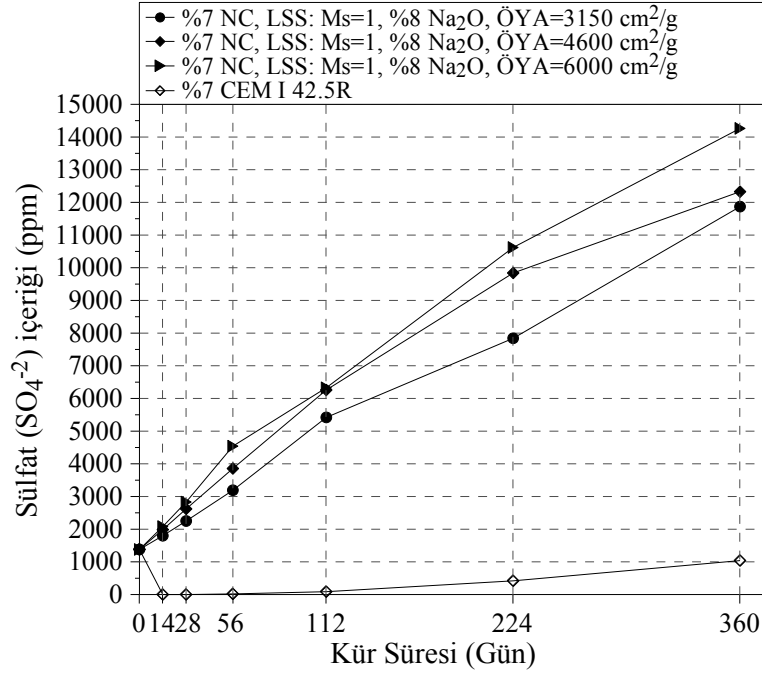
Şekil 3.64. LSS ile aktive  $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$  özgül yüzey alanlı nötr cüruf numunelerinin 360 günlük kür süresi sonunda görünümü



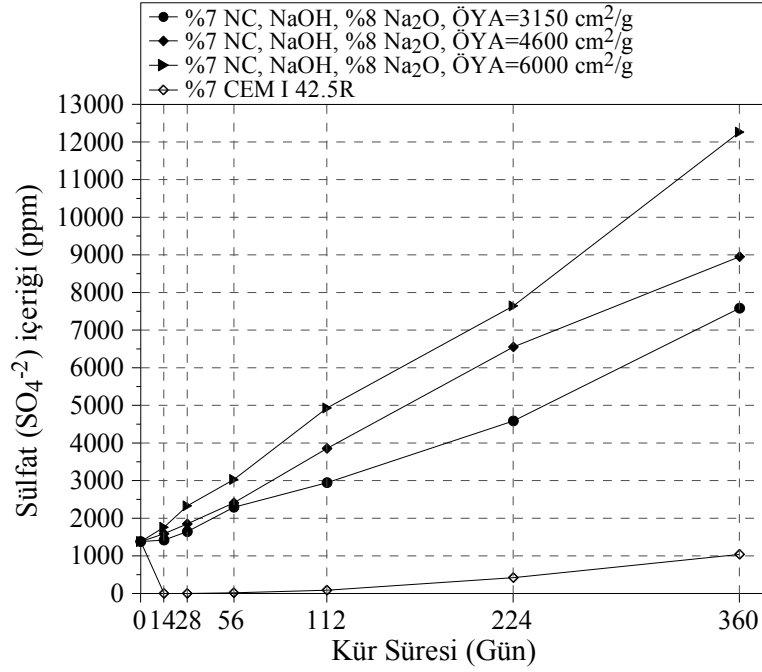
Şekil 3.65. LSS ile aktive  $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$  özgül yüzey alanlı nötr cüruf numunelerinin 360 günlük kür süresi sonunda görünümü

#### 3.2.4.3. Cüruf Özgül Yüzey Alanının Sülfat İçeriği Değişimine Etkisi

Farklı özgül yüzey alanlarında LSS ve NaOH ile %8  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında aktive edilerek %7 bağlayıcı oranında hazırlanan macun dolgu numunelerinin kür süresine bağlı sülfat içerikleri Şekil 3.66 ve Şekil 3.67’de verilmiştir. Her iki aktivatör ile aktive örneklerde ise pH değişiminde olduğu gibi, sülfat içerikleri de artan özgül yüzey alanlarına bağlı olarak yüksek elde edilmiştir. Nedeninin ise, numune gevrekliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.66. LSS ile farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi



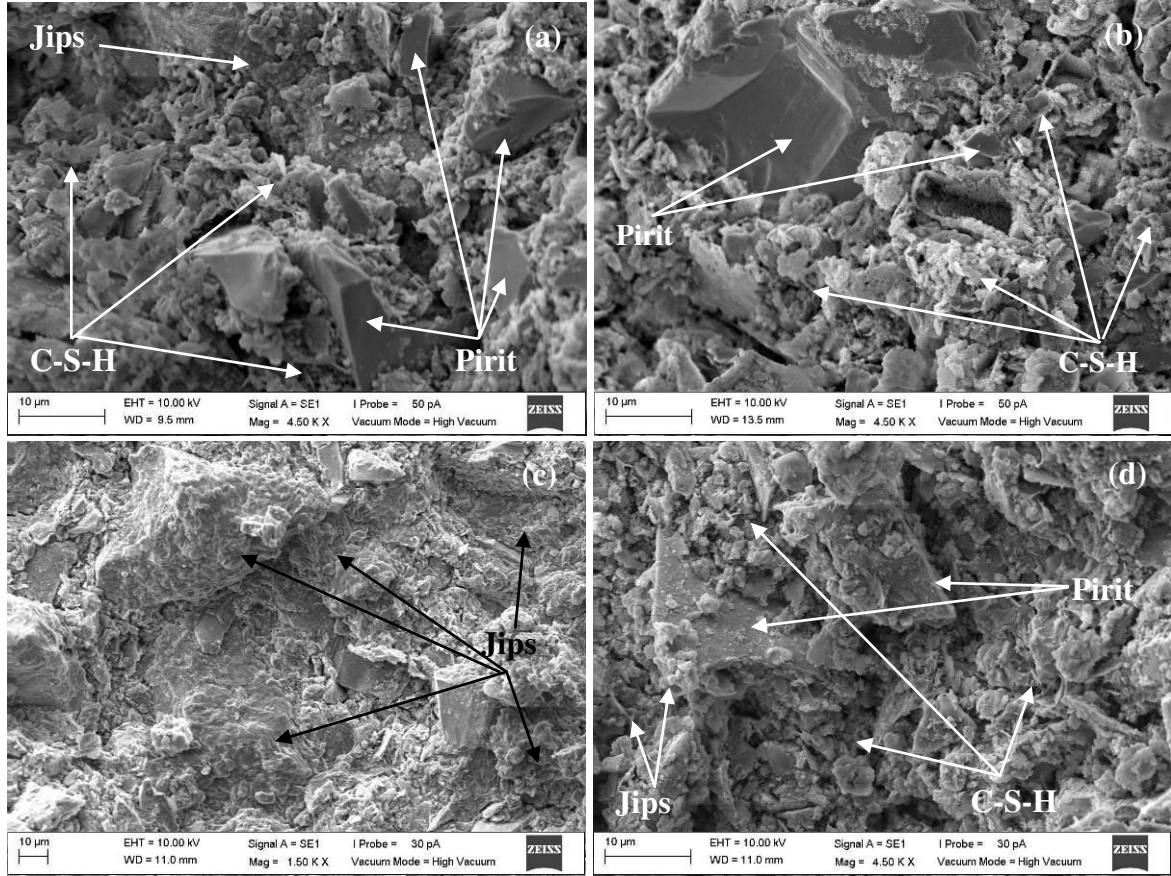
Şekil 3.67. NaOH ile farklı özgül yüzey alanlarında aktive edilen nötr cürufun macun dolguda sülfat içeriği değişimine etkisi

Aynı özgül yüzeye sahip LSS ile aktive cüruf numunelerinin sülfat içerikleri, NaOH ile aktive cüruf numunelerinin sülfat içeriklerinden yüksektir. Cüruf numunelerinin sülfat içeriklerinde kür süresindeki ilerleme ile birlikte sürekli bir artış eğilimi gözlenmiştir. Dolayısıyla, macun dolgu bünyesindeki pirit tanelerinde oksidasyon nedeni ile bir bozunmanın olduğu görülmektedir.

#### **3.2.4.4. Cüruf Özgül Yüzey Alanına Bağlı SEM Gözlemleri ve Mineralojik Analizler**

LSS ve NaOH ile aktive farklı yüzey alanlarına sahip nötr cüruf numunelerinde oluşan başlıca ürünler Şekil 3.68’de verilmiştir. Bütün numunelerde 360 günlük kür süresi sonunda jips oluşumları gözlenmiştir. Özgül yüzey alanının artması ile birlikte oluşan bağlayıcı yapı daha sıkı ve yoğun özellik taşımaktadır.

Cüruf özgül yüzey alanının artması ile birlikte jips oluşumları daha az ve seyrek gözlenirken, azalması durumunda ise özellikle NaOH numunelerinde daha sık ve geniş alanlara yayılacak şekilde (Şekil 3.68c) geliştiği gözlenmiştir. NaOH numunelerinde genel olarak LSS numunelerine göre daha fazla oranda jips oluşumu görülmüştür. Bu durumun, NaOH içeren numunelerin sülfat içeriklerinin, LSS içeren numunelerin sülfat içeriklerinden düşük olmasının bir göstergesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, 3150 cm<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanlı özellikle NaOH ile aktive nötr cüruf numunelerinde pH seviyelerinin ve sülfat içeriklerinin düşük olmasının, bu numunelerde sülfat tüketiminin bir göstergesi olduğu düşünülmektedir. Düşük özgül yüzey alanlı cüruflarda düşük pH ortamında nispeten daha iri cüruf minerallerinin hidratasyonu yavaş olmaktadır. Bununla birlikte, yüksek özgül yüzey alanlı cüruflara nazaran, düşük yüzey alanlı cüruftan ortama daha fazla oranda Ca<sup>+2</sup> iyonu difüzyonu nedeniyle daha fazla sülfat iyonu tüketimi söz konusu olabilir. Bu durum, 3150 cm<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanlı NaOH cüruf numunelerinde daha yaygın ve yüksek oranda jips oluşumu ile açıklanabilir. Böylece, NaOH ile aktive 3150 cm<sup>2</sup>/g inceliğe sahip cürufla hazırlanan numunelerde uzun dönemde görülen dayanım kayıplarının, aşırı jips oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

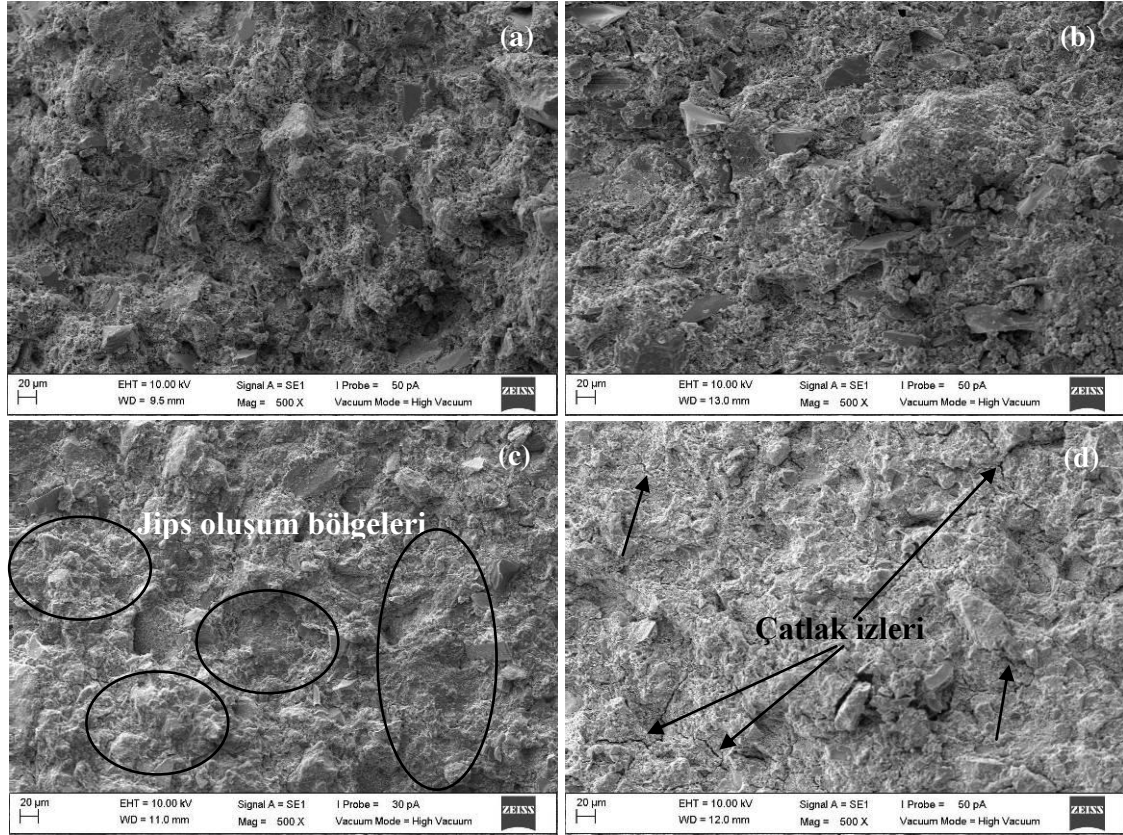


Şekil 3.68. LSS ile aktive  $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$  (a) ve  $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$  (b), NaOH ile aktive  $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$  (c) ve NaOH  $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$  (d) özgül yüzeye sahip nötr cüruf numunelerinin mikroyapı görüntüleri

Şekil 3.69'da ise 500 kat büyütülmüş  $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$  ve  $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$  özgül yüzey alana sahip LSS ve NaOH ile aktive cüruf numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.69d'de  $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$  yüzey alanlı NaOH ile aktive cüruf örneklerinde, 360 günlük kür süresi sonunda mikro çatlakların oluştuğu görülmektedir. Bu numunelerde uzun dönemde görülen dayanım kayıplarının, büzülme çatlakları olduğu düşünülen bu çatlaklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Pal vd., 2003). Diğer numunelerde ise benzer çatlak izlerine ve görüntülerine rastlanmamıştır.

Yüksek fırın cüruflarının özgül yüzey alanlarının (incelik) artırılması, aktive edilmesi ve macun dolguda bağlayıcı olarak kullanılmasının, erken kür sürelerindeki yüksek dayanımı dışında, uzun dönemdeki performansı da değerlendirildiğinde dikkate değer bir avantajının olmadığı görülmüştür. Macun dolgu özelliklerinden dolayı, düşük inceliğe sahip alkali aktive cürufların kullanılması durumunda ise, erken kür sürelerinde dayanım ve uzun dönemde de durabilite problemlerinin oluşabileceği görülmektedir. Bu yüzden,

cürufun öğütülmesinin zorlukları da göz önünde bulundurulduğunda, cüruf inceliğinin belirli bir noktaya kadar öğütülmesinin özellikle ekonomik açıdan daha avantajlı olacağı düşünülmektedir. Cüruf inceliği ve aktivatör tipi macun dolguda kullanımları açısından değerlendirildiğinde, aktivatör tipinin daha fazla etkiye sahip olduğu düşünülmektedir (Fernandez-Jimenez vd., 1999).



Şekil 3.69. LSS ile aktive 3150 cm<sup>2</sup>/g (a) ve 6000 cm<sup>2</sup>/g (b), NaOH ile aktive 3150 cm<sup>2</sup>/g (c) ve NaOH 6000 cm<sup>2</sup>/g (d) özgül yüzeye sahip nötr cüruf numunelerinin 500x büyütmedeki görüntüleri

Gerçekleştirilen XRD çekim ve mineralojik analizlerde ise oluşan temel ürünlerin bütün numunelerde benzer olduğu görülmüştür. Hiçbir numunede jips oluşumu gözlenememiştir. Şekil 3.70’te LSS ile ve Şekil 3.71’de NaOH ile 3150 cm<sup>2</sup>/g incelikte aktive cüruf içeren numunelerin 360 gün sonundaki XRD çekim ve mineralojik analizleri verilmiştir.



#### 4. SONUÇLAR

Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun sülfürlü atık içeren macun dolguda, normal Portland çimentoya alternatif olarak kullanılabilirliğine yönelik yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

1. Atık malzemenin yüksek pirit ve sülfat içeriğinden kaynaklanan asit ve sülfat etkileri nedeniyle, CEM I 42,5R numunelerinde ve bazı AAC numunelerinde uzun dönemde dayanım ve durabilite kayıpları meydana gelmiştir.
2. AAC ve CEM I 42,5R numunelerinin, kür süresine bağlı pH ve sülfat içeriği değişimleri açısından, oluşan hidrasyon ürünlerinin farklılığından dolayı, farklı karakteristiğe sahip oldukları görülmüştür. Genel olarak, AAC numunelerinin pH'ları 360 günlük kür süresi sonunda 10,67-11,70 aralığında, CEM I 42,5R numunelerinin pH'ları ise 5,85-10,28 arasında değişmiştir. CEM I 42,5R numunelerinin hidrasyonu sonucu AAC numunelerinden farklı olarak oluşan portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ürünleri nedeniyle ilk 56 günlük kür süresinde, CEM I 42,5R numunelerinde ortamdaki serbest sülfat iyonlarının tamamının tüketildiği görülmüştür. AAC örneklerinde ise sülfat iyonları kür süresi ile birlikte sürekli olarak artış göstermiştir.
3. Bağlayıcı tipine bağlı olarak, çalışmada kullanılan atık için hiçbir bileşimin %5 bağlayıcı oranında kısa dönem için gerekli 1 MPa'lık dayanımı sağlamadığı görülmüştür.
4. Benzer nitelikteki atıklara yönelik macun dolgu uygulamalarında, kısa ve uzun dönem dayanım ve durabilite özellikleri açısından, %6'dan yüksek çimento oranlarının kullanımının uygun olacağı görülmüştür.
5. Macun dolguda kullanımları bakımından, nötr cürufların aktivasyonunda %6 ve üzerinde bağlayıcı oranları için LSS kullanımının, asidik cürufların aktivasyonunda %7'den düşük bağlayıcı oranları için ise NaOH kullanımının daha etkili olduğu görülmüştür. Artan bağlayıcı oranları ile birlikte aktivatör olarak LSS kullanımının, dayanım kazanımı açısından daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

6. Aktivatör dozajının ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) azalması durumunda hidratasyonun yavaş gerçekleştiği görülmüş, dozajın artması ile birlikte kısa dönem kür sürelerinde bütün numunelerde dayanım kazanımının da arttığı görülmüştür. Aktivatör dozajının %6'dan %8'e yükseltilmesi dayanım açısından önemli katkı sağlarken,  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajının %10'a yükseltilmesinin dayanım ve durabilite açısından çok olumlu bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. İki cüruf tipi için optimum dayanımlar %8  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında elde edilmiştir.
7. SEM gözlemlerinden, en yaygın ve fazla jips oluşumu %6  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajındaki numunelerde, en az jips oluşumu ise %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajındaki numunelerde gözlenmiştir. %6  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajında bazı numunelerdeki dayanım kayıplarının jips oluşumundan, %10  $\text{Na}_2\text{O}$  dozajındaki numunelerde görülen dayanım kayıplarının ise C-S-H kimyasından ve numune gevrekliğinden kaynaklandığı görülmüştür. İki cüruf tipi için optimum dayanım sonuçları %8 aktivatör dozajında elde edilmiştir.
8. Modül oranına bağlı olarak aktifleştirilen nötr cüruflla hazırlanan numunelerin, erken ve uzun dönemde, asidik cüruflla hazırlanan numunelerden yüksek dayanımlar ürettiği görülmüştür.
9. Macun dolguda kısa ve uzun dönem performans özellikleri dikkate alındığında, nötr cüruf içeren numunelerde, 1,0, 1,25 ve 1,5 modül oranlarının, asidik cürufllar için ise 1,0 modül oranının optimum sonuçları verdiği görülmüştür.
10. Artan modül oranlarında hidratasyonun mekanizmasının yavaşladığı görülmüştür.
11. Değişen modül oranlarında hazırlanan macun dolgu numunelerinin tamamında jips oluşumu gözlenmiştir. Artan modül oranlarında jips oluşumunun azaldığı izlenmiştir.
12.  $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$  ve  $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$  özgül yüzey alanlarına sahip nötr cürufllarda, cüruf özgül yüzey alanının artması ile birlikte özellikle erken kür sürelerinde numune dayanımlarının arttığı görülmüştür. Uzun dönem kür sürelerinde ise en yüksek dayanımlar,  $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$  inceliğe sahip cüruf numunelerinden elde edilmiştir.
13. SEM gözlemlerinde özellikle  $\text{NaOH}$  ile aktifleştirilen nötr cürufllarda azalan özgül yüzey alanları için, numunelerde daha sık, fazla ve geniş alanlara yayılan jips oluşumları gözlenmiştir. Jips oluşumu nedeniyle dayanım kayıpları meydana gelmiştir.
14. AAC numuneleri CEM I 42,5R ile üretilen numunelere oranla 360 günlük kür süresi sonunda, düşük bağlayıcı oranlarında daha yüksek olmak üzere, 1,53 ila 5,08 kat daha yüksek dayanım üretmiştir.

15. Erken kür sürelerinde NaOH ile aktifleştirilmiş cüruf numunelerinin, LSS numunelerine göre daha yüksek dayanımlar ürettiği görülmüştür. Artan bağlayıcı oranları ile birlikte aktivatör olarak LSS kullanımının, dayanım kazanımı açısından daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.
16. Cüruf bileşimine bağlı olarak sabit Na<sub>2</sub>O dozajında LSS ile aktifleştirilmiş nötr cüruf örnekleri, asidik cüruf örneklerinden yüksek dayanımlar üretmiştir. Asidik cüruf için, erken kür sürelerindeki düşük dayanım özelliklerinden dolayı, aktivatör olarak LSS kullanımının macun dolguda uygun olmayacağı görülmüştür.
17. Nötr cüruf ile sıvı sodyum silikatın, asidik cüruf ile de NaOH'ın daha iyi etkileşim gösterdiği görülmüştür.
18. AAC numunelerinin, çimento içeren numunelere kıyasla asit ve sülfat etkilerine karşı daha dayanıklı oldukları görülmüştür.
19. Alkali aktive cüruflarda aktivatör tipi ve dozajı, bağlayıcı oranı, modül oranı, cüruf kimyası ve cüruf özgül yüzey alanının, macun dolgu dayanım ve durabilitesi açısından kritik parametreler olduğu görülmüştür. Genel olarak %8 Na<sub>2</sub>O dozajında, 4600 cm<sup>2</sup>/g incelikte, 1 modül (LSS için) ve %6'dan yüksek bağlayıcı oranlarında aktifleştirilmiş nötr cüruf kullanımının macun dolgu uygulamaları açısından uygun olacağı görülmüştür.
20. Sülfürce zengin atıklara yönelik macun dolgu uygulamalarında aktifleştirilmiş cürufların kullanılmasıyla uzun dönemde duraylı dolgu üretimi mümkündür.
21. Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun macun dolgu uygulamalarında kullanılması durumunda, teknik avantajlarının yanı sıra, bu malzemeler daha etkin bir şekilde ekonomiye kazandırılabilir.

## 5. ÖNERİLER

1. Doğal puzolanlar açısından çok zengin kaynaklara sahip olan ülkemizde, farklı puzolanların alkali aktive özellikleri araştırılarak, ülke ekonomisine kazandırılabilir.
2. Puzolanik özelliğe sahip uçucu kül gibi maddelerin tek başına yada cüruflla karıştırılarak aktivasyonları ve macun dolgu uygulamalarında performans özellikleri araştırılabilir.
3. Farklı tane boyu dağılımlarına, kimyasal ve mineralojik bileşime sahip atıklara yönelik, alkali aktive cürufların performans özellikleri araştırılabilir.
4. Alkali aktive cüruflardan üretilen macun dolgu numunelerinin performansına, karışım suyu kimyasının (pH,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) etkisi detaylı bir şekilde araştırılabilir.
5. Alkali aktive cüruf numunelerinin farklı bileşimleri için, kür süresine bağlı detaylı mikroyapı analizleri (SEM gözlemleri ve porozimetre deneyleri) gerçekleştirilerek, bazı dizaynlarda uzun dönemde görülen dayanım kayıplarının nedenleri araştırılabilir.
6. Sıcaklığın alkali aktive cüruf içeren macun dolgu numunelerinin performans özellikleri üzerine etkileri araştırılabilir.
7. Macun dolguda dayanım kazanım özellikleri ve uzun dönemde görülen dayanım kayıplarının nedenleri, ultrasonik deneyler ile incelenebilir.
8. Sülfür içeriği yüksek benzer atıklara yönelik macun dolgu konusunda yapılacak çalışmalarda, pirit reaktivitesinin araştırılmasının büyük önem taşıdığı düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Aachib, M., Mbonimpa, M. ve Aubertin, M., 2004. Measurement and Prediction of the Oxygen Diffusion Coefficient in Unsaturated Media, with Applications to Soil Covers, Water, Air, and Soil Pollution, 156, 1-4, 163–193.
- Aborin, A. V, Brykov, A. S., Danilov, V. V. ve Korneev, V. I., 2001. The Influence of Hydrated Sodium Silicate on Hardening of Cement Compositions. Tsement (Cement) (in Russian), St. Petersburg, Russia, 5-6, 40-43.
- Adam, A. A., 2009. Strength and Durability Properties of Alkali Activated Slag and Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, Phd. Thesis, School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, RMIT University, Melbourne, Australia, 142 s.
- Akçil, A. ve Koldaş, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies, Journal of Cleaner Production, 14, 12-13, 1139-1145.
- Al-Otaibi, S., 2008. Durability of Concrete Incorporating GGBS Activated by Water-Glass, Construction and Building Materials, 22, 10, 2059-2067.
- Amaratunga, L. M. ve Yaschyshyn, D. N., 1997. Development of A High Modulus Paste Fill Using Fine Gold Mill Tailings, Geotechnical and Geological Engineering, 15, 3, 205-219.
- Anand, S., Vrat, P. ve Dahiya, R. P., 2006. Application of A System Dynamics Approach for Assessment and Mitigation of CO<sub>2</sub> Emissions from the Cement Industry, Journal of Environmental Management, 79, 4, 383-398.
- Annor, A., Tarr, K. ve Fynn, D., 2006. Mechanical Properties of A Composite Backfill Material, Proceedings of the Core Project on Deep Mining, Montreal-Canada, 128-137.
- Archibald, J. F., Chew, J. L. ve Lausch, P., 1999. Use of Ground Waste Glass and Normal Portland Cement Mixtures for Improving Slurry and Paste Backfill Support Performance, CIM Bulletin, 92, 1030, 74-80.
- ASTM C 1073 – 97a, 2003. Standard Test Method for Hydraulic Activity of Ground Slag by Reaction with Alkali, Annual Book of ASTM Standards.
- ASTM C 1580-09, 2009. Standard Test Method for Water-Soluble Sulfate in Soil, Annual Book of American Standard of Testing Materials Standards.
- ASTM C 265-08, 2008. Standard Test Method for Water-Extractable Sulfate in Hydrated Hydraulic Cement Mortar, Annual Book of American Standard of Testing Materials Standards.

- ASTM C 39, 2002. Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens, Annual Book of American Standard of Testing Materials Standards, 04.02.
- ASTM C 989, 2006. Standard Specification for Ground Granulated Blast-Furnace Slag for Use in Concrete and Mortars, Annual Book of ASTM Standards.
- ASTM C 595M, 1997. Standard Specification for Blended Hydraulic Cements (Metric), Annual Book of American Standard of Testing Materials Standards.
- ASTM D 4972-01, 2007. Standard Test Method for pH of Soils, Annual Book of American Standard of Testing Materials Standards.
- ASTM D 4980-89, 2003. Standard Test Methods for Screening of pH in Waste, Annual Book of American Stand. of Testing Materials Standards.
- Atiş, C. D., Bilim, C., Çelik, Ö. ve Karahan, O., 2009. Influence of Activator on The Strength and Drying Shrinkage of Alkali-Activated Slag Mortar, Construction and Building Materials, 23, 1, 548-555.
- Atkins, M., Bennet, D., Dawes, A., Glasser, F., Kindness, A. ve Read, D., 1991. A Thermodynamic Model for Blended Cements, Research Report for Department of Environment, DoE/HMIP/RR/92/005, Aberdeen University, UK.
- Bakharev, T., Sanjayan, J. G. ve Cheng, Y. B., 1999. Alkali Activation of Australian Slag Cements, Cement and Concrete Research, 29, 1, 113-120.
- Bakharev, T., Sanjayan, J. G. ve Cheng, Y. B., 2002. Sulfate Attack on Alkali-Activated Slag Concrete, Cement and Concrete Research, 32, 2, 211-216.
- Bakharev, T., Sanjayan, J. G. ve Cheng, Y. B., 2003. Resistance of alkali-Activated Slag Concrete to Acid Attack, Cement and Concrete Research, 33, 10, 1607-1611.
- Bauné, E., Bonnet, C. ve Liu, S., 2000, Reconsidering the Basicity of a FCAW Consumable - Part 1: Solidified Slag Composition of a FCAW Consumable as a Basicity Indicator, Welding Research Supplement, Supplement to the Welding Journal, 79, 3, 57-65.
- Belem, T., Benzaazoua, M. ve Bussiere, B., 2000. Mechanical Behaviour of Cemented Paste Backfill, 53<sup>rd</sup> Annual Conference of the Canadian Geotechnical Society, Cilt 1, ISBN 0-920505-15-5, Montreal, Canada, 373-380.
- Belem T. ve Benzaazoua M. 2004. An overview on the Use of Paste Backfill Technology as a Ground Support Method in Cut-and-Fill Mines. Proceedings of the 5th Int. Symp. on Ground support in Mining and Underground Construction. Villaescusa & Potvin (eds.), September 2004, Perth, Western Australia, Australia, Tayler & Francis Group, London, 637 – 650.

- Bensted, J., 1987. Some Applications of Conduction Calorimetry to Cement Hydration, Advances in Cement Research, 1, 1, 35-44.
- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman P. ve Verburg, R., 1999. Cementitious Backfill with High Sulfur Content: Physical, Chemical, and Mineralogical Characterization, Cement and Concrete Research, 29, 5, 719-725.
- Benzaazoua, M. ve Belem, T., 2000. Optimization of Sulfurous Paste Backfill Mixtures for Increased Long-Term Strength and Durability, Waste Treatment and Environmental Impact in the Mining Industry, Clean Mine Technology, (M.A. Sánchez, F. Vergara and S.H. Castro, Eds.), University of Concepcion, Santiago, Chile, Volume I, ISBN 956-227-230-3, 343—352.
- Benzaazoua, M. Belem, T. ve Bussiere, B., 2002. Chemical Factors That Influence the Performance of Mine Sulphidic Paste Backfill, Cement and Concrete Research, 32, 7, 1133-1144.
- Benzaazoua, M., Fall, M. ve Belem, T., 2004. A Contributing to Understanding the Hardening Process of Cemented Pastefill, Minerals Engineering, 17, 2, 141-152.
- Berk, V., Yüzey İşlemler Teknolojileri I, 2004.
- Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R., Pedraza, A. L., Provis, J. L., Rodriguez E. D. ve Delvasto, S., 2011. Effect of Binder Content on the Performance of Alkali-Activated Slag Concretes, Cement and Concrete Research, 41, 1, 1–8.
- Bilim, C., 2006. Yüksek Fırın Cürufu Katkısının Çimento Tabanlı Malzemelerde Kullanılabilirliği, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, 206 s.
- Bin, Q., 1988. Investigation of Alkali-Steel and BFS Slag Cements. M.Sc. Thesis, Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing, P.R. China.
- Bloss, M. L., 2002. Below Ground Disposal (Mine Backfill), In: Jewell, Fourie, Lord, editors, Paste and Thickened Tailings: A Guide, University of Western Australia, 103–126.
- Bondar, D., Lynsdale, C.J., Milestone, N.B., Hassani, N. ve Ramezaniapour, A. A., 2011, Effect of Type, Form, and Dosage of Activators on Strength of Alkali-Activated Natural Pozzolans, Cement and Concrete Research, 33, 2, 251-260.
- Bougara, A., Lynsdale, C. ve Ezziane, K., 2009. Activation of Algerian Slag in Mortars, Construction and Building Materials, 23, 1, 542-547.
- Brackebusch, F. W., 1994. Basics of Paste Backfill Systems, Mining Engineering, 46, 1, 1175-1178.

- Broomfield, D.C., 2000. Liquefaction Potential of Paste Backfill, M.Sc. Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, 168 s.
- Brough A. R. ve Atkinson, A., 2002. Sodium Silicate-Based, Alkali-Activated Slag Mortars Part I. Strength, Hydration and Microstructure, Cement and Concrete Research, 32, 6, 865–879.
- Buchwald, A. ve Schulz, M., 2005. Alkali-Activated Binders by Use of Industrial By-Products, Cement and Concrete Research, 35, 5, 968–973.
- Cao, H. T., Bucea, L., Ray, A. ve Yozghatlian, S., 1997. The Effect of Cement Composition and pH of Environment on Sulfate Resistance of Portland Cements and Blended Cements, Cement and Concrete Composites, 19, 2, 161-171.
- Casanova, I., Agullo, L., ve Aquado, A., 1996. Aggregate Expansivity Due to Sulphide Oxidation-I. Recetion Systems and Rate Model. Cement and Concrete Research, 26, 7, 993-998.
- Chang. J. J., 2003. A Study on the Setting Characteristics of Sodium Silicate-Activated Slag Pastes, Cement and Concrete Research, 33, 7, 1005– 1011.
- Chen, W. ve Brouwers, H. J. H., 2007. The Hydration of Slag, part 2: Reaction Models for Blended Cement, Journal of Material Science, 42, 2, 444–464.
- Cihangir, F., Yılmaz, E., Erçikdi, B. ve Kesimal, A., 2008. Atık Tane Boyunun Macun Dolgu Dayanım ve Mikroyapısına Etkisi, IX. Bölgesel Kaya Mekanik Sempozyumu, İzmir, Türkiye, s. 162-171.
- Cihangir, F., Turan, A., Erçikdi, B., Kesimal, A. ve Deveci, H., 2009. Aktifleştirilmiş Yüksek Fırın Cürufunun Macun Dolguda Bağlayıcı Olarak Kullanılabilirliği, Türkiye 21. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Antalya, 579-585.
- Cihangir, F., Erçikdi, B., Turan, A., Kesimal, A., Deveci, H., Yazıcı, M. ve Karaoğlu, K., 2011a. Utilisation of Sodium Silicate Activated Blast Furnace Slag as an Alternative Binder in Paste Backfill of High-Sulphide Mill Tailings, Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Seminar on Paste and Thickened Tailings, Paste 2011, Perth, Avustralya, 465-475.
- Cihangir, F., Erçikdi, B., Kesimal, A., Deveci, H. ve Turan, A., 2011b. NaOH ile Aktifleştirilmiş Yüksek Fırın Cürufu Çimentosunun Sulfürce Zengin Atıklardan Hazırlanan Macun Dolguda Kullanılması ve Durabilite Değerlendirmeleri, Türkiye 22. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Ankara, Mayıs, 329-339.
- Cihangir, F., Erçikdi, B., Kesimal, A., Deveci, H. ve Turan, A., 2011c. Çimentoya Alternatif Çevreci Bağlayıcılarla Duraylı Macun Dolgu Üretimi, 4. Madencilik ve Çevre Sempozyumu, İzmir, 281-291.

- Cincotto, M. A., Melo, A. A. ve Repette, W. L., 2003. Effect of Different Activators Type and Dosages and Relation to Autogenous Shrinkage of Activated Blast Furnace Slag Cement, In: G. Grieve and G. Owens (Eds), Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, ISBN Number: 0-9584085-8-0, 1878-1888.
- Clark, C. C., Vickery, J. D. ve Backer, R. R., 1995. Transport of Total Tailings Paste Backfill: Results of Full-Scale Pipe Test Loop Pumping Tests, United States Bureau of Mines, RI 9573, USA.
- Clayton, S., Grice, T. ve Boger, D. V., 2003. Analysis of The Slump Test for on-Site Yield Stress Measurement of Mineral Suspensions, International Journal of Mineral Processing, 70, 1-4, 3-21.
- Damtoft, J. S., 2009. Energy Performance of Concrete—A Key to Sustainable Construction, Cement and Concrete World, ISSN 1301-0859, 13-81, 62-71.
- Davidovits, J., 1979, Synthesis of New High Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites, SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, 151–154.
- Davidovits, J. ve Sawyer, J.L., 1985. Patent of “Pyrament” cement, U.S. Patent No. 4,509,985; EP No. 0153097.
- Davidovits, J., 1987. Ancient and Modern Concretes: What is the Real Difference, Concrete International, 23–38.
- Deja, J. ve Malolepsy, J., 1989. Resistance of Alkali-Activated Slag Mortars to Chloride Solution, Third International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-114, Trondheim, Norway, 1547–1564.
- Demoulian, E., Gourdin, P., Hawthorn, F. ve Vernet, C., 1980. Influence of Slags Chemical Composition and Texture on Their Hydraulicity, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 2, III-89-94.
- DIN 4030-1, 2008. Assessment of Water, Soil and Gases, for Their Aggressiveness to Concrete-Part 1: Principles and Limiting Values, German Standards.
- Divet, L., 1998. Mechanical, Mineralogical and Chemical Characterization of a Paste Backfill. Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Tailings and Mine Waste, 139–146.
- Ehrenberg, A., 2005. Environmental Aspects of Slag Use, Granulated Blast Furnace Slag: Its Advantages with Respect to CO<sub>2</sub> Emissions and Energy Consumption, Cement and Concrete World, ISSN 1301-0859, 10-56, 36-51.
- Erçıkıdı, B., Yılmaz, E. ve Kesimal, A., 2003. Yeraltı Madencilğinde Cevher Seyrelmesi ve Buna Etki Eden Faktörler, MBGAK’2003-Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar I. Kongresi, İstanbul, 553-560.

- Erçıkıdı, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H. ve Alp, İ., 2008. Effect of Binder Type and Proportion on the Short-and Long Term Strength of Cemented Paste Backfill, First Southern Hemisphere International Rock Mechanics Symposium (SHIRMS), Perth, Australia, September, 193-199.
- Erçıkıdı, B., 2009. Mineral ve Kimyasal Katkı Maddelerinin Macun Dolgu Performansına Etkisi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 129 s.
- Erçıkıdı, B., Kesimal, A., Cihangir, F., Deveci, H. ve Alp, İ., 2009a. Cemented Paste Backfill of Sulphide-Rich Tailings: Importance of Binder Type and Dosage, Cement and Concrete Composites, 31, 4, 268-274.
- Erçıkıdı, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H. ve Alp, İ., 2009b. Utilization of Industrial Waste Products as Pozzolanic Material in Cemented Paste Backfill of High Sulphide Mill Tailings, Journal of Hazardous Materials, 168, 2-3, 848-856.
- Erçıkıdı, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H. ve Alp, İ., 2010a. Effect of Natural Pozzolans as Mineral Admixture on the Performance of Cemented Paste Backfill of Sulphide-Rich Tailings, Waste Management and Research, 28, 5, 430-435.
- Erçıkıdı, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H. ve Alp, İ., 2010b. Utilization of Water-Reducing Admixtures in Cemented Paste Backfill of Sulphide-Rich Mill Tailings, Journal of Hazardous Materials, 179, 1-3, 940-946.
- Erdoğan, T. Y., 2003. Beton, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayını, 741 s.
- Fall, M. ve Benzaazoua, M., 2003. Modeling and Simulation of Paste Backfill Performance Properties, In: CGS (Ed.), Proceedings of 56<sup>th</sup> Canadian Geotechnical Conference, Winnipeg, Manitoba, Canada, 161-168.
- Fall, M. ve Benzaazoua, M., 2005. Modelling the Effect of Sulphate on Strength Development of Paste Backfill and Binder Mixture Optimization, Cement and Concrete Research, 35, 2, 301-314.
- Fall, M., Benzaazoua, M. ve Ouellet, S., 2005. Experimental Characterization of the Influence of Tailings Fineness and Density on the Quality of Cemented Paste Backfill, Minerals Engineering, 18, 1, 41-44.
- Fall, M., Benzaazoua, M. ve Saa, E. G., 2008. Mix Proportioning of Underground Cemented Tailings Backfill, Tunnelling and Underground Space Technology, 23, 1, 80-90.
- Fall, M. ve Pokharel, M., 2010. Coupled Effects of Sulphate and Temperature on the Strength Development of Cemented Tailings Backfills: Portland Cement-Paste Backfill, Cement and Concrete Composites, 32, 10, 819-828.

- Feret, R., 1939. Slags for the Manufacture of Cement, Rev Mater Constr Trav Publish.
- Fernandez-Jimenez, A. ve Puertas, F., 1997. Influence of the Activator Concentration on the Kinetics of the Alkaline Activation Process of a Blast Furnace Slag, Materiales de Construction, 47, 246, 31-41.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, J.G. ve Puertas, F., 1999. Alkali-Activated Slag Mortars: Mechanical Strength Behaviour, Cement and Concrete Research, 29, 8, 1313–1321.
- Fernandez-Jimenez, A. ve Puertas, F., 2003. Effect of Activator Mix on the Hydration and Strength Behaviour of Alkali-activated Slag Cement, Advances in Cement Research, 15, 3, 129-136.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. ve Criado, M., 2005. Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: A Descriptive Model, Cement and Concrete Research, 35, 6, 1204–1209.
- Flemming, H. C., 1995. Eating Away at the Infrastructure—the Heavy Cost of Microbial Corrosion, Journal of Water Quality International, 4, 16-19.
- Flower, D. J. M. ve Sanjayan J. G., 2007. Green House Gas Emissions due to Concrete Manufacture, The International Journal of Life Cycle Assessment, 12, 5, 282-288.
- Forss, B., 1983. Experiences from the Use of F-Cement —a Binder Based on Alkali-Activated Blast Furnace Slag, in: G.M. Idorn, Steen Rostam (Eds.), *Alkalis in Concrete*, Danish Concrete Association, Copenhagen, Denmark, 101–104.
- Frearson, J. P. H. ve Uren, J. M., 1986. Investigation of a Ground Granulated Blast Furnace Slag Containing Merwinitic Crystallization, 2<sup>nd</sup> International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-91, American Concrete Institute, Detroit, 2, 1401-1421.
- Frearson, J. P. H., 1986, Sulfate Resistance of Combination of Portland Cement and Blast Furnace Slag, ACI Publ. SP-91, 2, 1495–1524.
- Frearson, J. P. H. ve Higgins, D. D., 1992, Sulfate Resistance of Mortars Containing Ground Granulated Blast Furnace Slag with Variable Alumina Content, in: V.M. Malhotra (Ed.), ACI Publ. SP-132, American Concrete Institute, Istanbul, 1525–1542.
- Gjorv, O. E., 1994. Steel Corrosion In Concrete Structures Exposed to Norwegian Marine Environment. ACI Concrete International, 35–39.
- Glukhovskiy, V. D., 1959. Soil Silicates, Gosstroiz Publishers, Kiev, Ukraine.

- Glukhovsky, V. D., 1965. Soil Silicates: Properties, Manufacturing Technology and Application, Doct. Tech. Sc. Degree Thesis, Civil Engineering Institute, Kiev, Ukraine.
- Glukhovsky, V. D., Rostovskaya, G. S., Raksha, V. A. ve Chirkova, V. V., 1974. Activation of Hardening of Hydraulic Binders by Sodium Compounds, Abstracts of Reports of the National Meeting, Ufa, USSR, 14-16.
- Glukhovsky, V. D. ve Raksha, V. A., 1979. In Glukhovsky (ed), Alkaline and Alkaline-Alkali-Earth Hydraulic Binders and Concretes, Vysscha Shkola Publisher, Kiev, 121-124.
- Glukhovsky, V. D., Rostovskaya, G. S. ve Rumyna, G.V., 1980. High Strength Slag Alkaline Cements. In: Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, 3, 164–168.
- Glukhovsky, V. D., Krivenko, P. V., Starchuk, V. N., Pashkov, I. A. ve Chirkova, V. V., 1981. Slag Alkaline Concretes Made with Fine Aggregates, Edited by Glukhovsky, Vysscha Shkola Publisher, Kiev, USSR.
- Glukhovsky, V. D., 1981. Slag-Alkali Concretes Produced from Fine-Grained Aggregate, Vysscha Shkola Publisher, Kiev, USSR.
- Glukhovsky, V. D., 1994. Ancient, Modern and Future Concretes, In: P.V. Krivenko (Ed.), Alkaline Cements and Concretes, Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference, VIPOL Stock Co., Kiev, Ukraine, 1–9.
- Gray, N. F., 1997. Environmental Impact and Remediation of Acid Mine Drainage: A Management Problem, Environmental Geology, 30, 1-2, 62-71.
- Grice, T., 1998. Underground Mining with Backfill. In: Proceedings of 2<sup>nd</sup> Annual Summit, Mine Tailings Disposal Systems, Brisbane, Australian, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton South, Australia, 1-14.
- Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Holzer, L., Figi, R. ve Winnefeld, F., 2006, Hydration of Alkali-Activated Slag: Comparison with Ordinary Portland Cement, Advances in Cement Research, 18, 3, 119-128.
- Hakkinen, T., 1986. Properties of Alkali-Activated Slag Concrete, VTT Research Notes, No: 540, Technical Research Centre of Finland (VTT), Finland.
- Hakkinen, T., 1987. Durability of Alkali-Activated Slag Concrete, Nordic Concrete Research, 6, 81-94.
- Hassani, F. P. ve Bois, D., 1992. Economic and Technical Feasibility for Backfill Design in Quebec Underground Mines, Final Report 1/2, Canada-Quebec Mineral Development Agreement, Research and Development in Quebec Mines.

- Hassani, F. P., Ouellet, J. ve Hossein, M., 2001. Strength Development in Underground High Sulphate Paste Backfill Operation, CIM Bulletin, 94, 1050, 57–62.
- Higgins, D. D., 2006, Sustainable Concrete: How can additions contribute? Institute of Concrete Technology, Annual Technology Symposium.
- Hong, S. Y. ve Glasser, F. P., 1999. Alkali Binding in Cement Pastes, Cement and Concrete Research, 29, 12, 1893-1904.
- Hossain, K. M. A. ve Lachemi, A., 2006. Performance of Volcanic Ash and Pumice Based Blended Cement Concrete in Mixed Sulfate Environment, Cement and Concrete Research, 36, 6, 1123-1133.
- Hurley, P. W. ve Pritchard, R. G., 2005. Cement, Encyclopedia of Analytical Science, 458-463.
- Iler, R. K., 1979. The Chemistry of Silica-Solubility, Polymerization Colloid and Surface Properties and Biochemistry, New York, London, Sydney, Toronto: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons.
- Irassar, E. F, Gonzales, M. ve Rahhal, V., 2000. Sulphate Resistance of Type V Cements with Limestone Filler and Natural Pozzolana, Cement and Concrete Research, 22, 5, 361-368.
- Jawed, I., Skalny, J. ve Young, J. F., 1983. Hydration of Portland Cement, In Barnes (ed.), Structure and Performance of Cements, London and New York: Applied Science Publishers, 237-317.
- Jiang, W., Silsbee, M.R., Breval, E. ve Roy, D. M., 1997. Alkali-Activated Cementitious Materials in Chemically Aggressive Environments, In: K.L Scrivener, J.F. Young (Eds.), Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems, E & FN Spon, London, 289–296.
- Jimenez, A. F., Palomo J. G. ve Puertas F., 1999. Alkali-Activated Slag Mortars-Mechanical Strength Behaviour, Cement and Concrete Research, 29, 8, 1313-1321.
- Juneja, D. ve Sivasundaram, V., 2005. High-Volume Fly Ash Concrete Technology, Handbook.
- Kaempfer, W. ve Berndt, M., 1998. Polymer Modified Mortar With High Resistance to Acid and to Corrosion by Biogenous Sulfuric Acid, Proceedings of the IX<sup>th</sup> ICPIC Congress, Bologna-Italy, 681-687.
- Kaushal, S., Roy, D. M., Licastro, P.H. ve Komarneni, S., 1989. Heat of Hydration and Characterization of Reaction Products of Adiabatically Cured Fly Ash and Slag Mixtures, Fly Ash and Coal Conversion By-Products: Characterization, Utilization and Disposal, Materials Research Society Proceedings, 136, 87–97.

- Keil, F., 1952, Slag cements, Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cements, London, Cement and Concrete Association, UK, 530–571.
- Kesimal, A., Erçikdi, B. ve Yılmaz, E., 2003. The Effect of Desliming by Sedimentation on Paste Backfill Performance, Minerals Engineering, 16, 10, 1009-1011.
- Kesimal, A., Yılmaz, E. ve Erçikdi, B., 2004. Evaluation of Paste Backfill Test Results Obtained from Different Size Slumps with Varying Cement Contents for Sulphure Rich Mill Tailings, Cement and Concrete Research, 34, 10, 1817-1822.
- Kesimal, A., Yılmaz, E., Erçikdi, B., Alp, İ. ve Deveci, H., 2005. Effect of Properties of Tailings and Binder on the Short- and Long-Term Strength and Stability of Cemented Paste Backfill, Material Letters, 59, 28, 3703-3709.
- Kesimal, A., Deveci, H., Alp, İ., Erçikdi, B. ve Cihangir, F., 2010, Optimization of Paste Backfill Performance for Different Ore Types in Cayeli Copper Mine, Karadeniz Technical University, Mining Engineering Department, Revolving Fund Project, Trabzon, Turkey, 36 s.
- Klein, K. ve Simon, D., 2006. Effect of Specimen Composition on the Strength Development in Cemented Paste Backfill, Canadian Geotechnical Journal, 43, 3, 310-324.
- Korneev, V. I. ve Danilov, V. V., 1996. Water Soluble Glass, Stroiizdat SPb Publisher, St. Petersburg.
- Korneev, V. I. ve Brykov, A.S., 2000. Synthesis and Characteristics of Properties of the Alkali Metal Hydrosilicates, Reports of the II Int. Meeting on the Chemistry and Technology of Cement, Moscow, Vol. 2, 27-31.
- Krivenko, P.V., 1986. Synthesis of Binders with Required Properties in the System  $R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$ , Doct. Tech. Sc. Degree Thesis, Polytechnic Institute, Kiev, Ukraine.
- Krivenko, P.V., 1994. Alkaline cements, in: P.V. Krivenko (Ed.), Alkaline Cements and Concretes, Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference, VIPOK Stock Co., Kiev, Ukraine, 11–130.
- Krizan, D. ve Zivanovic, B., 2002. Effects of Dosage and Modulus of Water Glass on Early Hydration of Alkali-Slag Cements, Cement and Concrete Research, 32, 8, 1181-1188.
- Krizan, D., Komijenovic, M. ve Zivanovic, B., 2005. The Influence of Different Parameters on the Hydration Process of Binders Based on Alkali Activated Slag, Journal of Serbian Chemical Society, JSCS–3252, 70, 1, 97–105.

- Kutti, T., 1992. Hydration Products of Alkali-Activated Slag, Proceedings of 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, IV, 468-474.
- Landriault, D. A., 1995. Paste Backfill Mix Design for Canadian Underground Hard Rock Mining, Proceedings of the 97<sup>th</sup> Annual General Meeting of the CIM Rock Mechanic and Strata Control Session, Nova Scotia-Canada, 652-663.
- Landriault, D. A., Welch, D. ve Morrison, D., 1996. Mine Tailings Disposal as a Paste Backfill for Underground Mine Backfill and Surface Waste Deposition, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Short Course Notes, USA, 81-92.
- Landriault, D., 2001. Backfilling in Underground Mining, in: W.A. Hustrulid (Eds.), Underground Mining Methods Engineering Fundamentals and International Case Studies, SME, 15 s.
- Langton, C.A. ve Roy, D. M., 1984. Longevity of Borehole and Shaft Sealing Materials: Characterization of Ancient Cement-Based Building Materials, in: G. McVay (Ed.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Volume 26, North Holland, New York, 543–549.
- Le Roux, K., Bawden, W. ve Grabinsky, M., 2005. Field Properties of Cemented Paste Backfill at the Golden Giant Mine, IMM Transactions Section A, 114, 2, 65-80.
- Li, T., Singh, U., Coxon, J., Grice, T. ve Sainsbury, D., 2002. Development and Application of Paste Fill Using Dry Tailings, AMC Reference Library–[www.amcconsultants.com.au](http://www.amcconsultants.com.au), 10 s.
- Li, C., Sun, H. ve Li L., 2010. A review: The Comparison Between Alkali-Activated Slag (Si+Ca) and Metakaolin (Si+Al) Cements, Cement and Concrete Research, 40, 9, 1341-1349.
- Litzner, H. U. ve Becker, A., 1999. Design of Concrete Structures for Durability and Strength to Eurocode 2, Materials and Structures, 32, 5, 323-330.
- Lu, P., 1989. Origin and Development of Microstructure of Alkali-BFS-SS Paste, 2<sup>nd</sup> Beijing International Symposium on Cements an Concrete, Beijing, P. R. China, 1, 339-345.
- Majumdar, A. J., Singh, B. ve Edmonds, R. N., 1989. Hydration of Mixtures of C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> and Blast-Furnace Slag, Cement and Concrete Research, 19, 6, 848–856.
- Malek, R.I.A., Licastro, P. H., Roy, D. M. ve Langton, C. A., 1986. Slag Cement Low Level Radioactive Waste Forms, at Savannah River Plant, Ceramic Bulletin, 65, 1578–1583.

- Malinowski, R., 1979. Betontechnische Problem losung bei Antiken Wasserbauten, Milleslungen, Leichtweiss-Institut, Braunschweig, Volume 64.
- Malolepsy, J. ve Petri, M., 1986. High Strength Slag-Alkaline Binders, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, IV, 108.
- Monteny, J., De Belie, N., Vincke, E., Verstraete, W. ve Taerwe, L., 2001. Chemical and Microbiological Tests to Simulate Sulfuric Acid Corrosion of Polymer-Modified Concrete, Cement and Concrete Research, 31, 9, 1359-1365.
- Nakamura, N., Sakai, M., Koibuchi, K. ve Iijima, Y., 1986. Properties of High-Strength Concrete Incorporating Very Finely Ground Granulated Blast Furnace Slag, 2<sup>nd</sup> International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-91, 1361-1380.
- Newman, J. ve Choo, B. S., 2003. Advanced Concrete Technology, Constituent Materials, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Ninteman, D. J., 1978. Spontaneous Oxidation and Combustion of Sulphide Ores In Underground Mines, U.S. Bureau of Mines Information Circular, 8775, 92.
- Niu, Q., Feng, N., Yang, J. ve Zheng, X., 2002, Effect of Superfine Slag Powder on Cement Properties, Cement and Concrete Research, 32, 4, 615–621.
- Occidental Chemical Corporation, Sodium Silicates Handbook, 1992, Occidental Chemical Corporation, Dallas, TX, 20 s.
- Oh, J.E., Paulo J.M., Monteiro, P. J. M., Jun, S. S., Choi, S. ve Clark, S. M., 2010. The Evolution of Strength and Crystalline Phases for Alkali-Activated Ground Blast Furnace Slag and Fly Ash-Based Geopolymers, Cement and Concrete Research, 40, 2, 189–196.
- Osbaeck, B., 1989. Ground Blast Furnace Slags Grinding Methods, Particle Size Distribution and Properties, 3<sup>rd</sup> International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-114, 1239-1263.
- Ouellet, S., Bussiere, B., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M. ve Aubertin, M., 2006. Reactivity and Mineralogical Evolution of An Underground Mine Sulphidic Cemented Paste Backfill, Minerals Engineering, 19, 5, 407-419.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. ve Jalali, S., 2008a. Alkali-Activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products, Construction and Building Materials, 22, 7, 1305-1314.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. ve Jalali, S., 2008b. Alkali-Activated Binders: A Review. Part 2. About Materials and Binders Manufacture, Construction and Building Materials, 22, 7, 1315–1322.

- Pal, S.C., Mukherjee, A. ve Pathak, S. R., 2003. Investigation of Hydraulic Activity of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Concrete, Cement and Concrete Research, 33, 9, 1481–1486.
- Palomo, A. ve Glasser, F.P., 1992. British Ceramic Transactions and Journal, 91, 107–112.
- Pavlik, V., 1994. Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids, Part I: Calculation of Corrosion Depth, Cement and Concrete Research, 24, 3, 551-562.
- Petrolito, J., Anderson, R. M. ve Pigdon, S. P., 2005. A Review of Binder Materials Used in Stabilized Backfills, CIM Bulletin, 98, 1085, 1-7.
- Pu, X., Yang, C. ve Liu, F., 1999. Studies on Resistance of Alkali Activated Slag Concrete to Acid Attack, 2<sup>nd</sup> International Conference on Alkaline Cements and Concretes, (Edited by Krivenko), Kiev, Ukraine, 717-721.
- Puertas, F., Martinez-Ramirez, S., Alonso, S. ve Vazquez T., 2000. Alkali-Activated Fly Ash/Slag Cement: Strength Behaviour and Hydration Products, Cement and Concrete Research, 30, 10, 1625-1632.
- Purdon, A. O., 1940. The Action of Alkalis on Blast Furnace Slag, Journal of the Society of Chemical Industry, 59, 191–202.
- Rajaokarivony-Andriambololona, Z., Thomassin, J. H., Baillif, P. ve Touray, J. C., 1990. Experimental Hydration of Two Synthetic Glassy Blast Furnace Slags in Water and Alkaline Solutions (NaOH and KOH 0,1 N) at 40°C: Structure, Composition and Origin of the Hydrated Layer, Journal of Materials Science, 25, 2399-3410.
- Ramachandran, V. S., 1995. Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science, and Technology, Second Edition, Noyes Publications, Park Ridge, NJ.
- Ravikumar, D., Peethamparan, S. ve Neithalath, N. 2010. Structure and Strength of NaOH Activated Concretes Containing Fly Ash or GGBFS as the Sole Binder, Cement and Concrete Composites, 32, 6, 399–410.
- Regourd, M., 1980. Structure and Behaviour of Slag Portland Cement Hydrates, 7<sup>th</sup> Internatinal Congress on the Chemistry of Cement, Paris ,France, 1, III-2/11-26.
- Regourd, M., 1986. Slags and Slag Cements, Cement Replacement Materials, R.N. Swamy, Surrey University Pres, 73–79.
- Roskovic, R. ve Bjegovic, D., 2005. Role of Mineral Additions in Reducing CO<sub>2</sub> Emissions, Cement and Concrete Research, 35, 5, 974-978.

- Roy, D.M. ve Langton, C. A., 1989. Studies of Ancient Concrete as Analogs of Cementitious Sealing Materials for a Repository in Tuff, LA- 11527-MS, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM.
- Roy, D. M., Silsbee, M. R. ve Wolfe-Confer, D., 1990. New Rapid Setting Alkali-Activated Cement Compositions, *MRS Proceedings*, 179, 203–220.
- Roy, D. M. ve Silsbee, M. R., 1992. Alkali-activated materials: an Overview, *MRS Proceedings*, 245, 153–164.
- Roy, A., Schilling, P. J., Eaton, H. C., Malone, P. G., Brabston, W. N. ve Wakeley, L. D., 1992. Activation of Ground-Blast Furnace Slag by Alkali-Metal and Alkaline-Earth Hydroxides, *Journal of American Ceramic Society*, 75, 12, 3233-3240.
- Roy, D.M. ve Malek, R. I. A., 1993. Hydration of Slag Cement, *Progress In Cement and Concrete Science and Technology*, In: S.N. Ghosh, S.L. Sarkar, S. Harsh (Eds.), *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*, Volume 4, ABI Books Pvt. Ltd., New Delhi, India, 84–117.
- Roy, D. M., 1999. Alkali-Activated Cements-Opportunities and Challenges, *Cement and Concrete Research*, 29, 2, 249-254.
- Royak, S. M., P'yachev, V. A. ve Shkolnik, Ya. Sh. 1978. A Structure of Blast Furnace Slags and Activity, *Tsement* (in Russian), Leningrad, USSR, 8.
- Rui Miguel, F., 2000. Tests for Evaluation of Concrete Durability, Master Thesis, University of Minho, [only in Portuguese].
- Sato, K., Konishi, E. ve Fukaya, K., 1986. Hydration of Blast Furnace Slag Particle, 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, 4, 96-103.
- Schilling, P. J., Roy, A., Eaton, H. C., Malone, P. G. ve Brabston, W. N., 1994. Microstructure, Strength and Reaction Products of Ground Granulated Blast-Furnace Slag Activated by Highly Concentrated NaOH Solution, *Journal of Materials Research*, 9, 1, 188-197.
- Sezer, G. İ., Ramyar, K., Karasu, B., Göktepe, A. B. ve Sezer, A., 2008. Image Analysis of Sulfate Attack on Hardened Cement Paste, *Materials and Design*, 29, 1, 224–231.
- Shi, C., ve Li, Y., 1989a. Investigation on Some Factors Affecting the Characteristics of Alkali-Phosphorus Slag Cement, *Cement and Concrete Research*, 19, 4, 527-533.
- Shi, C., ve Li, Y., 1989b. Effect of the Modulus of Water Glass on the Activation of Phosphorus Slag, *Il Cemento*, 86, 3, 161-168.

- Shi, C., Li, Y. ve Tang, X., 1989. A Preliminary Investigation on the Activation Mechanism of Granulated Phosphorus Slag, *Journal of Southeast University* (In Chinese), Nanjing, P. R. China, 19, 1, 141-145.
- Shi, C. ve Day, R. L., 1995. A Calorimetric Study of Early Hydration of Alkali-Slag Cements, *Cement and Concrete Research*, 25, 6, 1333–1346.
- Shi, C. ve Day, R. L., 1996a. Selectivity of Alkaline Activators for the Activation of Slags, *Cement, Concrete and Aggregate*, 18, 1, 8-14.
- Shi, C. ve Day, R. L., 1996b. Factors Affecting Early Hydration Characteristics of Alkali-Slag Cements, *Cement and Concrete Research*, 26, 3, 439-448.
- Shi, C. ve Day, R. L., 1996c. Alkali-Slag Cements for the Solidification of Radioactive Wastes, In Gilliam and Wiles (eds), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, ASTM STP 1240, American Society for Testing Materials, Philadelphia, USA, 163-173.
- Shi, C., 1997. Early Hydration and Microstructure Development of Alkali-Activated Slag Pastes, 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, 3ii099, 8 s.
- Shi, C. ve Stegemann, J. A., 2000. Acid Corrosion Resistance of Different Cementing Materials, *Cement and Concrete Research*, 30, 6, 803-808.
- Shi, C., 2003. Corrosion Resistance of Alkali-Activated Slag Cement, *Advances in Cement Research*, 15, 2, 77-81.
- Shi, C., Krivenko, P. V. ve Roy, D., 2006. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 1<sup>st</sup> ed. USA: Taylor and Francis, ISBN 10:0-415-70004-3.
- Shkolnick, Y. Sh., 1986. Physicochemical Principles of the Hydraulic Activity of Blast Furnace Slags, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, 4, 133-136.
- Siddique, R., 2008, *Waste Materials and By-Products In Concrete*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 413.
- Song, S. ve Jennings, H. M., 1999. Pore Solution Chemistry of Alkali-Activated Ground Blast-Furnace Slag, *Cement and Concrete Research*, 29, 2, 159-179.
- Song, S., Sohn, D., Jennings, H. M. ve Mason, T. O., 2000. Hydration of Alkali-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag, *Journal of Materials Science*, 35, 1, 249-257.
- Stegemann, J. A., Shi, C. ve Caldwell, R., 1997. Response of Various Solidification Systems to Acid Addition, Presented at the WASCON '97-Putting Theory into Practice, June, The Netherlands.

- Stone, D. M. R., 1993. The Optimization of Mix Designs for Cemented Rockfill, In Proceedings 5<sup>th</sup> International Symposium on Mining with Backfill, Minefill'93, Johannesburg, SAIMM, 249-253.
- Synder, R., Esfandi, E. ve Surapaneni, S., 1996. Control of Concrete Sewer Corrosion via the Crown Spray Process, Water Environment Research, 68, 3, 338-347.
- Şahmaran, M., Kasap, O., Duru, K. ve Yaman, I. O., 2007. Effects of Mix Composition and Water-Cement Ratio on the Sulfate Resistance of Blended Cements, Cement and Concrete Composites, 29, 3, 159-167.
- Talling, B. ve Brandstetr, J., 1989. Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes, In: Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans, in: Concrete, Volume 2, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference, Trondheim, Norway, ACI SP114, 1519-1545.
- Tariq, A. ve Nehdi, M., 2007. Developing Durable Paste Backfill from Sulphidic Tailings, Waste and Resource Management, 160, 4, 155-166.
- Teoreanu, I., Georgescu, M. ve Puri, A., 1980. Hydrated Phases in Slag-Water-Activator Systems, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris ,France, 2, III-99-111.
- Teoreanu, I., 1991. The Interaction Mechanism of Blast-Furnace Slags with Water: The Role of Activating Agents, Il Cemento, 8, 2, 91-97.
- The PQ Corporation, PQ Sodium Silicates-Liquids and Solids, 1994, 16, The PQ Corporation.
- Tokay, M., 2003. Cürufklar ve Cürufllu Çimentolar, Araştırmaların Gözden Geçirilmesi ve Durum Değerlendirmesi Raporu, TÇMB, Ankara, 47 s.
- Torgal, F. P., Castro-Gomes, J. ve Jalali, S., 2008a. Alkali-Activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products, Construction and Building Materials, 22, 7, 1305-1314.
- Torgal F. P., Castro-Gomes J. ve Jalali, S., 2008b. Alkali-Activated Binders: A Review. Part 2. About Materials and Binders Manufacture, Construction and Building Materials, 22, 7, 1315-1322.
- TS EN 15167-1, 2006. Ögütölmüş yüksek fırın curufu - Beton, Harç ve Şerbette Kullanım için - Bölüm 1: Tarifler, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 197-1, 2002. Çimento- Bölüm 1: Genel Çimentolar- Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Tuliani, S. S., Boniszewski, T. ve Eaton, N. F., 1969. Notch Toughness of Commercial Submerged Arc Weld Metal, *Welding and Metal Fabrication*, 37, 8, 327–339.

URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/NaOH> (Son erişim: 06 Haziran 2011)

Vail, J. G. ve Wills, J. H., 1952. Soluble Silicates-Their Properties and Uses, Volume 1, Chemistry, American Chemical Society Monograph Series (New York: Reinhold Publishing Corporation).

Vernet, C. 1992. Durabilité des bétons: Stabilité Chimique des Hydrates, In: J. Baron, J.-P. Ollivier (Eds.), *Mécanismes de Défense du Béton Face aux Agressions Chimiques*, Presses ENPC, France, 1992, 129–169.

Wan, H., Shui, Z. ve Lin, Z., 2004, Analysis of Geometric Characteristics of GGBS Particles and Their Influences on Cement Properties, *Cement and Concrete Research*, 34, 1, 133–137.

Wang, P. Z., Trettin, R. ve Rudert, V., 2005. Effect of Fineness and Particle Size Distribution of Granulated Blast-Furnace Slag on the Hydraulic Reactivity in Cement Systems, *Advances in Cement Research*, 17, 4, 161-166.

Wang, S. D. ve Scrivener, K. L., 1993. Microchemistry of Alkaline Activation of Slag. 3<sup>rd</sup> Beijing International Symposium on Cement and Concrete, International Academic Publishers, Beijing, P. R. China, 2, 1047-1053.

Wang, S. D., Scrivener, K. L., Pratt, P. L., 1994. Factors Affecting the Strength of Alkali-Activated Slag, *Cement and Concrete Research*, 24, 6, 1033-1043.

Wang, S. D. ve Scrivener, K. L., 1995. Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement, *Cement and Concrete Research*, 25,3, 561-571.

Wang, S. D. ve Scrivener, K. L., 2003. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al Study of Alkali-Activated Slag, *Cement and Concrete Research*, 33, 5, 769-774.

Wang, S. D., 2000. The Role of Sodium During the Hydration of Alkali-Activated Slag, *Advances in Cement Research*, 12, 2, 65-69.

Witold, B., Jan, M. ve Stanislaw, S., 1994, Industrial Scale Application of the Alkali Activated Slag Cementitious Materials in the Injection Sealing Works, *Studies in Environmental Science*, 60, 841-849.

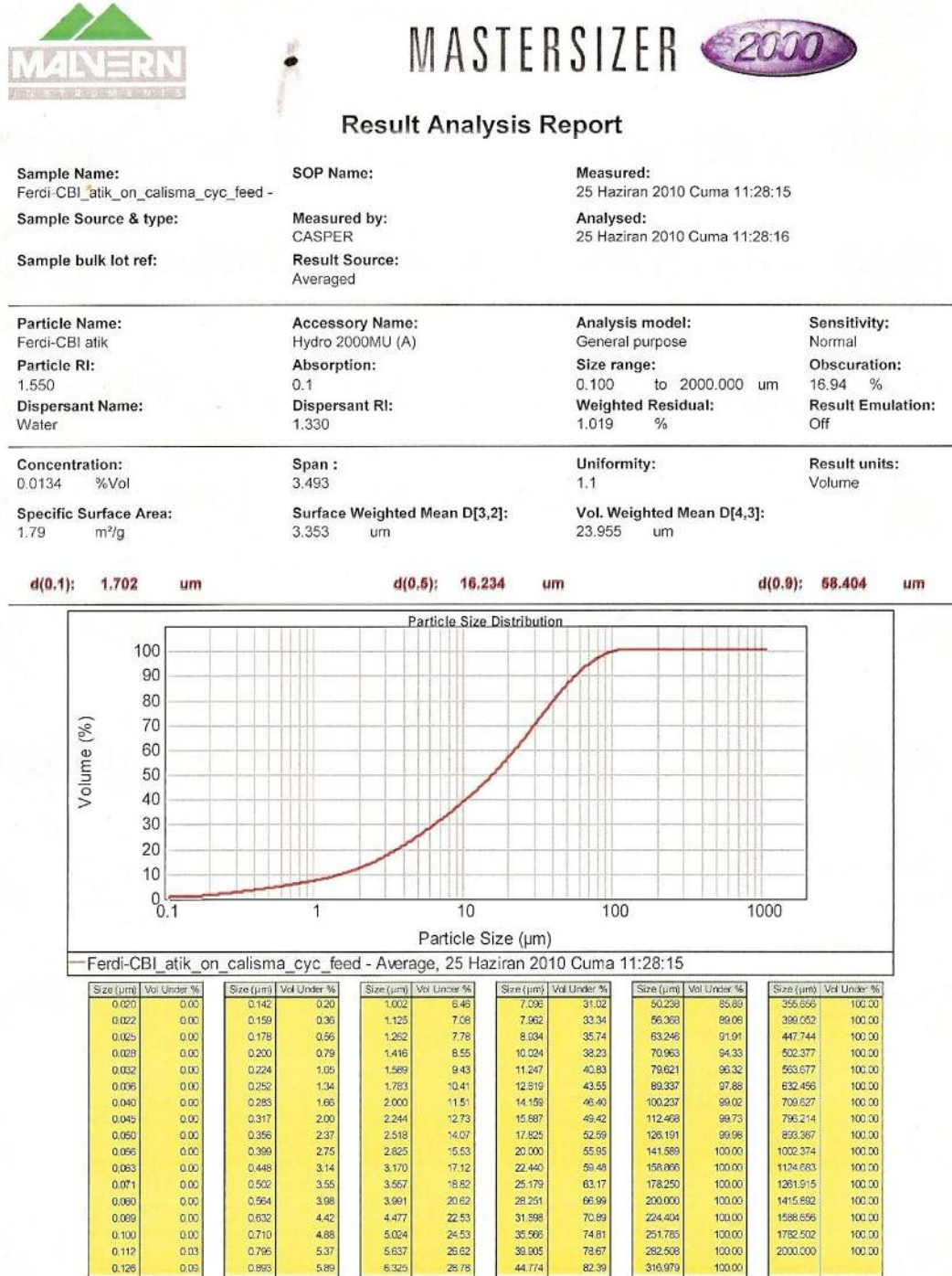
Wu, X., Jiang, W. ve Roy, D. M., 1990. Early Activation and Properties of Slag Cement at Early Age, *Cement and Concrete Research*, 20, 6, 961–974.

Yang, K. H., Song, J. K., Ashour A. F. ve Lee E. T., 2008. Properties of Cementless Mortars Activated by Sodium Silicate, *Construction and Building Materials*, 22, 9, 1981-1989.

- Yılmaz, E., 2003. Sülfit İçeren Maden Atıklarından Hazırlanan Çimentolu Macun Dolgu Örneklerinin Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 92 s.
- Yılmaz, E., Benzaazoua, M., Belem, T. ve Bussi  re, B., 2009. Effect of Curing Under Pressure on Compressive Strength Development of Cemented Paste Backfill, Minerals Engineering, 22, 9-10, 772-785.
- Yılmaz, E., Belem, T., Bussi  re, B. ve Benzaazoua, M., 2011. Relationships Between Microstructural Properties and Compressive Strength of Consolidated and Unconsolidated Cemented Paste Backfills, Cement and Concrete Composites, 33, 6, 702-715.
- Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L. ve Van Deventer, J. S. J, 2008, Effect of Calcium Silicate Sources on Geopolymerisation, Cement and Concrete Research, 38, 4, 554–564.
- Yu, S. ve Wang, W., 1990, Hardening Mechanism of Clinker-Free Sodium Silicate Slag Cement, Journal of Chinese Silicate Society (in Chinese), 18, 2, 104-109.
- Yuan, R., Gao, Q. ve Ouyang, S., 1987. Study on Structure and Latent Hydraulic Activity of Slag and Its Activation Mechanism, Journal of Wuhan University of Technology (in Chinese), P. R. China, 3, 297-303.
- Yumlu, M. ve G  re  ci, M., 2007. Paste Backfill Bulkhead Monitoring–A Case Study from Inmet’s Cayeli Mine, Turkey, 9<sup>th</sup> International Symposium on Mining with Backfill, Montreal-Canada, 146-155.
- Zhong, B. ve Yang, N., 1993. Hydration Characteristics of Water Glass-Activated Slag Cement, Bulletin of Chinese Ceramic Society, 23, 6, 4-8.
- Zivica, V., 2007. Effects of Type and Dosage of Alkaline Activator and Temperature on The Properties of Alkali-Activated Slag Mixtures, Construction and Building Materials, 21, 7, 1463-1469.

## 7. EKLER

### Ek Şekil 1: Atık malzeme tane boyut dağılımı



Operator notes:

**Ek Şekil 2: CEM I 42,5R tane boyut dağılımı**

MASTERSIZER



CEM I 42,5R-4010

**Result Analysis Report**

**Sample Name:**  
FERDI-Cement-Ethanol/mod1/con10-20

**Sample Source & type:**

**Sample bulk lot ref:**

**SOP Name:**

**Measured by:**  
CASPER

**Result Source:**  
Averaged

**Measured:**

17 Eylül 2009 Perşembe 12:29:10

**Analysed:**

17 Eylül 2009 Perşembe 12:29:11

**Particle Name:**

Cement

**Particle RI:**

1.680

**Dispersant Name:**

Ethanol

**Accessory Name:**

Hydro 2000MU (A)

**Absorption:**

0.1

**Dispersant RI:**

1.360

**Analysis model:**

General purpose

**Size range:**

0.100 to 1000.000  $\mu$ m

**Weighted Residual:**

4.083 %

**Sensitivity:**

Normal

**Obscuration:**

17.11 %

**Result Emulation:**

Off

**Concentration:**

0.0129 %Vol

**Span :**

2.791

**Uniformity:**

0.862

**Result units:**

Volume

**Specific Surface Area:**

1.13  $m^2/g$

**Surface Weighted Mean D[3,2]:**

5.318  $\mu$ m

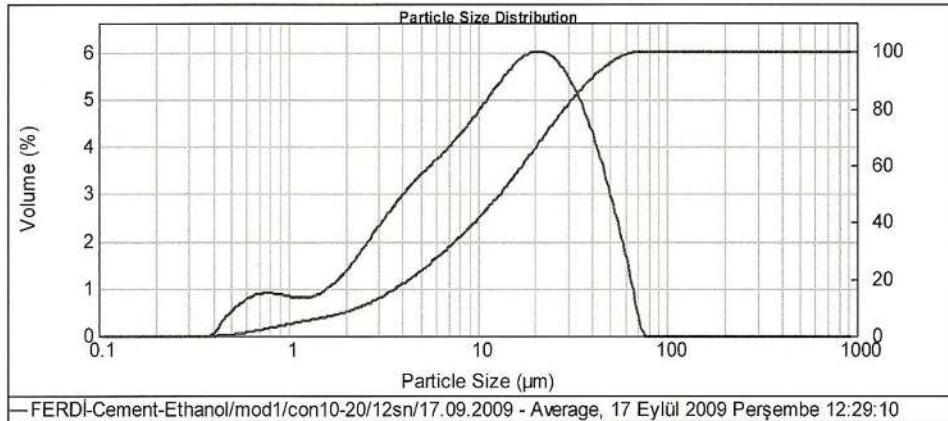
**Vol. Weighted Mean D[4,3]:**

17.327  $\mu$ m

d(0.1): 2.376  $\mu$ m

d(0.5): 13.184  $\mu$ m

d(0.9): 39.172  $\mu$ m



| Size ( $\mu$ m) | Vol Under % | Size ( $\mu$ m) | Vol Under % | Size ( $\mu$ m) | Vol Under % | Size ( $\mu$ m) | Vol Under % | Size ( $\mu$ m) | Vol Under % | Size ( $\mu$ m) | Vol Under % |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| 0.020           | 0.00        | 0.142           | 0.00        | 1.002           | 4.06        | 7.096           | 31.14       | 50.236          | 96.08       | 355.656         | 100.00      |
| 0.022           | 0.00        | 0.159           | 0.00        | 1.125           | 4.67        | 7.962           | 34.23       | 55.368          | 96.01       | 399.052         | 100.00      |
| 0.025           | 0.00        | 0.178           | 0.00        | 1.262           | 5.27        | 8.934           | 37.49       | 63.246          | 96.35       | 447.744         | 100.00      |
| 0.028           | 0.00        | 0.200           | 0.00        | 1.416           | 5.89        | 10.024          | 40.95       | 70.963          | 99.99       | 502.377         | 100.00      |
| 0.032           | 0.00        | 0.224           | 0.00        | 1.589           | 6.57        | 11.247          | 44.61       | 79.621          | 100.00      | 563.677         | 100.00      |
| 0.036           | 0.00        | 0.252           | 0.00        | 1.783           | 7.35        | 12.619          | 48.47       | 89.337          | 100.00      | 632.456         | 100.00      |
| 0.040           | 0.00        | 0.283           | 0.00        | 2.000           | 8.28        | 14.159          | 52.55       | 100.237         | 100.00      | 709.627         | 100.00      |
| 0.045           | 0.00        | 0.317           | 0.00        | 2.244           | 9.38        | 15.887          | 56.81       | 112.408         | 100.00      | 796.214         | 100.00      |
| 0.050           | 0.00        | 0.356           | 0.00        | 2.518           | 10.68       | 17.825          | 61.22       | 126.191         | 100.00      | 893.367         | 100.00      |
| 0.056           | 0.00        | 0.399           | 0.00        | 2.825           | 12.20       | 20.000          | 66.72       | 141.589         | 100.00      | 1002.374        | 100.00      |
| 0.063           | 0.00        | 0.448           | 0.06        | 3.170           | 13.92       | 22.440          | 70.25       | 158.886         | 100.00      | 1124.683        | 100.00      |
| 0.071           | 0.00        | 0.502           | 0.39        | 3.557           | 15.86       | 25.179          | 74.73       | 178.250         | 100.00      | 1261.915        | 100.00      |
| 0.080           | 0.00        | 0.564           | 0.64        | 3.991           | 17.99       | 28.251          | 79.08       | 200.000         | 100.00      | 1415.862        | 100.00      |
| 0.089           | 0.00        | 0.632           | 1.41        | 4.477           | 20.31       | 31.698          | 83.22       | 224.404         | 100.00      | 1588.656        | 100.00      |
| 0.100           | 0.00        | 0.710           | 2.06        | 5.024           | 22.79       | 35.966          | 87.06       | 251.785         | 100.00      | 1782.502        | 100.00      |
| 0.112           | 0.00        | 0.796           | 2.74        | 5.637           | 25.42       | 39.905          | 90.53       | 282.506         | 100.00      | 2000.000        | 100.00      |
| 0.126           | 0.00        | 0.893           | 3.41        | 6.325           | 28.21       | 44.774          | 93.56       | 316.979         | 100.00      |                 |             |

Operator notes:

Ek Şekil 3: 3150 cm<sup>2</sup>/g yüzey alana sahip nötr cürufun tane boyut dağılımı

MASTERSIZER



NC-3150

## Result Analysis Report

**Sample Name:**  
FERDI-K(3150)/mod1/con10-20/12sn/1:

**SOP Name:**

**Measured:**  
13 Şubat 2009 Cuma 11:18:50

**Sample Source & type:**

**Measured by:**  
CASPER

**Analysed:**  
13 Şubat 2009 Cuma 11:18:52

**Sample bulk lot ref:**

**Result Source:**  
Averaged

**Particle Name:**  
FERDI CURUF

**Accessory Name:**  
Hydro 2000MU (A)

**Analysis model:**  
General purpose

**Sensitivity:**  
Normal

**Particle RI:**  
1.680

**Absorption:**  
0

**Size range:**  
0.100 to 1000.000 µm

**Obscuration:**  
14.04 %

**Dispersant Name:**  
Water

**Dispersant RI:**  
1.330

**Weighted Residual:**  
0.263 %

**Result Emulation:**  
Off

**Concentration:**  
0.0156 %Vol

**Span :**  
3.017

**Uniformity:**  
1.04

**Result units:**  
Volume

**Specific Surface Area:**  
0.691 m<sup>2</sup>/g

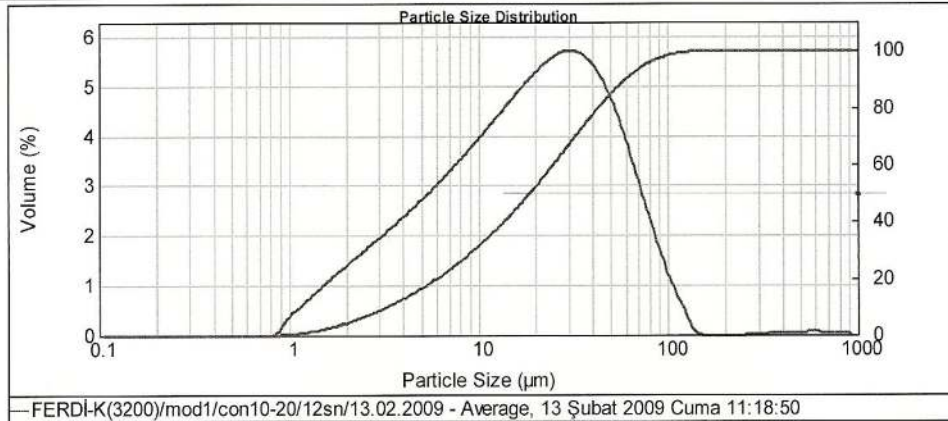
**Surface Weighted Mean D[3,2]:**  
8.685 µm

**Vol. Weighted Mean D[4,3]:**  
28.095 µm

d(0.1): 3.350 µm

d(0.5): 18.876 µm

d(0.9): 60.306 µm



| Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0.020     | 0.00        | 0.142     | 0.00        | 1.002     | 0.19        | 7.096     | 23.09       | 50.238    | 84.85       | 355.656   | 99.65       |
| 0.022     | 0.00        | 0.159     | 0.00        | 1.125     | 0.52        | 7.962     | 25.63       | 55.368    | 86.21       | 369.052   | 99.68       |
| 0.025     | 0.00        | 0.178     | 0.00        | 1.262     | 0.98        | 8.934     | 28.34       | 63.246    | 91.17       | 447.744   | 99.72       |
| 0.028     | 0.00        | 0.200     | 0.00        | 1.416     | 1.58        | 10.024    | 31.21       | 70.963    | 93.96       | 502.377   | 99.77       |
| 0.032     | 0.00        | 0.224     | 0.00        | 1.589     | 2.31        | 11.247    | 34.24       | 79.621    | 95.67       | 563.677   | 99.81       |
| 0.036     | 0.00        | 0.252     | 0.00        | 1.783     | 3.18        | 12.619    | 37.45       | 89.337    | 97.22       | 632.456   | 99.86       |
| 0.040     | 0.00        | 0.283     | 0.00        | 2.000     | 4.14        | 14.158    | 40.82       | 100.237   | 98.33       | 709.627   | 99.91       |
| 0.045     | 0.00        | 0.317     | 0.00        | 2.244     | 5.24        | 15.887    | 44.37       | 112.488   | 99.07       | 796.214   | 99.95       |
| 0.050     | 0.00        | 0.356     | 0.00        | 2.518     | 6.46        | 17.825    | 48.09       | 126.191   | 99.51       | 893.367   | 99.99       |
| 0.056     | 0.00        | 0.399     | 0.00        | 2.825     | 7.80        | 20.000    | 51.87       | 141.589   | 99.62       | 1002.374  | 100.00      |
| 0.063     | 0.00        | 0.448     | 0.00        | 3.170     | 9.26        | 22.440    | 56.00       | 158.886   | 99.62       | 1124.883  | 100.00      |
| 0.071     | 0.00        | 0.502     | 0.00        | 3.557     | 10.84       | 25.178    | 60.16       | 178.250   | 99.62       | 1261.915  | 100.00      |
| 0.080     | 0.00        | 0.564     | 0.00        | 3.991     | 12.54       | 28.251    | 64.41       | 200.000   | 99.62       | 1415.882  | 100.00      |
| 0.089     | 0.00        | 0.632     | 0.00        | 4.477     | 14.37       | 31.638    | 68.71       | 224.404   | 99.62       | 1586.656  | 100.00      |
| 0.100     | 0.00        | 0.710     | 0.00        | 5.024     | 16.34       | 35.595    | 72.97       | 251.785   | 99.62       | 1782.502  | 100.00      |
| 0.112     | 0.00        | 0.796     | 0.00        | 5.637     | 18.44       | 39.905    | 77.14       | 282.508   | 99.62       | 2000.000  | 100.00      |
| 0.126     | 0.00        | 0.893     | 0.00        | 6.325     | 20.69       | 44.774    | 81.13       | 315.979   | 99.63       |           |             |

Operator notes:

Ek Şekil 4: 4600 cm<sup>2</sup>/g yüzey alana sahip nötr cürufun tane boyut dağılımı

MASTERSIZER



NC-4600

## Result Analysis Report

**Sample Name:**  
FERDI-K(4600)/mod1/con10-20/12sn/13.

**Sample Source & type:**

**Sample bulk lot ref:**

**SOP Name:**

**Measured by:**  
CASPER

**Result Source:**  
Averaged

**Measured:**

13 Şubat 2009 Cuma 11:29:53

**Analysed:**

13 Şubat 2009 Cuma 11:29:54

**Particle Name:**  
FERDİ CURUF

**Particle RI:**  
1.680

**Dispersant Name:**  
Water

**Accessory Name:**  
Hydro 2000MU (A)

**Absorption:**  
0

**Dispersant RI:**  
1.330

**Analysis model:**  
General purpose

**Size range:**  
0.100 to 1000.000 um

**Weighted Residual:**  
0.346 %

**Sensitivity:**  
Normal

**Obscuration:**  
14.34 %

**Result Emulation:**  
Off

**Concentration:**  
0.0129 %Vol

**Specific Surface Area:**  
0.84 m<sup>2</sup>/g

**Span :**  
2.452

**Surface Weighted Mean D[3,2]:**  
7.144 um

**Uniformity:**  
0.761

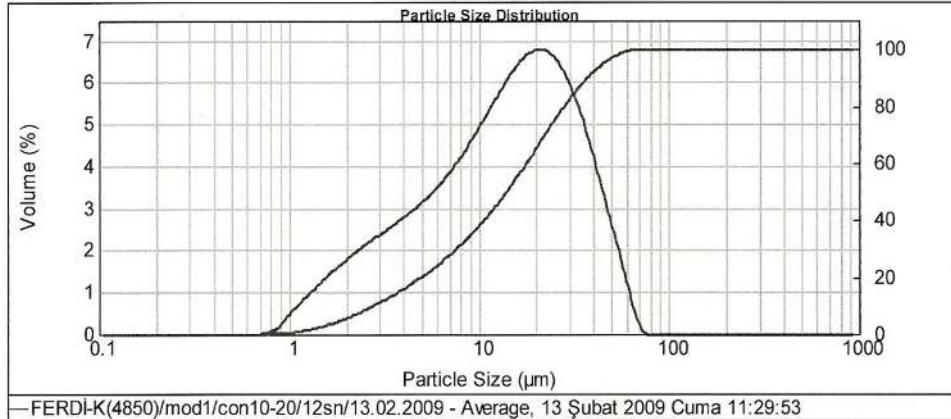
**Vol. Weighted Mean D[4,3]:**  
17.432 um

**Result units:**  
Volume

d(0.1): 2.813 um

d(0.5): 14.084 um

d(0.9): 37.350 um



| Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0.020     | 0.00        | 0.142     | 0.00        | 1.002     | 0.34        | 7.096     | 27.99       | 50.238    | 97.08       | 355.656   | 100.00      |
| 0.022     | 0.00        | 0.159     | 0.00        | 1.125     | 0.78        | 7.962     | 31.00       | 56.368    | 98.69       | 399.052   | 100.00      |
| 0.025     | 0.00        | 0.178     | 0.00        | 1.262     | 1.39        | 8.934     | 34.27       | 63.246    | 99.66       | 447.744   | 100.00      |
| 0.028     | 0.00        | 0.200     | 0.00        | 1.416     | 2.17        | 10.024    | 37.81       | 70.963    | 99.99       | 502.377   | 100.00      |
| 0.032     | 0.00        | 0.224     | 0.00        | 1.589     | 3.13        | 11.247    | 41.65       | 79.621    | 100.00      | 563.677   | 100.00      |
| 0.036     | 0.00        | 0.252     | 0.00        | 1.783     | 4.23        | 12.619    | 45.78       | 89.337    | 100.00      | 632.456   | 100.00      |
| 0.040     | 0.00        | 0.283     | 0.00        | 2.000     | 5.49        | 14.159    | 50.21       | 100.237   | 100.00      | 709.627   | 100.00      |
| 0.045     | 0.00        | 0.317     | 0.00        | 2.244     | 6.88        | 15.887    | 54.91       | 112.468   | 100.00      | 796.214   | 100.00      |
| 0.050     | 0.00        | 0.356     | 0.00        | 2.518     | 8.41        | 17.825    | 59.82       | 126.191   | 100.00      | 893.367   | 100.00      |
| 0.056     | 0.00        | 0.399     | 0.00        | 2.825     | 10.06       | 20.000    | 64.88       | 141.589   | 100.00      | 1002.374  | 100.00      |
| 0.063     | 0.00        | 0.448     | 0.00        | 3.170     | 11.84       | 22.440    | 69.99       | 158.866   | 100.00      | 1124.683  | 100.00      |
| 0.071     | 0.00        | 0.502     | 0.00        | 3.557     | 13.73       | 25.179    | 75.04       | 178.250   | 100.00      | 1261.915  | 100.00      |
| 0.080     | 0.00        | 0.564     | 0.00        | 3.991     | 15.74       | 28.251    | 79.88       | 200.000   | 100.00      | 1415.892  | 100.00      |
| 0.089     | 0.00        | 0.632     | 0.00        | 4.477     | 17.88       | 31.698    | 84.38       | 224.404   | 100.00      | 1583.656  | 100.00      |
| 0.100     | 0.00        | 0.710     | 0.00        | 5.024     | 20.16       | 35.593    | 88.44       | 251.785   | 100.00      | 1782.502  | 100.00      |
| 0.112     | 0.00        | 0.796     | 0.02        | 5.637     | 22.59       | 39.905    | 91.94       | 282.508   | 100.00      | 2000.000  | 100.00      |
| 0.126     | 0.00        | 0.893     | 0.09        | 6.325     | 25.19       | 44.774    | 94.83       | 316.979   | 100.00      |           |             |

Operator notes:

Ek Şekil 5: 6000 cm<sup>2</sup>/g yüzey alana sahip nötr cürufun tane boyut dağılımı

# MASTERSIZER<sup>®</sup> 2000

## Result Analysis Report

NC-6000

**Sample Name:**  
FERDI-K(6000)/mod1/con10-20/12sn/13.

**Sample Source & type:**

**Sample bulk lot ref:**

**SOP Name:**

**Measured by:**  
CASPER

**Result Source:**  
Averaged

**Measured:**

13 Şubat 2009 Cuma 11:40:58

**Analysed:**

13 Şubat 2009 Cuma 11:40:59

**Particle Name:**

FERDI CURUF

**Particle RI:**

1.680

**Dispersant Name:**

Water

**Accessory Name:**

Hydro 2000MU (A)

**Absorption:**

0

**Dispersant RI:**

1.330

**Analysis model:**

General purpose

**Size range:**

0.100 to 1000.000 µm

**Weighted Residual:**

0.231 %

**Sensitivity:**

Normal

**Obscuration:**

16.56 %

**Result Emulation:**

Off

**Concentration:**

0.0098 %Vol

**Span :**

2.874

**Uniformity:**

1.1

**Result units:**

Volume

**Specific Surface Area:**

1.24 m<sup>2</sup>/g

**Surface Weighted Mean D[3,2]:**

4.834 µm

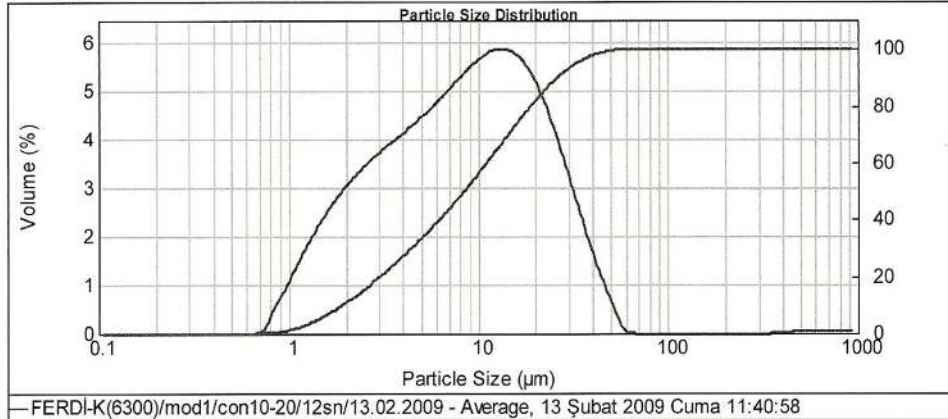
**Vol. Weighted Mean D[4,3]:**

13.412 µm

d(0.1): 1.934 µm

d(0.5): 8.483 µm

d(0.9): 26.317 µm



| Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0.020     | 0.00        | 0.142     | 0.00        | 1.002     | 1.12        | 7.096     | 43.65       | 50.298    | 99.39       | 355.656   | 99.72       |
| 0.022     | 0.00        | 0.159     | 0.00        | 1.125     | 2.05        | 7.962     | 47.61       | 56.368    | 99.68       | 399.052   | 99.72       |
| 0.025     | 0.00        | 0.178     | 0.00        | 1.262     | 3.27        | 8.934     | 51.83       | 63.246    | 99.72       | 447.744   | 99.74       |
| 0.028     | 0.00        | 0.200     | 0.00        | 1.416     | 4.77        | 10.024    | 55.99       | 70.963    | 99.72       | 502.377   | 99.77       |
| 0.032     | 0.00        | 0.224     | 0.00        | 1.589     | 6.51        | 11.247    | 60.28       | 79.621    | 99.72       | 563.677   | 99.80       |
| 0.036     | 0.00        | 0.252     | 0.00        | 1.783     | 8.48        | 12.619    | 64.65       | 89.337    | 99.72       | 632.456   | 99.84       |
| 0.040     | 0.00        | 0.283     | 0.00        | 2.000     | 10.65       | 14.159    | 69.05       | 100.237   | 99.72       | 709.627   | 99.88       |
| 0.045     | 0.00        | 0.317     | 0.00        | 2.244     | 13.00       | 15.887    | 73.42       | 112.488   | 99.72       | 796.214   | 99.93       |
| 0.050     | 0.00        | 0.355     | 0.00        | 2.518     | 15.51       | 17.825    | 77.66       | 126.191   | 99.72       | 893.367   | 99.98       |
| 0.056     | 0.00        | 0.399     | 0.00        | 2.825     | 18.16       | 20.000    | 81.70       | 141.599   | 99.72       | 1002.374  | 100.00      |
| 0.063     | 0.00        | 0.448     | 0.00        | 3.170     | 20.94       | 22.440    | 85.45       | 158.866   | 99.72       | 1124.663  | 100.00      |
| 0.071     | 0.00        | 0.502     | 0.00        | 3.557     | 23.85       | 25.179    | 88.82       | 178.250   | 99.72       | 1261.915  | 100.00      |
| 0.080     | 0.00        | 0.564     | 0.00        | 3.991     | 26.88       | 28.251    | 91.76       | 200.000   | 99.72       | 1415.862  | 100.00      |
| 0.089     | 0.00        | 0.632     | 0.00        | 4.477     | 30.02       | 31.698    | 94.21       | 224.404   | 99.72       | 1588.656  | 100.00      |
| 0.100     | 0.00        | 0.710     | 0.00        | 5.024     | 33.29       | 35.598    | 96.18       | 251.785   | 99.72       | 1782.502  | 100.00      |
| 0.112     | 0.00        | 0.796     | 0.08        | 5.637     | 36.69       | 39.905    | 97.67       | 282.508   | 99.72       | 2000.000  | 100.00      |
| 0.125     | 0.00        | 0.893     | 0.48        | 6.325     | 40.24       | 44.774    | 98.71       | 316.979   | 99.72       |           |             |

Operator notes:

**Ek Şekil 6:** 4650 cm<sup>2</sup>/g yüzey alana sahip asidik cürufun tane boyut dağılımı



# MASTERSIZER



## Result Analysis Report

AC-4650

**Sample Name:**  
FERDI-E1/mod1/con10-20/12sn/13.02.2

**Sample Source & type:**

Sample bulk lot ref:

**SOP Name:**

Measured by:  
CASPER

**Result Source:**  
Averaged

**Measured:**

13 Şubat 2009 Cuma 11:50:42

**Analysed:**

13 Şubat 2009 Cuma 11:50:43

**Particle Name:**  
FERDI E.

Particle RI:  
1.690

**Dispersant Name:**  
Water

**Accessory Name:**  
Hydro 2000MU (A)

**Absorption:**  
0

Dispersant RI:  
1.330

**Analysis model:**  
General purpose

**Size range:**  
0.100 to 1000.000 um

**Weighted Residual:**  
0.306 %

**Sensitivity:**  
Normal

**Obscuration:**  
16.36 %

**Result Emulation:**  
Off

**Concentration:**  
0.0125 %Vol

**Span :**  
3.317

**Uniformity:**  
1.04

**Result units:**  
Volume

**Specific Surface Area:**  
0.981 m<sup>2</sup>/g

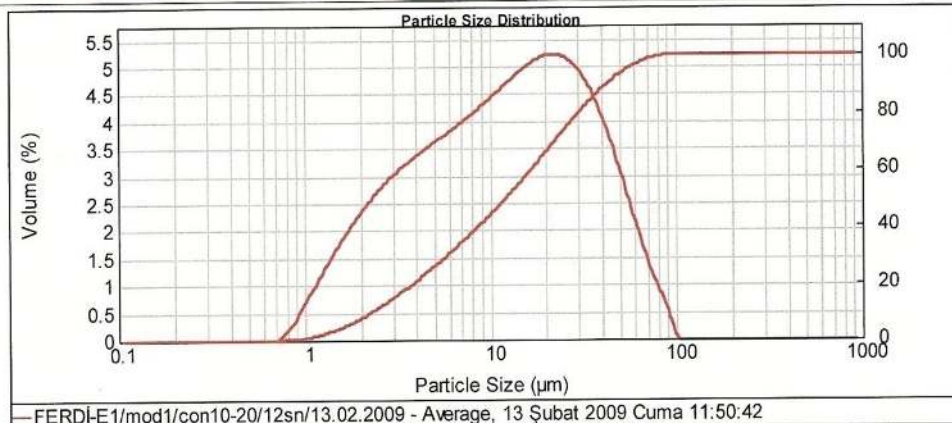
**Surface Weighted Mean D[3,2]:**  
6.117 um

**Vol. Weighted Mean D[4,3]:**  
18.158 um

d(0.1): 2.328 um

d(0.5): 12.270 um

d(0.9): 43.027 um



| Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0.020     | 0.00        | 0.142     | 0.00        | 1.002     | 0.61        | 7.096     | 34.49       | 50.238    | 63.45       | 355.656   | 100.00      | 255.656   | 100.00      |
| 0.022     | 0.00        | 0.159     | 0.00        | 1.125     | 1.23        | 7.962     | 37.54       | 55.368    | 95.51       | 399.052   | 100.00      | 399.052   | 100.00      |
| 0.025     | 0.00        | 0.178     | 0.00        | 1.262     | 2.06        | 8.934     | 40.70       | 63.246    | 97.16       | 447.744   | 100.00      | 447.744   | 100.00      |
| 0.028     | 0.00        | 0.200     | 0.00        | 1.416     | 3.13        | 10.024    | 43.97       | 70.963    | 98.38       | 502.377   | 100.00      | 502.377   | 100.00      |
| 0.032     | 0.00        | 0.224     | 0.00        | 1.589     | 4.41        | 11.247    | 47.36       | 79.621    | 99.23       | 563.677   | 100.00      | 563.677   | 100.00      |
| 0.036     | 0.00        | 0.252     | 0.00        | 1.783     | 5.89        | 12.619    | 50.87       | 86.337    | 99.82       | 632.456   | 100.00      | 632.456   | 100.00      |
| 0.040     | 0.00        | 0.283     | 0.00        | 2.000     | 7.55        | 14.159    | 54.46       | 100.237   | 100.00      | 709.627   | 100.00      | 709.627   | 100.00      |
| 0.045     | 0.00        | 0.317     | 0.00        | 2.244     | 9.38        | 15.867    | 58.22       | 112.468   | 100.00      | 796.214   | 100.00      | 796.214   | 100.00      |
| 0.050     | 0.00        | 0.350     | 0.00        | 2.518     | 11.38       | 17.825    | 62.05       | 126.191   | 100.00      | 893.367   | 100.00      | 893.367   | 100.00      |
| 0.056     | 0.00        | 0.399     | 0.00        | 2.825     | 13.51       | 20.000    | 65.94       | 141.589   | 100.00      | 1002.374  | 100.00      | 1002.374  | 100.00      |
| 0.063     | 0.00        | 0.448     | 0.00        | 3.170     | 15.78       | 22.440    | 69.67       | 158.896   | 100.00      | 1124.663  | 100.00      | 1124.663  | 100.00      |
| 0.071     | 0.00        | 0.502     | 0.00        | 3.557     | 18.16       | 25.179    | 73.79       | 178.250   | 100.00      | 1261.915  | 100.00      | 1261.915  | 100.00      |
| 0.080     | 0.00        | 0.564     | 0.00        | 3.991     | 20.65       | 28.251    | 77.64       | 200.000   | 100.00      | 1415.662  | 100.00      | 1415.662  | 100.00      |
| 0.089     | 0.00        | 0.632     | 0.00        | 4.477     | 23.23       | 31.898    | 81.35       | 224.404   | 100.00      | 1588.656  | 100.00      | 1588.656  | 100.00      |
| 0.100     | 0.00        | 0.710     | 0.00        | 5.024     | 25.91       | 35.566    | 84.85       | 251.785   | 100.00      | 1782.502  | 100.00      | 1782.502  | 100.00      |
| 0.112     | 0.00        | 0.796     | 0.04        | 5.637     | 28.98       | 39.905    | 88.07       | 282.508   | 100.00      | 2000.000  | 100.00      | 2000.000  | 100.00      |
| 0.126     | 0.00        | 0.893     | 0.21        | 6.325     | 31.54       | 44.774    | 90.95       | 316.979   | 100.00      |           |             |           |             |

**Operator notes:**

## ÖZGEÇMİŞ

Ferdi Cihangir, 25.12.1978 yılında Kayseri'nin Bünyan ilçesinde doğdu. İlkokulu Karakaya Kasabası'nda Karakaya Kasabası İlkokulu, ortaokulu Kayseri'de Sabahat Hıfzı Gözübüyük Ortaokulu'nda ve liseyi Kayseri'de Kocasinan Lisesi'nde (Yabancı Dil Ağırlıklı) tamamladı. 1997 yılında kazandığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde 2002 yılında lisans öğrenimini, 2006 yılında ise yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı.

Ferdi CİHANGİR, 2006 yılından bu yana doktora çalışmalarını sürdürmekte olup, evli ve bir kız çocuğu babasıdır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.