

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİNCİL ALÜMİNYUM CÜRUFUNUN ÇİMENTO VE BETON
ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Gökhan ÇİL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİNCİL ALÜMİNYUM CÜRUFUNUN ÇİMENTO VE BETON
ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Gökhan ÇİL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kenan YILDIZ

OCAK 2023

Gökhan ÇİL tarafından hazırlanan “İKİNCİL ALÜMİNYUM CÜRUFUNUN ÇİMENTO VE BETON ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ” adlı tez çalışması 11.01.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Kenan YILDIZ (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Şenol YILMAZ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Kemalettin YILMAZ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Ahmet ATASOY Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “İkincil Alüminyum Cürufunun Çimento ve Beton Üretiminde Değerlendirilmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim. (11/01/2023).

Gökhan ÇİL



TEŞEKKÜR

Bu konuda çalışmama vesile olan, doktora eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle desteğini esirgemeyen, yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Kenan YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda sağladıkları imkânlardan dolayı SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü ve Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne, çalışmam esnasında bilgi birikiminden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. H. Özkan TOPLAN'a, gerek ders aşaması gerek ise tez aşamasında doktora eğitimim için bana zaman yaratmama yardımcı olan ve destekleyen Erciyas Çelik Boru A.Ş. Kalite Müdürü Mahmut GEL'e, deneylerimde süre gözetmeksizin bana destek olan Dr. Erman FERİK ve İbrahim HAJI'ya, ricamı geri çevirmeyerek laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve desteklerini esirgemeyen Bolu Çimento A.Ş. Kalite Yöneticileri Elçin ÜLKER ve Kübra DOĞAN'a, bununla birlikte deneylerde yardımcı olan Bolu Çimento A.Ş. laboratuvar personellerine teşekkür ederim.

Ayrıca, bugüne kadar hayatım boyunca her an yanımda olduklarını bildiğim sevdiklerime, doktora eğitimime başlamama vesile olan ve eğitim sürecimin başından itibaren manevi desteğini esirgemeyen Canan HABİBOĞLU'na ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Gökhan ÇİL



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI	5
2.1. Çimento Tarihi, Üretimi ve Sürdürülebilirlik	5
2.2. Kalsiyum Alüminat (CA) Çimentosu.....	10
2.2.1. CA çimentosunun tarihsel gelişimi	10
2.2.2. CA çimentosunun uygulama alanları	11
2.2.3. CA çimentolarının sınıflandırılması.....	15
2.2.4. CA çimentosu üretimi	17
2.2.5. CA çimentosunun kimyasal direnci	20
2.2.6. CA çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri.....	25
2.2.7. CA çimentonun klinker mineralleri ve özellikleri	31
2.2.8. CA çimentolarında hidrasyon mekanizması	37
2.3. Alüminyum Üretimi	45
2.3.1. Birincil alüminyum üretimi.....	48
2.3.2. İkincil alüminyum üretimi	51
2.4. Alüminyum Cürufu	54
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	59
3.1. Materyal	59
3.1.1. İkincil alüminyum cürufu.....	59
3.1.2. Kalsiyum alüminat çimentosu.....	59
3.1.3. Kireç.....	60
3.1.4. Kum.....	60
3.1.5. Su	61
3.2. Yöntem	61
3.2.1. İkincil alüminyum cürufunun hazırlanması	62
3.2.1.1. İkincil alüminyum cürufunun öğütülmesi	62
3.2.1.2. İkincil alüminyum cürufunun yıkanması	62
3.2.1.3. İkincil alüminyum cürufunun etüvde kurutulması.....	63
3.2.2. Cüruf çimento karışımının hazırlanması.....	63
3.2.3. Cüruf çimento karışımlarının sinterlenmesi.....	64
3.2.4. Üretilen CA klinkerinin öğütülmesi.....	65
3.2.5. Çimento karışımlarının hazırlanması	65

3.2.6. Çimento ve beton testleri.....	66
3.2.6.1. Özgöl ağırlık tayini.....	66
3.2.6.2. Özgöl yüzey alanı tayini (Blaine).....	66
3.2.6.3. Normal kıvam tayini.....	67
3.2.6.4. Priz tayini	68
3.2.6.5. Hacim genleşme tayini	69
3.2.6.6. Eğilme dayanımı tayini	70
3.2.6.7. Basma dayanımı tayini	73
3.3. Analizler	74
3.3.1. XRF Analizi	74
3.3.2. Tane boyutu analizi	75
3.3.3. XRD analizleri.....	75
3.3.4. SEM incelemeleri.....	76
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	77
4.1. İkincil Alüminyum Cürufunun Karakterizasyonu.....	77
4.2. Yıkılan İkincil Alüminyum Cürufunun Karakterizasyonu	81
4.3. Atık Çimento Kompozisyonlarının Stokiyometrik olarak Belirlenmesi	84
4.4. Sinterlenen Çimento Karışımlarının Karakterizasyonu.....	85
4.5. Karışımların Performans Testi Sonuçları	88
4.5.1. Blaine ve özgül ağırlık deneyi sonuçları	88
4.5.2. Normal kıvam ve priz süresi deneyi sonuçları	89
4.5.3. Hacim genleşme deneyi sonuçları.....	91
4.5.4. Basma dayanımı sonuçları	92
4.5.5. Eğilme dayanımı sonuçları.....	93
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	97
5.1. Genel Sonuçlar	97
5.2. Öneriler.....	101
KAYNAKLAR.....	103
EK.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	121

KISALTMALAR

ASTM : Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu

CA : Kalsiyum Alüminat

CAC : Kalsiyum Alüminat Çimento

EN : Avrupa Standardı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TS : Türk Standardı

XRD : X Işını Difraktometresi

XRF : X Işını Floresans Spektrometresi



SİMGELER

Al	: Alüminyum
°C	: Sıcaklık derecesi [Celcius]
d10	: Kümülatif dağılımda %10'daki tane boyutu
d50	: Kümülatif dağılımda %50'deki tane boyutu
d90	: Kümülatif dağılımda %90'daki tane boyutu
kg	: Kilogram [10^3 gram]
kj	: Kilojoule [10^3 joule]
Mj	: Megajoule [10^6 joule]
mm	: Milimetre [10^{-3} metre]
mol	: Mol sayısı
MPa	: Megapaskal [10^6 Pa]
pH	: Potansiyel hidrojen
µm	: Mikrometre [10^{-6} metre]



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. 2016-2020 dönemi dünya çimento üretimi ve klinker kapasitesi	9
Tablo 2.2. CA çimentonun % kompozisyon dağılımları	16
Tablo 2.3. Sıcaklığın yarı kararlıdan kararlı fazlara dönüşümüne etkisi	24
Tablo 2.4. ISIDAÇ 40 fiziksel ve mekanik özellikleri	28
Tablo 2.5. CA çimentolarında kürlenme sıcaklığın mukavemet üzerindeki etkisi ...	29
Tablo 2.6. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki ana fazlar	32
Tablo 2.7. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki ana fazlara ait özellikler	34
Tablo 2.8. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki ana fazların hidrasyon ilgisi	34
Tablo 2.9. Ana hidrat ürünlerine ait karakteristik özellikler.	41
Tablo 2.10. Alüminyum alaşımlarının sınıflandırılması.	46
Tablo 2.11. Birincil ve ikincil alüminyum endüstrileri kıyaslaması	48
Tablo 2.12. Cürufların yaklaşık kompozisyonları	56
Tablo 3.1. ISIDAÇ 40 elek analizi	59
Tablo 3.2. ISIDAÇ 40 kimyasal özellikleri	60
Tablo 3.3. CEN standart kum elek analizi	60
Tablo 3.4. Sinterleme parametreleri.	64
Tablo 3.5. Hazırlanan çimento karışımları ve kodları.	65
Tablo 4.1. İkincil alüminyum cürufu ve kirecin XRF analizi.	78
Tablo 4.2. Yıkanan ikincil alüminyum cürufunun XRF analizi.	82
Tablo 4.3. Atık çimento kompozisyonun hazırlanması.	85
Tablo 4.4. Özgül ağırlık ve blaine test sonuçları.	89
Tablo 4.5. Hacim genleşme test sonuçları.	91



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. 2007-2017 yılları arasında atık malzeme katkılı çimento üretimi konusunda yapılan bilimsel yayınlar	7
Şekil 2.2. CA çimentonun 3'lü sistem diyagramı	14
Şekil 2.3. SiO_2 - CaO - Al_2O_3 faz diyagramı	15
Şekil 2.4. CA çimentosu üretim akış şeması.....	17
Şekil 2.5. Füzyon yöntemi ile CA klinker üretimi.....	18
Şekil 2.6. Sinterleme yöntemi ile CA klinker üretimi	19
Şekil 2.7. CA çimento macun ve betonu için priz başlangıç süresi-sıcaklık ilişkisi .	26
Şekil 2.8. CA ve portland betonu için büzülme-kür süresi ilişkisi	27
Şekil 2.9. CA betonlarında yüksek ve düşük su-çimento (w/c) oranlarında şematik mukavemet gelişimi	30
Şekil 2.10. CaO - Al_2O_3 ikili faz diyagramı	33
Şekil 2.11. CaO - Al_2O_3 - SiO_2 üçlü faz diyagramı	35
Şekil 2.12. CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 üçlü faz diyagramı	36
Şekil 2.13. (a) Siyah, kırmızı, yeşil ve gri atomların sırasıyla kalsiyum, alüminyum, oksijen ve hidrojen atomlarını temsil ettiği CAH_{10} kafes sistemi ve (b) CAH_{10} hegzagonal kristallerinin SEM görüntüsü.....	40
Şekil 2.14. C_2AH_8 hegzagonal kristallerinin SEM görüntüsü	41
Şekil 2.15. C_3AH_6 kübik kristallerinin SEM görüntüsü	42
Şekil 2.16. Birincil ve ikincil alüminyum üretim süreçlerinde malzeme akışı.....	47
Şekil 2.17. Hall-Heroult süreçlerinde malzeme akışı	51
Şekil 2.18. Üretim yöntemine göre cüruf oluşum süreçleri	55
Şekil 2.19. Alüminyum beyaz cürufu	56
Şekil 2.20. Cüruf oluşum mekanizması	57
Şekil 2.21. Cüruf oluşum süreci.....	58
Şekil 3.1. Tesis ikincil alüminyum siyah cürufu.....	59
Şekil 3.2. Deney akış diyagramı.	61
Şekil 3.3. İkincil alüminyum cürufunun öğütülmesi ve karıştırılması.....	62
Şekil 3.4. İkincil alüminyum cürufunun yıkanması.	63
Şekil 3.5. Çimento karışımı.	63
Şekil 3.6. İkincil alüminyum cürufunun sinterlenmesi.	64
Şekil 3.7. Gezegensel değirmen.	65
Şekil 3.8. Özgül ağırlık tayininin yapılışı.	66
Şekil 3.9. Özgül yüzey alanı tayininin yapılışı	67
Şekil 3.10. Kıvam tayini deneyi.....	68
Şekil 3.11. Priz süresi tayini deney düzeneği.	69
Şekil 3.12. Le Chatelier aleti.....	69
Şekil 3.13. Hacim genleşme deneyi.....	70
Şekil 3.14. Harcın karıştırılması.	71
Şekil 3.15. Harç kalıpları ölçüleri	71
Şekil 3.16. Sarsma tablası	72

Şekil 3.17. Kür odasında kalıpların bekletilmesi	72
Şekil 3.18. Eğilme dayanımı deneyi.	73
Şekil 3.19. Basma dayanımı deneyi	74
Şekil 3.20. XRF analiz cihazı	74
Şekil 3.21. Partikül boyut ölçüm cihazı	75
Şekil 3.22. XRD analiz cihazı	75
Şekil 3.23. SEM görüntü cihazı	76
Şekil 4.1. Öğütülmüş cürufun partikül boyut analizi grafiği.	77
Şekil 4.2. Öğütülmüş İkincil alüminyum cürufunun SEM görüntüsü.	78
Şekil 4.3. Öğütülmüş İkincil alüminyum cürufunun XRD analizi.	79
Şekil 4.4. Öğütülmüş ikincil alüminyum cürufunun SEM–Mapping görüntüsü.	80
Şekil 4.5. 60 dakika yıkanmış ikincil alüminyum cürufunun XRD analizi.	82
Şekil 4.6. 60 dakika yıkanmış cürufun SEM–Mapping görüntüsü.	83
Şekil 4.7. 1200 °C’de 1 saat sinterlenen atık çimentonun XRD grafiği.....	86
Şekil 4.8. 1200 °C’de 3 saat sinterlenen atık çimentonun XRD grafiği.....	86
Şekil 4.9. 1250 °C’de 3 saat sinterlenen atık çimentonun XRD grafiği.....	87
Şekil 4.10. 1250 °C’de 5 saat sinterlenen atık çimentonun XRD grafiği.....	87
Şekil 4.11. Öğütülmüş atık CA çimentonun partikül boyut analizi grafiği.	88
Şekil 4.12. Atık CA çimentoya ait SEM görüntüsü	88
Şekil 4.13. Çimento kıvamının atık çimento içeriğine bağlı olarak değişimi.....	90
Şekil 4.14. Priz süresinin atık çimento içeriğine bağlı olarak değişimi.	90
Şekil 4.15. Atık çimento içeriğine bağlı olarak basma dayanımı değişimi.....	93
Şekil 4.16. Atık çimento içeriğine bağlı olarak eğilme dayanımı değişimi.	94

İKİNCİL ALÜMİNYUM CÜRUFUNUN ÇİMENTO VE BETON ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, hurdadan ergitilerek ikincil alüminyum üretimi sonucu açığa çıkan ve bertaraf edilen alüminyum cürufunun kalsiyum alüminat çimento üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

İkincil alüminyum cürufu öğütme işlemlerine tabi tutularak 20 µm altına getirilmiştir. Öğütülmüş ham cürufun XRF analizine göre alümina oranının %37,74 içerdiği ve cüruf içerisinde oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Cüruf içerisinde Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, Ti, Na, K ve Fe gibi elementlerin oksit formlarına da rastlanmıştır. İlave olarak, XRD analizine göre cürufta yüksek miktarda NaCl ve KCl gibi tuzları içerdiğini tespit edilmiştir. Cüruftaki tuzlardan kaynaklanan klor içeriği, elde edilecek çimentonun mukavemetini olumsuz yönde etkilemektedir. XRF analizlerinde klor ihtivası %22,57 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, cürufun ikincil bir işlem öncesi çimento hammaddesi olarak doğrudan kullanımını sınırlandırmaktadır. Çimento üretiminde değerlendirilmek istenen cürufun yüksek klor ve kükürt ihtivası betonda gevrek kırılma ve çatlamalara sebep olacağı için istenmez ve uzaklaştırılması gerekir. Bu nedenle yapılan 60 dakika süreli yıkama işlemleri sonucunda Cl⁻ içeriği % 22,57 seviyesinden %0,033 seviyesine kadar düşürülmüştür. Cürufun alümina içeriği de % 37,74'ten %68,03'e yükselmiş, bu süre zarfında suda çözünmeyen TiO₂, SiO₂, MgO, Fe₂O₃, CaO gibi oksit formlarının da cüruf içerisindeki yüzde miktarı artmıştır. Yıkama işlemi ardından cüruf içerisindeki klorür ve kükürt ihtivası istenilen seviyeye düştüğünden 60 dakika yıkama işleminin yeterli olduğu görülmüştür.

60 dakika yıkanmış ikincil alüminyum cürufunun içerisindeki alümina seviyesinin düşük alüminalı CA (Kalsiyum Alüminat) çimento üretimi için uygun seviyede olduğu görülmüş, kalsiyum oksit seviyesinin yeterli olmaması nedeniyle ticari kalitede sönmemiş kireç ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve çimento bileşimleri TS EN 14647 standartlarında yer alan sınır değerler içerisinde harmanlanarak elde edilmiştir.

İkincil alüminyum cürufunun yüksek alümina içeriği sebebiyle portland çimentosuna katkı olarak kullanılmasının yerine portland çimentosuna göre daha pahalı olduğu bilinen kalsiyum alüminat çimentosunda kullanımı hedeflenmiştir. Bu sayede, cürufun katma değerinin arttırılması sağlanmıştır. Cürufun içerisindeki alümina miktarı, kalsiyum oksit miktarı ve bazı oksit fazlarının varlığı sebebiyle orta alüminalı ve yüksek alüminalı CA çimento üretiminde kullanılmasının uygun olmayacağı tespit edilmiştir.

Karışımların 1200 °C'de 1, 3 saat ve 1250 °C'de 3, 5 saat süreleri sonrası elde edilen numunelerin XRD analizlerine göre kalsiyum alüminat çimentosunda ana faz olarak mayenit (C₁₂A₇), mono kalsiyum alüminat (CA) ve grossit (CA₂) fazlarına, bununla birlikte silika, magnezyum ve demir içerikli düşük alüminalı kalsiyum alüminat çimentolarında bulunan gehlenit (C₂AS), larnit-belit (C₂S), spinel (MA), brownmillerit (C₄AF) ve cürufta yüksek seviye olması sebebiyle reaksiyona girmemiş MgO fazlarına

rastlanmıştır. 1200°C’de yapılan sinterlemelerde reaksiyona girmeyen sönmemiş kireç ve wadsleyit fazlarına rastlanmıştır. 1250°C’de 3 ve 5 saat yapılan sinterleme sonucunda kalsiyum alüminat çimentoda istenilen fazların yeterli ve birbirine yakın seviyede olduğu gözlenmiştir. 1300°C’de yapılan sinterleme işlemi sonucunda cüruf bünyesindeki düşük ergime noktasına sahip bileşikler nedeniyle sinter karışımının camsı hale geldiği gözlenmiştir.

Ticari kalsiyum alüminat çimentosuna deneysel olarak elde edilen atık çimentonun ağırlıkça % 2.5, 5, 7.5, 10 ve 12.5 oranında katkıları yapılarak çimentonun fiziksel özelliklerine etkisini incelemek için testler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çimento karışımlarının özgül ağırlık deney sonuçlarına bakıldığında, çimento içindeki atık ikamesinin artması ile birlikte özgül ağırlık değerinin kısmen düştüğü ancak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Özgül ağırlık değerlerinin ticari çimento ile yakın olması atık CA çimentonun içerdiği fazların ve miktarının ticari çimento ile benzerlik gösterdiğini doğrular niteliktedir.

Karışımların normal kıvam deney sonuçları incelendiğinde; çimento hamurundaki atık çimento oranının yükselmesine bağlı olarak işlenebilirliğin azaldığı ve su ihtiyacının arttığı gözlemlenmiştir. Çimento karışımına daha yüksek seviyede atık CA katkısı durumunda çimento işlenebilirliği daha da azalacağından karışım içerisindeki atık CA oranı sınırlandırılması gereklidir. Çimento karışımlarının priz alma deney sonuçları incelendiğinde; çimento hamurlarındaki priz başlangıç ve bitiş süreleri çimento hamurundaki atık CA çimento katkısının artması ile birlikte azalmaktadır. Buna bağlı olarak, çimento içirinde artan atık CA çimento içeriğinin sertleşmeyi hızlandırdığı görülmüştür. TS EN 14647 standardına göre başlangıç priz süresinin 90 dakikadan az olmaması bir gerekliliktir. Tüm karışımlar için elde edilen sonuçların priz tayinlerinin standart şartlar dâhilinde olmasına rağmen ürünün istenilen kullanım koşullarına bağlı olarak atık CA çimentonun karışım içerisinde oranı sınırlandırılmalıdır. Ticari çimento içerisindeki atık çimento oranı artışına bağlı olarak hacim genleşme miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, betonun sertleşmesi sonrası geç bir şekilde hidrate olarak genişleyen serbest MgO fazlarının hacim genleşmesine olumsuz bir katkı yaptığı şeklinde yorumlanmıştır.

TS EN 14647 standardına göre, kalsiyum alüminat çimentosunun basınç dayanımı 6 saat ve 24 saat sonrası test edildiğinde, çimento karışımı içerisindeki atık CA ikamesinin artmasıyla basma mukavemeti düşmüştür. %0’dan %12,5 oranına kadar atık çimento ikameli olarak hazırlanan çimento karışımlarında, betonun basınç dayanımı 6 saatlik numunelerde %65,2 ve 24 saatlik numunelerde ise %58,9 oranında düşmüştür. İlaveten, kalsiyum alüminat çimentosunun basınç dayanımı, EN 196-1 standardına göre 6 saat ve 24 saat sonrası test edildiğinde, 6 saat için 18 MPa, 24 saat için ise 40 MPa’dan az olmamalıdır. %7,5 atık CA ikameli 4 nolu karışım 6 saat için 20,6 MPa, 24 saat için ise 42,33 MPa basma mukavemeti değeriyle TS EN 14647 standardında yer alan beton minimum gerekliliklerini sağlamıştır. Beton numunelerinin eğilme test sonuçları incelendiğinde, basma dayanımı sonuçlarına benzer şekilde karışımdaki atık çimento ikame seviyesinin artması ile birlikte eğilme mukavemeti özelliklerin olumsuz etkilendiği ve atık CA miktarının sınırlandırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Düşük alüminalı kalsiyum alüminat çimento üretiminde atık çimentonun ticari çimento içerisinde ağırlıkça %7,5’e kadar ikame seviyelerinin uluslararası standart gerekliliklerini sağladığı ve kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir.

EVALUATION OF SECONDARY ALUMINIUM DROSS IN CEMENT AND CONCRETE PRODUCTION

SUMMARY

In this study, the usability of aluminium dross which is released and disposed as a result of secondary aluminium production by melting from scrap in calcium aluminate cement production was investigated.

The recycling and disposal of dross, released by the aluminium industry, is amongst the most challenging problems in the world. Dross is solid waste that can cause serious environmental pollution and is hazardous to public health. A large proportion of the released dross is disposed to landfills, causing a loss of valuable metals and polluting ground water. About 20 % of this dross is black dross and the rest is white dross released from primary aluminium production. About 95 % of this waste is landfilled each year. It is declared that almost five million tons of white and black dross are produced worldwide per year. In addition, the reaction of aluminium dross with moisture or water vapour may produce dangerous flammable and poisonous gases such as CH_4 , NH_3 , PH_3 , H_2 , H_2S , etc. For these reasons, it is necessary to create a recycling mechanism for the aluminium dross produced in these industries.

The secondary aluminium dross was subjected to grinding processes and brought below 20 μm . According to the XRF analysis of the ground raw dross, it was determined that the alumina content was 37.74% and it was quite low in the dross. Oxide forms of elements such as Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, Ti, Na, K and Fe were also found in the dross. In addition, according to XRD analysis, it has been determined that the dross contains high amounts of salts such as NaCl and KCl. The chlorine content caused by the salts adversely affects the strength of the cement to be obtained. Chlorine was determined as 22.57% in XRF analysis. This limits the direct use of dross as a pre-treatment cement raw material. Since the high chlorine and sulfur content of the dross to be evaluated in cement production will cause brittle fractures and cracks in the concrete, it is undesirable and must be removed. For this reason, as a result of washing processes for 60 minutes, the chlorine content reduced from 22.57% to 0.033%. The alumina content of the dross also increased from 37.74% to 68.03 and during this washing period, the percentage of oxide forms such as TiO_2 , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , CaO , which are insoluble in water, also increased in the dross.

After the washing process, since the chlorine and sulfur content in the dross decreased to the desired level, it was seen that 60 minutes of washing was sufficient. Since the alumina level in the secondary aluminium dross washed for 60 minutes was at a suitable level for the production of low alumina CA (Calcium Aluminate) cement, but the calcium oxide level was not sufficient, mixing with commercial quality quicklime was carried out and cement compositions were within the limit set in TS EN 14647 standard. A blend within the values was obtained. Instead of using secondary aluminium dross as an additive to portland cement due to its high alumina content, it is aimed to be used in calcium aluminate cement, which is known to be more expensive

than portland cement. In this way, the added value of the dross is increased. Due to the amount of alumina, calcium oxide and some oxide phases in the dross, it was determined that it would not be suitable for use in the production of medium alumina and high alumina CA cement.

According to the XRD analysis, mayenite ($C_{12}A_7$), mono calcium aluminate (CA) and grossite (CA_2), unreacted MgO, gehlenite (C_2AS), larnite – belite (C_2S), brownmillerite (C_4AF) and spinel (MA) phases in calcium aluminate cement in the samples obtained at 1200°C of the mixtures for sintering times of 1, 3 hours and 1250°C sintering temperatures of the mixtures for sintering times of 3, 5 hours. Moreover, unreacted quicklime and wadsleyite phases were encountered at 1200°C sintering temperature. As a result of sintering at 1250°C for 3 and 5 hours, it was observed that the desired phases in calcium aluminate cement were sufficient and close to each other. As a result of the sintering process at 1300°C, it was observed that the mixture became glassy due to the low melting point compounds in the slag.

The tests were carried out to examine the effect on the physical properties of the cement by adding 2.5, 5, 7.5, 10 and 12.5% by weight of the experimentally obtained waste cement to the commercial calcium aluminate cement. When the specific gravity test results of the prepared cement mixtures are examined. It is seen that the specific gravity value decreases partially with the increase in the waste substitution in the cement, but it is close to each other. The fact that the specific gravity value are close to commercial cement confirms that the phases and amount of waste CA cement similar to commercial cement.

When the normal consistency test results of the mixtures are examined. It was observed that the workability decreased and the water requirement increased due to the increase in the waste cement ratio in the paste. In the case of a higher level of waste CA added to the cement mixture, it is necessary to limit the amount of waste CA in the mixture, since the workability of the cement will decrease further. When the setting time test results of cement mixtures are examined, setting start and finish times in cement pastes decrease with the increase of waste CA cement additive in cement paste. Accordingly, it was observed that the increased waste cement content in the cement accelerated the hardening. According to the TS EN 14647 standard, it is a requirement that the initial setting time is not less than 90 minutes. Although the setting determinations of the results obtained for all mixtures are within the standard conditions, waste CA cement should be limited in the mixture depending on the desired usage conditions of the product. It was observed that the volume expansion amount increased depending on the increase in the waste cement ratio in the commercial cement. This situation was interpreted as the free MgO phases, which expanded as hydrated late after hardening of the concrete, made a negative contribution to the volume expansion.

According to the TS EN 14647 standard, when the compressive strength of calcium aluminate cement was tested after 6 hours and 24 hours, the compressive strength decreased with the increase of waste CA substitution in the cement mixture. In cement mixtures prepared with waste cement substitute from 0% to 12.5%, the compressive strength of concrete decreased by 65.2% in 6-hour samples and 58.9% in 24-hour samples. In addition, the compressive strength of calcium aluminate cement should not be less than 18 MPa for 6 hours and 40 MPa for 24 hours when tested after 6 hours and 24 hours according to the EN 196-1 standard. The mixture with 7.5% waste CA substituted has 20.6 MPa for 6 hours and 42.33 MPa for 24 hours and the concrete minimum requirements in the TS EN 14647 standard were met.

When the flexural strength results of the concrete samples were examined. It was revealed that the flexural strength properties were negatively affected with the increase in the waste cement substitution level in the mixture, similar to compressive strength results, and the necessity to limit the amount of waste CA was revealed.

As a result from this study, It is confirmed that it is possible to use secondary aluminium dross as the material added to cement with low alumina after washing and sintering it with quicklime at optimum conditions. The use of a high volume of the cement additive prepared from aluminium dross is not appropriate because of its high water-absorption capacity. An increase in the cement additive content causes a decrease in both the initial and final setting times of the cement. This may be due to a higher surface area of the cement additive. The shortening of these times reduces the workability of the mortar and therefore the addition of the cement additive should be limited. The compressive strengths decline with the increasing cement additive proportion in the cement mortar. Replacements of the commercial cement by the cement additive of up to 7.5 w/% provide for the compressive strengths of the concrete determined by the international standard requirements.



1. GİRİŞ

Günümüzde, yapı malzemelerinde beton tipinin artmasıyla, farklı tip yapılardaki çimento çeşidi, çimento özellikleri ile uyumlu katkıların kullanımını gerektirmektedir. Çimento özelliklerini iyileştirmek, dayanıklılığı arttırmak ve ekonomikliği sağlamak için çimento ile birlikte puzolanik katkılar da kullanılmaktadır. Bu katkılar; endüstriyel atık ya da diğer bir adıyla yapay puzolan olarak sınıflandırılan yüksek fırın cürufu, mermer tozu, silis dumanı vb. yapılar ya da doğal puzolan olarak adlandırılan volkanik camlar, volkanik küller gibi yapılardır. Kyoto Protokolü kapsamında bazı ülkelerin sera gazı emisyonlarını azaltması talep edilmektedir. Çimento sektörünün ürettiği sera gazı emisyonları incelendiğinde; dünyadaki toplam emisyonunun yaklaşık % 5-10'u çimento üretimiyle ortaya çıktığı görülmektedir. Enerji tasarrufu ve düşük hidrasyon ısısı için puzolanlar genellikle klinker elde edildikten sonra klinkerle birlikte öğütölüp çimentoya katılmaktadırlar. Çimentoya yapılan katkı ilaveleri, enerji tüketimi ve sera gazı emisyonunu azaltarak çimento üretiminin neden olduğu çevresel etkinin de azaltılmasına katkı sağlayabilmektedir (Taban ve ark, 2012; Yeğınobalı ve Ertün, 2009).

Bununla birlikte, nüfusun hızla artması ile sanayi, fabrika, şirket ve konut gibi birçok sektörlerin ürettiği atık türleri ve miktarları önemli ölçüde artmıştır. Ortaya çıkan atıklar genel olarak biyolojik olarak parçalanabilir veya biyolojik olarak parçalanamaz olmak üzere iki tipe ayrılabilir. Biyolojik olarak parçalanabilen veya çürümeyen atık malzemelerin çoğu doğada bozunmayacak şekilde birkaç yıl çevrede kalmaktadır. Birçok atığın sürdürülebilir bir şekilde kullanılmasıyla çevresel etki en aza indirilebilir. Atıkların çevreye verdiği zararı azaltmanın en önemi yöntemlerinden biri de atıkları azaltmak, yeniden kullanmak ve geri dönüştürmektir (Reddy ve Neeraja, 2016). Birçok çevre soruna sahip endüstriyel katı atıklardan biri de alüminyum cürufudur. Bu cüruf: erimiş alüminyum metalinin dış yüzeyi hava ile temas ettiğinde oluşan, alüminyum eritme işleminin katı oksitli bileşik atığıdır. Her 1000 kg erimiş alüminyum metali için ortalama 15 ila 25 kg aralığında alüminyum cürufu üretilmektedir.

Alüminyum eritme sırasında oluşan cürufun bertaraf edilmesi veya geri dönüştürülmesi dünyayı ilgilendiren bir konudur. Cürufun büyük bir kısmı, zehirli metal iyonlarının yeraltı suyuna sızmasının ciddi kirlilik sorunlarına yol açması muhtemel olan düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmektedir (Mahinroosta ve Allahverdi, 2018a; Reddy ve Neeraja, 2016).

Endüstriyel atıkların ve yan ürünlerin geri dönüşümü ile birlikte tekrar kullanımı günümüzde çimento ve beton teknolojisinde büyük önem taşımaktadır. Alüminyumun cüruftan geri kazanımı için çok fazla enerji tüketilmektedir. Bu cürufun başka alanlarda değerlendirilmesi enerji tasarrufu sağlayacaktır (Nirmale ve Bhusare, 2018).

Dünya genelinde alüminyum atıklarının çimento sanayiinde kullanılması ile ilgili çeşitli araştırmalar mevcuttur. Pereira ve arkadaşları (2000) portland çimento harcına, döner fırınlarda yeniden eritilmiş alüminyum hurdalarından üretilen Al içeren tuz cüruflarının ilavesiyle oluşan yeni harcın mekanik davranışını araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, çimentoya ağırlıkça %10'a kadar cüruf ilavesinin betonun mekanik özellikleri üzerinde kayda değer bir düşüşe yol açmadığı görülmüştür. Yoshimura ve arkadaşları (2008) kalsine alümina yerine harcın yaklaşık %5'inde hammadde olarak alüminyum cürufunu kullanılmış ve refrakter çimento üretimi gerçekleştirmişlerdir. Özerkan ve arkadaşları (2014), portland çimentoya farklı oranlarda alüminyum cürufu ilave edilerek hazırlanan beton karışımlarında, alüminyum cürufunun betonun mekanik ve korozyon özelliklerine etkisini incelemişleridir. Çimento yerine %15'e kadar yapılan cüruf ilavesinin mümkün olduğunu, daha yüksek seviyelerde ilavelerin ise cürufun yüksek su emme kapasitesine sahip olması dolayısı ile mekanik özellikleri ve korozyon özelliklerini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Ewais ve arkadaşları (2009) ise alümina, alüminyum çamuru ve alüminyum cürufunun belli oranlarda karıştırılmasıyla kalsiyum alüminat çimento üretimini hedeflemiştir. Karışımların kimyasal bileşimlerinin standart değerler içerisinde yer aldığı, üretilen çimentoların bileşimleri incelendiğinde ise kalsiyum alüminat çimentoda istenen fazların birçoğuna rastlandığı görülmüştür. Elinwa ve Mbadike (2011) beton üretiminde alüminyum atıklarının kullanımı araştırılmıştır. %5 ila 15 arası çimento yerine atık kullanımın betonun mekanik özelliklerine etkisinin düşük ve kullanılabilir olduğu belirtilmiştir.

Javali ve arkadaşları (2017) %5 ila 20 arası çimento yerine alüminyum atıkları ile çimento karışımları hazırlamış, %5 cüruf katkısının optimum beton özelliklerini

sağladığını tespit etmişlerdir. Panditharadhya ve arkadaşları (2018) ise standart portland çimento yerine sırasıyla %5, %10, %15 ve %20 ikincil alüminyum cürufu ilavesi gerçekleştirmiş ve hazırlanan betonun priz alma, basma mukavemeti, eğilme mukavemeti, su emme gibi özelliklerini incelemişlerdir. Cüruf ilavesinin artışına bağlı olarak priz başlangıç süresinin arttığı, prizin tamamlanma süresinin ise düştüğü görülmüştür. Bu durum, yeni karışımı özellikle sıcak hava koşullarında tercih edilebilir hale getirmiştir. Beton mukavemet ve su emme özellikleri incelendiğinde; %15'e kadar cüruf ile yer değiştirmenin geleneksel betona göre daha iyi mekanik sonuçlar verdiği ve beton mekanik özelliklerinden ödün vermeden kullanılabileceği görülmüştür.

Yapılan bu doktora çalışmasında, hurdadan alüminyum üretimi esnasında ortaya çıkan ikincil alüminyum cürufunun çimento katkı malzemesi olarak kullanılabilmesi için bileşimin alümina tenörünün arttırılması, çimento için zararları bileşiklerin uzaklaştırılması ve bununla birlikte kalsiyum alüminyum çimento üretiminde gerekli standart gerekliliklerin korunarak kullanılmasına olanak sağlanması hedeflenmiştir. Bu sayede, çimento endüstrisinde bu atıkların geri dönüştürülerek kullanılmasına katkı sağlanması hedeflenmiştir.



2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Çimento Tarihi, Üretimi ve Sürdürülebilirlik

Çimentolar, mineral esaslı ürünlerdir. Ana bileşenleri silisyum, alüminyum, demir ve kalsiyum oksit olan ve ergime sıcaklığı altında klinker sıcaklığı olarak adlandırılan yüksek bir sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen yarı mamul klinkerin, çimento tipine göre bir veya daha fazla yardımcı madde ilave edilerek öğütülmesi sonucu ortaya çıkan hidrolik bir bağlayıcıdır. Hidrolik bağlayıcıların iki temel tipi, portland çimentosunun içerisinde yer aldığı silikat esaslı çimentolar ve yüksek sıcaklığa dayanıklı refrakter betonlarının da yapımında kullanılan alüminat esaslı çimentolardır (Aydın, 2019a; Darroudi, 1982).

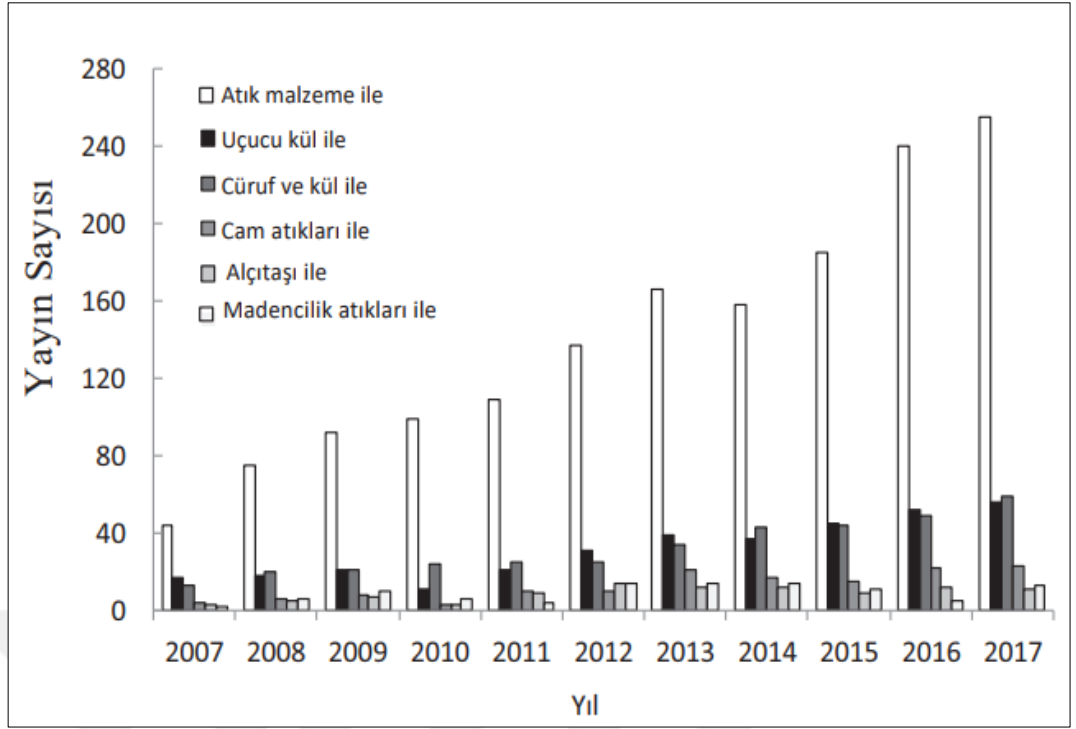
Çimentoda bağlayıcıların kullanımı; kalsine edilmiş saf olmayan alçı taşını kullanan eski mısırlılardan, kalsine kireçtaşını kullanan ve kirece su, kum, kırma tuğlaları eklemeyi öğrenen roma ve yunan medeniyetine kadar çok eskiye dayanmaktadır. Romalılar su altında yapılacak inşaatlar için kireç harcının su altında sertleşmediğinin farkına varmış ve sorunun çözümü için kireç, volkanik bir kül ya da ince öğütülmüş kil kiremitleri ile karıştırılmıştır. Vesuvius yakınlarındaki Pozzuoli köyünde bulunan volkanik külün kireç ile birleştirilmesiyle elde edilen ürün; suda sertleşebilen, suya dirençli diğer bir deyişle hidrolik bir bağlayıcı olan puzolan olarak anılmaya başlamıştır. Bu keşif, günümüzdeki puzolanik çimentoların temelini oluşturmaktadır. Orta çağlara kadar volkanik küllerin her yerde bulunmaması ve özen gösterilemeyen pişirme sıcaklıkları nedeniyle kayda değer gelişmeler göstermeyen bağlayıcı malzeme kullanımı, 1756 yılında Eddystone’da deniz feneri inşaa etmek için en iyi malzemeyi araştıran J. Smeaton tarafından kireç harçlarının özellikleri geliştirmiştir. Smeaton’a göre en iyi harcın üretimi, puzolana önemli miktarda killi madde içeren kireçtaşının karıştırılması ile mümkündü. Yaklaşık kırk yıl sonra J. Parker tarafından “Roma Çimentosu” adıyla bilinen hızlı sertleşebilen bir bağlayıcı geliştirilmiştir. 18. yy’da birkaç öncü gelişmenin ardından modern çimento, 1824 yılında J. Asprin tarafından üretilmiş ve bu bağlayıcı “Portland Çimentosu” olarak patentleştirilmiştir (Neville, 1981; Yeğınobalı, 2003).

Portland çimentoları, dünya çimento üretiminin yaklaşık %90'ını oluştururlar (Kapkaç, 2013). Çimento sınıflandırması için kullanılan iki ana standart ASTM C150 ve EN-197 standartlarıdır. ASTM C150, sekiz tip portland çimentosunu; Tip I (ortak kullanım), Tip II (orta sülfat direnci / orta hidrasyon ısısı), Tip III (yüksek erken dayanım), Tip IV (düşük hidrasyon ısısı), Tip V (yüksek sülfat direnci), Tip I, II ve III ile aynı kullanımlar için sırasıyla IA, Tip IIA ve Tip IIIA üç hava sürükleyici çimento ile birlikte kullanımı ifade eder. EN 197 standardında belirtilen çimento tipleri ise, portland çimentosu, portland-kompoze çimento, yüksek fırın çimentosu, puzolanik çimento ve kompoze çimentodur. CEM I, II, III, IV ve V olarak toplamda 27 adet çimento tipini içermektedir.

Bu çimentoların dışında, kalsiyum alümina çimentoları da 19. yüzyıl sonlarından 20. yüzyıl başlarına kadar üstün özellikleri nedeniyle portland çimentoya alternatif olarak inşaat endüstrisinde kullanılmışlardır. Bunların yanında, kalsiyum sülfat alüminat çimentoları, alkali aktifleştirilmiş çimentolar ve hibrid alkalın çimento gibi çevresel sürdürülebilirliği yansıtan çimentolar ise 20. yüzyıl itibarı ortaya çıkan çimentolar arasındadır (Yang ve ark, 2019; Yin ve ark, 2018).

Standart çimento üretimi; hammadde hazırlığı, klinker üretimi ve çimentonun hazırlanması aşamalarından oluşur. Hazırlık aşamasında, gereken kireçtaşı, kil vb. hammaddeler homojen bir karıştırma ve öğütme prosesine tabii tutulurlar. Öğütme sonucu ortaya çıkan toz ürüne farin adı verilir ve karışım oranı istenilen çimento tipine bağlı olarak belirlenir. Klinker üretiminde, ürün döner fırınlarda 1450 °C sıcaklığı civarında pişirilir. Çimento hazırlığında ise elde edilen klinker, nihai ürünün gerekli özelliklerini oluşturan katkı maddeleri ve alçı, cüruf ve uçucu kül gibi diğer mineral bileşenlerle karıştırılarak bilyalı değirmenlerde öğütülür. Bir ton çimento üretimi için yaklaşık bir buçuk ton hammadde ihtiyacı olduğu bilinmektedir. (Ishak ve Hasbim, 2015; Kara ve ark, 2018; Naqi ve Jang, 2019; Salas ve ark, 2016).

Kalsiyum alüminatlı çimentolar, portland çimentosuna kıyasla daha pahalı bir bağlayıcıdır. Üretim esnasında ise kalker ve boksit dikey bir fırına birlikte beslenirler. Portland çimentonun aksine hammadde hazırlığı ve klinker üretimi aşaması sonrası katkı malzemesi ilavesi yoktur. Ancak son zamanlarda, çimento sektöründe çevre ve sürdürülebilirlik için yaptırımların ve bilincin artması ile çimento üretiminin azaltılması ve buna bağlı olarak katkılı çimento üretiminin arttırılmasına yönelik çok sayıda çalışma mevcuttur.



Şekil 2.1. 2007-2017 yılları arasında atık malzeme katkılı çimento üretimi konusunda yapılan bilimsel yayınlar (Yin ve ark, 2018).

Kalsiyum alüminat çimentoya yüksek fırın cürufu, uçucu kül, silis dumanı, diatomit, ferrovanadyum cürufu, granit kesim atığı, kuvars ve karbon fiber gibi farklı katkıların etkilerinin araştırılması kalsiyum alüminat çimento üzerinde yapılan çalışmalardan bazılarıdır (Arbi ve ark, 2013; Baltakys ve akr, 2018; Boris ve ark, 2016; Cheng ve ark, 2019; Fernandez-Carrascove ve Vazquez, 2009; Kırca ve ark, 2013; Krivoborodov ve Samchenko, 2019; Parr ve ark, 2007; Tuyan ve ark, 2020; Yang ve ark, 2019a).

Çimento sektöründe kullanılacak atık seçiminde aşağıda belirtilen atığa ait karakteristik özellikler önem arz etmekte ve yapı içerisinde istenmemektedir;

- Yüksek alkali, kükürt ve klorür içeriğine sahip olması,
- Alternatif yakıt olarak kullanılan atığın yetersiz kalorifik değere sahip olması,
- Yüksek su ve organik içerik,
- Kurşun, talyum, cıva, selenyum, kadmiyum vb. uçucu metallerin varlığı,
- Klinker ve çimento kalitesini olumsuz etkileyen bazı elementlerin varlığı (Fosfat, krom, klorür, alkali vb.),
- Çalışan sağlığını ve güvenliğini etkileyen maddeleri içermesi (Nidheesh ve Suresh, 2019).

Küresel ısınma, uluslararası toplumun odak noktası haline gelmiş ve bu sorunu kontrol altına almak için çeşitli çalışmalar başlatılmıştır. Bu sorunun ana kaynağı ise atmosfere salınan CO₂ yani sera gazı emisyonlarıdır. Sürdürülebilirlik kavramı; iş potansiyellerinin gerçekleştirilmesinin sağlaması ve yaşam kalitelerinin geliştirilmesi yanında aynı zamanda dünyadaki ekosistemin korumasını ve geliştirilmesini de sağlayan bir modeldir.

Sürdürülebilir kalkınma için üzerinde durulan ana konulardan bazıları sera gazı emisyonlarının azaltılması ve çevrenin korunmasıdır. Kyoto Protokolü kapsamında ülkeler CO₂ emisyonlarını azaltmaya çalışmaktadır. Bu amaca ulaşmak için, çimento üretimi esnasında açığa çıkan CO₂'nin azaltılması için iyileştirmelerin yapılması gerekmektedir. Çimento sektörü, süreç esnasındaki yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekliliğinden dolayı enerji yoğun bir endüstri olarak nitelendirilir.

Çimento sektöründe sera gazı emisyonunun ana nedeni hammadde bileşimindeki CaCO₃ ve MgCO₃'nin kalsinasyon reaksiyonu ve kömür, akaryakıt, kok kömürü gibi fosil yakıt kullanımındır. Bunların yanında, çimento üretimi esnasında kullanılan yüksek elektrik tüketimi de sera gazı salınımını arttıran nedenler arasındadır. Bu nedenleri ortadan kaldıracak ya da azaltacak adımların atılması sera gazı salınımını azaltacaktır.

Çimento sektöründe sera gazı emisyonunu azaltacak bazı alternatif yöntemler aşağıda sıralanmıştır;

- Atıkların çimento fırınlarında alternatif yakıt olarak kullanılması
- Klinker/Çimento oranının azaltılması
- Hammadde karışımının karbonat içermeyen ürünler ile hazırlanması
- Atıkların alternatif hammadde olarak kullanılması (uçucu kül, yüksek fırın cürufu vb.)
- Sektörde enerji verimliliği çalışmalarının artırılması yöntemler arasındadır (Engin ve ark, 2012; Lamas ve ark, 2013; Oh ve ark, 2014; Özen, 2019; Vorayos ve ark, 2020; Xu ve ark, 2015).

Çimento endüstrisi, emisyon azaltma hedeflerine katkıda bulunmak için tesislerinde sürekli olarak yenilikler yapmaktadır. Bu nedenle, birçok çimento üreticisi sera gazının salınımının azaltılmasına yönelik verimlilik iyileştirmeleri gerçekleştirmiş ve gelecekte de bu iyileştirmelerin devam etmesi öngörülmektedir.

Yakın tarihteki çalışmalardan biri de, işletmelerde sera gazı yakalama teknolojilerinin performansını geliştirmek için TÇMB'nin de (Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği) 2019 yılında dahil olduğu 8 ülkeden 14 ortağı bir araya getiren Horizon-2020 projesidir. Şimdilerde Almanya, İsviçre ve Avusturya gibi bazı ülkelerin %100'e kadar atık yakıt kullanabildiği bilinmektedir.

Avrupa Birliği ülkelerindeki (EU-28) çimento fabrikalarının atıklardan enerji elde etme oranı; 2014 yılı verileri incelendiğinde ortalama %41 seviyesinde olduğu görülmektedir. Bu oranın orta vadede (5-10 yıl arasında) %60 seviyelerine çıkartılması hedeflenmektedir. Bu oranın, ülkemiz için şu anda %5 seviyeleri olduğu bilinmektedir. Bu gelişmeler sadece proses teknolojisi ile değil, aynı zamanda ürün bileşiminde (klinkerlerin kimyasal ve mineralojik bileşimi) önemli değişiklikleri de beraberinde getirmiştir. Ürünün istenilen kalitesini sağlamak için reaktiviteye göre potansiyel değişikliklerin anlaşılması gerekmektedir. Bu şekilde, atık ham ve yakıt malzemelerinin avantajlarını belirlemek de mümkün olabilir (Beer ve ark, 2017; Cembureau, 2020; Kahveci, 2019; Ludwig ve Zhang, 2015).

Tablo 2.1. 2016-2020 dönemi dünya çimento üretimi ve klinker kapasitesi (USGS, 2021a).

Ülke	Çimento Üretimi (milyon ton)					Klinker Kapasitesi (Milyon ton)				
	2016	2017	2018	2019	2020	2016	2017	2018	2019	2020
ABD	85	86,3	87	89	90	107	109	103	103	103
Brezilya	57	54	53	55	57	60	60	60	60	60
Çin	2.400	2.400	2.200	2.200	2200	2.000	2.000	2.000	1.970	1970
Mısır	55	58	81,2	76	50	46	48	48	48	48
Hindistan	280	270	300	320	340	280	280	280	280	280
Endonezya	63	66	75,2	74	73	78	78	78	78	78
İran	55	56	58	60	60	79	80	80	81	81
Japonya	53,3	53	55,3	54	53	53	53	53	53	53
Güney Kore	57	59	57,5	55	50	50	50	50	50	50
Rusya	56	58	53,7	57	56	80	80	80	80	80
Türkiye	75,4	77	72,5	51	66	80	82	90	92	92
Vietnam	77,3	78	90,2	95	96	90	90	90	90	90
Diğer	786	784,7	870	900	890	697	790	720	720	720
TOPLAM	4.100	4.100	4.050	4.100	4.100	3.700	3.800	3.700	3.700	3.700

Çimento üretimi kaynaklı dünya sera gazı emisyonu 2018 yılı itibari ile 1,5 milyar ton seviyesine ulaşmıştır. Çimento endüstrisi küresel sera gazı emisyonunun yaklaşık % 6 ila 8'inden sorumludur. Bunun yanında, çimento sanayi toplam endüstriyel enerjinin yaklaşık %12-15'ini tüketmektedir. Çimento üretimindeki karbonatların kalsinasyon sürecindeki CO₂ salınımı toplam sera gazı salınımının yaklaşık %55'ine karşılık gelmektedir. Kalsinasyon prosesinde bir kg klinker üretmek için yaklaşık olarak 0,5 kg CO₂ gazı açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan CO₂ gazı miktarı çimentodaki klinker oranına göre 0,5 kg ile 0,95 kg aralığında değişiklik gösterir (Andrew, 2019; Hou ve ark, 2020; Shen ve ark, 2017; Talaei ve ark, 2019).

Çin, 1985 yılından itibaren dünyanın en büyük çimento üreticisidir. Çin çimento üretimi, 2010 yılında 1800 milyon ton, 2011 yılında 2000 milyon ton'dan fazla, 2015 yılında ise 2350 milyon ton seviyelerine ulaşmıştır (Oral ve Saygın, 2019; Shen ve ark, 2017; USGS, 2021a).

Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırması Raporu'na göre, Çin 2017 yılında tahmini olarak 2,4 milyar ton ile küresel olarak en yüksek tonajda çimentoyu üretmektedir. Bu sonucu, aynı yıl içinde 270 milyon ton ile Hindistan izlemektedir. 2018, 2019 ve 2020 çimento üretim verileri incelendiğinde, Çin'in küresel ölçekte dünya çimento üretiminin yaklaşık %54'ünü tek başına karşıladığı görülmektedir. 90 milyon ton/yıl çimento üretim kapasitesine sahip Türkiye ise çimento üretimde dünyada önemli aktörlerden biridir. Pandemiye rağmen 2020 yılını 4,1 milyar ton ile kapatan dünya çimento üretiminin 2030'da 4,83 milyar ton'a yükselmesi beklenmektedir (Oral ve Saygın, 2019; USGS, 2021a).

2.2. Kalsiyum Alüminat (CA) Çimentosu

2.2.1. CA çimentosunun tarihsel gelişimi

Kalsiyum alüminat çimentoların ilk gelişimi, sülfat içeren yeraltı sularının etkisine maruz kalan portland çimentolarının sülfat etkisi karşısında bozunması sonucu, bu problemi ortadan kaldıracak alternatif bir çimento ihtiyacına dayanmaktadır (Lee ve ark, 2013). Kalsiyum alüminat çimentosu üzerine 1850'lerde başlayan araştırmalar 1888 yılında kadar kayda değer gelişmeler göstermesine rağmen, Fransa'da Lafarge laboratuvarında yapılan çalışmalar sonucu ilk patent 1908 yılında J. Bied tarafından alınmıştır. Boksit ya da demirce zengin ve düşük silika içeriğine sahip alüminyum

kaynağı ile kireçtaşı kullanılarak üretilen çimento 1918 yılı sonrası sülfata dayanıklı %40 Al_2O_3 içeriğine sahip olarak çimento “çiment fondu” ticari adıyla Fransız Lafarge şirketi tarafından üretilmiştir (Houghton, 1995; Pöllman, 2012). CA çimentolarının ilk kullanımı, I. Dünya Savaşı esnasında hızlı sertleşme ve sülfat dayanımı özellikleri sebebiyle savunma sanayi ve anhidrit kayaçlı toprak (kalsiyum sülfat içerikli) içeren demiryolu tünelinin inşasıdır (Scrivener ve Capmas, 1998).

1920 yılının ortalarına kadar pazarlanan kalsiyum alüminat çimentolarının yüksek sıcaklık özellikleri tam olarak bilinmemekle birlikte portland çimentolarının bir alternatifi olarak görülmekteydi. 1924'te Amerikan US Steel Şirketi refrakter karışımlarında bağlayıcı olarak kullanılması için kalsiyum alüminat çimentosu üretmeye başlamıştır. 1950'lerde, daha saf hammaddelerle yapılan deneylerin ardından Alcoa ve Lafarge şirketleri, refrakter endüstrisi için özel olarak geliştirilen, alümina ve kireçtaşı karışımlarından üretilen az miktarda silika ve demir içeren yüksek saflıktaki kalsiyum alüminat (CA) çimentolarını pazarlamaya başlamışlardır (Lee ve ark, 2013).

Yüksek saflıktaki CA çimentolarının geliştirilmesiyle, tek parçalı refrakterlerin şiddetli aşınma uygulamalarında kullanılma oranını önemli ölçüde arttırmıştır. %70 ve %80 alümina içerikli CA çimentolar, dünya genelinde monolitik teknolojilerin gelişmesine katkı sağlamıştır. İnşaat endüstrisinde de kullanılan bu çimentolar ağırlıklı olarak refrakter sanayinde tercih edilmişlerdir. %70 alümina içerikli CA çimentolar, 1970'li yılların başında düşük çimentolu dökülebilir malzemelerin geliştirilmesinde kullanılan önde gelen çimentolardan biri olmuştur. Bunun yanında, halen daha ağır şartlarda kullanılan refrakter uygulamaları için bileşimdeki silika ile reaksiyonu sonucunda düşük erime noktasına sahip fazların oluşmasına neden olabilen CaO seviyesinin düşürülmesi için çalışmalar devam etmektedir (Stinnessen ve ark, 2001).

2.2.2. CA çimentosunun uygulama alanları

CA çimentoları, hidrasyon sürecinden sadece 24 saat sonra nihai beton mukavemetinin %80'ini kazanan özel çimentolardan biridir (Ewais, 2009). Portland çimentoları ile kıyaslandığında yaklaşık 4 ila 5 kat daha pahalı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, portland çimentosunun yeterli bir performans sergilediği uygulamalarda tercih edilmezler.

Bununla birlikte, kalsiyum alüminat çimentolarını geleneksel çimentolardan ayıran benzersiz özelliklerinin öne çıktığı, geniş uygulama aralığına sahip çeşitli uygulamalar vardır (Scrivener ve ark, 1999).

Kalsiyum alüminat çimentoları, erken dayanımın istendiği yol çalışmaları, refrakter uygulamaları, yüksek aşınma direnci istenen endüstriyel zemin uygulamaları, yüksek kimyasal, biyolojik ve asit dayanımının talep edildiği kanalizasyon elemanları gibi geleneksel çimentonun yetersiz kaldığı alanlarda üstün performans göstermektedir (Alpaslan ve Felekoğlu, 2019). CA çimentoları, portland çimento sistemine kıyasla çeşitli avantajlar içerir. Bunlar, üretim aşamasındaki düşük sera gazı salınımları, hızlı mukavemet kazancı, yüksek aşınma direnci, asit saldırılarına karşı yüksek direnç, yüksek boyutsal kararlılık ve yüksek termal dirençtir (Prasittisopin ve Sereewatthanawut, 2019; Ukrainczyk ve ark, 2019).

Üstün aşınma direncinden dolayı barajlarda suyun geçişi esnasında aşınmaya maruz kalan dolusavakları, set kapıları, geçiş tünellerinin kaplamalarında kullanılmaktadır (Scrivener ve ark, 1999). İlaveten, 0 °C'den düşük sıcaklıklarda dahi mukavemet kazanma yeteneği sayesinde düşük sıcaklık uygulamalarında tercih edilmesini mümkün kılmaktadır (Yang ve ark, 2018). Hızlı sertleşme ve mukavemetini kazanma performansı sayesinde tamir malzemesi olarak da tercih edilmektedir. Portland çimento ile karşılaştırıldığında, portland çimentonun 28 günde elde ettiği mukavemet değerine kalsiyum alüminat çimentoları 5-6 saat aralığında ulaşabilmektedir (Ideker ve ark, 2013).

Kalsiyum alüminat çimentolarının günümüzün refrakter endüstrisinde, özellikle çimento, cam, alüminyum, seramik, demir-çelik ve petrokimya endüstrilerinde kullanılan fırınların astarı olarak yaygın kullanımı mevcuttur. Saf kalsiyum alüminat püskürtme beton için diğer bir uygulama yangın eğitim yapılarının astarıdır. Bu yerinde dökme veya blok inşa edilen binalar itfaiyeciler tarafından canlı yangın eğitimi amacıyla kullanılmaktadır. Ahşap paletler veya saman balyaları gibi büyük miktarlarda yanıcı malzemeler ateşlenmeden önce istiflenir ve akaryakıt ile ıslatılır. Bir kez alevlendiğinde, 980 °C'yi aşan sıcaklıklara ulaşılır. Alevler hızlı bir şekilde yüksek basınçlı su ile söndürür ve aşırı termal şoka neden olur. Geleneksel betonlar bu tür tekrarlanan ısı değişimlerine dayanamazlar. Kalsiyum alüminat püskürtme betonların bu yapıları korumanın güvenilir bir yolu olduğu kanıtlanmıştır ve bunlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Ewais ve ark, 2009).

Ayrıca CA çimentolarının, portland çimentosuna nazaran daha iyi aşınma direnci ve hidrasyon esnasındaki düşük pH değeri göstermesi dental uygulamalarda ve biomalzeme olarak kullanılmasına imkân vermiştir (Luz ve Pandolfelli, 2012).

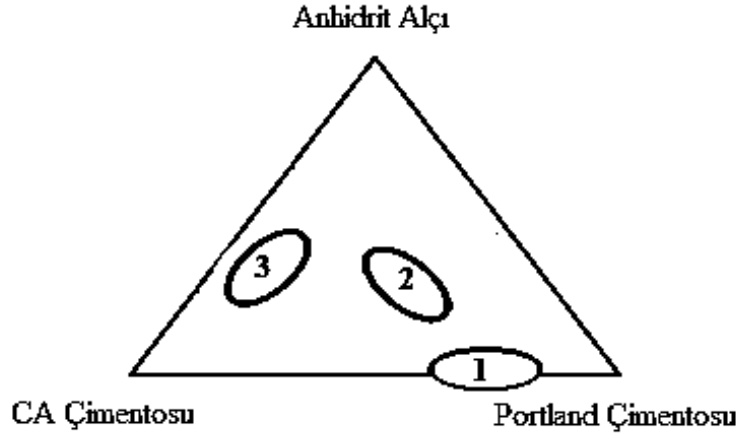
CA çimentolar, geleneksel çimentolar ile kıyaslandığında aşağıdaki özellikleri ön plana çıkmakta ve bu sebeple farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır;

- Refrakter malzeme olarak kullanılması
- Hidrasyon esnasında düşük pH değeri
- Yüksek mukavemete sahip nihai ürün
- Erken mukavemet kazanımı
- Düşük sıcaklıklarda mukavemet kazanma
- Atmosfer şartlarına dayanım
- Yüksek su bağlama kapasitesi
- İnşaat endüstrisinde karmaşık kullanımı
- Çevresel sürdürülebilirliğe katkı
- Düşük sıcaklıklarda çalışabilirlik
- Yüksek kimyasal direnç
- Kontrollü genleşmeye sahip karışımların yapılabiliirliği
- Kendiliğinden kuruyan çimento karışımlarının yapılabiliirliği
- Katkılar ile hidrolik özelliklerin kontrolü (Pöllmann, 2012).

CA çimentosunun geniş uygulamalarının yanında, yapı kimyasalları sektöründe yüksek sıcaklık, erken mukavemet, hızlı priz, çatlaksız yapı vb. ihtiyaçlar doğrultusunda zemin düzleştiriciler, fayans yapıştırıcı, sabitleme harçları gibi kullanım uygulamalarında karışık bağlayıcı sistemleri olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple; CA çimentosu, portland çimentosu ve kalsiyum sülfatın (anhidrit alçı) farklı oranlarda karıştırılmasıyla üçlü sistemler hazırlanmakta ve uygulamadaki ihtiyaca göre bu karışım oranları değiştirilmektedir.

Şekil 2.2'deki üçlü sistem diagramında da yer alan noktalar hangi köşeye daha yakınsa kompozisyon ve karakteristik özellik olarak o maddeye yakın özellik gösterir ve üçlü sistemde bulundukları konuma göre kimyasal ve mekanik özellik kazanır.

Düşük anhidrit alçı içeren birinci bölgede hazırlanan karışım yaklaşık 2 saat çalışma süresine sahip iken, üçüncü bölgedeki karışım daha uzun süre için akışkan olarak kontrol edilebilmektedir (Çimsa, 2016; Scrivener, 2003).



Şekil 2.2. CA çimentonun 3'lü sistem diyagramı (1:Hızlı sertleşen, 2:Erken dayanım-rötre engelleme, 3:Erken dayanım-hızlı kuruma-alkali bariyer-genleşme kontrolü) (Çimsa, 2016).

Bütün bu üstünlüklere rağmen CA çimentolarının su ile karıştırılması durumunda, başlangıçta oluşan yarı kararlı hidrat fazlarının (CAH_{10} , C_2AH_8 vb.) zamanla sertleşmeye bağlı olarak kararlı hidrat ürünlerin (C_3AH_6 , AH_3 vb.) oluşması ile faz dönüşümü adı verilen bir olay meydana gelmektedir. Bu kararlı hidrasyon ürünlerinin oluşması, gözeneklilik artışı ve bunu takiben mukavemet düşüşünü beraberinde getirir. Ortam sıcaklığı ve ortamdaki nemin artışıyla birlikte bu dönüşüm olayı hızlanmaktadır. Bu nedenle, CAC'nin yapısal bir malzeme olarak kullanımı birçok ülkede sınırlandırılmış ve yasaklanmıştır (Garcia-Lodeiro ve ark, 2018; Khaliq ve Khan, 2015; Moffatt ve Thomas, 2017; Son ve ark, 2018).

1970 yıllarında İngiltere'de CA çimentosu ile inşa edilen yapıların çökmesi 1997 yılında Beton Derneği tarafından yayımlanan raporda ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Bu dönemde bina kiriş ve kolonlarında CA çimentolar kullanılmıştır. O dönemde dönüşüm mekanizması hakkında bazı bilgiler olsa da anlaşmazlıkların da olduğu bilinmektedir.

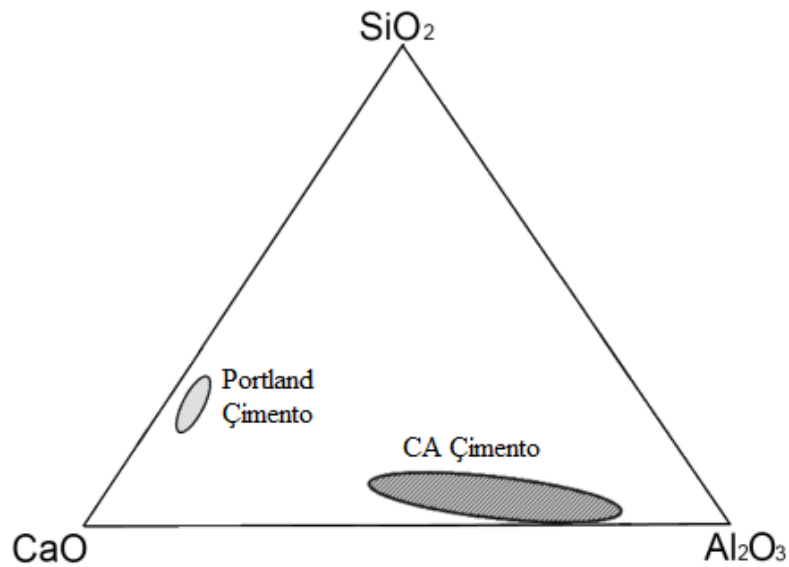
Dönüşümün kaçınılmaz olduğunun düşünülmesi yerine, sıcak ve nemli ortamlardan kaçınılması durumunda önemsiz derecede yavaş olduğu düşünülmüştür. Bu dönemde yaklaşık CA çimento ile 50000'e yakın bina inşa edilmiş ve çökmeler sonucunda bir kısmı incelemeye alınmıştır. Bunlardan sorunlu olarak tespit edilen 38 binadan sadece 1'i dönüşümden kaynaklanan güç kaybına bağlanmıştır. Benzer bir olay ise İspanya'da CA çimento ile inşa edilen apartmanın yıkılmasıdır. Bina kirişleri yüksek gözenekli beton ve düşük kaliteli agrega nedeni ile alkalın hidrolizine maruz kalmıştır (Scrivener, 2003).

Bu dönüşüm nedeniyle ortaya çıkan sonuçların giderilmesi amacıyla çok sayıda araştırma yapılmıştır. Mineral yâda kimyasal katkılı CA çimento kombinasyonları konusunda yapılan çalışmalar ile birlikte yarı kararlı hidratların oluşumunu etkin bir şekilde ortadan kaldıran ve sonrasında dönüşüm probleminin önemli ölçüde çözüme ulaştırarak daha düşük maliyetli çimento bileşimlerinin geliştirilmesine katkılar sağlanmıştır.

Bu nedenle, su ilavesi sonrasında yarı kararlı hidrat ürünlerin kararlı hidratlara dönüşmesi ve yüksek maliyetten kaynaklanan mukavemet kaybı ve gözeneklilik artışı son gelişmelerle birlikte bir sorun olmaktan uzaklaşmıştır. CA çimentoların mineral ve kimyasal katkılı kombinasyonları ile portland çimentoya alternatifler çimentolar üretilmektedir. Bu durumlar, CA çimentoları üzerinde daha fazla araştırma yapmayı zorunlu kılmaktadır (Kerlene ve ark, 2019).

2.2.3. CA çimentolarının sınıflandırılması

Portland çimento bileşimlerinin yaklaşık üçte ikisi ağırlıkça kalsiyum silikatlardan oluşurken, kalsiyum alüminat çimento bileşimleri ise ağırlıkça %40-80 aralığında Al_2O_3 içeriğinden meydana gelir. Bu sebeple, CA çimentoları yüksek alümina çimentoları olarak da adlandırılırlar. Geleneksel çimentolara kıyasla oldukça uzun ömürlü olan kalsiyum alüminat çimentoları, Şekil 2.3 incelendiğinde SiO_2 -CaO- Al_2O_3 faz diyagramı içerisinde portland çimentolarına kıyasla daha geniş bir kompozisyon aralığını kapsamaktadır (Scrivener, 2001).



Şekil 2.3. SiO_2 -CaO- Al_2O_3 faz diyagramı (Scrivener, 2001).

Kalsiyum alüminat çimentolarının sınıflandırılması yapıdaki alümina içeriğine göre belirlenmektedir. CA çimento tiplerine ait bileşimdeki yaklaşık kompozisyon aralığı Tablo 2.2’de verilmiştir. Bileşimdeki alümina içeriğinin artışıyla çimentonun rengi griden beyaza dönmektedir. Standart kalite CA çimentosunun alümina içeriği yaklaşık olarak %36-42 arasındadır ve %20’ye kadar demir oksit ihtiva edebilir. Düşük alümina içeriğine sahip CA çimentoları çeşitli uygulamalarda kullanılırken, yüksek alümina içeriğine sahip CA çimentoları ise genellikle refrakter uygulamaları için tercih edilirler. Standart kalite CA çimentolarda alümina ve kalsiyum oksit içeriği yaklaşık yarı yarıya iken, yüksek performans kalitesinde çimento bileşiminin %80’den fazlası alüminadan meydana gelir. Çimento kalitesinin artışına bağlı olarak bileşimdeki demir oksit, silika, sülfat ve sülfat içeriği %0,5’in altında olmalıdır. Çimento kalitesinin artışına bağlı olarak hızlı prizlenmeye neden olabilen titanyum oksit, magnezyum oksit gibi alkali oksit miktarlarının düşük olması istenmektedir. (Scrivener ve ark, 1999; Scrivener ve Capmas, 1998).

CA çimento üretiminde kullanılan boksitin alümina içeriğinin yüksek olması, bununla birlikte demir ve silis içeriğinin ise düşük olması istenir. SiO₂ içeriğinin %2 seviyesinin üzerinde olması durumunda gehlenit fazının oluşumu ve çimentonun refrakterlik özelliğinde azalmaya neden olur. Bu nedenle çok düşük oranda silis ve demir içeren boksitler refrakterik CA çimentosu üretimi için en uygun hammaddelerdir. Aynı kalite şartları çimento üretiminde kullanılacak kireç kaynağı için de geçerlidir (Çiçek ve ark, 2004).

Tablo 2.2. CA çimentonun % kompozisyon dağılımları (Scrivener ve ark, 1999).

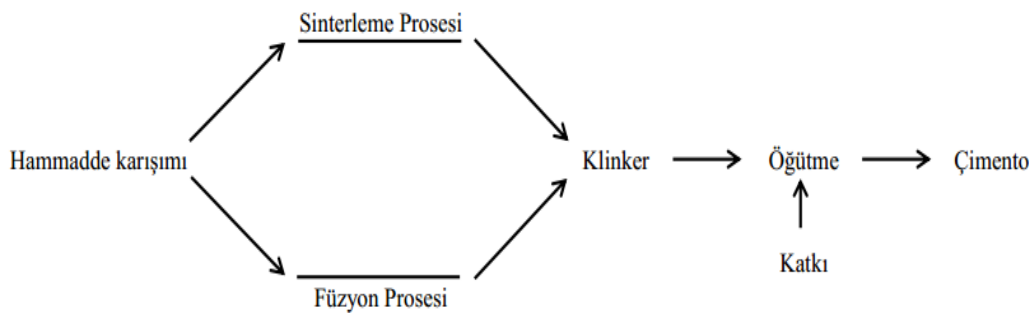
Çimento Tipi	Renk	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ +FeO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Standart düşük alümina	Koyu Gri	36-42	36-42	3-8	12-20	<2	~1	~0,15	~0,1
Düşük alümina (düşük Fe)	Açık Gri	48-60	36-42	3-8	1-3	<2	~0,1	~0,05	~0,1
Orta alümina	Beyaz	65-75	25-35	<0.5	<0.5	0,05	~0,1	~0,05	<0.3
Yüksek alümina	Beyaz	≥80	<20	<0.2	<0.2	<0.05	<0.1	~0.05	<0.2

Refrakter amacıyla kullanılan CA çimentolarda, bileşimin alümina oranı betonun termal karakteristik özelliklerini belirlemektedir. %40 Al₂O₃ içeren CA çimento, 1300 °C sıcaklığa kadar çalışabilen beton yapımında kullanılırken, %70 ve üzeri Al₂O₃ içeren betonlar ise, 1500 °C ila 1800 °C arasında değişen sıcaklıklarda dayanım

gösterirler (Antonovic ve ark, 2013). Ayrıca, çimento içeriği ile birlikte kullanılan agrega tipinin de yüksek sıcaklık dayanımını %5-25 arası etkilediği bilinmektedir (Neville ve Brooks, 2010). Khaliq ve Khan (2015) ise agrega değişiminin farklı sıcaklıklarda farklı mukavemet değerlerine sebebiyet verdiğini raporlamışlardır.

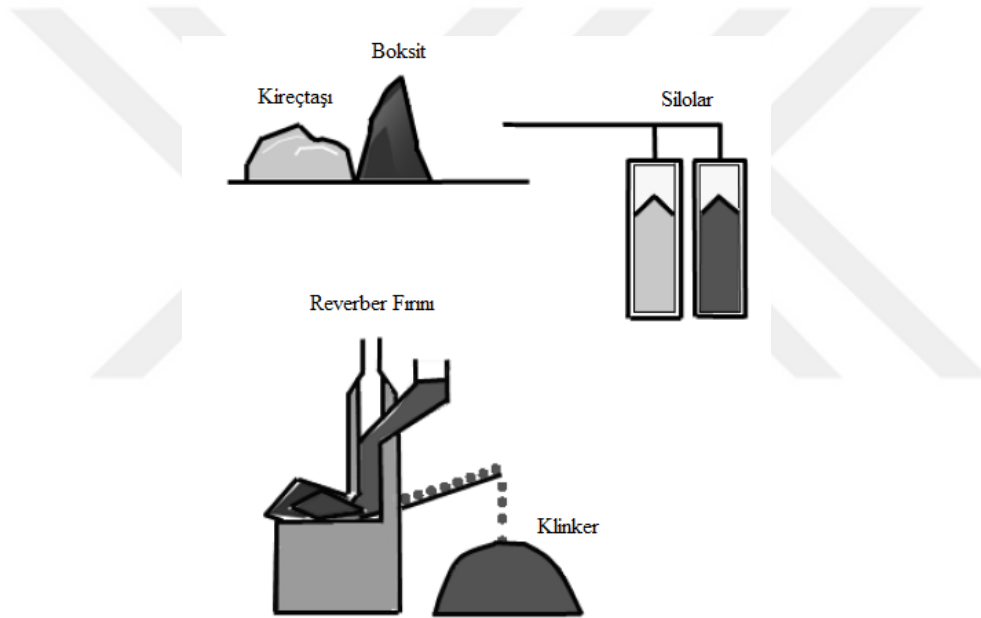
2.2.4. CA çimentosu üretimi

CA çimentosu üretiminde, çimentonun kalitesine bağlı olarak hammadde karışımları stokiyometrik olarak hazırlanır ve homojenize edilir. Böylece yanma işleminde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar kolaylaştırılır. Bu aşamada, hammaddelerin kimyasal ve mineralojik bileşimleri klinker olarak bilinen yeni özelliklere sahip bir ürüne yol açan büyük değişikliklere uğrar. Çimentonun kalitesi yükseldikçe daha saf alümina ve kireç kaynakları kullanılır. CA çimento üretimi için iki yöntem; ergitme (füzyon) ve sinterleme yöntemidir (Lourenço ve ark, 2013; Scrivener, 2003). Düşük alüminalı CA çimentoları genellikle reverber fırınlarında boksit ve kireçtaşının ergitilmesi ile üretilir. Yaklaşık %20 demir oksit içeren kırmızı boksit ile üretilen çimentolar genellikle kahverengi, koyu gri veya siyah renge sahiptir. Ticari cement fondu buna örnektir. Beyaz boksit ile yapılan çimentolar ise çok az demir içerir veya hiç içermezler. Bu nedenle renkleri açık gri ile beyaz aralığındadır. Genellikle refrakterik yüksek alüminalı CA çimentoları, düşük alümina üretiminde kullanılan hammaddelerden nispeten pahalı saf hammaddelerden (metalurjik alümina ve kireç) yapılır. Tipik portland çimento fırınlarına benzer ancak daha küçük döner fırınlarda yapılırlar (Scrivener, 2003). Dünyada Lafarge Şirketi (Fransız cement fondu) tarafından geliştirilen ve ergitme yöntemi ile üretilen kalsiyum alüminat çimento üretim teknolojisi en popüler olanıdır. ABD'de popüler olan diğer teknoloji ise döner fırınlarda klinker sinterlemesi yöntemidir. Polonya Trezebinya yakınlarındaki Mapei fabrikasında da bu yöntem ile çimento üretimi yapılmaktadır (Kurdowski, 2014).



Şekil 2.4. CA çimentosu üretim akış şeması (Stinnessen ve ark, 2001).

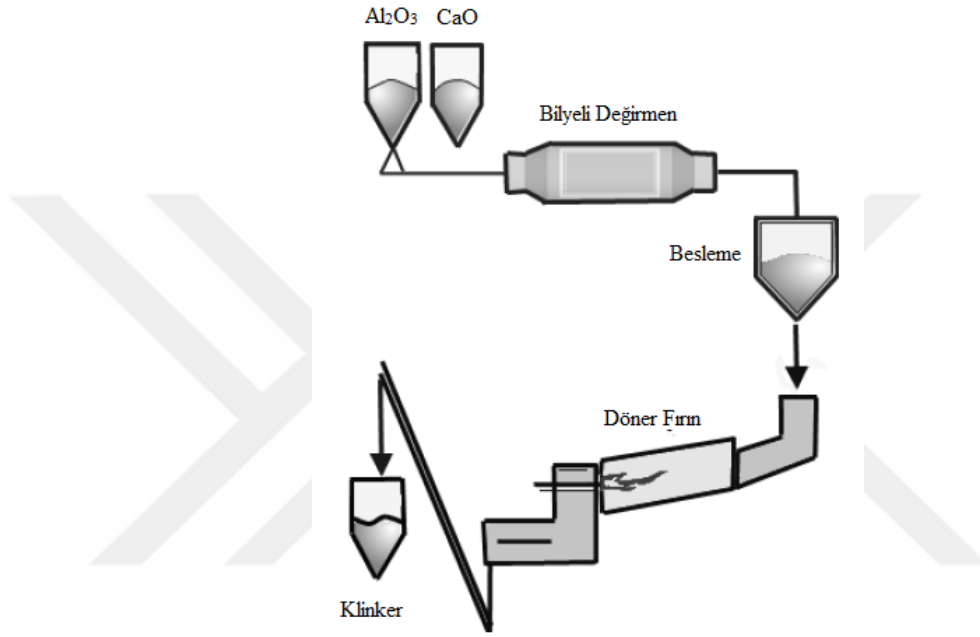
Füzyon üretim yönteminde, kireçtaşı ve genellikle alümina, demir, titanyum oksit ve bir miktar silika ihtiva eden boksit dikey fırının tepesinden sisteme yüklenir. Fırın gazları yardımı ile kalsine edilen hammadde karışımı fırının kalbindeki ergime bölgesine doğru yavaş yavaş ilerler. Burada, fırın yaklaşık 1600 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Ergimiş çimento sıcak bölgeden uzaklaştıkça soğumaya başlar ve topak şeklinde konveyör sistemi ile dışarı alınır. Soğutma sonrası oluşan topaklar ilk olarak kaba parçalara ardından bilyeli değirmenler yardımıyla istenilen inceliğe kadar öğütülmektedir. Füzyon yöntemi ile üretim teknolojisi şematik gösterimi Şekil 2.5'te verilmiştir. Elde edilen CA klinkerin öğütülmesi esnasında katkı ilavesi tüm çimento tipleri için olmamakla birlikte bazıları için mümkündür (Alex, 2015; Kavas, 2003; Lyons, 2014; Soutsos ve Domone, 2017).



Şekil 2.5. Füzyon yöntemi ile CA klinker üretimi (Alex, 2015).

Yüksek alümina içerikli klinker üretimi Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Döner fırınlar ile CA çimento üretiminde boksit ve kireç kullanmak yerine, daha yüksek saflık derecesine sahip Al_2O_3 ve CaO ile üretim gerçekleşir. Bu yöntemde oksitler öğütülür ve hammadde karışımı döner bir fırına verilir. Sinterleme işlemi tipik olarak 1315-1425 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Dönüş hareketinin ve fırın açısının bir sonucu olarak, malzeme kademeli olarak sinterlemeyi sağlayan aleve doğru hareket eder. Kirlenmeyi önlemek için ısıtma sistemi genellikle sıvı yakıttır. Sinterleme sonrası, soğutulmuş klinker kirlenmeyi önlemek için tank içerisinde saklanır. Elde edilen klinker daha sonra tanktan alınarak istenen seviyede öğütülür ve torbalar vasıtasıyla depolanır (Alex, 2015; Bensted ve Barnes, 2008; Pereira ve ark, 2017).

Her iki yöntemde de elde edilen nihai ürünün kalitesi, ham maddelerin kimyasal ve mineralojik bileşimleri, fırın atmosferi, fırın ısıtma/soğutma hızları ve tane boyut dağılımlarından etkilenir. Burada, fırının indirgeyici atmosferinin, Fe_2O_3 'ün FeO 'ya indirgemesi durumunda klinker rengi de değişmektedir. Çok hızlı bir soğuma ise çimentonun düşük kristal faz yapısı ile sonuçlanır ve buna bağlı olarak basma mukavemetinde düşüşe neden olur. Diğer taraftan, yavaş bir soğutma hızı ise genellikle priz süresinin düşüşüne yol açmaktadır (Pereira ve ark, 2017).



Şekil 2.6. Sinterleme yöntemi ile CA klinker üretimi (Alex, 2015).

Kalsiyum alüminat çimentonun yıllık toplam üretimi, sıradan portland çimentosuna kıyasla çok düşüktür. 2013-2015 yılları arasında CA çimento talebi bir miktar daralmasına rağmen CW Araştırma Şirketi'nin Kalsiyum Alüminat Çimento Piyasası Raporu ve Tahminine göre küresel ölçekte kalsiyum alüminat çimentosu talebinin 2021-2022 yılları arasında bir milyon tona ulaşacağı tahmin edilmekte ve bu artışa en büyük etkinin refrakter CA çimento üretiminin artışı olacağı öngörülmektedir. Dünya kalsiyum alüminat çimento üretiminde; Oyak'ın 2015 yılında bünyesine kattığı Hollanda merkezli Almatiss, Kerneos, Calucem, Görka, Molins, Caltra ve Oreworld Trade gibi şirketler küresel üreticiler arasında yerlerini almaktadır (CW Research, 2019; Houghton, 1995; ICDM, 2020). Bir Sabancı Holding iştiraki olan Çimsa Çimento, Türkiye'nin tek kalsiyum alüminat çimento üreticidir. 2002 yılından itibaren Mersin Fabrikası'nda ISIDAÇ 40 ticari ismi altında düşük alüminalı CA çimento üretimini gerçekleştirmektedir.

Çimsa, sektörde dünyanın en büyük üretici ve ihracatçılarından biridir. Standart ISIDAÇ 40 ürününün yanı sıra Ar-Ge merkezinde refrakter, teknik beton ve yapı kimyasalları için özel olarak geliştirilen %40 ila %50 arasında alümina içeriğine sahip çimentoları refro, resisto ve recipro ticari adlarıyla ürün gamına katmıştır. Çimsa 2021 Entegre faaliyet raporu incelendiğinde, kalsiyum alüminat çimento üretiminin 45,7 bin tona ulaştığı görülmektedir (Çimsa, 2021a; 2021b; 2022).

2.2.5. CA çimentosunun kimyasal direnci

Kalsiyum alüminat çimentoları çeşitli agresif ortamlara karşı son derece dirençlidir. Somut araştırmalar sonucunda, sülfatlara karşı gösterdiği direnç sebebiyle ilk kullanımına sunulmuştur. Sülfatların yanı sıra asidik su içeren ortamlarda ve deniz suyunda da dayanıklıdırlar. Bu direnç göstergeleri uzun yıllardır üretilen kalsiyum alüminat çimento betonlarının incelenmesi çalışmaları sonucunda kanıtlanmıştır. Bir araştırmada, beton numunelerinin anhidrit kayaçlar nedeniyle kalsiyum sülfatlı su içerisinde uzun yıllar bozunmadan kaldığı görülmüştür. Başka bir çalışmada ise beton kalıpları 20 yıl boyunca yüksek sülfat içeriğine sahip bir göl içerisinde başarılı bir şekilde depolanmıştır (Kurdowski, 2014).

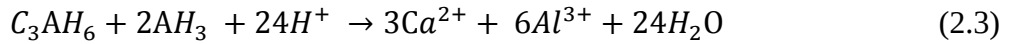
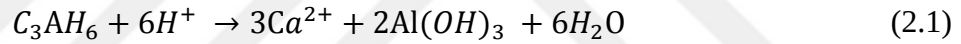
Bensted ve Barnes (2008) kalsiyum alüminat çimentolarının sülfat saldırısına karşı doğal ortam ve laboratuvar çalışmalarında oldukça iyi bir performans sergilediğini bildirmişlerdir. Midgley (1980) yaptığı çalışmada 18 yıl boyunca yer altı sularına maruz kalan CA çimento ile imal edilen bir bina temelininden alınan numuneyi incelemiş, sülfat iyonlarının en fazla 5 mm'e kadar nüfuz ettiğini tespit etmiştir. Yüzeyin sert ve neredeyse gözeneksiz olduğu etringite faz oluşumunun 5 mm'de sınırlandığı belirtilmiştir. Çimentonun yüzey tabakasının saldırının sınırlandırılmasında etkili olduğu ve kaldırılmasının sülfat saldırısından daha fazla hasara yol açabileceği bilinmektedir (Scrivener ve Capmas, 1998).

Asidik ortamlar, doğası gereği bazik karakterli olan hidrolik çimentolar için zararlı ortamlardır. Bu ortamlarda kullanılan betonun servis ömrü, asite maruz kalma oranı, betonun ortamdaki asidi nötralize etme kapasitesi ve betonun porozitesi gibi faktörlerle ilişkilidir. Portland çimentoları, yapısındaki kalsiyum hidroksidin asitle teması sonrası çözünmesi ve bu çözünmeyle birlikte yapıdaki gözeneklilik artışına bağlı olarak asit saldırılarına karşı savunmasızdır. Bununla birlikte, incelen ve aşınan portland çimento zamana bağlı olarak yüzeydeki çimento tabakasını kaybederek

pürüzlü hale gelir. Buna bağlı olarak yüzeydeki agregalar görünür hale gelir. Yüzeydeki agregalar ise bağlayıcı olmaması dolayısı ile zamanla yüzeyden uzaklaşır ve sonuç olarak kalınlık düşüşüne neden olur (Scrivener ve ark, 1999).

CA çimentoları içerdiği hidrat bileşimlerine bağlı olarak aside karşı aşınmalarda daha dirençlidir. Özellikle, genel olarak kristal formunda bulunan alüminanın hidrat ürünü gipsit ($Al(OH)_3$) bu performansı elde edilmesinde önemli bir rol oynar. Alümina hidratlar pH seviyesinin 3-4 seviyelerine düştüğü ortamlarda dahi kararlıdır.

CA çimentosu içerisindeki diğer hidratların asit ile teması sonucu hidrat içerisindeki kalsiyum bileşeni çözünür ve denklem 2.1’de de görüldüğü üzere $Al(OH)_3$ fazının oluşmasına sebebiyet verir. Oluşan bu faz boşlukları doldurarak asit saldırısına karşı bir set görevi görür. Oluşan alümina hidratlar pH değerinin 3,5 seviyesinin altında olması durumunda denklem 2.2’de görüldüğü gibi çözünmeye başlar. 6 mol asidin 1 mol alümina hidrat ile reaksiyonu sonucu nötralizasyon kapasitesi büyük oranda artar. Bu daha fazla asidin etkisiz hale getirilmesi anlamına gelir. Toplam reaksiyon ise denklem 2.3’te olduğu gibi gerçekleşir.



Düşük pH değerlerinde, aside maruz kalmış yüzey ve asitten etkilenmeyen beton merkezi arasında kalan bölge ortalama pH değerine sahiptir. Bu bölgede bulunan alümina hidratlar asidin etkisine karşı set oluşturarak korozyonu engeller. Bu geçiş bölgesi yüksek yoğunluklu ve düşük geçirgenliğe sahiptir (Scrivener ve ark, 1999).

Kalsiyum alüminat çimentolarındaki kalsiyum hidroksit ürününün eksikliği betonun kimyasal direnci üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu çimentolarının hidratasyon ürünlerinin hiçbirisi kalsiyum hidroksit içermediğinden, portland betonundan asitlere karşı daha dayanıklı olması beklenmektedir. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki faz dönüşüm mekanizmasına bağlı olarak oluşan kararlı fazların, yarı kararlı fazlara göre aside karşı daha dirençli olduğu bilinmektedir (Kurdowski, 2014; Scrivener ve Capmas, 1998).

Genelde içme suyu ve kanalizasyon borularında görülen biyogenik korozyon süreci, akışkan içinde oksijensiz solunum yapan bakterilerin, akışkan ortamdaki sülfat iyonlarını sülfid (asidik) iyonlarına dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Boru çeperlerine yapışan gaz halindeki sülfid (H_2S) iyonları ortamdaki pH düşüşü ile birlikte hava ortamındaki kükürt oksitleyici bakteriler tarafından oksitlenerek sülfürik asite dönüştürülür. Bu durum betondaki alkaliler ile reaksiyona girerek kalsiyum karbonatların dihidratlara dönüşmesine sebebiyet vermekte ve bu nedenle yapıda aşınma süreci başlamaktadır. Yüksek hacimli olan dihidratlar, su ve asite karşı dayanıksız olduğu için korozyon oluşumuna sebebiyet verir ve bu durum yapıda ciddi hasarlara yol açar. Yüksek sıcaklık, düşük akışkan hızı, havalandırma eksikliği gibi durumlar biyogenik korozyonu hızlandırır (Grandclerc ve ark, 2018; Sucu ve Delibaş, 2015).

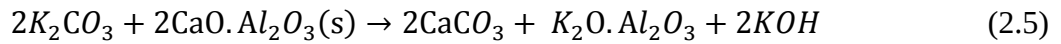
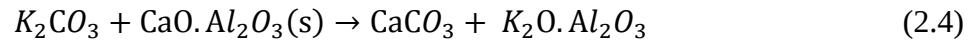
Kiliswa ve arkadaşlarının (2019) yaptığı bir çalışmada, kalsiyum alüminat ve portland çimentosundan imal edilerek hatta döşenmiş beton borular, 120 ay boyunca kanalizasyon sistemi içerisinde biyogenik korozyon şartlarına maruz bırakılmıştır. İncelemeler sonucunda, CA çimentolarının asit saldırısı altında daha iyi performans sergilediği gözlenmiştir.

Khan ve arkadaşları (2019) ise kalsiyum alüminat ve sülfata dayanıklı portland çimentosunun 24 ay boyunca doğal kanalizasyon ortamı ve 6 ay boyunca %1,5'lik sülfürik asit çözeltisindeki agresif şartlar altında performanslarını görsel, fiziksel, kimyasal ve mikroyapı analizlerine dayanarak değerlendirilmiş; CA çimento içerikli betonun zamana bağlı olarak kütle kaybı, basıç dayanımında azalma ve nötralizasyon derinliği açısından her iki ortamda da daha iyi özellikler gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, CA betonunda reaksiyon sonucunda gözenek boşluklarında ikincil alümina hidroksit jelinin oluştuğu ve bu sayede sülfat iyonu difüzyonunun kısıtlandığı belirtilmiştir.

Yapılan diğer bir araştırmada (Grengg ve ark, 2020) ise biyogenik asit saldırısı altında kalsiyum alüminat betonunda elde edilen düşük korozyon hızlarının, başlangıçta var olan alümina içeriği yüksek fazların bir kısmının alümina hidroksit jeline dönüşmesi olarak yorumlanmıştır. Kalsiyum alüminat betonlarının alkali hidroksit çözeltileri ile yapılan saldırılara karşı dirençleri düşüktür. Bu durum kalsiyum alüminat çimentosu içeren betonların portland çimento ile temas etmesi ve asmosforik CO_2 'ye maruz kalması durumunda da ortaya çıkabilir (Taylor, 1997).

CA çimentolarına özel bir bozunma biçimi olan alkalın hidrolizi, yüksek su içeriklerinde ($w/c > 0,8$) meydana gelmektedir. Bununla birlikte dış alkali kaynakları ve nemli koşullar da gereklidir. Çimentoya nüfuz eden alkaliler agrega veya dış etki kaynaklı olabilir. Alkalilerin karbonasyonu sonucu açığa çıkan CO_2 , kalsiyum alüminat hidratların parçalanmasına yol açmaktadır (Scrivener, 2003). Bu durum, çok daha düşük pH'ları nedeniyle portland çimento tabanlı sistemlere kıyasla kalsiyum alüminat sistemleri için daha büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Neville, 2009a).

Süreç kalsiyum alüminat hidratların kalsit, bir alkali alüminyum hidroksit ve su verecek şekilde parçalanmasıyla sonuçlanır. Çünkü alüminyum hidroksit, kalsiyum alüminatların da reaksiyona girdiği sodyum ve potasyum hidroksitlerin sulu çözeltilerinde çözünür. Alkali metal karbonatlar kalsiyum alüminat hidratlarla reaksiyona girer ve bu reaksiyonları betonun tahrip olmasına neden olur. Böylece, betonun mukavemetine katkıda bulunan fazlar parçalanır. Tipik bozunma reaksiyonları denklem 2.4 ve 2.5'te verilmiştir. Yapılan araştırmaların kalsiyum alüminat çimento betonunun hızlı bozulmasının 13'ten yüksek pH'da meydana geldiğini göstermesine rağmen, bu çimentoların yüksek pH'lı ortamda kullanılmaması tavsiye edilmiştir (Kurdowski, 2014).



Kalsiyum alüminat betonlarda klorür bağlama kapasitesinin artırılması, C_3A , C_4AF ve $C_{12}A_7$ gibi kalsiyum alüminat hidrasyon ürünlerinin tipine bağlıdır. Bu bağlanma özelliği, portland çimentolarındaki kalsiyum alüminat hidratın azlığı olması sebebiyle daha düşüktür. Bu hidrat fazları beton üzerindeki gözenekleri kapattığından klorürün geçişini engellemekte ve bağlamaktadır. CA çimentosu, yüksek Al_2O_3 içeriği nedeniyle yüksek bir bağlama kapasitesi sağlayabilir ve korozyon oranını azaltabilir. Bu nedenle, yaklaşık %40-50 arasında Al_2O_3 içeren kalsiyum alüminat çimentosunun, çeliğin klorür kaynaklı korozyona karşı inhibisyon etkisini arttırdığı düşünülebilmektedir. Kalsiyum alüminat betonunun çelik yüzey üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonu baskılayabileceği ve korozyon riskini azaltabileceği bildirilmiştir (Ann ve Cho, 2014; Argiz ve ark, 2018; Jin ve ark, 2016).

Çelik donatı korozyonu klorür ortamına maruz kalan betonarme bir yapının en büyük sorunlarından biridir. Kritik klorür eşik seviyesine ulaşıldığında pasivasyon tabakası klorür iyonları tarafından ortadan kaldırılır (Argiz ve ark, 2018). Genel olarak çeliğin korozyonu, 12 ila 13.5 arasında pH değerlerinde bir pasivasyon tabakasının oluşturulmasıyla önlenir (Ann ve ark, 2010).

Özellikle muhtemel klorür iyonlarını yüksek oranda içeren deniz vb. ortamlarda, bu pasifleştirme tabakası klorür iyonları ile reaksiyona girerek parçalanır. Bu pasivasyon yıkımının, çimentonun klorür iyonlarını bağlayarak azaltılmasıyla hafifletilebileceği bulunmuştur.

Ayrıca, betonun kürlenme süresi de klorür bağlama kapasitesini etkileyen sebeplerdendir. Andion ve arkadaşları (2001), CA çimentosu üzerinde yaptığı çalışmada klor ile temas sonrası friedel tuzu adı verilen kloroalüminatların oluştuğunu tespit etmiştir. Gerçekleştirilen başka bir çalışmada farklı tip betonların klorür bağlama kapasitesi üzerinde incelemeler sayesinde CA bazlı betonların yüksek klor bağlama kapasitesi tespit edilmiştir (Mohammed ve Hamada, 2003).

CA çimento sistemlerinde dönüşüm mekanizmasının oluşması durumunda, CAH_{10} , C_2AH_8 gibi yarı kararlı altıgen fazların kararlı kübik fazlara (C_3AH_6) dönüştüğü kimyasal bir işlem gözenekliliğin artmasına yol açar ve korozyon başlangıcı gözeneklilik ile birlikte artar. Korozyon hızı seviyesinin, betonun kürlenme sıcaklığının arttırılmasıyla birlikte altıgenden kübik fazlara dönüşüm derecesinden doğrudan etkilendiği ve arttığı tespit edilmiştir (Ann ve Cho, 2014; Argiz ve ark, 2018; Sanjuan, 1998).

Tablo 2.3. Sıcaklığın yarı kararlıdan kararlı fazlara dönüşümüne etkisi (Kırca, 2006).

Sıcaklık (°C)	CAH_{10}	C_2AH_8
5	>20 yıl	>20 yıl
10	19 yıl	17 yıl
20	2 yıl	21 ay
30	75 gün	55 gün
50	32 saat	21 saat
90	2 dakika	35 saniye

Kalsiyum alüminat çimento betonlarında takviye çeliğinin korozyonu için tartışmalı görüşler olsa da uygulamada portland çimentosuna kıyasla çelik takviyenin stabilitesi ile ilgili kayda değer bir fark yoktur. Geçmişte yaşanan betonarme yıkımları, altıgen hidratların kübik hale dönüştürülmesinin gözenekliliğe ve hızlı karbonasyona neden olduğu yüksek su-çimento (w/c) oranı ile bağlantılıdır (Kurdowski, 2014).

2.2.6. CA çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri

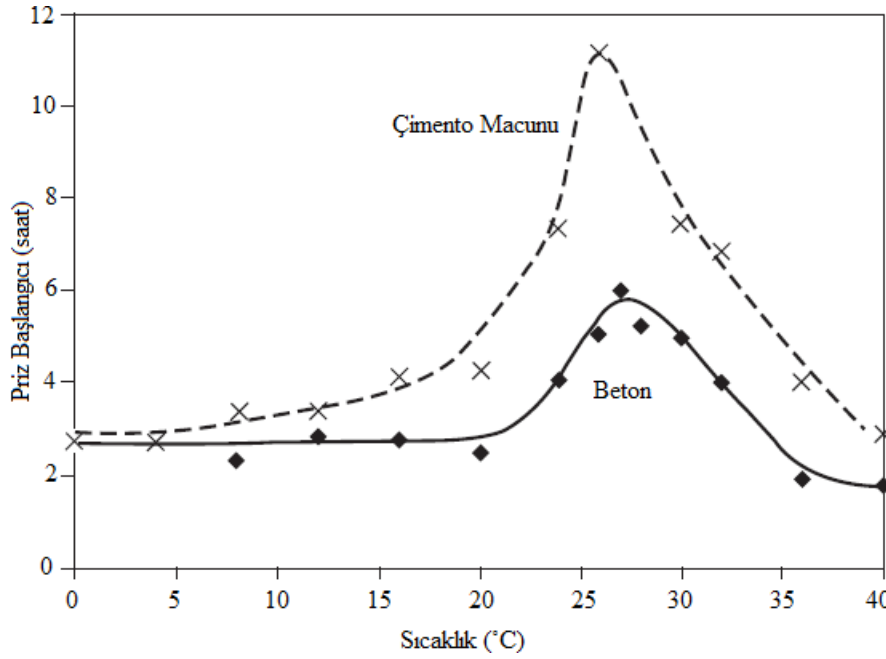
Kalsiyum alüminat çimentolarının priz süreleri portland çimentosuna benzer ve yaklaşık 3 ila 5 saat aralığındadır. Ticari “çiment fondu” için çimento macunu üzerinden yapılan priz deneylerinde kalsiyum alüminat çimentolar için hazırlanan İngiliz standardında, priz başlangıcının 2 saatten az olmaması priz bitişinin ise 8 saatten fazla olmaması gerekliliği ifade edilmiştir. Burada, priz başlangıcına kadar geçen sürenin nedeni, hidratların çekirdeklenmesindeki gecikmedir (Scrivener, 2003).

Bir çimento malzemesi ile çalışabilirlik süresi priz süresi ile doğrudan ilişkilidir. Kalsiyum alüminat çimentolarında 25 ila 30 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen kürlenme, genel olarak priz sürelerinin maksimum olduğu sıcaklıklardır (Taylor, 1997).

Kalsiyum alüminat çimento hamurlarının priz süresi tayinin yapıldığı bir başka çalışmada ise bu aralığın yaklaşık 26-30 °C olduğu ve sıcaklık değerlerine ulaşıncaya kadar başlangıç priz süresinin arttığı gözlemlenmiştir (Bushnell-Watson ve Sharp, 1986). $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ oranının azalması ile birlikte kalsiyum alüminat fazlarının priz süresi giderek uzamaktadır. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki fazlar priz süreleri yönüyle farklı karakteristik özelliklere sahiptir. Saf CA fazının priz süresi yaklaşık 18 saat olmasına rağmen bu çimentolarda görülen daha kısa priz süresi, az miktardaki kireç bakımından zengin C_{12}A_7 (mayenit) fazının etkisinden kaynaklanmaktadır. Çünkü C_{12}A_7 (mayenit) fazı su ile hızla reaksiyona girerek kalsiyum alüminat hidratların çekirdeklenmesinde önemli bir rol oynar.

Stinnessen ve arkadaşları (2001) yaptıkları deneylerde klinkerdeki C_{12}A_7 fazının priz süresini doğrudan etkilediğini raporlamışlardır. C_{12}A_7 fazının bu güçlü etkisi nedeniyle, çimento içerisindeki miktarına bağlı olarak ayar süresinin saatlerce değişmesine neden olabilir ve aşırı miktarları ise erken priz almaya neden olabilir. Bu durum, çimento üretiminde C_{12}A_7 faz miktarlarının sıkı bir şekilde kontrolünü zorunlu kılmaktadır (Scrivener, 2003).

Şekil 2.7 incelendiğinde, kalsiyum alüminat çimento macununun betona göre daha yüksek priz sürelerine sahip olduğu, 0-20°C ve 30°C'den büyük kürlenme sıcaklıklarında yakın priz koşullarının elde edilebileceği görülmektedir (Antonovic ve ark, 2013; Scrivener, 2003). Aydın (2019b), çalışmalarında düşük alümina içeriğine sahip 97 adet çimento hamuru numunesine 20°C sıcaklığında priz süresi tayinini gerçekleştirmiş ve deneyler sonucunda priz başlangıcının ortalama 283 dakika sonra, priz bitişinin ise ortalama 294 dakika olduğunu gözlemlemiştir.

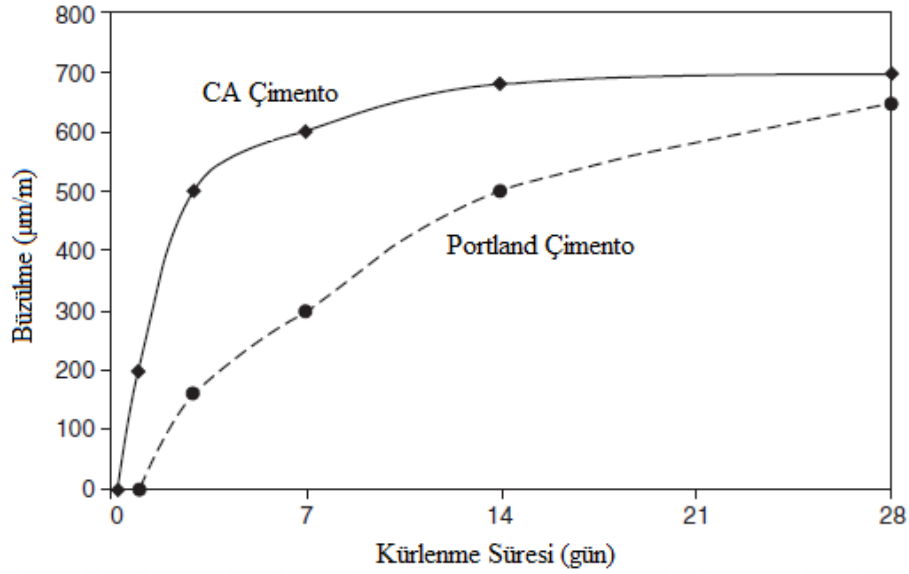


Şekil 2.7. CA çimento macun ve betonu için priz başlangıç süresi-sıcaklık ilişkisi (Scrivener, 2003).

CA çimentolarında farklı sıcaklıklarda farklı hidratlar oluştuğu için, sıcaklığın priz süresi üzerindeki etkisi portland çimentolarından daha karmaşıktır. CA çimentolarında priz süresi ayrıca katkı maddelerinin kullanımından istenmeden etkilenebilir. Bu çimentolar için en yaygın ve etkili hızlandırıcılar lityum tuzlarıdır. Genellikle ağırlıkça %0,005 ila 0,1 aralığında katılırlar. Saf alümina çimento sistemlerindeki etkinliğinin yanında kalsiyum sülfat bağlayıcı kombinasyonları ile de kullanılabilirler. Çalışılabilirliği artırmak için sodyum sitrat gibi priz geciktirici yardımcıları ile de birleştirilebilirler (Engbert ve ark, 2020; Scrivener, 2003).

Ukrainczyk ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, CA çimentoya lityum tuzu ilavesi sonucunda oluşan lityum hidrometaalüminat ürünlerinin hızlı bir şekilde çökmesi ile birlikte çimentoya priz hızlandırıcı etki yaptığı ve bununla birlikte erken mukavemet gelişimine de katkı sağladığını ifade etmişlerdir.

Kalsiyum alüminat çimentosundaki büzülme derecesi, aynı hidrasyon ürünleri için portland çimentosuna benzer seviyedir. Ancak, her iki çimento tipi için oluşan hidrasyon ürünleri farklı olması dolayısıyla kürlenme süresine bağlı olarak büzülme dereceleri farklılık gösterir. Şekil 2.8’de görüldüğü üzere kalsiyum alüminat çimentolarında hidrasyon çok daha hızlı gerçekleştiğinden, bu büzülme olayı 3 ila 4 gün aralığı gibi çok daha kısa bir sürede gerçekleşir ve erken yaşta çatlama sorunlarına yol açabilir (Scrivener, 2003).



Şekil 2.8. CA ve portland betonu için büzülme-kür süresi ilişkisi (Scrivener, 2003).

Kalsiyum alüminat çimentolarının özgül ağırlık değerleri genellikle içerdiği demir oksit oranı ile ilişkilidir. Bu değer portland çimentosundan biraz daha büyük ve yaklaşık 3200-3500 kg/m³ seviyelerindedir. Blaine (incelik) değerleri ise düşük alümina içeriğine sahip çimentolarda 250-400 m²/kg seviyelerinde olmakla birlikte daha yüksek alümina içerikli çimentolarda 1000 m²/kg seviyelerine kadar çıkabilmektedir (Scrivener ve Capmas, 1998).

Kalsiyum alüminat çimentoların erken dayanım gelişimi bu çimentoların en önemli avantajları arasındadır. CA betonunun sadece 6 saat içinde etkin bir mukavemete ve 24 saat sonunda ise 28 gün sonraki portland çimentosu ile karşılaştırılabilir bir mukavemete sahip olabileceği bildirilmiştir (Taylor, 1997). CA çimentolarında C₁₂A₇ fazının priz süresini etkilediği bilinse de mukavemet gelişimi üzerinde bir etkisi yoktur. Burada, klinker içerisindeki CA fazı yavaş bir priz özelliği sergilemesine rağmen çimentonun mukavemet kazanma sürecinde en etkin fazdır (Idrees ve Sonyal, 2019).

Portland çimentosunda ana hidrasyon ürünü, çekirdeklenen ilk hidrat taneleri etrafında birikerek ilerler. Bu nedenle ilk birkaç saat sonra reaksiyon hızı kademesi olarak yavaşlar. Kalsiyum alüminat çimentolarda ise hidrasyon ürünleri boşluklar boyunca birikir ve reaksiyon hızı reaktantlardan (su ve çimento) birinin olmaması ya da boşluk içerisinde hidratların çökmesi için yeterli yerin olmaması durumunda yavaşlar. Bu çekirdeklenme mekanizması kalsiyum alüminat betonunun hızlı kürlenmesine yol açar. 6 saat sonra 20MPa'dan fazla ve 24 saatte ise 40 MPa'den fazla mukavemet elde etmek mümkündür (Scrivener, 2003). Kırca (2006) çalışmasında, 6 ve 24 saat sonrası basma mukavemeti gelişiminin önemli bir seviyeye ulaştığı 28 gün sonunda ise 85 MPa seviyesini aştığını gözlemlemiştir.

Türkiye'de Çimsa tarafından TS EN 14647 (2005) standardına uygun olarak üretilen düşük alümina içeriğine sahip ISIDAÇ 40 çimentosuna ait fiziksel ve mekanik özellikler Tablo 2.4'te verilmiştir (Çimsa, 2021a).

Tablo 2.4. ISIDAÇ 40 fiziksel ve mekanik özellikleri (Çimsa, 2021a).

Özellikler	Birim	Değer
Özgül ağırlık	gr/cm ³	3,25
Özgül yüzey (Blaine)	cm ² /gr	3000
Kıvam testi (w/c:0,45) (ASTM C-109)	%	55
Priz başlangıcı	dakika	280
Priz bitişi	dakika	295
Hacim sabitliği (Le chatelier)	mm	1
Basınç dayanımı-6 saat	MPa	47
Basınç dayanımı-24 saat	MPa	70

Lamour ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada %40 alümina içeriğine sahip bir CA betonunun kürlenme sıcaklığındaki artışın, yarı kararlı fazlar yerine kararlı fazların oluşumunu tetiklediği ve Tablo 2.5'te de görüldüğü üzere betonun basma mukavemetinde düşüşe yol açtığını belirtmişlerdir.

Mostafa ve arkadaşları (2012) ise sıcak ve nemli koşullarda hidrasyonun, dönüşüm reaksiyonu nedeniyle gözeneklilik artışı ve basınç mukavemetinde bir azalmaya neden olduğunu raporlamışlardır.

Tablo 2.5. CA çimentolarında kürlenme sıcaklığın mukavemet üzerindeki etkisi (Lamour ve ark, 2001).

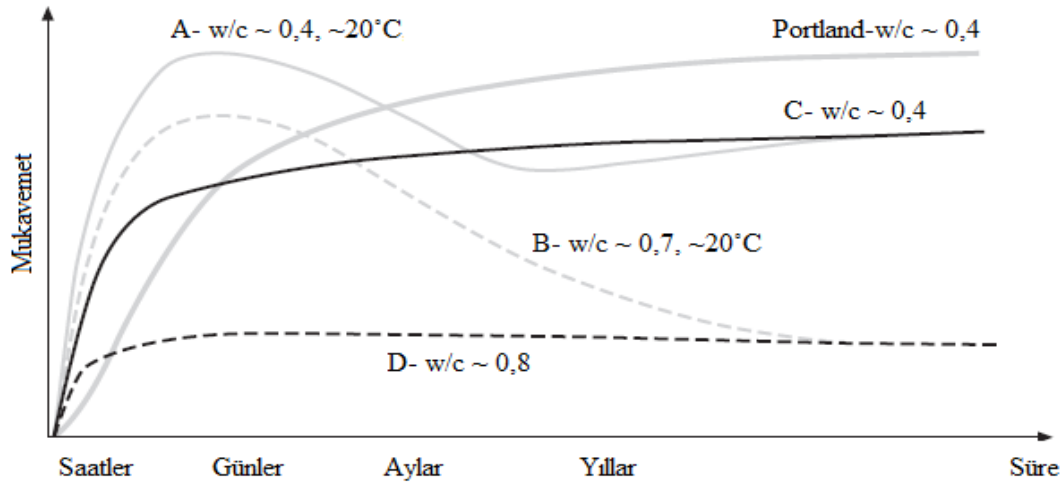
Sıcaklık (°C)	Yaşlanma	Oluşan Hidratlar	Basma Mukavemeti (MPa)
20	7 saat	Yarı kararlı	59,1
	31 saat	Yarı kararlı	76,2
	7 gün	Yarı kararlı	84,6
	35 gün	Yarı kararlı	95,8
	90 gün	Yarı kararlı	87,8
38	31 saat	Yarı kararlı	82,9
	8 gün	Yarı kararlı	91,9
	35 gün	Kararlı	46,3
	90 gün	Kararlı	51,0
70	7 saat	Kararlı	32,9
	8 gün	Kararlı	44,7

CA çimentolarının hidrasyon süresinde yarı kararlı ve kararlı fazların oluşumu dolayısı ile mukavemet gelişim süreci portland çimentolarına göre daha karmaşıktır. CA çimento sistemlerinde faz dönüşümü sistemine ek olarak, yüksek hidrasyon hızı ve açığa çıkan hidrasyon ısısı nedeniyle malzemenin basma mukavemeti önemli ölçüde etkilenmektedir. Şekil 2.9 incelendiğinde, izotermal olarak sertleştirilmiş malzemelerde başlangıç hidrasyon reaksiyonları, büyük miktarda suyu birleştiren ve yüksek bir özgül hacme (düşük yoğunluklu) sahip, yarı kararlı hidratların bir mikro yapısını üretir. Boşluk içerisinde oluşan bu yapılar gözenekliliğin çok düşük olduğu bir mikro yapı oluştururlar.

Yüksek su bağlama oranlarında dahi oldukça yüksek mukavemet elde etmek mümkündür. Metastabil hidratlar yapılarında daha az su ile kararlı yüksek yoğunluklu fazlara dönüştükçe, hidrat hacminde bir azalma dolayısıyla gözeneklilikte bir artış ve buna bağlı olarak mukavemette bir azalma olur. Dönüşüm sonrası mukavemet sabit kalır.

Ancak orijinal su-çimento oranı düşük olduğunda hidrasyonla açığa çıkan su, reaksiyona girmemiş kalan çimento ile reaksiyona girdiğinde mukavemet minimumdan sonra artabilir. Ancak, bu durum pratikte pek mümkün değildir. Kendiliğinden ısınmanın gerçekleştiği daha gerçekçi durumlarda ise sıcaklıklar onlarca derece artabilir. Bu durum, kararlı hidratların sıcaklık artışı ile birlikte erken

çökmesine sebebiyet verir. Bu sayede uzun bir süre boyunca gerçekleşen dönüşüm süreci basma dayanımı üzerinde daha düşük bir etkiye sahip olur (Scrivener, 2003). Hidrasyon yolunu değiştirerek dönüşüm sürecini önlemenin dışında, dönüşümün etkilerini azaltmak için genel tavsiye; özellikle yapısal uygulamalar için CA çimento sistemlerinde düşük su-çimento (w/c) oranlarının kullanımıdır (Bensted ve Barnes, 2008; Neville, 2009b; Scrivener, 2003; Taylor, 1997). 0,4'ten büyük olan su-çimentto (w/c) oranının beton mukavemetini önemli ölçüde düşürdüğü ve çatlak ilerlemesini hızlandırdığı bilinmektedir. CA çimento sistemlerinde, su-çimento (w/c) oranı hidrasyon ürünlerinin oluşumunu ve muhtemel dönüşümü doğrudan etkilediğinden önemlidir. Dönüşüm daha çok kürlenme sıcaklığı ile ilişkili olmasına rağmen, su-çimento (w/c) oranı bu süreçte önemli bir rol oynamaktadır. Bu süreçte, yapılan araştırmalar sonrası önerilen su-çimento oranları belirlenmiştir. Üreticiler tarafından belirtilen en yaygın değer 0,4'tür, bu nedenle 0,4'ten büyük su-çimento (w/c) oranlarının kullanılması önerilmemektedir. Önerilen değerlerin daha yüksek w/c oranları yanıltıcı sonuçlar doğurabilir. Çünkü bu şekilde yüksek dönüştürülmemiş mukavemet değerleri elde edilebilir. Bunun nedeni, kullanılan yüksek su-çimento oranlarının dönüşümden sonra mukavemette bir azalmaya neden olacağıdır (Abolhasani ve ark, 2020; Kotwa, 2019; Scrivener, 2003; Şengül ve Erdoğan, 2021).



Şekil 2.9. CA betonlarında yüksek ve düşük su-çimento (w/c) oranlarında şematik mukavemet gelişimi, A ve B: izotermal ısı altında, C ve D: kendi kendine ısınma (Scrivener, 2003).

CA çimentolarındaki gerçekleşen hızlı reaksiyonun diğer bir sonucu ise kısa süre içerisinde hidrasyon ısısındaki gelişmedir. Isı üretimi, ısı yayılma hızına göre daha fazla olduğundan, kendi kendine ısınma durumu 100 mm'den daha büyük ebatlı

parçalarda önemli olabilir. Hızlı sıcaklık artışının önemli bir sonucu, yüzeyin kurumasını ve dehidrasyonunu önlemek için betonu ıslak tutma gereğidir.

Büyük parçalar için kalıbın mümkün olduğunca erken çıkarılması (yaklaşık 6 saat) ve yüzeye su püskürtülmesi önerilir. Kendi kendine ısınmanın bir avantajı, betonun hidrasyon başlamadan önce donmasına izin verilmemesi koşuluyla, betonlaşmanın çok soğuk havalarda ve sıfırın altındaki sıcaklıklarda dahi devam edebilmesidir (Scrivener, 2003).

2.2.7. CA çimentonun klinker mineralleri ve özellikleri

Kalsiyum alüminat çimento sistemlerinde en önemli ilişki $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ arasındaki ikili faz diyagramıdır. Kireç ve alümina arasında beş ara faz oluşumu görülür. Bunlar C_3A , C_{12}A_7 , CA, CA_2 ve CA_6 fazlarıdır. Bu fazların çimento içerisindeki oluşum reaktivitesi bileşimdeki kalsiyum içeriğine bağlı olarak sırasıyla azalır. C_3A fazının oluşumu daha yüksek kalsiyum oksit içeriğine ihtiyaç duyarken CA_6 fazı için bu değer oldukça düşüktür. C_3A fazı kalsiyum alüminat çimentoların aksine portland çimentolarında bulunan bir fazdır ve su ile teması sonrası oldukça hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Şekil 2.10'da görüleceği üzere bileşimdeki alümina içeriğindeki artışa bağlı olarak ergime sıcaklığı da artmaktadır. Burada, C_3A fazının $1535\text{ }^\circ\text{C}$ 'de CaO ve eriyik oluşumu gözlerken, C_3A ve CA fazlarının birlikte bulunduğu katı fazların yaklaşık $1395\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki ötektik noktanın üzeri sıcaklıklarda eriyik oluşumu gözlenir. CA ve C_{12}A_7 fazları içinde ötektik nokta yaklaşık $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Bileşimdeki alümina artışıyla, CA ve CA_2 fazının birlikte bulunduğu bölgelerde $1608\text{ }^\circ\text{C}$ 'de CA_2 ve eriyik oluşumu, CA_2 ve CA_6 fazının birlikte bulunduğu bölgelerde $1790\text{ }^\circ\text{C}$ 'de CA_6 ve eriyik oluşumu gözlenir. Yaklaşık $1860\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise CA_6 fazı erir ve yapı sadece alümina ihtiva eder. Saf alüminanın erime noktası ise $2050\text{ }^\circ\text{C}$ seviyesindedir. Füzyon yöntemi ile üretilen çimentolar, C_{12}A_7 ve CA'nın bir arada bulunabileceği C/A oranları aralığında bulunurken, sinterleme ile üretilen refrakter ürünler, CA ve CA_2 'nin bir arada bulunma aralığında yer alır (Ideker ve ark, 2019; Shrimali, 2013). C_{12}A_7 , CA_2 ve CA_6 fazları sırasıyla $900\text{ }^\circ\text{C}$, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1400\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde oluşur ve çimentoya spesifik özellikler sağlarlar (Idrees ve ark, 2019). Yaklaşık %40 ila %60 arası alümina ihtiva eden düşük ve orta alüminalı çimentolar için reaksiyona girmemiş çimentonun mineralojisi oldukça karmaşık olabilir, ancak bunların ve tüm kalsiyum alüminat çimentolarının ortak özelliği monokalsiyum alüminat (CA) veya CaAl_2O_4 'ün varlığıdır. Bu,

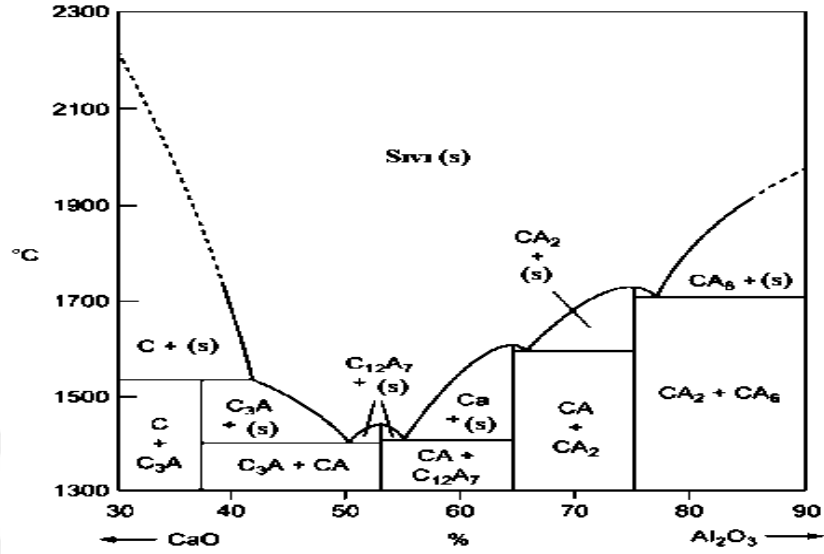
malzemenin özelliklerinden sorumlu ana reaktif fazdır ve düşük ila orta alüminalı çimentolarda tipik olarak çimentonun % 40 ila % 60'ını oluşturur. İkinci reaktif faz ise $C_{12}A_7$ fazıdır. Prizlenme işlemini tetikleyen en önemli fazdır (Scrivener, 2003). Alümina açısından zengin çimentolar genellikle CA_2 (grossit), CA_6 (hibonit) ve $\alpha-Al_2O_3$ fazlarını içerirler (Taylor 1997). Yüksek alüminalı kalsiyum alüminat çimentolarda, CA_2 seviyesi %40'a kadar ulaşmakta ve bu sayede su bağlama kapasitesi de sıcaklığa bağlı olarak artırılabilir (Scrivener ve Capmas, 1998). Bu çimento tipini oluşturan ana fazlar Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki ana fazlar (Pöllmann, 2012).

Mineral Adı	Kısa Gösterimi	Kompozisyon Formülü	Notlar
Serbest kireç	C	CaO	
Korundum	A	$\alpha-Al_2O_3$	
Wüstit	f	FeO (Fe)	
Magnetit	fF	$(Fe, Mg)(Fe, Al)_2O_4$	
Ferrite	C_4AF	$Ca_2Al_xFe_{2-x}O_5$	$x \leq 0,8$
Mono kalsiyum alüminat	CA	$CaAl_2Fe_xO_4$	$x \leq 0,2$
Mayenit	$C_{12}A_7$	$Ca_{11}Al_{17}O_{33}.CaX_2$	$X=OH, F, Cl$
Grossit	CA_2	$CaAl_4Fe_xO_7$	$x \leq 0,4$
Gehlenit	C_2AS	$Ca_2Al_{2-x}Fe_xSiO_7$	$x \leq 0,4$
Larnit	C_2S	$\alpha-Ca_2SiO_4$	
Yeelimite	C_4AS	$Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$	
Pleochroite	$C_{20}A_{13}f_3S_3$	$Ca_{20}Al_{26}Mg_3Si_3O_{68}$	$2,5 < x < 3,5$
Perovskite	CT	$CaTiO_3$	

Monokalsiyum alüminat (CA) fazı kalsiyum alüminat çimentolarındaki en önemli fazlardan biridir ve 1600 °C gibi nispeten yüksek bir ergime noktasına sahiptir. Çimento içerisindeki fazlar arasında mukavemet gelişimine en yüksek katkı sağlayan fazdır. Priz başlangıcına kadar geçen zaman uzun olsa da priz başlangıcının ardından

hızlıca mukavemetini kazanır. Grossit (CA_2) fazı ise bu çimentolardaki ikincil bir fazdır ve refrakterik özellikleri CA fazına kıyasla daha üstündür. Ancak düşük hidrolik aktivitesi nedeniyle priz süresi uzundur.



Şekil 2.10. CaO-Al₂O₃ ikili faz diyagramı (Ideker ve ark, 2019).

Mayenit ($C_{12}A_7$) fazı erken priz alma ve bu sayede yüksek bir hidratlaşma hızının yanında nispeten düşük bir ergime noktasına sahiptir. Larnit (C_2S) ve ferrit (C_4AF) fazları portland çimentolarında yaygın olarak bulunur. Ancak zengin silika ve demir içerikli düşük alümina içeriğine sahip kalsiyum alüminat çimentolarda sırasıyla larnit ve ferrit fazlarının oluşumu yaygındır. Gehlenit (C_2AS) fazının hidratlaşma eğilimi düşüktür. Kalsiyum alüminat çimentolarında gehlenit fazının artışına bağlı olarak çimentonun refrakterik ve sıcak mukavemet özellikleri düşer. Bu sebeple yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan çimentolarda bu faz içeriği sınırlandırılmalıdır. Hibonit (CA_6) fazı saf kalsiyum alümina sistemlerinde hidratlaşma eğilimi olmayan bir fazdır ve genellikle yüksek saflıktaki kalsiyum alümina dökümlerinde bir reaksiyon ürünü olarak karşımıza çıkar.

Bununla birlikte, yüksek alümina içerikli çimento dökümlerinde CA_2 fazının CA_6 fazını oluşturduğu düşünülmektedir. Çimento içerisindeki α -alümina fazı genellikle %80 ve üstü alümina içeriğine sahip çimentolar için mümkündür. Daha yüksek saflıklara ulaşmak için çimentolama malzemesi olarak ayrıca eklenebilir (Parr ve ark, 2004). Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ürünlerin dehidrasyonu ve α -alümina fazı ile reaksiyonu sonucu CA_6 fazı oluşur. CA_6 oluşumu termal şok, sürünme direnci ve yüksek sıcaklıktaki mekanik mukavemeti önemli ölçüde iyileştirir (Wang ve ark,

2016). Kalsiyum alüminat çimentolarda çimentonun saflık derecesi ve bileşimdeki fazların tipi hidrasyon sürecini etkilemektedir. Ticari kalsiyum alüminat çimentolarda bulunan fazların, bileşimin saflığına bağlı olarak hidrasyon eğilimleri Tablo 2.8'de listelenmiştir (Lee ve ark, 2013).

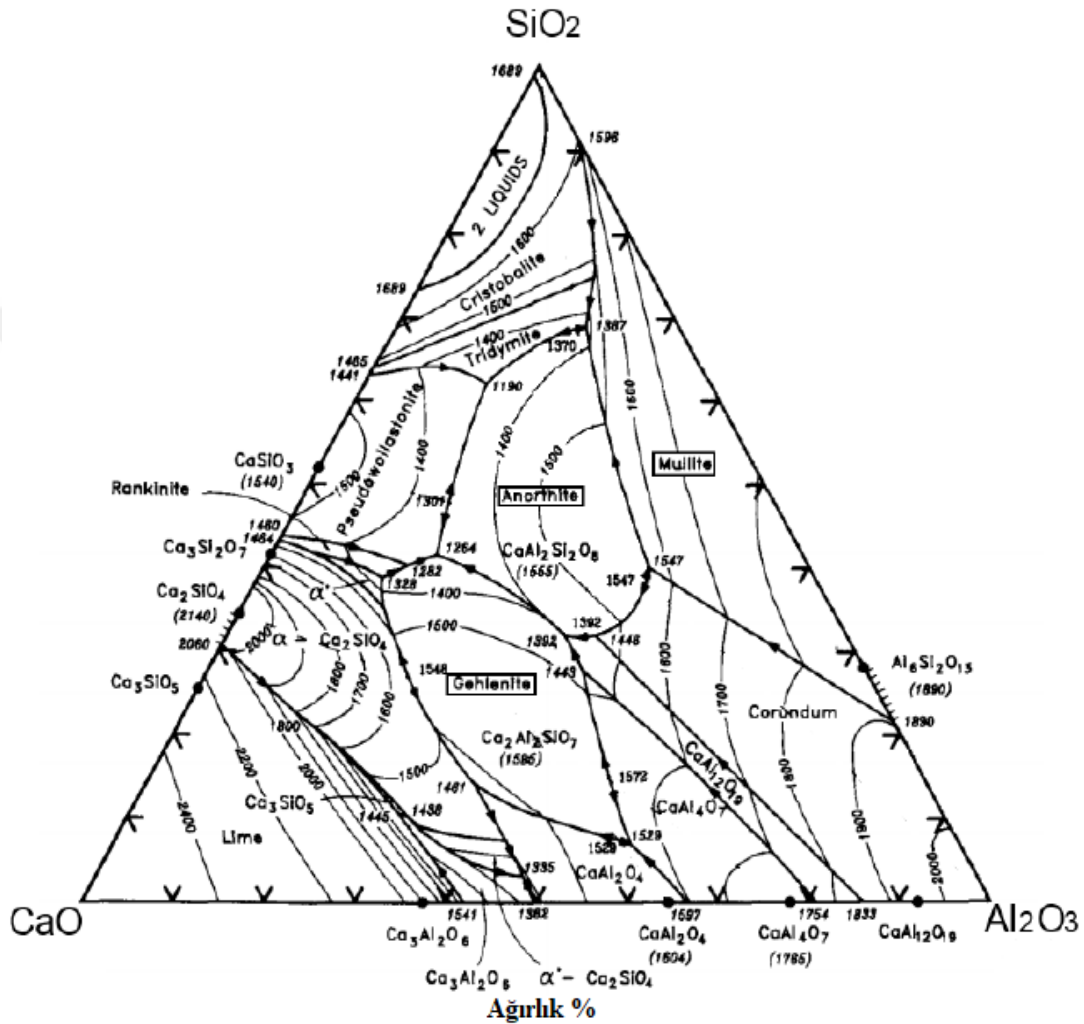
Tablo 2.7. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki ana fazlara ait özellikler (Parr ve ark, 2004).

Mineral Adı	Kimyasal Kompozisyon				T _{ergime} °C	Yoğunluk g/cm ³	Kristal Yapı
	C	A	F	S			
C	99,8	-	-	-	2570	3,32	Kübik
C ₁₂ A ₇	48,6	51,4	-	-	1495	2,69	Kübik
CA	35,4	64,6	-	-	1600	2,98	Monoklinik
CA ₂	21,7	78,3	-	-	1765	2,91	Monoklinik
C ₂ S	65,1	-	-	34,9	2066	3,27	Monoklinik
C ₄ AF	46,2	20,9	32,9	-	1415	3,77	Orthorhombik
C ₂ AS	40,9	37,2	-	21,9	1590	3,04	Tetrahedral
CA ₆	8,4	91,6	-	-	1830	3,38	Hexagonal
α-A	-	99,8	-	-	2051	3,98	Rhombohedral

Tablo 2.8. Kalsiyum alüminat çimentolarındaki ana fazların hidrasyon ilgisi (Lee ve ark, 2013).

Hidrasyon hızı	Çimento saflığı		
	Düşük	Orta	Yüksek
Hızlı	C ₁₂ A ₇	C ₁₂ A ₇	C ₁₂ A ₇
Orta	CA	CA	CA
	CA ₂	CA ₂	CA ₂
	C ₂ S	C ₂ S	-
Yavaş	C ₄ AF	C ₄ AF	-
	C ₂ AS	C ₂ AS	CA ₆
	CT	CT	A
Hidratlaşmayan	A	A	-

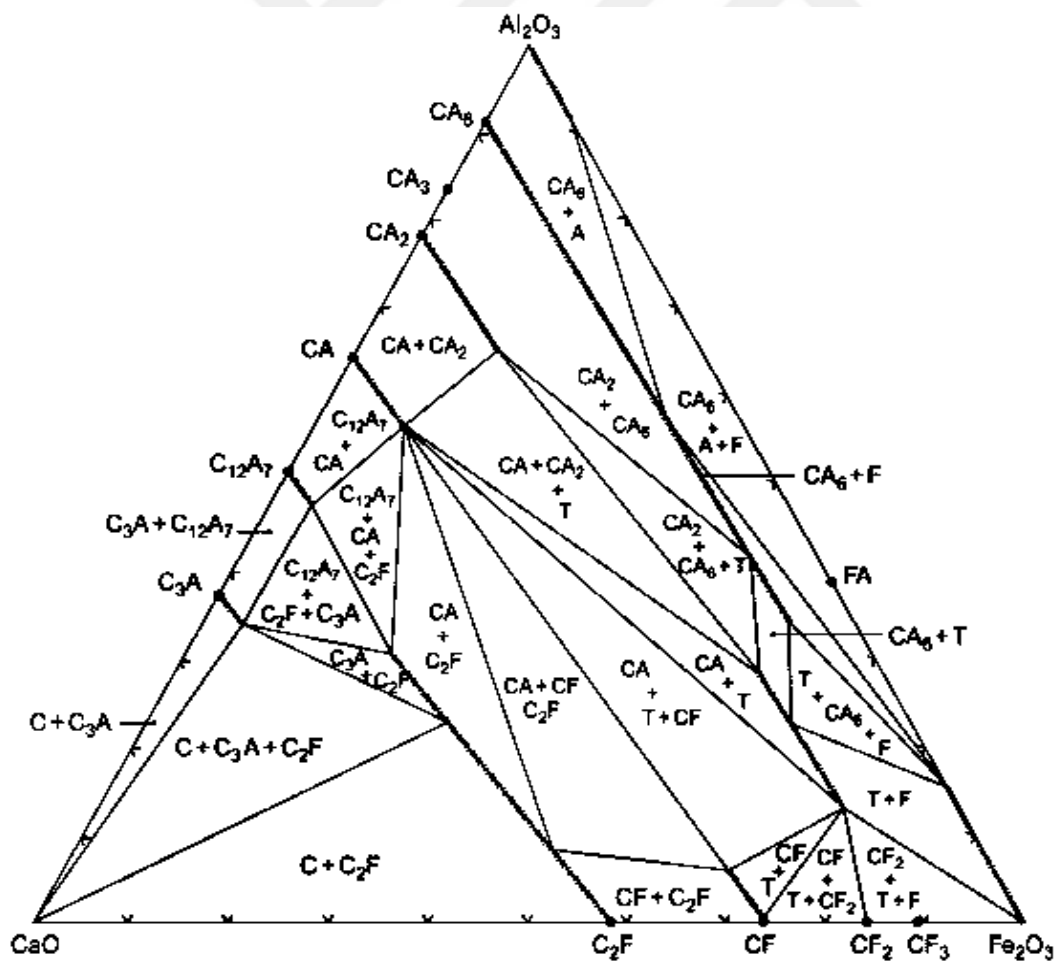
Şekil 2.11'de görüldüğü üzere bu sistemde birkaç katı çözelti vardır. Kalsiyum alüminat çimentoları için en önemlisi C₂AS (gehlenit) çevresindeki melilit grubudur. CA fazları ihmal edilebilir. Silis varlığı silikatların veya alüminosilikatların oluşumuyla sonuçlanır. Bu çimentolarda bulunan ana silikat fazları C₂S (belit-larnit) ve C₂AS'tır. C₂S'nin birkaç polimorfu vardır, ancak esas olarak β-C₂S polimorfu mevcuttur (Ideker ve ark, 2019). Larnit β-C₂S genellikle az miktarlarda bulunur ve gehlenit (C₂AS) ise %20 ila 25 seviyesinde mevcut olabilir (Taylor, 1997). Bu



Şekil 2.11. CaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramı (Eriksson ve Pelton, 1993).

CaO–Al₂O₃–Fe₂O₃ üçlü sistemi için faz diyagramı Şekil 2.12'de gösterilmiştir. Burada, birkaç yaygın katı çözelti mevcuttur. Ancak en yaygın olanı C₂A_{1-x}F_x formülü ile ifade edilen brown millerit fazıdır. X değeri genellikle 0,3 ila 1 arasında değişir. Bu değer portland çimentodaki C₄AF (ferrit) değerine yakındır ve genel olarak 0,5 seviyesindedir. Bu ferrit fazı düşük demir içerikli kalsiyum alüminat çimentolarında bulunmaz. Ferrit fazının, CA fazı içerisinde %5 seviyelerine kadar ikame seviyesi bildirilmiştir.

Diğer türlerin (Al, Cr, Mn) spinel yapısında kısmen Fe^{2+} veya Fe^{3+} yerine kullanılabileceği daha karmaşık kimyasal bileşimler de bildirilmiştir. Bunların cüruftan gelmesi de mümkündür. Aşırı düşük yanma koşullarında yapılan çimentolar için wüstit (FeO) fazı da tespit edilebilir. Titanyum dioksit genellikle boksitte kayda değer miktarlarda bulunur. Dolayısıyla boksit ile yapılan kalsiyum alüminat çimentolar yaklaşık olarak %3 seviyesinde TiO_2 içerir. Titanyum dioksit, kalsiyum alüminat fazlarında katı çözelti içerisine girmez ve perovskit ($CaTiO_3$ yada CT) yapılı fazlarda bulunur (Aza ve ark, 2003; Ideker ve ark, 2019).



36

Magnezyum oksit kireçtaşının bir katışığıdır ve kalker içerisinde düşük miktarlarda %1 ila %2 aralığında bulunur. Genellikle spesifik minerallerin dışındaki diğer fazların katı çözeltileri içerisinde bulunur. Çimento bileşimindeki magnezyum oksit miktarının kontrolü önemlidir. Yapı içerisinde dört fazlı bir bileşime sahip olan pleochroit oluşumuna sebebiyet verebilirler. Bunlar, Q fazı yâda hanik fazı olarak da adlandırılırlar. Bu fazın, hidrat oluşturma kabiliyeti oldukça zayıftır ve çimentonun reaktivitesini düşürdüğü bilinmektedir (Ideker ve ark, 2019; Pöllmann, 2012).

Bunun yanında, $MgAl_2O_4$ spinel bileşeni çimento içerisine sentezlenmiş spinel ilavesiyle veya yerinde bir Al_2O_3 -MgO reaksiyonu ile oluşturulması yoluyla sokulabilir. Sentezlenen spinel tipik olarak çimento dökümlerinde yüksek maliyet ve homojen olmayan dağılıma yol açar. Yerinde spinel oluşumu için bileşim içerisinde serbest MgO fazının varlığı gereklidir. Çimentoda bulunan bu faz korozyon ve termal şok direncinin artırılmasına, yüksek sıcaklıklarda dengesiz fiziksel özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlar (Zhu ve ark, 2015). CaO, Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO dışındaki kimyasal bileşenler genellikle çok düşük miktarlarda bulunur ve saptanabilir miktarlarda başka faz oluşturmazlar (Ideker ve ark, 2019; Pöllmann, 2012).

2.2.8. CA çimentolarında hidrasyon mekanizması

Çimento ve su arasındaki kimyasal ekzotermik reaksiyon hidrasyon olarak tanımlanır. Susuz çimento ve suyun yerini daha yüksek miktarda katı hacim yaratan, çimento tanelerini birbirine bağlayan hidrat fazları alır. Hidrasyonun fiziksel süreci aynı olsa da, kalsiyum alüminat çimentosunun ürünleri kimyasal olarak portland çimentolarında bulunan kalsiyum silikat fazlarından oldukça farklıdır. Hidrasyon bir çözünme ve çökeltme işlemiyle meydana gelir. Bu, çimento tanelerindeki susuz fazların çözelti içinde iyonlar vermek için çözünmesi ve çimento fazlarındaki iyonların su iyonlarıyla farklı oranlarda yeniden birleşmesi esasına dayanmaktadır (Scrivener, 2003). Burada, kalsiyum alüminat çimento sistemleri için elde edilen hidrat fazlarının tipi ve miktarı, çimento malzemesinin mineralojik bileşimine, kullanılan su/çimento oranına, sertleşme süresine ve esas olarak sıcaklığa bağlıdır (Luz ve Pandolfelli, 2011; Nilforoushan ve Talebian, 2007).

Hidrasyon sürecinin ilk aşamasında çimento klinkeri içerisindeki CA ve $C_{12}A_7$ gibi temel fazlar kalsiyum (Ca^{+}) ve alüminat ($Al(OH)^{-4}$) iyonları şeklinde su içerisinde çözünür. Çözelti içerisindeki iyon konsantrasyonu aşırı doygunluk seviyesine

ulaştığında, süreç sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak farklı hidrat fazlarının çökerek çekirdeklenmesi ve büyümesi şeklinde devam eder. Kalsiyum alüminat çimentolarında çökelen bu fazların genel olarak CAH_{10} , C_2AH_6 , C_3AH_6 ve amorf AH_3 jeli gibi kalsiyum alüminat ve alüminat hidrat fazlarını oluşturduğu bilinmektedir (Scrivener, 2003; Scrivener ve Capmas, 1998).

Barret ve arkadaşları (1994), seyreltik bir kireç çözeltisine düşük alüminalı bir CA çimento ilavesi gerçekleştirmiş ve 10 saat boyunca çözeltideki iyonik konsantrasyonlarını izlemişleridir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, hidrasyon sırasında hidratlar çözeltiden çökeldikçe, çözeltideki kalsiyum ve alüminyum konsantrasyonlarının önemli ölçüde azaldığını göstermiştir.

Birlikte karıştırılan farklı fazlar, en düşük enerjiye sahip yeni bir faz karışımı vermek için reaksiyona girmeye ve yeniden birleşmeye eğilimlidirler. Kararlı faz olarak bilinen bu fazların, bazı durumlarda kararlı fazları oluşturması gereken iyonların yeniden düzenlenmesi (çekirdeklenme) nedeniyle hemen oluşması oldukça zordur. Bu durumda, genellikle geçici olarak yarı kararlı fazlar oluşur. Bu fazlar, oluşumları için bir itici güç sağlayan başlangıç fazlarından daha düşük bir enerjiye, kararlı fazlardan ise daha yüksek bir enerjiye sahiptirler. Bu, yarı kararlı fazların kararlı faza dönüşmesi için itici güçtür (Scrivener, 2003).

Monokalsiyum alüminat (CA), kalsiyum alüminat çimento klinkerindeki ana susuz çimento fazıdır ve standart dereceli CAC sistemlerinin faz kompozisyonunun % 40'dan fazlasını oluşturur. CA, dört ana faz oluşturmak üzere hidratlanır. Bu hidratlar, yarı kararlı (CAH_{10} , C_2AH_8) ve kararlı hidratlar (C_3AH_6 ve AH_3) olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır (Adams ve Ikeder, 2017). Bilindiği üzere, çimento bileşimi, sertleşme sıcaklığı, sertleşme süresi, safsızlıklar, su-çimento oranı ve katkı maddelerinin mineralojik bileşimi, kalsiyum alüminat çimento sistemlerinde hidrasyon ve priz şartların etkileyen ana faktörler olarak kabul edilmiştir (Wang ve ark, 2019).

Kalsiyum alüminat çimentoları (CAC) hidrasyonu, işlem koşullarına, özellikle kür sıcaklığına karşı oldukça hassastır. Kürlenme sıcaklığı, oluşan hidrasyon fazlarını doğrudan etkiler. 15 °C'nin altındaki sıcaklıklarda izotermal olarak kürlendiğinde, CAH_{10} fazı esas olarak ilk hidrasyon sırasında oluşur. 15-27 °C arasındaki sıcaklıklarda izotermal olarak kürlendiğinde, ilk CAH_{10} fazı C_2AH_8 ve AH_3 ile bir

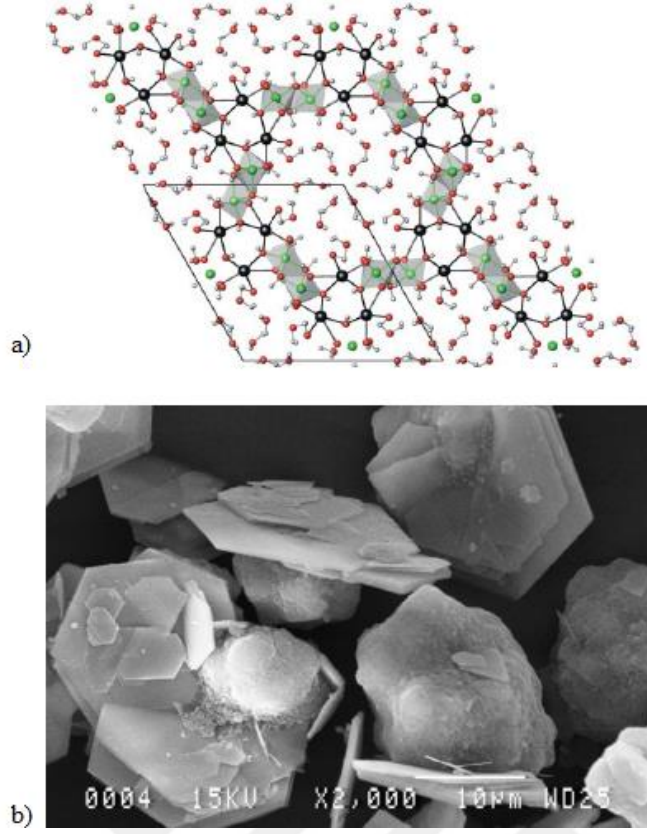
arada olabilmektedir. 27°C'nin üzerinde izotermal olarak kürlendiğinde ise C₂AH₈ ve AH₃ baskındır (Adams ve Ikeder, 2017; Nowacka ve Pacewska, 2020).



Ostwald yasasına göre, ilk katılım sırasında oluşan en az kararlı olan AH₃ jel yani amorf Al(OH)₃'tür. Gibbsite, Al (OH)₃ sistemi içerisinde termodinamik bir denge fazıdır (Prasittisopin ve Sereewatthanawut, 2019). Alümina jel zamana bağlı olarak gibbsite (AH₃) formuna kristalize olur. Hidrasyon sıcaklığının 50 ° C'yi aşması durumunda, C₃AH₆ ve AH₃ fazları baskındır. Kalsiyum alüminat sistemlerinde izotermal kür şartlarının aksine, kendiliğinden ısınma meydana geldiği ve bunun hidrat oluşumunu etkilediğinden dolayı tahmini sıcaklık aralıkları sabit değildir (Adams ve Ikeder, 2017; Antonovic ve ark, 2013; Nowacka ve Pacewska, 2020).

Yapılan bazı çalışmalarda hidrasyon ürünlerinin kompozisyonunun bağlayıcı kütlenin kendi kendine ısınmasına bağlı olduğu raporlanmıştır. Bu sebeple, bu tip çimentolarda hidrasyon mekanizması araştırılırken hidrasyonda açığa çıkan ısı dikkate alınmalıdır (Chotard ve ark, 2001; Gosselin ve ark, 2010).

Mohmel ve arkadaşları (1997) yaptıkları çalışmada, kalsiyum alüminatların hidrasyon özelliklerinin, klinkerdeki farklı fazların varlığı ile etkilendiğini gözlemlemişlerdir. Kumar ve arkadaşları (2014) ise yaptıkları çalışmalar sonucunda; hidratlı kalsiyum alüminatların kristal morfolojisinin, bileşimin kimyasına (CaO/Al₂O₃ mol oranı) ve hidrasyon hızına bağlı olduğunu, bununla birlikte yüksek hidrasyon hızı nedeniyle C₁₂A₇ faz hidrasyonun bir gün içinde C₃AH₆ fazına dönüştüğünü, CA fazı bakımından zengin kalsiyum alüminat beton sisteminin optimum hidrasyon kabiliyeti nedeniyle 3 günlük hidrasyonda nihai mukavemet elde ederken, CA₂ açısından zengin faz içeriğine sahip olan sistemin yavaş hidrasyon oranı nedeniyle nihai mukavemetini elde etmek için daha fazla zaman aldığını gözlemlemişlerdir.



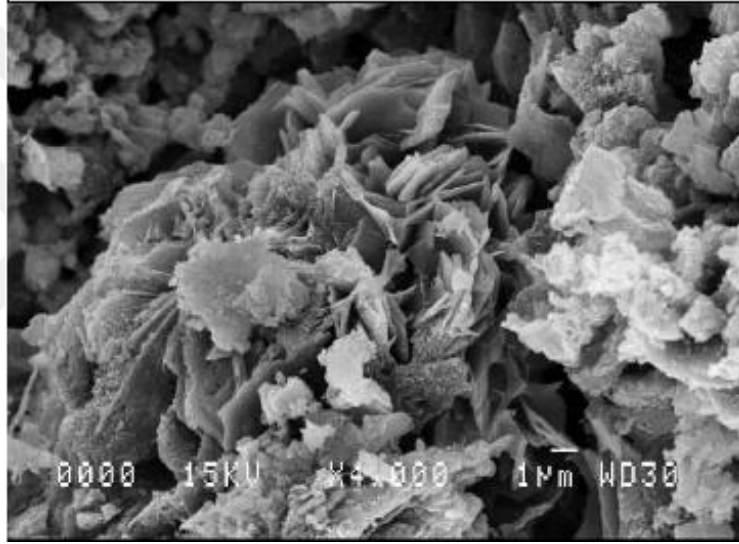
Şekil 2.13. (a) Siyah, kırmızı, yeşil ve gri atomların sırasıyla kalsiyum, alüminyum, oksijen ve hidrojen atomlarını temsil ettiği CAH_{10} kafes sistemi (Christensen ve ark, 2008) ve (b) CAH_{10} hegzagonal kristallerinin SEM görüntüsü (Parr ve ark, 2004).

Şekil 2.13'te CAH_{10} hidrat ürününe hegzagonal kafes sistemi ve SEM görüntüsü verilmiştir. CAH_{10} ve C_2AH_8 'in her ikisi de yarı kararlı hidratlardır ve AH_3 jeli ile birlikte kararlı hidrat C_3AH_6 'yı oluşturmak için reaksiyona girerler. Bu geçiş reaksiyonunun meydana gelme hızı, sistemin sıcaklığına, nem durumuna ve ayrıca su/çimento oranına bağlıdır.

Şekil 2.14'te hegzagonal C_2AH_8 kristallerinin, Şekil 2.15'te ise C_3AH_6 kübik kristallerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Sıcaklık $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerine çıktığında, C_2AH_8 'in C_3AH_6 'ya dönüşümü artan bir hız ile meydana gelir. Bu nedenle daha yüksek kürlenme sıcaklıkları yarı kararlı kararlı hidratlara daha hızlı dönüşüm sağlar. Bununla birlikte, bu reaksiyonun termodinamik olarak kaçınılmaz olduğunu ve tüm sıcaklıklarda gerçekleşeceğini bilmek önemlidir (Adams ve Ikeder, 2017). CA çimento sistemlerinde ana hidrat ürünlerine ait özellikler Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.9. Ana hidrat ürünlerine ait karakteristik özellikler (Antonovic ve ark, 2013).

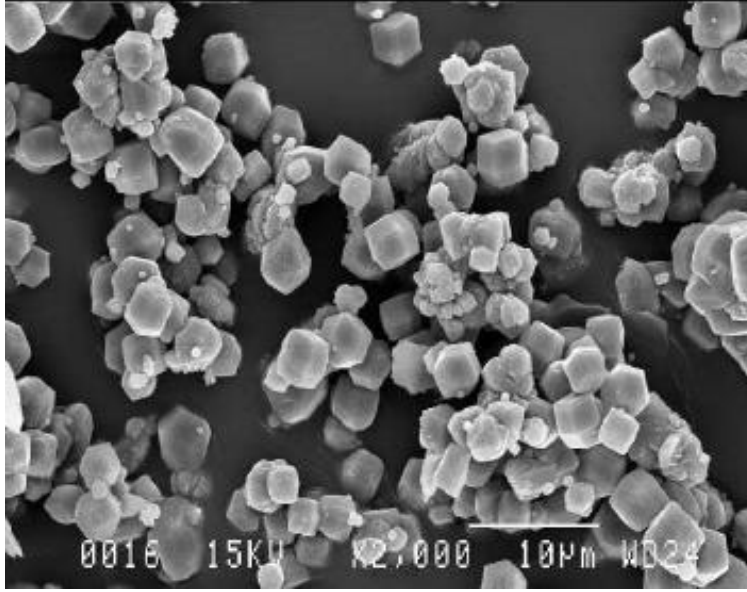
Hidratlar	Kimyasal Kompozisyon, %			Yoğunluk g/cm ³	Kristal Yapı
	CaO	Al ₂ O ₃	H ₂ O		
CAH ₁₀	16,6	30,1	53,3	1,74	Hegzagonal
C ₂ AH ₈	31,3	28,4	40,3	1,95	Hegzagonal
C ₃ AH ₆	44,4	27,0	28,6	2,53	Kübik
AH ₃	-	65,4	34,8	2,42	Hegzagonal



Şekil 2.14. C₂AH₈ hegzaonal kristallerinin SEM görüntüsü (Parr ve ark, 2004).

40 °C'nin ve özellikle 60 °C'nin üzerinde, hidrogarnet (C₃AH₆) ve AH₃ oluşur. Yukarıdaki sıcaklık aralıkları oldukça yaklaşıktır ve literatürde farklı bilgiler bulunabilir. Her ne kadar C₂AH₈ birkaç saat içinde C₂AH_{7.5}'e dehidrate olsa da, çoğunlukla C₂AH₈ olarak tanımlanmıştır.

Başka bir yarı kararlı C₄AH_x (bağıl neme bağlı olarak x = 13 veya 19) başlangıçta, esas olarak küçük miktarlarda oluşabilir ve oluşumu, sertleşme ve erken mukavemet gelişimi bakımından diğer kalsiyum alüminat hidratlar ile kıyaslandığında nispeten daha önemsizdir (Nowacka ve Pacewska, 2020).



Şekil 2.15. C_3AH_6 kübik kristallerinin SEM görüntüsü (Scrivener, 2003).

Majumdar ve Singh (1992) kararlı fazların direkt olarak $50^\circ C$ 'nin üzerindeki bir sıcaklıkta oluşabileceğini göstermiş, bu durumun CA çimentolarının mekanik özelliklerinin korunmasına katkıda bulunabileceği ifade etmişlerdir.

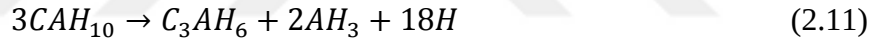
Sakai ve arkadaşları (2010) ise düşük bir su/çimento (w/c) oranının ve daha yüksek bir kür sıcaklığının, hidrasyonun erken bir aşamasında C_3AH_6 oluşumunu teşvik edebileceğini bildirmişlerdir. Bu sayede, hidratların dönüşümü baskılanarak sürekli mekanik mukavemet elde edilmesi mümkündür. Yarı kararlı hidratların oluşumuna bağlı hızlı boşluk doldurma süreci bu sistemlerde yüksek erken mukavemet sağlar. Yarı kararlı hidratlardan geliştirilen kuvvet geçicidir ancak dönüşüm gerçekleştikçe mukavemet kaybı gözlenir.

Tablo 2.9'da da görüleceği üzere dönüştürülmüş kalsiyum alüminat hidratları dönüştürülmemiş hidratlarına göre daha yoğundur. Uzun süreli mukavemet, kararlı hidratlar C_3AH_6 ve AH_3 'e dayanırken, erken yaş mukavemeti, yarı kararlı hidratlar CAH_{10} ve C_2AH_8 'e bağlıdır.

Kalsiyum alüminat çimentolarında gözlenen hızlı mukavemet kazanımı, CAC çimentosunun hidrasyonu sırasında gözlenen çözelti yoluyla hızlı çökelpmenin bir yan ürünüdür (Adams ve Ikeder, 2017). Burada, CAH_{10} 'un C_3AH_6 ve AH_3 'e dönüşümü esnasındaki hacim azalması yaklaşık %53 seviyesinde, C_2AH_8 fazının C_3AH_6 ve AH_3 'e dönüşümü durumunda ise %34 seviyelerinde hacim azalması olabilmektedir (Kırca, 2006; Taylor, 1997).

Hidratlar dönüşüm sırasında yoğunlaştıkça, sisteme su salarlar ve gözeneklilik meydana getirir. Sistemde gözeneklilik oluşumu, önemli bir güç kaybına yol açar. Dönüşüm gerçekleştikten ve minimum mukavemete ulaşıldıktan sonra, dönüşümle açığa çıkan su, susuz çimento tanelerini hidratlamaya devam edebilir ve bu da uzun süreli mukavemet kazancının devam etmesine neden olabilir. Dönüşüm gerçekleştikten sonra, uzun vadeli güç kazancı stabil olacaktır (Adams ve Ikeder, 2017).

Denklem 2.9, 2.10 ve 2.11’de kararlı fazlara dönüşüm reaksiyonları verilmiştir. Termodinamik olarak CAH_{10} ’un doğrudan C_3AH_6 ’ya dönüşmesi mümkün olmasına rağmen, C_2AH_8 fazının çekirdeklenme kolaylığı nedeniyle genellikle bir ara faz olarak oluşacaktır. Kararlı fazların mevcut olması durumunda, sıcaklıkta bir düşüş olsa dahi bunlar oluşmaya devam edecektir (Scrivener, 2003).



C_4AF (ferrit) fazının, özellikle daha yüksek bir alümina muhtevasına sahip kalsiyum alüminat çimentolarında düşük olmasına rağmen, denklem 2.12 ve 2.13’te belirtildiği gibi hidratlandığı gösterilmiştir. Ferrit fazının hidratlaşma davranışı genellikle göz ardı edilir. Bunun yanında, düşük sıcaklıklarda hidrasyona pek katkısı olmasa da daha yüksek bir sıcaklık rejiminde 30-38 °C’de reaksiyon verme eğilimindedir (Bensted ve Barnes, 2008).



CH (kalsiyum hidroksit) varlığı bu sistemde kısıdır. Çünkü yeniden çökmek ve CA hidratların oluşumuna katkıda bulunmak için çözülür. Ayrıca, standart ve kalsiyum eksikliği olan C_4AF hidrat fazları, sırasıyla C_2AH_8 ve CAH_{10} ile katı çözeltileri içinde

oluşturulur ve bu nedenle bağımsız olarak tanımlanması zordur. CH oluşumu ayrıca belit (β - C_2S) içeren kalsiyum alüminat klinkerlerinin hidrasyonu sırasında kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) çökmesiyle gözlenir. Bununla birlikte, bileşimdeki wüstit (FeO) fazı da yapıdaki su ile reaksiyona girerek $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ hidrat ürünlerini oluşturur ancak bu hidratların çimentonun mukavemet gelişimine bir katkısı söz konusu değildir (Bensted ve Barnes, 2008).

Gehlenit (C_2AS) fazının hidrasyonu da mümkündür, ancak diğer küçük fazlara benzer şekilde, stratlingite (C_2ASH_8) hidrat fazının denklem 2.14'te verilen reaksiyon yoluyla oluşması çok yavaştır. Bununla birlikte, oluşan stratlingite hidrat ürünü çimentonun stratlingite oluşumu dönüştürmeyi hafifletme sürecinde bir yan ürün olarak katkıda bulunur (Bensted ve Barnes, 2008). Stratlingite ortam şartlarında kararlı ve önemli bir çimentolama malzemesidir. Bununla birlikte, çimentonun uzun süreli mukavemetine katkıda bulunur (Reiterman ve ark, 2015).

Heikal ve arkadaşları (2004) yaptıkları araştırmada yarı kararlı kalsiyum alüminat hidratların, stratlingite oluşturmak üzere C-S-H jeli ile reaksiyona girdiğini gözlemlemişlerdir. Gosselin ve arkadaşları (2010) ikincil bir faz olarak C_2AS klinkeri içeren kalsiyum alüminat çimentosunun mikroyapısal gelişimini gözlemlemiş ve 38 ° C'nin üzerinde bir kür sıcaklığında ilk 24 saat boyunca C_2ASH_8 hidratların oluşumunun çok uzun sürmediğini ve matrisin yoğunlaşmasına katkı sağladığını raporlamışlardır.



Hidratların dönüşüm sürecinde yapılan önceki araştırmalar, agrega mineralojisinin kalsiyum alüminat betonunun dönüşüm süreci üzerinde bir etkisi olduğunu ortaya koymuştur (Cussino ve Negro, 1980; Negro ve ark, 1982). Cussino ve Negro tarafından yapılan bir çalışmada, silisli agrega içeren örneklerin 90 gün sonra başlayan dönüşümden dolayı güç azalması yaşadığı; bununla birlikte, CAC için kısmi bir ikame olarak kullanılan kireçtaşı agregaları veya kireçtaşı tozu içeren karışımların aynı zaman diliminde hala güç kazanmaya devam ettiği görülmüştür (Cussino ve Negro, 1980). Sadece kireçtaşı tozu içeren numunelerin analizi, kalsiyum monokarboalüminat oluşumunu göstermiştir. Daha ileri çalışmalar, CAC ince öğütülmüş kireçtaşı tozu ile karıştırıldığında, dönüşümden sonra bile bu sistemlerde gücü artıran kalsiyum

monokarboalüminatın oluştuğunu doğrulamıştır (Bizzozero ve Scrivener, 2015; Fentiman, 1985; Negro ve ark, 1982). Kalsiyum monokarboalüminat oluşumu, daha büyük boyutlu beton agregatları içeren sistemlerde değil, sadece ince öğütülmüş kireçtaşı tozu içeren sistemlerde doğrulanmıştır. Toplam mineralojinin CAC sistemlerinde dönüşüm süreci, kimya ve hidrasyon üzerinde oynadığı rolü tam olarak ortaya koymak için sistematik bilimsel çalışmalar yapılmamıştır (Adams ve Ideker, 2015).

Kalsiyum alüminat çimento hidrasyon kinetiği alanındaki çalışmalar, portland çimentosu çalışmalarına kıyasla az ve yetersizdir. Literatürde henüz yeterli bir CA çimento hidrasyon kinetik modeli mevcut değildir. Bu durum, bağımlılığın çok daha az belirgin olduğu portland çimentonun aksine yüksek sıcaklığa bağlı olan kalsiyum alüminat hidrasyon işleminin karmaşıklığından kaynaklanmaktadır. Bu kinetik modeli tespit etmek adına birtakım çalışmalar yapılmıştır (Ukrainczyk, 2010). Banfill (1995), demir içeriği yüksek bir CA çimentosunun 30-45 °C arasında hidrasyonu için aktivasyon enerjisinin (E_a) 120 kJ/mol olduğunu tespit etmiştir. Aynı sıcaklık aralığında ticari yüksek saflıktaki bir alümina çimento için 89-133 kJ/mol, saf CA için ise 133 kJ/mol olduğu raporlanmıştır (Banfill, 1995; Bushnell-Watson, 1987). Rashid ve Turrillas (1997) ise CA çimentosunun 60-90 °C arasındaki hidrasyonu için aktivasyon enerjisinin 84 kJ/mol olduğu bildirilmiştir. Ukrainczyk (2010) çalışmasında, düşük alüminalı demir içeriği yüksek bir CA çimentosu için hidrasyon sıcaklığın 5 °C'den 20 °C'ye artışı ile birlikte çekirdekleşme ve büyüme hızını azalttığını, kimyasal etkileşim oranını, kütle aktarım hızının arttırdığını ve bu sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisinin (E_a) 55±5 kJ/mol seviyelerinde değiştiğini gözlemlemiştir.

2.3. Alüminyum Üretimi

Alüminyum, oksijene karşı güçlü bir ilgiye sahip olan, hafif, iletken, tok, korozyona dayanıklı ve üretilen büyük ölçekli hurdalar nedeniyle yüksek dönüşüm potansiyeline sahip bir metaldir. Sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle modern toplumda demirden sonra en yaygın olarak kullanılan metaller arasındadır. Farklı kompozisyonda 450'den fazla alüminyum alaşımı bulunmaktadır. Havacılık, mimari, inşaat ve deniz endüstrilerindeki uygulamaların yanı sıra paketleme, elektrik

iletkenleri gibi birçok kullanımı ile yaygın olarak kullanılan malzeme türleri arasındadır (Maung ve ark, 2017; So ve ark, 2019; Tsakiridis ve ark, 2013).

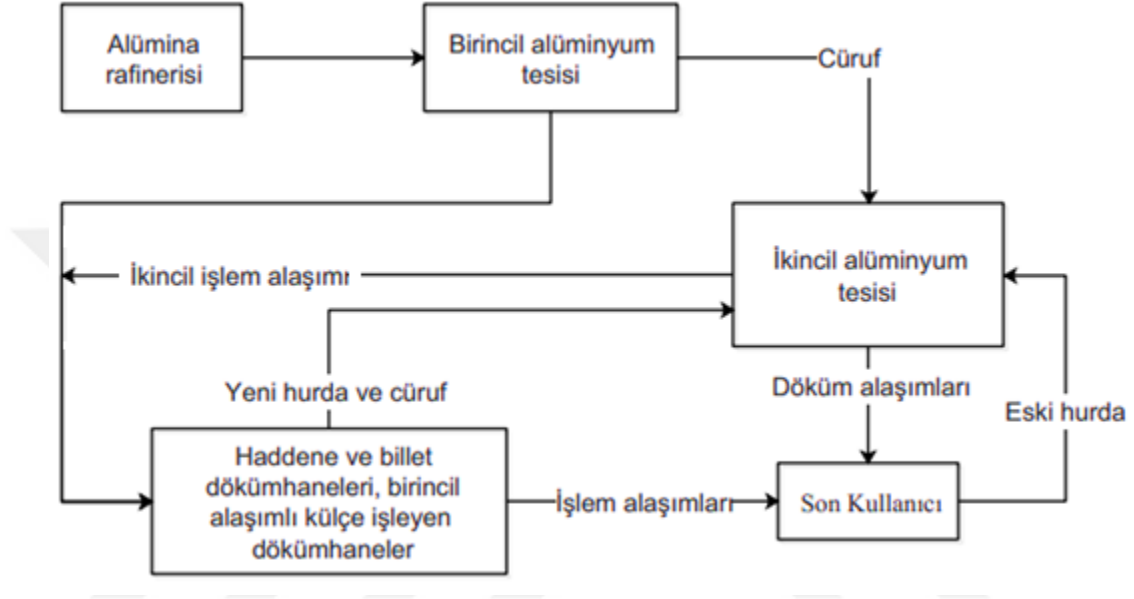
Tablo 2.10. Alüminyum alaşımlarının sınıflandırılması (Brough ve Jouhara, 2020).

Alaşım grubu	Ana alaşımlama elementi	Kullanım alanları
1xxx	Alaşımsız, Al>%99	Çekilmiş boru, folyo, uzay ve elektrik iletkenleri vb.
2xxx	Bakır	Levha, havacılık ve uzay, dövme vb.
3xxx	Mangan	İçecek kutuları, levha, sertleştirme gerektiren malzemeler vb.
4xxx	Silisyum	Çubuklar, dövme, ekstrüzyon, sertleşme gerektiren malzeme vb.
5xxx	Magnezyum	Levha, çubuk, ekstrüzyon, havacılık ve uzay, denizcilik, kaynak teli, otomotiv vb.
6xxx	Magnezyum ve silisyum	Levha, havacılık ve uzay, dövme, ekstrüzyon, ısı işlem gerektiren malzemeler vb.
7xxx	Çinko	Havacılık ve uzay, plaka, levha, folyo vb.
8xxx	Diğer elementler	Havacılık ve uzay, elektrik iletimi vb.
9xxx	Kullanılmayan seriler	-

Alüminyum alaşımları sınıflandırması Tablo 2.10'da verilmiştir. Günümüzde, alüminyum iki farklı yöntem ile üretilmektedir; bunlardan ilki boksit cevherinden birincil alüminyum üretimi, diğer ise proses hurdası ve kullanılmış alüminyum ürünlerin geri dönüşümü ile ikincil alüminyum üretimi olarak adlandırılan yöntemdir (Tsakiridis ve ark, 2013). Şekil 2.16'da iki yönteme ilişkin süreç akış şeması verilmiştir.

Uluslararası Alüminyum Enstitüsü (IAI, 2009) verilerine göre 1990 yılında 28 milyon ton civarında olan dünya alüminyum üretiminin yaklaşık 8 milyon tonu hurda geri dönüşümü ile gerçekleşmiştir. 2007 yılında ise dünya üretimi 56 milyon tona yükselmiş ve bunun 18 milyon tona yakını ikincil alüminyum üretim ürünleri oluşturmuştur. 2015 yılında yaklaşık 58 milyon ton olan dünya birincil alüminyum üretimleri, 2019 yılında artış göstererek yaklaşık 64 milyon seviyesine ulaşmıştır (IAI, 2020).

ABD alüminyum üretim verileri (USGS, 2021b) Çin'in 2020 yılında dünya birincil alüminyum üretiminin %56 sını tek başına karşıladığını göstermektedir. Bununla birlikte, ABD'de eski ve yeni hurda girdileriyle gerçekleştirilen ikincil üretimlerin birincil üretimlere oranı 2020 yılı için %76 seviyesindedir. Dünyada ikincil alümina üretimlerinin gelecekte enerji tüketimi ve atık bertarafını azaltmak için önemli ölçüde artması beklentiler arasındadır (Li ve ark, 2020).



Şekil 2.16. Birincil ve ikincil alüminyum üretim süreçlerinde malzeme akışı (Yücel ve Car, 2015).

Alüminyumun geri dönüşümü, alüminyum endüstrisinin bir parçasıdır. Geri dönüşüm için kullanılan hurda çıkış yerine göre iki kategoriye ayrılabilir. Bunlar, birincil alüminyum üretiminden gelen yeni hurda olarak adlandırılan proses hurdası ve son kullanıcı ile yaşamsal döngüsünü tamamlamış alüminyum bazlı eski hurdalar olarak adlandırılırlar.

Yeni hurda hacmi, ürün içeren alüminyum imalatının seviyesi ve teknolojisi ile yakından bağlantılıdır. Hemen hemen tüm yeni hurdalar, bilinen metalik bileşimi ve dolayısıyla yüksek değeri ve ortaya çıktığı tesiste depolamanın (veya arazi dolgularına depolamanın) yüksek maliyetleri nedeniyle geri kazanılır ve geri dönüştürülür (Blomberg ve Söderholm, 2009; Gil ve ark, 2014).

Endüstriyel anlamda ikincil tesis yatırımları yatırım altyapısı, plan ve işletme açılarından birincil tesislerden çok daha hızlı üretime geçebilen tesislerdir. Aynı kapasiteye sahip bir ikincil alüminyum tesis yatırım bedeli, birincil alüminyum tesis

yatırım bedelinin yaklaşık %10-25'i kadardır. İkincil bir tesisin üretime geçme süresi birincil tesise göre kıyaslandığında ise %70 daha kısadır (Car, 2011). Tablo 2.11'de birincil ve ikincil alüminyum endüstrilerinin kıyaslamaları temel olarak ele alınmaktadır.

Tablo 2.11. Birincil ve ikincil alüminyum endüstrileri kıyaslaması (Car, 2011).

Birincil alüminyum endüstrisi	İkincil alüminyum endüstrisi
Yüksek yatırım maliyeti	Düşük yatırım maliyeti
Uzun üretime geçme süresi	Kısa üretime geçme süresi
Yüksek enerji tüketimi	Enerji tasarrufu
Doğal boksit kaynaklarının kullanımı	Doğal kaynak kullanımında tasarruf
Yüksek oranda sera gazı salınımı	Düşük oranda sera gazı salınımı

Türkiye'de alüminyum sektörü birincil alüminyum ihtiyacının büyük bir bölümünü ithalat ile karşılamaktadır. Ülkemizde birincil alüminyum üretimi gerçekleştiren tek tesis ETİ Alüminyum A.Ş. Seydişehir tesisidir. 2020 itibari ile 82 bin ton/yıl birincil alüminyum üretim kapasitesine sahip olan bu tesiste 2016 yılında 50 bin ton, 2017 yılında 82 bin ton, 2018 yılında ise yaklaşık 73 bin ton birincil alüminyum üretimi gerçekleşmiştir (Eti alüminyum, 2021; MTA, 2018).

Türkiye'de 2004'te 60 bin ton seviyelerinde olan ikincil alüminyum üretimi 2010 yılında %150 seviyesinde artış göstererek 150 bin tona ulaşmıştır (Demirci, 2011). Türkiye Alüminyum Sanayicileri Derneği (TALSAD, 2017) raporuna göre 2016 yılı itibarıyla yaklaşık 1,5 milyon ton üretime ulaşan Türkiye alüminyum sektöründeki toplam üretimin yüzde 27'si ekstrüzyon, yüzde 20'si yassı ürün, yüzde 9'u ikincil alüminyum, yüzde 7'si folyo, yüzde 8'i iletken ve yüzde 3'ü de birincil alüminyumdan oluşmaktadır.

2.3.1. Birincil alüminyum üretimi

Birincil alüminyum üretimi boksit madenciliği, alümina üretimi ve elektroliz olmak üzere üç adımdan oluşur (Tsakiridis, 2012). Boksit, üç temel alümina hidrat faz olan $Al(OH)_3$ (gibsit), $\gamma-AlO(OH)$ (böhmit) ve $\alpha-AlO(OH)$ (diaspor) formlarında doğada bulunabilir. Doğada bulunan boksit madenleri genellikle %40-60 aralığında alümina

içeriğine sahiptir. Bünyesinde az miktarda demir, silisyum, titanyum ve bileşiklerini ve oldukça düşük miktarda farklı safsızlıkları içerir.

Dünyadaki en büyük boksit üreticileri ülkeleri sırasıyla Avustralya, Çin, Brezilya, Gine ve Hindistan'dır. Boksit cevherinin bolluğu ve ikincil üretimdeki artış nedeniyle, 55-75 milyar ton arasında olduğu tahmin edilen dünya rezervlerinin uzun yıllar talebi karşılayabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle, farklı bir üretim yöntemi geliştirilmediği sürece, süreç boyunca uzun vadeli iyileşme fırsatları mevcuttur. Alümina üretiminde farklı üretim süreçleri mevcuttur. Bayer süreci en yaygın kullanılan saflaştırma yöntemidir. Ancak bazı ülkeler kombine veya paralel Bayer-Sinter süreci ve Nefeline dayalı süreç olarak adlandırılan bazı alternatif metodlara göre üretim yapmaktadırlar (Brough ve Jouhara, 2020).

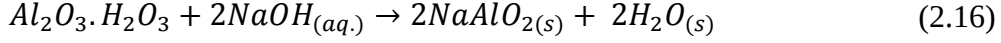
Genellikle alternatif süreçler temel olarak alüminanın geri kazanım oranını iyileştirmeyi amaçlamaktadır ancak toplamda dünyadaki alüminanın %17'si bu alternatif prosesler ile üretilmektedir. Birincil alüminyumun üretimi sırasında ortaya çıkan en önemli atıklardan biri kırmızı çamurdur ve bir ton alümina üretimi için 1.0 ila 1.6 ton arasında kırmızı çamur üretilir. Bu atığın yılda 120 milyon tondan fazla üretildiği tahmin edilmektedir (Tsakiridis, 2012).

Dünyada en geniş uygulama alanına sahip bayer prosesinde, belli bir seviyeye kadar öğütülen boksit cevheri yüksek sıcaklık (145-265 °C) ve yaklaşık 3,5 MPa basınç altında sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile reaksiyona sokularak çözündürülür. Sistemin, uygulanan sıcaklık ve basınç altında denge şartlarına ulaşabilmesi için denklem 2.15 ve 2.16 belirtilen reaksiyon sağa doğru ilerler. Bu sayede, oksit içerisindeki alüminanın (Al_2O_3) sıvı faza geçmesi sağlanır. Buradaki proses koşulları boksitteki alüminyum fazlarının içeriğine göre değişkenlik gösterir. %1-2 arası kireç ilavesi, %8'den fazla böhmite ve diaspor içeren cevherlerin ekstraksiyonunu kolaylaştırır.

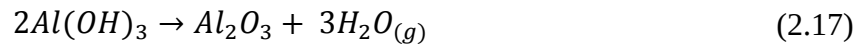
Gibsit için;



Böhmite ve diaspor için;

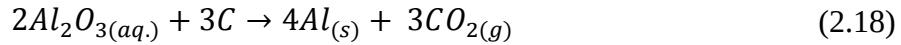


Reaksiyon sonucu elde edilen sodyum alüminat hidrat ($NaAl(OH)_4$) çözeltisinin dekompozisyonu sonucu alüminyum hidroksit, $Al(OH)_3$ halinde çöktürülür ve filtrelendir. Denklem 2.17’de verildiği üzere elde edilen hidrat ürünü yüksek sıcaklıkta döner fırın veya akışkan yataklı fırınlarda yaklaşık $950-1000^\circ C$ ’de kalsine edilmesi yani bünyesindeki kimyasal ve fiziksel suyun atılması ile alümina eldesi sağlanır (Brough ve Jouhara, 2020; Tabereaux ve Peterson, 2014).



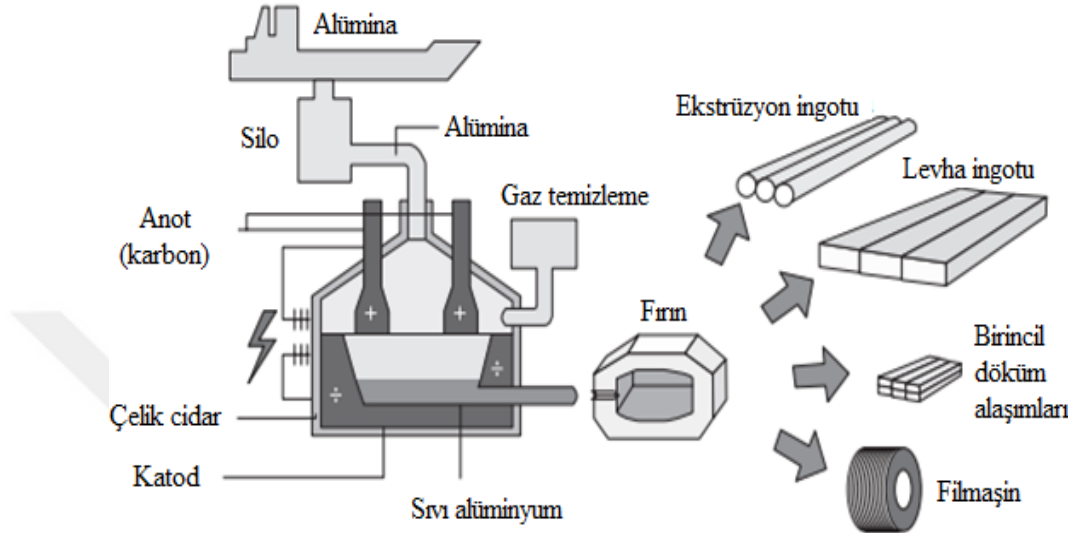
Alümina üretimi sonrası bir sonraki süreç alüminanın yüksek akım altında (500-600 kA) elektrolizi ile metalik alüminyuma dönüştürülmesidir. Birincil alüminyum tamamen, $960-1000^\circ C$ ’de erimiş bir kriyolit banyosunda (Na_3AlF_6) çözünmüş alümina elektrolizini içeren Hall-Heroult işlemiyle üretilir.

Bu işlem ile birlikte tuz eriği içinde çözünen, ayrışan ve indirgenerek nötürleşen sıvı alüminyum tabanda birikir. Denklem 2.18’de sıvı alüminyumun indirgenme reaksiyonu verilmiştir;



Hall-Heroult işleminde alüminyum üretmek için büyük miktarda alümina üretilmelidir. Bununla birlikte, proses esnasında alüminanın parçalanmasıyla açığa çıkan oksijen, anot karbonu ile birleşerek CO , CO_2 , C_nH_n oluşumuna sebebiyet verir. Burada CO_2 oluşumu genellikle daha baskındır. Oluşan bu gazlar, elektrolitteki reaksiyonlar nedeniyle gaz fazına geçen flor bileşikleriyle birlikte gaz temizleme sistemine gider. Tabanda biriken sıvı alüminyum belirli periyotlarla sistemden alınarak alaşımlandırma ve kalıplara dökülmek üzere dökümhane birimine gönderilmektedir. Şekil 2.17’de Hall-Heroult süreçlerinde malzeme akış şematik gösterimi verilmiştir (Brough ve Jouhara, 2020; Kvande, 2011; Tsakiridis, 2012). Alüminyum üretimi için hammadde gereksinimi; 2 ton alümina üretmek için yaklaşık 4 ton boksit gerektirir ve 1 ton alüminyum metal üretmek için ise yaklaşık 2 ton alümina gerekmektedir. Bayer tesislerinde ton alümina başına en büyük iki işletme

maliyeti boksit ve yakıttır. Birincil alüminyum üretiminin önemli bir çevresel kaygısı, elektroliz sırasında anot etkilerinin bir sonucu olarak CF_4 ve C_2F_6 fazları gibi oluşan iki perflorokarbonun (PFC) üretilmesidir. Her iki ürün de CO_2 salınımı olarak değerlendirildiğinde yüksek bir küresel ısınma potansiyeline sahiptir (Tabereaux ve Peterson, 2014; Tsakiridis, 2012).



Şekil 2.17. Hall-Heroult süreçlerinde malzeme akışı (Kvande, 2011).

Ek olarak, birincil alüminyum üretimi enerji yoğun bir prosestir ve çevre dostu değildir. Yaklaşık enerji tüketimi 186 MJ/kg seviyelerindedir. Elektrik yoğun bir proses olduğundan yakıttan elektrik üretimi esnasında büyük miktarda CO_2 emisyonları üretilir (Li ve ark, 2020; Tsakiridis, 2012).

2.3.2. İkincil alüminyum üretimi

İkincil alüminyum aynı zamanda geri dönüşüm alüminyum olarak da bilinir. Alüminyum geri dönüşümü için kullanılan ergitme teknolojileri hurda tipine, oksit içeriğine ve safsızlıklıkların varlığına göre değişiklik gösterir. Bu faktörler ayrıca alüminyum geri kazanımını en üst seviyeye çıkartmak için kullanılan flaks türünü de etkiler. Alüminyum ürünlerinin tümü kullanımdan sonra geri dönüştürülebilirler. Alüminyumun geri dönüşümü, çeşitli çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı son derece önemlidir. Geri dönüşüm faaliyetlerini iyileştirmek için; alüminyum atık ve hurda pazarında mevcut olan malzemeler dikkate alınarak düşük metal içeriğinde dahi maksimum metal geri kazanımı ve atık üretiminin en aza indirilerek tamamının geri dönüştürülebilmesi üzerine odaklanılmaktadır (Lopez-Delgado ve ark, 2009; Tsakiridis, 2012).

Toplanan alüminyum bazlı hurdalar ergitme öncesi hammaddenin ergitme için uygun boyuta getirilmesi ve kirletici maddelerden ayrılması için bir dizi operasyondan geçer. Mekanik işlemler ile parçalanmış hürdanın alüminyum içeriği alüminyum dışındaki maddeleri ihtiva eden ayrıştırma yöntemleri ile zenginleştirilir. Bunlar, elle ayrıştırma, plastik yada kağıt gibi hafif parçaları bünyeden uzaklaştırmak için hava ile ayrıştırma, nikel veya demir bazlı alaşımları temizlemek için kullanılan manyetik ayrıştırma ve bir sıvı içinde hurda içerisindeki farklı yoğunluklara sahip bileşiklerin batması yada yüzmesi esasına dayanarak gerçekleştirilen HMS yöntemiyle ayrıştırma olarak sınıflandırılabilir (İzgi, 2011).

İkincil alüminyum üretiminin temel avantajı, birincil alüminyum üretimine kıyasla düşük enerji tüketimidir (Jung ve Mishra, 2018). Birincil alüminyum üretimi ile karşılaştırıldığında, alüminyum ürünlerinin geri dönüşümü için enerji ihtiyacı birincil alüminyum üretim enerji ihtiyacının yaklaşık %5'idir. Enerji tüketimindeki azalmaya paralel olarak, sera gazı salınımını da aynı oranda düşürerek daha düşük bir çevre kirliliğine neden olur. Bu katkılar ile birlikte, ikincil üretim işlemi hammadde tasarrufunun yanında atık ürünün geri dönüşümüne de imkân sağlamaktadır. (Tsakiridis, 2012). Totten ve Mackenzie (2003) ilk eritme işlemi olan, birincil alüminyum üretiminde 1 ton alüminyum üretmek için 17.000 kWh güç gerektirirken, ikinci işlem için sadece 750 kWh gerektirdiğini raporlamışlardır. İkincil işlem için kullanılan enerji, ilk eritme için kullanılan enerjinin sadece %4.4'üne karşılık gelmektedir.

İkincil alüminyum üretim hammaddesi olan hurda, alüminyum kaynaklarına bağımlıdır. Alüminyum hürdasının temel kaynakları; kullanılmış içecek kutuları, proses hürdası, folyolar, ekstrüzyonlar, tornalar ticari hurdalar ve eski haddelenmiş veya dökme metallardır. Buna ek olarak cüruf / tuz gibi atıklardan da alüminyum geri kazanılabilir. Toplanan tüm alüminyum hurdaları ergitme fırınlarına yüklenir. İkincil alüminyum endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ergitme fırınları; 5 ila 90 ton kapasiteli reverber ve 2 ila 20 ton kapasiteli döner ergitme fırınlarıdır. Kullanılan diğer fırınlar arasında pota ve indüksiyon fırınları bulunmaktadır ancak bunlar genellikle ana alaşımların üretimi gibi spesifik uygulamalar içindir. Bunun yanında, demir ile aşırı derecede kirlenmiş alüminyumun hürdadan geri kazanılması için terletme fırınlarının kullanımı yaygındır (Wallage, 2011; Tsakiridis, 2012).

Hurda geri dönüşümü ile alüminyumun geri kazanılmasında, erimiş metalin yüzeyinde, nihai ürünün kalitesini iyileştirmek için eriyikten giderilmesi gereken çok miktarda farklı bileşiklerin oksit tabakası oluşur. İstenmeyen fazların sıvı metalden ayrılması ve düşük yüzey gerilimine sahip alüminyum damlacıklarının birleşmesini sağlamak için koruyucu bir tuz örtüsü kullanılır. Erimiş tuz flaksı, alüminyum metalinin oksidasyonunu engelleyerek sıvı metalin oksit kontaminasyonundan ayrılmasına yardımcı olur (Pereira, 2000).

İkincil alüminyum üretiminde hurda, yüksek verimli gaz veya petrol yakıtlı reverber fırınlarda ergitilebilir. Bunlar, birincil eritme fırınları olarak yaygın şekilde kullanılırken, nihai alaşımlama ve döküm fırını olarak da kullanılırlar. Birincil eritici olarak kullanıldıklarında, ergime sıcaklıklarına ulaşmadan önce hurdanın boya, yağ ve verniklerini yakmasına izin veren ve böylece metal verimini arttıran kademeli brülörler ile donatılabilir. Bu fırınlarda ısı transferi, refrakter tuğla duvarlardan alüminyuma radyasyon yoluyla yapılır ancak konvektif ısı transferi de brülörden alüminyuma ilave ısıtma sağlar. Mekanik ya da elektromanyetik pompalı sistemler girdap oluşturarak hurdanın eriyik içine gömülerek minimum bir oksidasyonla ergitilmesine izin verirler. Bu da metal kaybını azaltır.

Hurdayı bu yan bölme yoluyla fırın metal havuzuna yüklemek yaygın bir uygulamadır. Bölme genellikle erimiş alüminyum havuzunu oksidasyondan korumaya ve hurda metalin geri kazanımını iyileştirmeye yardımcı olan bir tuz flaks tabakası içerir. Flaks genellikle olası bir florür tuzu bileşiği ilavesiyle sodyum klorür (NaCl) ve potasyum klorürden (KCl) oluşur. Bu ergitme işleminden elde edilen flaks içerikli cüruf, karakteristik koyu rengi nedeniyle “siyah cüruf” olarak adlandırılır. Oluşan cüruf malzeme, banyo ergiyiği yüzeyinden periyodik olarak sıyrılır. Cüruf, %20 ila 70 oranında alüminyum içerebilir. Tipik alüminyum reverber fırınlarının enerji verimliliği (hammadde tarafından emilen ısı miktarının yakıttan üretilen toplam ısı miktarına oranı) %15-39 arasındadır. Reverber fırınlarının sağladığı başlıca avantajlar, yüksek hacimli işleme oranı ve düşük işletme ve bakım maliyetleridir. Dezavantajları yüksek metal oksidasyon oranları, düşük verimlilik ve geniş alan gereksinimleridir (Wallage, 2011; Tsakiridis, 2012).

Döner ergitme fırınları reverber fırınları ile aynı amaçla alüminyum hurdalarını ve alüminyum içeren malzemeleri ergitmek için kullanılır. Ergitme kapasiteleri saatte 0,5 ila 0,7 ton arasında değişmektedir. Eriyik işlemi, oksitleri ve kirleticileri hurdadan

emen ve alüminyum ergiyiğini oksidasyon kaybından koruyan bir tuz tabakası altında gerçekleştirilir. Tuz tabakası esasen NaCl ve KCl ve bazı ilave kriyolit veya CaF_2 'den oluşur. Tipik ergime sıcaklıkları 700-750 °C civarındadır. Normal çalışma şartlarında atık gazlar yaklaşık 1000 °C sıcaklığa sahiptir. Döner fırının avantajı, yüksek derecede kirlenmiş hurdaların dahi elleçlenebilmesidir. Dezavantajı ise yüksek enerji talebidir. Kullanılan döner fırına ve eritilen hurda türüne bağlı olarak, bir ton alüminyum metalin üretiminde 500 kg'a kadar tuz cürufu atık olarak üretilebilir (Tsakiridis, 2012).

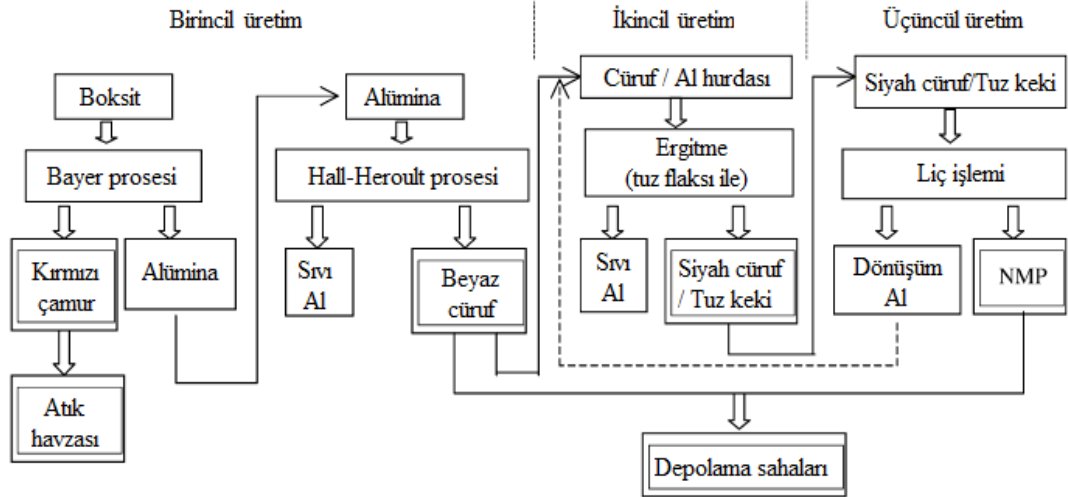
2.4. Alüminyum Cürufu

Alüminyum cürufu, geleneksel bir saflaştırma veya geri dönüşüm işlemlerinde alüminyumun eritilmesi sonucu üretilen artık yan üründür. Bu cüruf, serbest metal ve metal olmayan maddelerin (alüminyum oksit ve tuzlar) bir karışımıdır.

Cürufun ana bileşenleri metalik alüminyum, alüminyum oksitler, alüminyum klorürler, karbürler ve nitrürleridir. Dünyada yıllık yaklaşık 5 milyon ton alüminyum cürufu üretildiği ve bunların yaklaşık %95'inin toprak dolgusu yapıldığı bilinmektedir (Adeosun ve ark, 2014; Elinwa ve Mbadike, 2011; Murayama ve ark, 2012).

Alüminyum cürufu genel olarak beyaz cüruf, siyah cüruf ve tuzlu keki olarak üç farklı kategoride sınıflandırılır (How ve ark, 2017). Alüminyum siyah cürufu içerisinde metalik alüminyumun geri kazanılması esnasında siyah cürufa göre daha düşük alüminyum içeriğine sahip tuz keki olarak adlandırılan metalik içerik olarak fakir bir cüruf türü oluşmaktadır (Çelik, 2015).

Şekil 2.18'de alüminyum sektöründe oluşan cüruflar verilmiştir. Birincil ve ikincil alüminyum üretiminin yanında, ikincil alüminyum üretim atığı olan siyah cüruf-tuz kekleri atıktaki alüminyum geri kazanılması için üçüncü bir teknik olan liç işlemine tabi tutulabilir. Geri dönüştürülen alüminyum ikincil üretim tesisine hammadde olarak geri beslenir. Üçüncül üretim atığı olan metalik olmayan ürünler (NMP) bertaraf edilmek üzere depolama alanlarına gönderilir (Shinzato ve Hypolito, 2005).



Şekil 2.18. Üretim yöntemine göre cüruf oluşum süreçleri (Shinzato ve Hypolito, 2005).

Alüminyum eritme işleminde üretilen ikincil cürufun bertaraf edilmesi ekolojik etkileri nedeniyle alüminyum üreticileri için ciddi bir sorundur (Adeosun ve ark, 2014; Das ve ark, 2007). Üretilen ikincil cürufun büyük bir kısmı fabrikaların etrafına atılır. Kimyasal olarak aktif olan bu cüruflar toksik metal iyonlarının yüzeye ve yeraltı suyuna girmesine neden olarak su kirliliği konusunda ciddi endişelere sebebiyet verirler (Meshram ve Singh, 2018; Singh ve ark, 2016). Ayrıca, alüminyum cürufu havadaki nem veya su buharı ile temas ettiğinde NH_3 , CH_4 , PH_3 , H_2 ve H_2S vb. gibi toksik ve yanıcı gazlar ortaya çıkabilir (Das ve ark, 2007; Murayama ve ark, 2012). Bu tehlikeli atığı geri dönüştürmek için pirometalurjik ve hidrometalurjik yolları içeren geleneksel yöntemler vardır. Alüminyum cürufunun geri dönüşümünün pirometalurjik yolları arasında döner tuz fırınları ve tuzsuz teknolojiler bulunmaktadır. Bununla birlikte, pirometalurjik işlemler hidrometalurjik süreçlerde kıyaslandığında yüksek enerji tüketimini beraberinde getirir. Beyaz ve siyah cürufların ergitilmesi için kullanılan ticari ergitme yöntemi döner tuz fırınlarıdır. Tuz flaksı kullanılarak gerçekleştirilen işlem sonrası ortaya çıkan tuz keki, depolama alanlarına gönderilir. Geri dönüştürülmüş alüminyum cürufunun bileşimi tipik olarak değişkendir ve geri dönüştürülen hammaddenin içeriğine bağlıdır. Fırının dönmesi nedeniyle metalik alüminyumun alüminyum oksit matrisinden ayrılması kolaylıkla sağlanır. Tuzsuz teknolojilerde, beslenen hammaddeyi eritmek için plazma arkı, elektrik arkı ve oksiyakıtlar kullanır (Galat ve ark, 2017; Mailar ve ark, 2016; Meshram ve ark, 2019; Unlu ve Drouet, 2002). Hidrometalurjik işlemler için aynı şekilde fırını döndürmek için bir

mekanizma mevcuttur. Hidrometalurjik yollar, alüminyumun süzdürme çözeltisine ekstraksiyonu için alüminyum cürufunun süzülmesini içerir. Liç işlemleri alkalın veya asidik yollarla gerçekleştirilebilir. Asidik liç, sülfürik asit ve hidroklorik asitlerin kullanılmasını içerirken, alkali liç ağırlıklı olarak sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilir (Meshram ve ark, 2019). Beyaz cüruf, siyah cürufa kıyasla daha yüksek metalik alüminyuma sahiptir (Tripathy ve ark, 2019). Elektrolitik Al üretme işlemi sırasında, birincil alüminyumun tonu başına 40 kg'dan fazla beyaz cüruf olarak adlandırılan birincil alüminyum cürufu üretilir. Bu miktar, ikincil üretimde yaklaşık 200 kg civarındadır (Hong ve ark, 2010). Hall-Heroult işlemini sonrası oluşan beyaz cüruf kütlece %80'e kadar metalik alüminyum içerebilir (Çelik ve ark, 2018).



Şekil 2.19. Alüminyum beyaz cürufu (Çelik ve ark, 2018).

Tablo 2.12'de üretilen üç farklı cüruf tipine ait yaklaşık kompozisyon dağılımları verilmiştir.

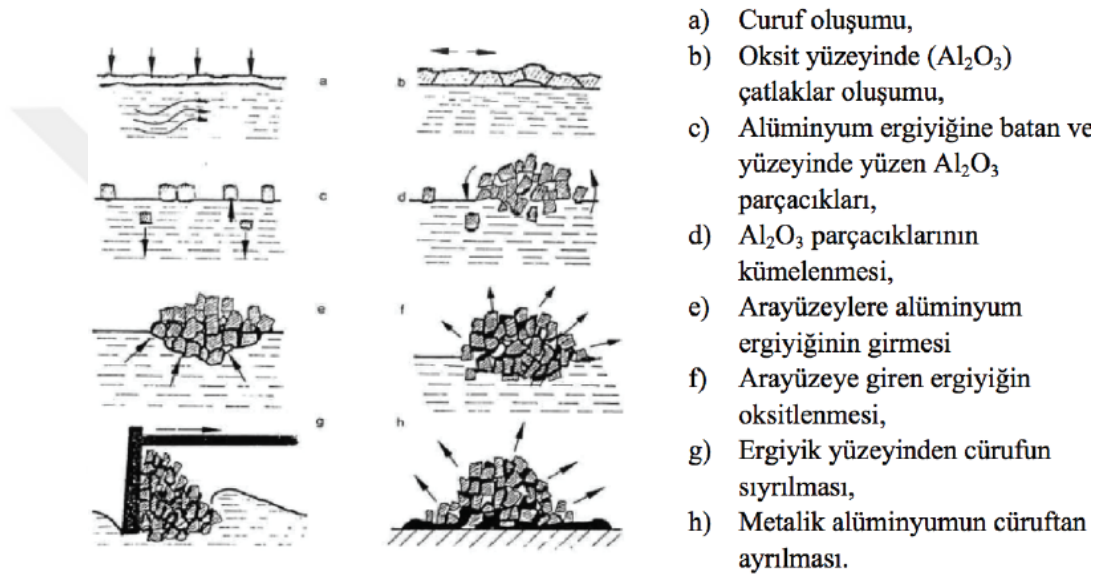
Tablo 2.12. Cürufların yaklaşık kompozisyonları (Tabereaux ve Peterson, 2014).

	%Metalik alüminyum	% Alüminyum oksit	% Tuz bileşikleri
Beyaz cüruf	15-80	20-85	0-1
Siyah cüruf	7-35	30-50	30-50
Tuz keki	3-10	20-60	20-80

Yapılan bazı çalışmalarda ikincil alüminyum cüruflarında; çoğunlukla Al ve O içeriğinin mevcut olduğu; ardından Na, K, Mg, Cl, Si, N ve F ve az miktarda Ti, S, Mn, V ve Fe bileşik yapılarını içerdiği görülmüştür. Ana alüminyum içeren bileşenler arasında metal alüminyum (Al), oksit (korundum, α -Al₂O₃; diaoyudaoit, NaAl₁₁O₁₇; spinel, MgAl₂O₄), nitrür (AlN ve Al₅O₆N), ana tuz yani klorat (KCl ve NaCl) ve florür (Na₃AlF₆ ve NaF vb.) fazlarına rastlanmıştır. Bununla birlikte; Si, kuvars (SiO₂) ve

demir (Fe) gibi safsızlıklar gözlenmiştir (Bruckard ve Woodcock, 2007; Gil ve Korili, 2016; Huang ve ark, 2014; Mahinroosta ve Allahverdi, 2018b; Tsakiridis, 2012).

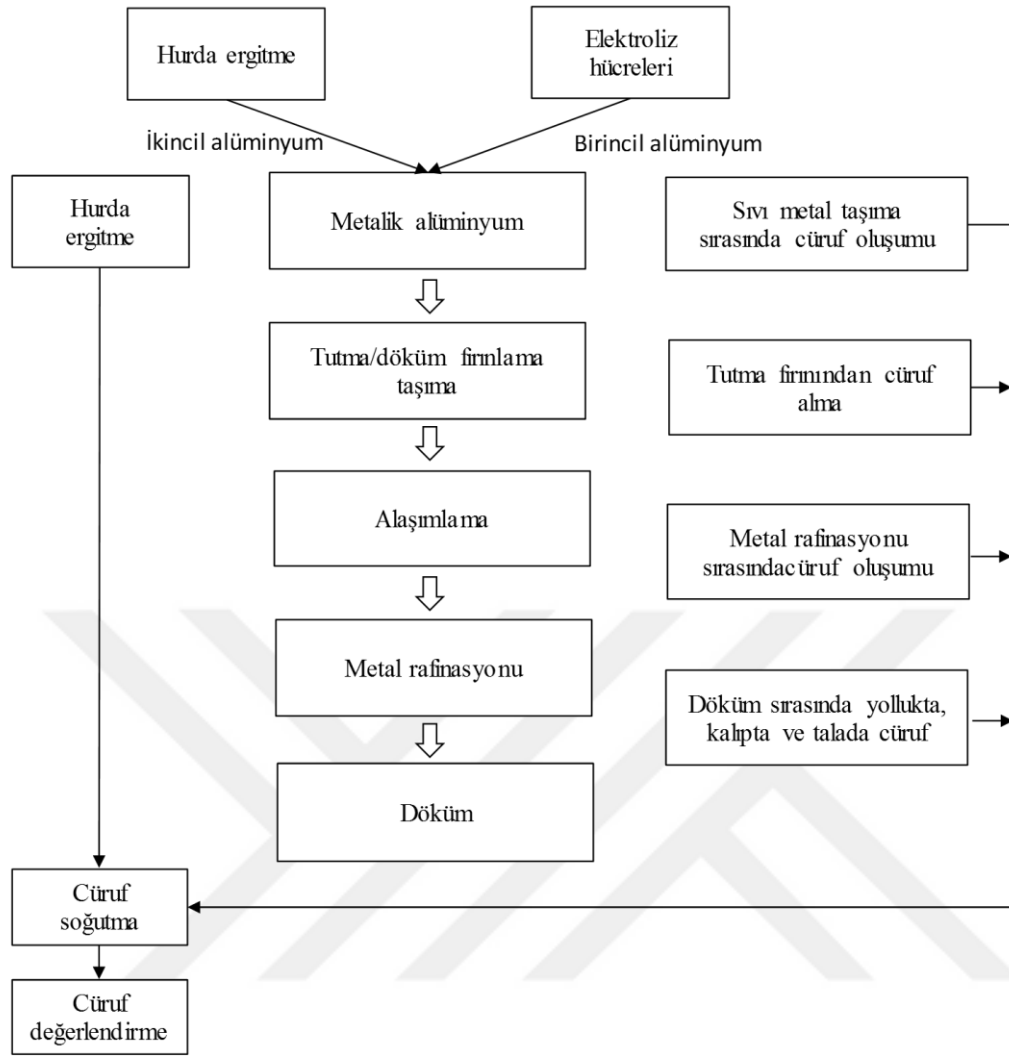
Alüminyum cürufunun kimyasal ve mineralojik bileşimi, hammaddeye ve üretimde kullanılan metalurjik işleme bağlıdır (Das ve ark, 2007). Birincil veya ikincil üretim esnasında alüminyumun oksijene yüksek ilgisi nedeniyle cüruf oluşumu termodinamik olarak tersinir olmayan ve kararlılığı yüksek bir tepkimedir. Cürufa hapsolan metal parçacıkları bu süreçteki metalik alüminyum kaybının ana nedenidir (Yücel ve Car, 2015). Şekil 2.20’de cüruf oluşum mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.20. Cüruf oluşum mekanizması (Yücel ve Car, 2015).

Cürufun soğutulması eriyikteki metal içeriğin korunmasında önemlidir. Cürufun soğutulmaması durumunda, her dakika metalik alüminyumun yaklaşık %1-2’si yanar ve alüminyum okside dönüşerek kaybolur. Alüminaya dönüşen metalik alüminyumun geri kazanımı uygulama esnasında mümkün olmayan bir durumdur. Ancak cüruf içerisinde kalan metalik alüminyum tanelercikleri işletme tecrübesiyle cüruf soğutma ve ergitme işlemleriyle bir ölçüde geri kazanılabilir.

Ön işlem görmeksizin ergitilmek istenen soğutulmuş cüruf, yüksek sıcaklıklara çıkartıldığında cüruf içindeki metalik alüminyum çok hızlı şekilde oksitlenir. Bu sebeple, mekanik zenginleştirme ve tuz flaksı altında ergitme işlemlerine ihtiyaç vardır. Hızlı soğutma ile oksidasyon reaksiyonunun etkinliği azaltılarak, cüruf içindeki metalik alüminyum miktarı korunur (Yücel ve Car, 2015). Şekil 2.21’de cüruf oluşum süreci şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.21. Cüruf oluşum süreci (Yücel ve Car, 2015).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. İkincil alüminyum cürufu

Bu çalışmada alüminyum kaynağı olarak reverber, indüksiyon ve döner fırın ergitme teknolojileri ile hurdadan ikincil alüminyum üretiminde Türkiye-Tuzla’da faaliyet gösteren Şahinler Metal Sanayi ve Ticaret A.Ş.’nin proses atığı olan ve yıllık yüksek miktarlarda üretilen ikincil alüminyum siyah cüruf atığı kullanılmıştır. Tesis içerisinde bertaraf edilmek üzere depolanan kaba taneli atığa ait görüntü Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Tesis ikincil alüminyum siyah cürufu.

3.1.2. Kalsiyum alüminat çimentosu

Deneylerde çimento malzemesi olarak Çimsa tarafından TS EN 14647 (2005) standardına uygun olarak üretilen ticari düşük alüminalı kalsiyum alüminat çimento ISIDAÇ 40 kullanılmıştır. Kullanılan ticari çimentonun elek analizi Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. ISIDAÇ 40 elek analizi (Çimsa, 2021a).

Özellikler	Birim	Değer
0,045 mm elekte kalıntı	%	23
0,090 mm elekte kalıntı	%	6,5

Tablo 3.2. ISIDAÇ 40 kimyasal özellikleri (Çimsa, 2021a; TS EN 14647, 2005).

Kimyasal Bileşim	Çimsa Değerleri, %	TS EN 14647'ye göre sınır değerler	
		Minimum	Maksimum
SiO ₂	3,60	-	-
Al ₂ O ₃	39,80	35,0	58,0
Fe ₂ O ₃	17,05	-	-
CaO	36,20	-	-
MgO	0,65	-	-
SO ₃	0,04	-	0,50
Kızdırma Kaybı	0,30	-	-
Na ₂ Eq. (Na ₂ O+0,658K ₂ O)	0,16	-	0,40
Cl ⁻	0,0090	-	0,10
S ⁻²	0,01	-	0,10

ISIDAÇ 40'a ait kimyasal bileşim ve TS EN 14647 (2005) standardında belirtilen çimentodaki alümina, sülfat, klor, alkali ve sülfat içeriklerine ait tolerans gereklilikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

3.1.3. Kireç

Deneylerde çimentolama malzemesi olarak Nuh İnşaat Ürünleri A.Ş. firmasından temin edilen 90 µm tane boyutunda mikronize kalsiyum oksit (sönmemiş kireç) kullanılmıştır.

3.1.4. Kum

Hazırlanan çimento bileşimlerinde ince agrega standart deney kumu kullanılmıştır. Standart kum TS EN 196-1 (2016) standardına uygun olarak Kırklareli-Türkiye'de üretilen Limak CEN Standart doğal silisli kumdur. TS EN 196-1 (2016) standardında kumun silisyum dioksit oranının minimum %98 olması gerektiği belirtilmiş ve kuma ilişkin yaklaşık tane boyutu dağılımı Tablo 3.3'te verilmiştir.

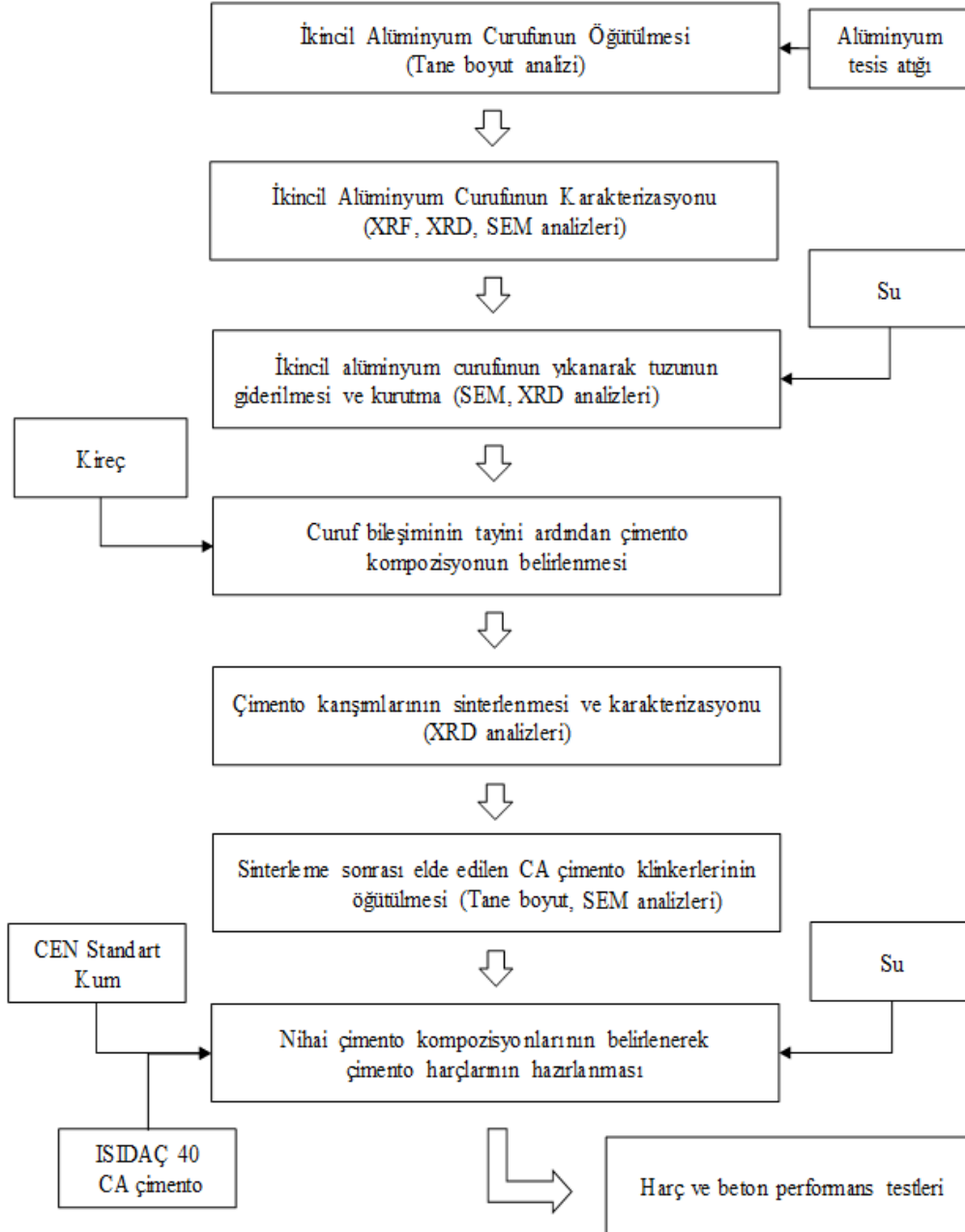
Tablo 3.3. CEN standart kum elek analizi (TS EN 196-1, 2016).

Elek Açıklığı, mm	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Elek üstü, %	0	7±5	33±5	67±5	87±5	99±1

3.1.5. Su

İkincil alüminyum cürufunun yıkanması deneylerinde Sakarya Üniversitesi şebeke suyu, beton harçlarının hazırlanmasında ise OYAK Bolu Çimento A.Ş. Bolu çimento tesisi şebeke suyu kullanılmıştır.

3.2. Yöntem



Şekil 3.2. Deney akış diyagramı.

Tesisten temin edilen cürufun çimento ve beton üretiminde değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar Şekil 3.2’te verilen akış diyagramına göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. İkincil alüminyum cürufunun hazırlanması

3.2.1.1. İkincil alüminyum cürufunun öğütülmesi

Tesisten temin edilen ikincil alüminyum cürufu tane boyutunun öğütme için uygun olmadığı görülmüş ve ilk olarak çekiç yardımı ile tane boyutu küçültülmüştür. Tane boyutu küçültülen cüruf, 250 gr kapasiteli halkalı değirmen yardımıyla 1300 devir/dakika hız ile 30 dakika boyunca öğütülmüştür. Farklı zamanlarda 175-225 gr aralığındaki partiler halinde öğütülen ikincil alüminyum cürufunun, farklı zamanlarda üretilen parçaları birleştirilmiş ve mikser ile homojen olarak 60 dk boyunca 10 devir/dakika hız ile karıştırılmıştır.

Öğütme ve karıştırma işlemleri, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Laboratuvarı'nda bulunan Merkest-LB200 marka halkalı öğütücü kullanılarak, partiler halinde üretilen öğütülmüş ikincil alüminyum cürufunun karıştırma işlemleri ise 10 lt kazan derinliğine sahip Empero-EMP.10 marka mikser yardımı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. İkincil alüminyum cürufunun öğütülmesi ve karıştırması, a) Öğütme cihazı, b) Halkalar yardımıyla öğütme, c) Karıştırma işlemi.

3.2.1.2. İkincil alüminyum cürufunun yıkanması

Belli miktarlarda 1'e 1 su oranında karıştırılan öğütülmüş ikincil alüminyum cürufu 30 dk boyunca sulu ortamda 50 devir/dakika hız ile yıkanmıştır. Numune alımı sonrası ardından içindeki su süzülerek yeni su ilavesiyle 30 dk daha değirmende yıkanmış ve tekrar numune alımı ile cüruftaki tuzun giderilmesi hedeflenmiştir. Yıkama işlemleri, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Laboratuvarı'nda bulunan değirmen düzeneği yardımı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. İkincil alüminyum cürufunun yıkanması.

3.2.1.3. İkincil alüminyum cürufunun etüvde kurutulması

Yıkanan numuneler, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Laboratuvarı'nda bulunan etüv yardımı ile 105 °C'de 2 saat kurutularak ürün yapısındaki serbest suyun uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Cüruf çimento karışımının hazırlanması

Deneylerde kullanılan ikincil alüminyum cürufunun yıkama sonrası XRF analizi ve %40 alüminyum içerikli ticari kalsiyum alüminatlı çimento bileşimi dikkate alınarak stokiyometrik olarak hesaplanan bileşim oranına göre yıkamış ikincil alüminyum cürufuna kireç ilavesi yapılmış ve karışım 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Karışıma ait ürün görseli Şekil 3.5'de verilmiştir. Gereken karışım miktarının hesabı için EN 196-1 (2016) Çimento deney metotları – Bölüm 1: Dayanım Tayini standardında istenen ve beton performansını etkileyen diğer temel testler araştırılmış, bu bilgilere göre beton testleri için gereken çimento miktarı hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Çimento karışımı.

3.2.3. Cüruf çimento karışımlarının sinterlenmesi

Hazırlanan çimento karışımı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan MSE Marka fırında 10 °C /dakika ısıtma ve soğutma rejimiyle farklı süre ve sıcaklıklarda sinterleme deneyine tabi tutulmuştur. Sinterlemeye ait parametreler Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Sinterleme parametreleri.

Numune	Sıcaklık, C°	Süre, saat
1	1200°C	1
2		3
3		3
4	1250°C	5
5		1

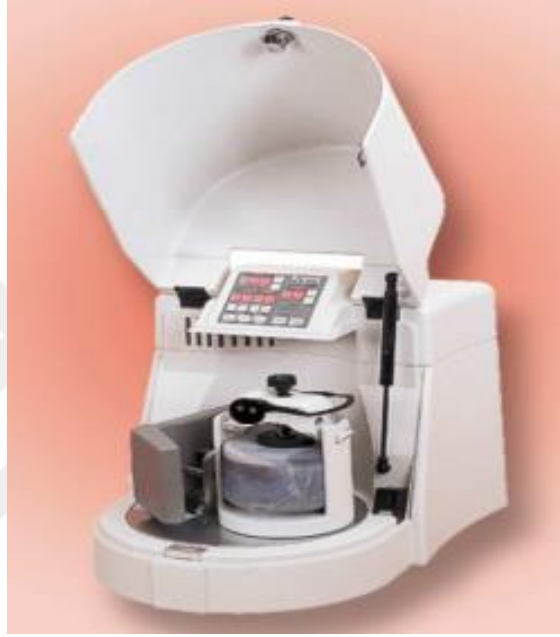
30 gr'lık partiler halinde hazırlanan 5 adet numune yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı alümina kayık içine koyularak fırında sinterlemeye maruz bırakılmış ve işlem sonrası sonuçlar incelenmiştir. Sinterleme süreci Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. İkincil alüminyum cürufunun sinterlenmesi.

3.2.4. Üretilen CA klinkerinin öğütülmesi

Sinter sonrası elde edilen CA klinkerin öğütülmesi 15 dakika süreyle Şekil 3.7’de gösterilen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı’nda bulunan gezegensel değirmende kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. İşlem esnasında 250 ml’lik WC kap içerisinde 10 mm çaplı 40 adet WC bilyalar kullanılmış ve bilya/numune ağırlık oranı 20 olarak seçilmiştir. Öğütme hızı ise 600 devir/dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 3.7. Gezegensel değirmen.

3.2.5. Çimento karışımlarının hazırlanması

Beton deneylerinin gerçekleştirilmesi için, işlemler sonrası elde edilen cüruf çimento, ticari düşük alüminalı kalsiyum alüminat çimentoya (ISIDAÇ 40) farklı oranlarda ilave edilerek çimento karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan çimentoların karışım oranları ve kodları Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Hazırlanan çimento karışımları ve kodları.

Çimento Kodu	1	2	3	4	5	6
Ticari Çimento	%100	%97,5	%95	%92,5	%90	%88,5
Atık Çimento	-	%2,5	%5	%7,5	%10	%12,5

3.2.6. Çimento ve beton testleri

Hazırlanan bileşimlerin çimento, çimento hamuru ve sertleşmiş betonlara ait fiziksel deneyler OYAK Bolu Çimento A.Ş. Bolu Çimento Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

3.2.6.1. Özgül ağırlık tayini

Hazırlanan çimento karışımlarının özgül ağırlık ölçümleri, Quantachrome marka Multipycnometer model piknometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çimento karışımları, piknometrenin standart kabının yarısını geçecek seviyede doldurulmuş ve hassas terazi vasıtasıyla tartılmıştır.

Tartımlar esnasında Mettler marka PJ400 model hasas terazi kullanılmış ve tartımı gerçekleşen numunenin özgül ağırlık tayini piknometre cihazı vasıtasıyla yapılmıştır. En ince yarı ve gözeneklere girerek maksimum doğruluğu sağladığı için yer değiştirme elemanı olarak helyum gazı kullanılmıştır. Deneyin yapılışı, Şekil 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Özgül ağırlık tayininin yapılışı.

3.2.6.2. Özgül yüzey alanı tayini (Blaine)

Özgül yüzey, 1 gr çimento içerisinde yer alan tanelerin cm^2 cinsinden yüzey alanını ifade etmektedir. Çimento karışımlarının özgül yüzey alanı tayinleri TS EN 196-6 (2010) standardına göre Astek Kimya marka blaine cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Özgöl ağırlık tayinleri gerçekleşmiş karışımların özgöl ağırlık bilgileri blaine cihazına veri olarak girilir ve buradan blaine cihaz haznesine (bulk) koyulacak numunenin ağırlığı gr cinsinden belirlenir. Tartım miktarının belirlenmesinde denklem 3.1 kullanılmaktadır.

$$m = (1 - e) \times d \times V \quad (3.1)$$

Burada; m, tartılacak numune miktarı (gr), e, gözeneklilik (sabit 0,5), d, numunenin özgöl ağırlığı (g/cm³), V ise blaine cihazı haznesinin hacmini (cm³) olarak ifade etmektedir. Yukarıdaki eşitlik ile hesaplanan numune miktarı, tabanına filtre kâğıdı konmuş olan hazneye dikkatlice yerleştirilir. Numunenin üstüne yerleştirilen ikinci bir filtre kâğıdı ve piston yardımıyla sıkıştırma yapılır. Silindirin üstü ise uygun bir tıpa ile kapatılır. Deney sonucunda test cihazı blaine sonucunu otomatik olarak hesaplar ve hesaplanan bu değer cihaz ekranında görüntülenir. Deneyin yapılışı Şekil 3.9’da gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Özgöl yüzey alanı tayininin yapılışı.

3.2.6.3. Normal kıvam tayini

Hazırlanan çimento karışımları priz deneyi öncesi çimento kıvamını sağlayan suyun saptanması için TS EN 196-3 (2002) standardı gerekliliklerine göre kıvam testine tabii tutulmuştur. Karışımların her birinden alınan 500 gr’lık çimento numuneleri, kıvam için yeterli miktardaki su ile karıştırılarak çimento hamurları hazırlanmıştır. Çimento hamuru içerisinde yer alan su miktarının tespiti çimentonun yaklaşık %25’i (125 gr) ile başlanmış ve her çimento karışımının normal kıvamının sağlanması için su oranı artırılmıştır.

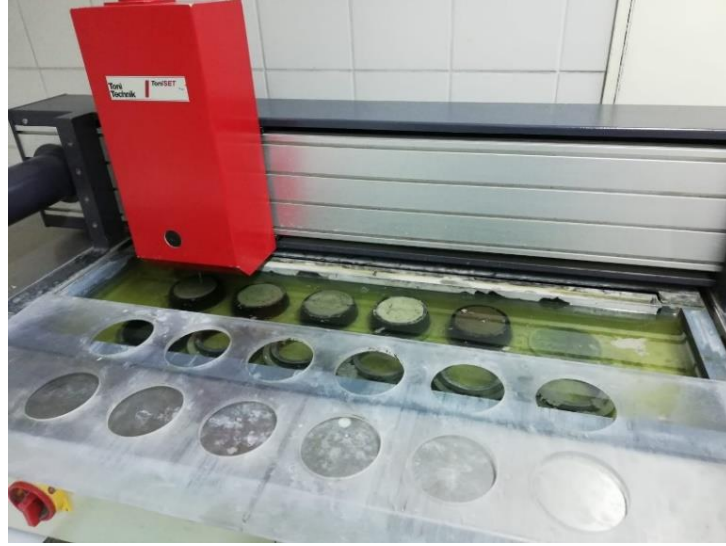
Çimento hamurunun kıvamı, vikat (vicat) aletinin sondasının serbest bırakılması itibari ile çimento hamuru içerisinde cam levhaya 5-7 mm arası uzaklığa kadar 30 saniye içerisinde batmasını sağlayacak kıvam olarak ifade edilir. 10 mm çapındaki sondanın 7 mm'nin üzerinde kalması durumu su miktarının yetersiz, 5 mm'den daha aşağıya inmesi durumu ise kullanılan su miktarının fazla olmasının sonucu olarak nitelendirilir. Deneyin yapılışı, Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Kıvam tayini deneyi.

3.2.6.4. Priz tayini

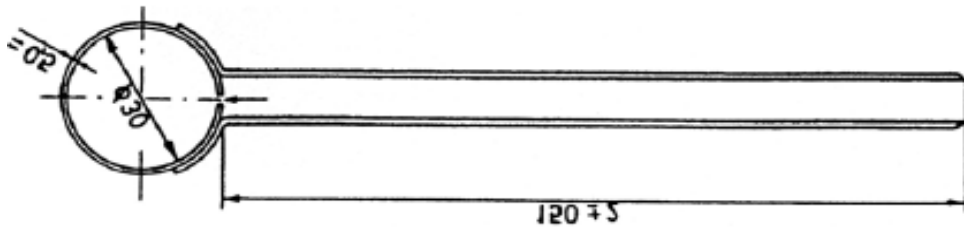
Hazırlanan çimento karışımların priz başlangıç süresi ve bitiş sürelerinin tayin edilmesi Toni Technic marka otomatik priz süresi test cihazı kullanılarak TS EN 196-3 (2002) standardı gerekliliklerine göre $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ortam sıcaklığı ve %50-60 bağıl nem ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir. Her bir çimento karışımından alınan 500 gr çimento numunesi, kıvam testinde belirlenen miktardaki su oranı ile karıştırılarak çimento hamurları hazırlanmış ve 55 dakika sonra otomatik düzenek yardımıyla priz testleri gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Bu deney için 10 mm çapındaki sonda yerine yaklaşık 1 mm çapa sahip iğne kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Çimento hamuruna batan iğnenin cam levhanın 4 ± 1 mm uzaklığına ulaştığı an priz başlangıcı olarak kabul edilmiştir. Çimento hamurunun hazırlanması ile prizin başlangıç anına kadar geçen süre priz başlangıç süresi olarak kabul edilmiştir. İğnenin çimento hamuruna batırılma işlemi her 5 dakikalık periyotlar ile otomatik olarak tekrarlanmıştır. İğnenin çimento hamuruna en çok 1 mm girebildiği süre zarfına kadar iğne batırma işlemi tekrarlanmış ve bu an priz bitiş süresi olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.11. Priz süresi tayini deney düzeneği.

3.2.6.5. Hacim genleşme tayini

Hazırlanan çimento karışımları TS EN 196-3 (2002) standardı gerekliliklerine göre hacim genleşmesi deneylerine tabii tutulmuştur. Deneyin gerçekleştirilmesi için ölçüleri Şekil 3.12’de verilen Le Chatelier aleti kullanılmıştır. Ugulama öncesi çimento hamuru ile temas edecek olan tarafı önceden hafifçe yağlanmış ve ölçüleri yaklaşık 60 x 60 mm boyutlarında bir cam levha üzerine Le Chatelier aleti yerleştirilmiş ve standart kıvamı belirlenmiş olan çimento hamuru bu silindirik kalıp içerisine doldurulmuştur. Bu kalıbın üstü yine önceden yağlanmış cam levha ile kapatılmış ve üzerine 75 gr ağırlığında metal bir ağırlık koyularak kalıp dışına taşan kısım sıyrılmıştır.



Şekil 3.12. Le Chatelier aleti (ölçüler mm’dir).

Hazırlanan numuneler, 20 ± 1 °C’de ve %98’den az olmayan bağıl nem koşullarını sağlayacak şekilde hacim değişimi karşısında çubukların hareketini engelleyecek tutucuların çözülmesiyle su içerisine daldırılarak 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda numune sudan çıkartılarak çubuk uçlarındaki açıklık ölçülmüş ve bu mesafe, (A, mm) değeri olarak kayıt altına alınmıştır.

Sonrasında, kalıbın üzerindeki ağırlık ve cam levha kaldırılarak yaklaşık 30 dakikada kaynama sıcaklığına ulaşan bir su banyosunda 3 saat boyunca bekletilmiştir. Kaynama süresi sonunda çubuk uçlarındaki açıklık tekrar ölçülmüş ve bu mesafe, (B, mm) değeri olarak kayıt altına alınmıştır. Su banyosundan çıkartılan kalıbın oda sıcaklığına ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) soğuması beklenmiş ve soğuma sonrası çubuk uçlarındaki açıklık nihai olarak ölçülmüştür. Bu mesafe de, (C, mm) değeri olarak kayıt altına alınmıştır. Hacim genleşme miktarı (C-A, mm) ölçüm farkı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Deneyin yapılışı, Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Hacim genleşme deneyi, a) Le chatelier aletinin hazırlanması, b) Çimento hamurunun kalıp içerisine doldurularak kapatılması, c) Su banyosunda bekletme, d) Kaynayan su içerisinde bekletme.

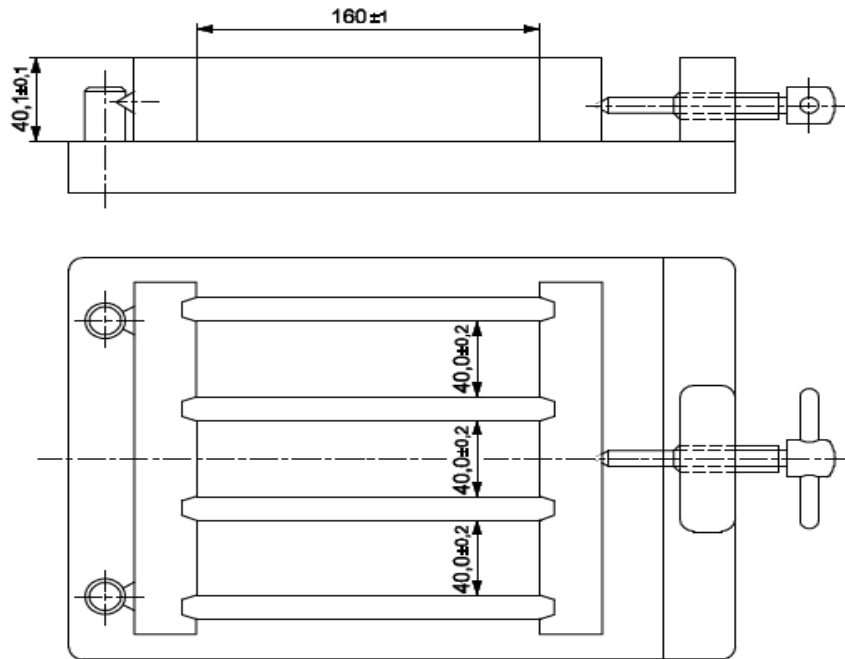
3.2.6.6. Eğilme dayanımı tayini

Eğilme dayanımı tayinlerinin belirlenmesi amacıyla TS EN 14647 (2005) standardı gerekliliklerine göre ağırlıkça 1350 gr kum, 500 gr çimento ve 200 gr su Toni Technic marka mekanik karıştırıcıda karıştırılarak su/çimento oranı 0,4 olan harç kompozisyonları hazırlanmıştır. Şekil 3.14'te gösterilen karıştırma işlemi esnasında karıştırma kabına koyulan su üzerine çimento ilavesi gerçekleşmiş ve düşük hızda 30 saniye kadar çalıştırılmıştır.



Şekil 3.14. Harcın karıştırılması.

30 saniye sonunda kum karıştırma devam ederken yavaşça katılmış ve yaklaşık 1 dakika kum ilavesi sonrası yüksek devirde 30 saniye daha karıştırma sürmüştür. Karıştırma işlemi 90 saniye boyunca durdurularak harç sıçrantılarının bir çubuk yardımı ile ana harca geri kazanımı sağlanmış ve bir dakika daha yüksek devirde karıştırma işlemi devam ettirilmiştir. Karıştırma işlemi, sıcaklığı $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, bağıl nemi ise %50-60 aralığında olan laboratuvar koşullarında gerçekleşmiştir.



Şekil 3.15. Harç kalıpları ölçüleri (ölçüler mm'dir).

Hazırlanan harç numunelerinin Şekil 3.15’de şematik görünümü verilen 160 mm x 40 mm x 40 mm boyutlarındaki prizma şekilli üç adet bölmeye sahip kalıplara Şekil 3.16’da gösterilen sarsma makinası kullanılarak yerleşmesi sağlanmış ve harcın fazlası bir master yardımı ile sıyrılmıştır.



Şekil 3.16. Sarsma tablası.

6 saat ve 24 saat eğme dayanımı testi için üçerli partiler halinde hazırlanan numuneler kodlanarak Şekil 3.17’de gösterilen sıcaklığı $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ arasında, bağıl nemi ise %90’dan fazla olan kür odasında kırma zamanı gelene kadar bekletilmiştir. Tüm numuneler, kalıptan çıkarılmadan 6 saat boyunca kür odasında bekletilmiştir. 6 saat sonunda kırma zamanı gelen numunelerin kırma işlemi gerçekleşmiş, 24 saatlik numunelerin ise kalıpları sökülerek kür odasında bekleme işlemi devam ettirilmiştir. 24 saat sonunda ise kalan numunelerin kırma işlemi gerçekleşmiştir.



Şekil 3.17. Kür odasında kalıpların bekletilmesi.

Numunelerin eğilme dayanımı testleri için Toni Technic marka test cihazına yerleştirilen prizma şeklindeki beton numunelerinin merkezine Şekil 3.18’de görüldüğü gibi numune kırılncaya kadar tek nokta üzerinden 50 N/s sabit hızla arttırılan yük uygulanmıştır. Eğilme dayanımı denklem 3.2 kullanılarak hesaplanır:

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (3.2)$$

Burada; R_f , eğilme dayanımı (MPa), b , prizma şekilli numunenin kare kesitinin kenar uzunluğu (mm), F_f , prizma şekilli numunenin kırıldığı anda ortasına uygulanan yük (N), l ise mesnet silindirleri arasındaki mesafeyi (mm) ifade etmektedir.



Şekil 3.18. Eğilme dayanımı deneyi.

3.2.6.7. Basma dayanımı tayini

Eğilme dayanımı sonucundan ortadan ikiye bölünen 6 ve 24 saatlik beton numunelerinin her bir parçası Toni Technic marka test cihazında yan yüzlerine yük uygulanmak üzere basma dayanımı testine tabii tutulmuştur. Basma yükü deney sürecinde prizma kırılncaya kadar Şekil 3.19’da görülen basma cihazında 2400 N/s sabit hızla uygulanmıştır.

Eğilme dayanımına tabii tutulan numuneler, basma deneyinin gerçekleşmesine kadar nemli beze sarılı olarak bekletilmiştir. İki parçaya bölünen yarım prizma numuneler 40 mm × 40 mm’lik yüzey alanına sahip kırma başlığı ile basma yüküne maruz bırakılmıştır. Kırma başlıkları arasındaki beton numunesi 40 mm × 40 mm × 40 mm boyutlarında bir küp örnek etkisi görmekte ve basma dayanımı denklem 3.3 ile hesaplanmaktadır.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (3.3)$$

Burada; R_c , basma dayanımı (MPa), F_c , kırılmadaki en büyük yük (N), 1600 değeri ise yükleme plakalarının alanını (40 mm x 40 mm) ifade etmektedir.



Şekil 3.19. Basma dayanımı deneyi.

3.3. Analizler

3.3.1. XRF Analizi

Tesisten temin edilen ham ve yıkanmış ikincil alüminyum cürufunun XRF analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan oksit formunda analiz yapabilme yeteneğine sahip Panalytical-Axios marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.20. XRF analiz cihazı.

3.3.2. Tane boyutu analizi

Numunelerin partikül tane boyutu analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Malvern-Mastersizer 2000 marka cihaz ile kuru ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.21. Partikül boyut ölçüm cihazı.

3.3.3. XRD analizleri

Numunelerin XRD analizleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

X-ışını difraksiyonu çalışmaları ile orijinal ikincil alüminyum cürufun, yıkama sonrası elde edilen cürufun mineralojik analizleri yapılmış ve yıkanmış cürufun sönmemiş kireç ile sinterleme reaksiyonunun kristalin bileşikler üzerindeki etkileri ortaya konmuştur.



Şekil 3.22. XRD analiz cihazı.

3.3.4. SEM incelemeleri

İkincil alüminyum cürufunun, atık çimentonun SEM görüntüleri ve ürünlerin Mapping (haritalama) analizleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Jeol JSM – 6060LV marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

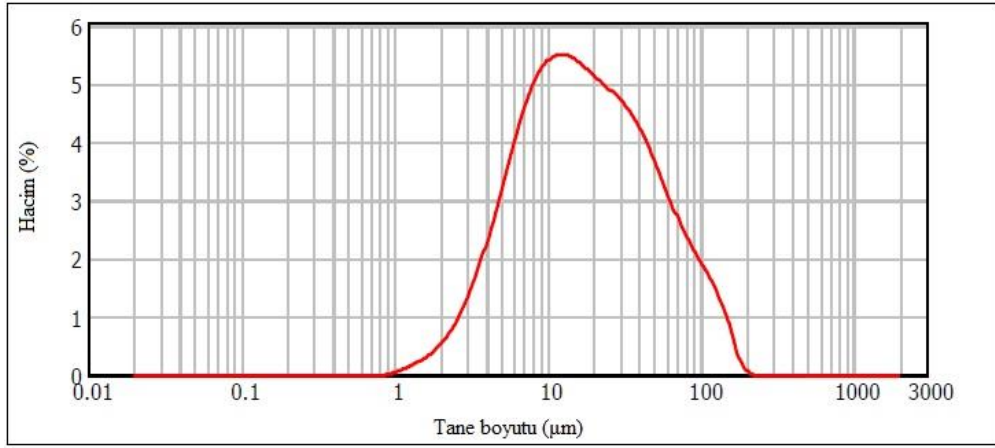


Şekil 3.23. SEM görüntü cihazı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. İkincil Alüminyum Cürufunun Karakterizasyonu

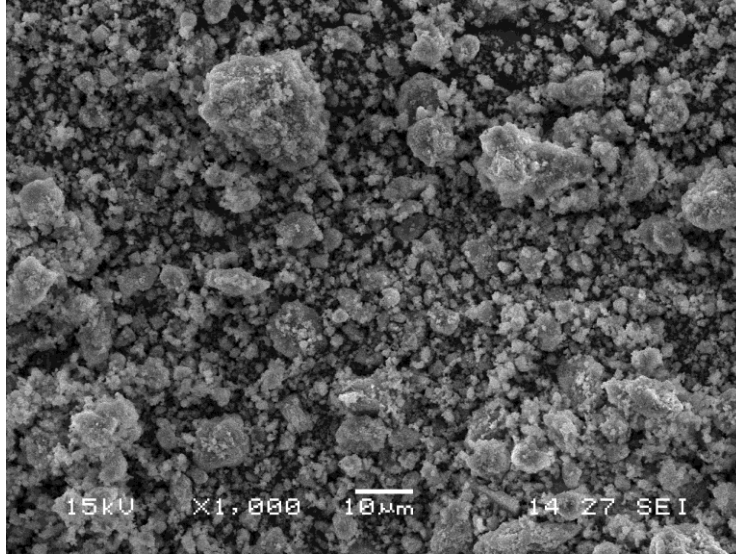
30 dakika boyunca öğütülmüş ikincil alüminyum cürufunun partikül tane boyut dağılımı Şekil 4.1’de verilmiştir. Çalışmamızda cürufun öğütme işlemi sonucunda elde edilen ikincil alüminyum cürufunun 20 μm altı ve üstü olacak şekilde geniş bir tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Öğütülmüş cürufun % 90’ı 70,89 μm ’nin altındadır. 6,96 μm ’nin altında olan kısım ise cürufun % 10’unu oluşturmaktadır.



Şekil 4.1. Öğütülmüş cürufun partikül boyut analizi grafiği.

Ticari çimentoların tane boyutunun genellikle 90 μm ’den düşük olması istenir. Çok düşük tane boyut dağılımı da kaçınılması gereken bir durumdur. Wang ve arkadaşları (2019) kalsiyum alüminat çimentolar üzerine yaptıkları bir çalışmada; 7 μm ’nin altında klinkerden üretilen çimento tane boyutunun, tanelerin artan yüzey alanına bağlı olarak çimento hidrasyonunu ve sertleşme davranışları üzerinde olumsuz etkisi olduğu ortaya koyulmuştur. Bu sebeple, öğütme sonucunda elde edilen tane boyut dağılımının uygun olduğu görülmüş ve öğütme işlemi tamamlanmıştır.

Şekil 4.2’de verilen öğütülmüş ikincil alüminyum cürufuna ait SEM görüntüleri bu bilgileri doğrular niteliktedir. Bu geniş dağılım aralığı cüruf içerisinde yer alan farklı oksit bileşimlerinin tane serbestleşmesine karşı gösterdiği dirençle ilişkilidir.



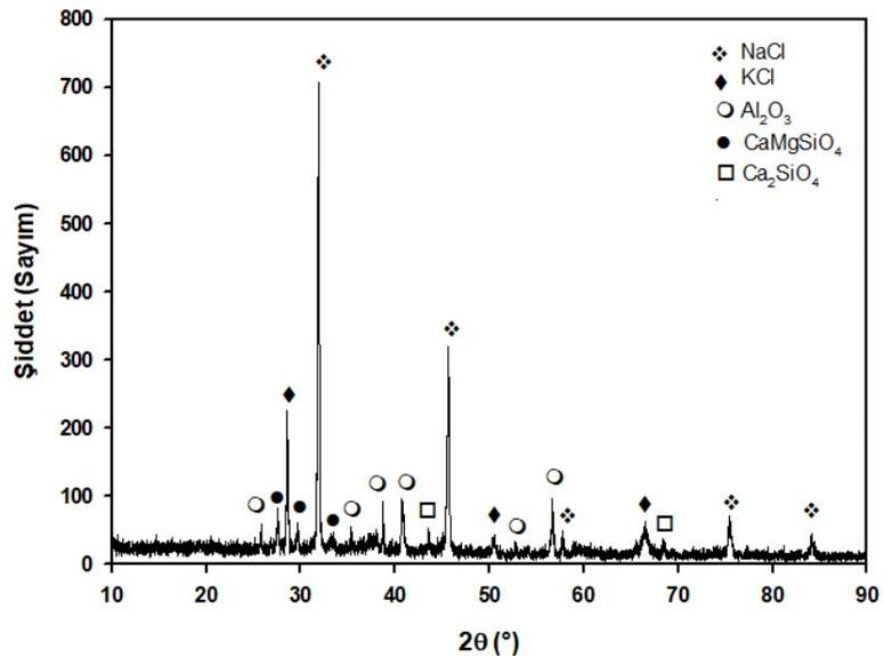
Şekil 4.2. Öğütülmüş İkincil alüminyum cürufunun SEM görüntüsü.

Tablo 4.1. İkincil alüminyum cürufu ve kirecin XRF analizi.

Kimyasal kompozisyon	İkincil alüminyum cürufu	Kalsiyum oksit
Al ₂ O ₃ (%)	37,74	-
CaO (%)	1,97	99,0
Fe ₂ O ₃ (%)	2,50	-
K ₂ O (%)	4,54	-
MgO (%)	2,58	1,0
Na ₂ O (%)	21,41	-
SiO ₂ (%)	0,79	-
TiO ₂ (%)	0,55	-
Cr ₂ O ₃ (%)	0,094	-
MnO (%)	0,15	-
CuO (%)	1,90	-
ZnO (%)	1,74	-
BaO (%)	1,26	-
S ⁻² (%)	0,20	-
Cl ⁻ (%)	22,57	-

Öğütülmüş ikincil alüminyum cürufu ve temin edilen kirecin XRF analizleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’de yer alan XRF anaizleri incelendiğinde, çimento içerisindeki alümina oranı %37,74 olarak bulunmuştur. CaO içeriğinin ise %1,97 seviyesinde ve cüruf içerisinde oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Cürufun yüksek miktara klor ihtiva ettiği görülmektedir. Kükürt ihtivası ise oldukça düşüktür. Cüruf içerisinde ticari çimentolarda içerisinde yer almayan Cr, Mn, Cu, Zn, Ba elementlerinin oksit formlarına da rastlanmıştır.

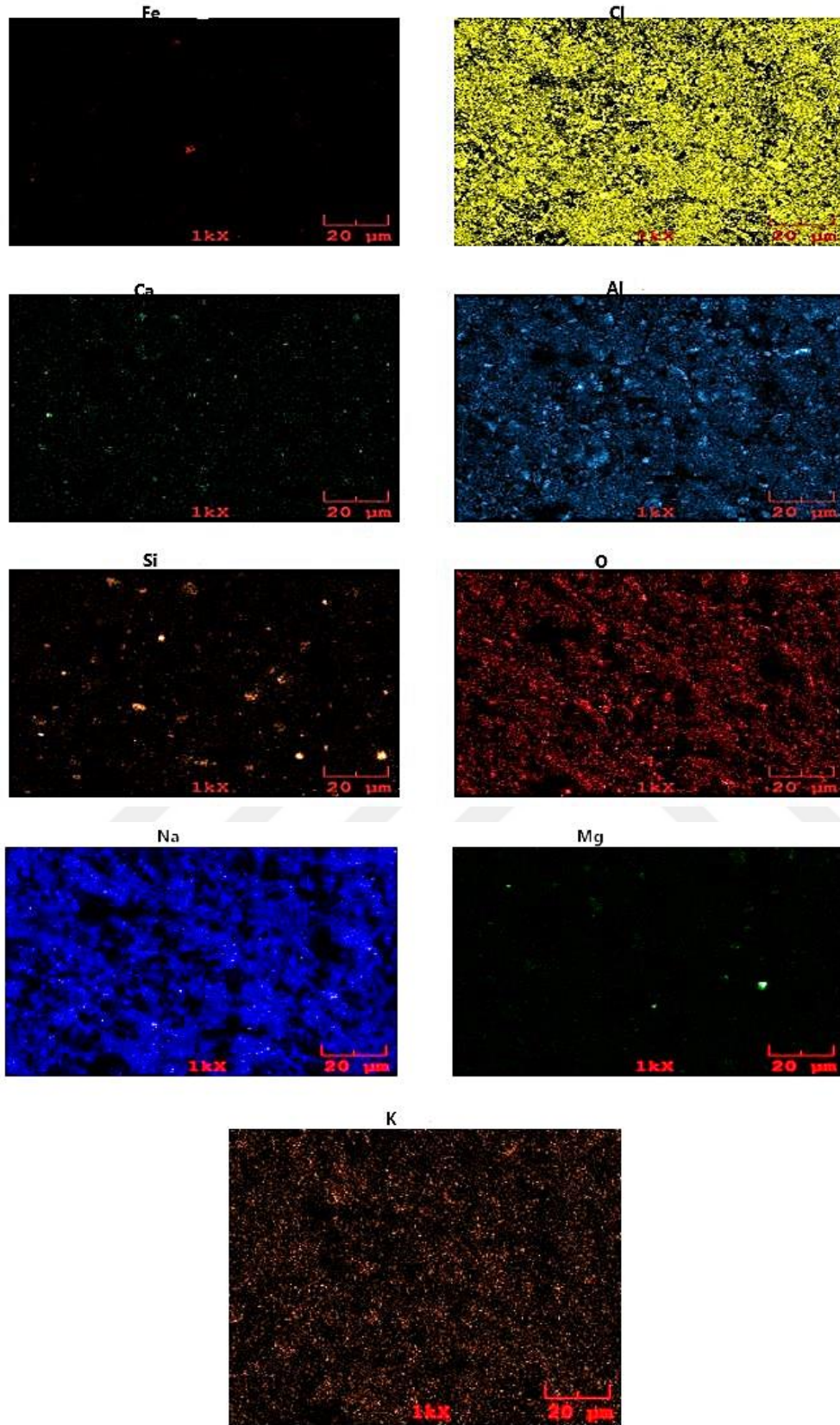
Çimento içerisindeki klor ve kükürt içeriği çimentonun mukavemetini olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle standartlarda belli bir seviyenin altında olması istenir. TS EN 14647 (2005) ve TS EN 197-1 (2002) standartlarına göre çimentoların ihtiva ettikleri klorür ve kükürt muhtevası %0,1’den düşük olması istenmektedir. XRF analizinde, cüruf atığının klorür muhtevası ise %22,57 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Öğütülmüş İkincil alüminyum cürufunun XRD analizi.

Alüminyum cürufu üzerine yapılan çalışmalarda; cüruf içerisinde çoğunlukla alüminyum oksit içeriğinin mevcut olduğu ve bulunan ana fazlar arasında alüminyum metali, Fe₂O₃, SiO₂, Na₂O, AlN, Al₂O₃, MgO fazları olduğu, az miktarda Ti, S, Mn, V ve Fe bileşik yapılarını içerdiği görülmüştür.

Bunların yanında, NaCl veya KCl gibi tuzlarına ve az miktarda farklı bileşimlerde klorür, nitrür ve florür fazlarına rastlandığı raporlamıştır (Dash ve ark, 2007; Sarker ve ark, 2015; Mahinroosta and Allahverdi, 2018b).



Şekil 4.4. Öğütülmüş ikincil alüminyum cürufunun SEM–Mapping görüntüsü.

Şekil 4.3'deki XRD analizi incelendiğinde, cüruf içerisinde metalik alüminyum fazına rastlanmamıştır. X-ışını difraksiyon analizi verileri, ikincil alüminyum cürufunun alümina içeriğinin yüksek seviyede olduğunu ve yüksek miktarda NaCl ve KCl gibi tuzları içerdiğini doğrular niteliktedir.

Şekil 4.4'te öğütülmüş ikincil alüminyum cürufuna ait SEM analizi yardımıyla gerçekleştirilen mapping (haritalama) görüntüleri verilmiştir. Cüruf içinde yer alan Al, Ca, Fe, K, O, Si, Na ve Cl⁻ elementlerinin yapı içerisindeki dağılımları incelendiğinde; NaCl ve KCl gibi tuzların yüksek seviyede olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, cüruf bünyesinde oksit formlarının yüksek seviyede olduğu ve cürufun Fe, Mg, Ca, Si içeriğinin düşük seviyede olduğu görülmektedir. Öğütülmüş cürufa ait mapping görüntüleri XRD ve XRF analizlerini desteklemektedir.

4.2. Yıkanan İkincil Alüminyum Cürufunun Karakterizasyonu

İkincil alüminyum cüruftaki yüksek klor içeriğini uzaklaştırmak için sırasıyla 30 dakika ve 60 dakika su yıkama işlemine tabi tutulan ikincil alüminyum cürufunun XRF analizi Tablo 4.2'de verilmiştir. Bileşimdeki çimentoda bulunan temel fazlar dikkate alındığında; Cl⁻ ihtivasının artan yıkama süresi ile azaldığı görülmüştür. Na₂O ve K₂O seviyelerinde de ciddi miktarda azalma görülmektedir.

Başlangıçta %21,41 seviyesinde bulunan Na₂O fazı 60 dakika yıkama sonrası %0,09 seviyelerine, K₂O fazı ise %4,54'ten %0,85 seviyelerine gerilemiştir. Cürufun klor içeriği ise % 22,57 seviyesinden %0,033 seviyesine kadar düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca cürufta mevcut olan ve suda çözünebilen bazı safsızlıkların da yıkama ile birlikte bileşimin bünyesinden uzaklaştırıldığı görülmüştür.

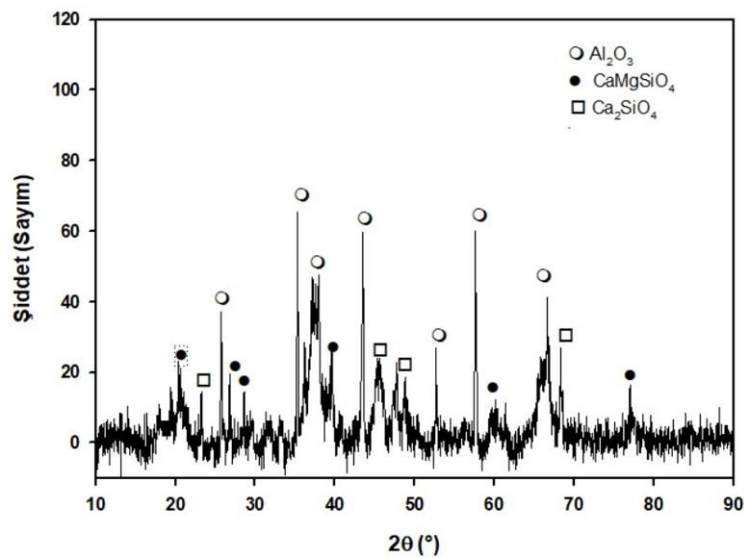
60 dakika yıkanan ikincil alüminyum cürufunun XRF analizinden sonra cürufun alümina içeriğinin % 37,74'ten %68,03'e yükseldiği gözlenmiştir. Bununla birlikte bu süre zarfında suda çözünmeyen TiO₂, SiO₂, MgO, Fe₂O₃, CaO gibi oksit formlarının da cüruf içerisindeki yüzde miktarı yükselmiştir.

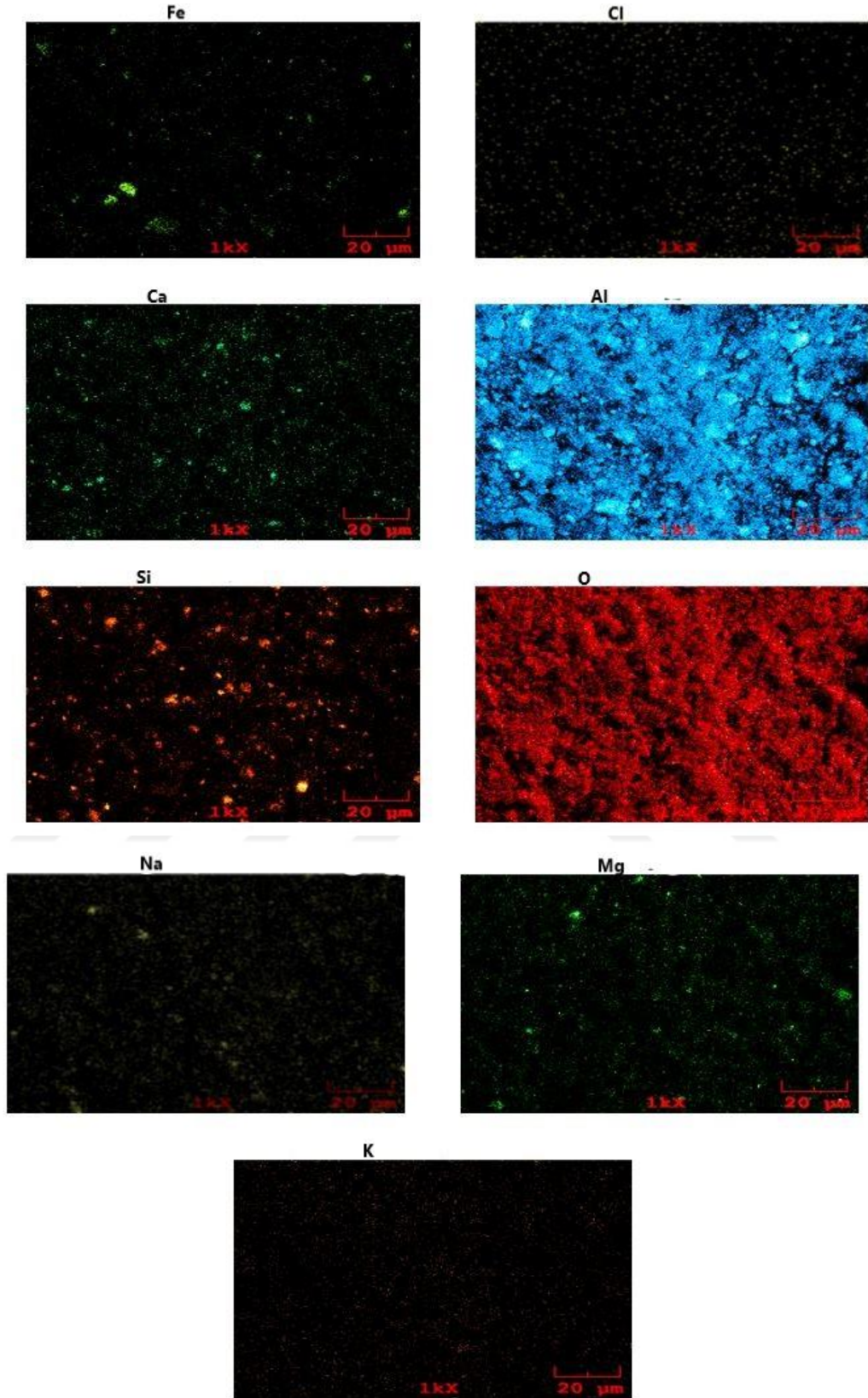
Cürufun 30 dakika yıkama sonrası cüruf bileşimi içerisinde kükürt içeriği gözlenmemiştir. Sonuç olarak, yıkama sonrasında cüruf bileşimi içerisindeki klorür ve kükürt içeriği istenilen seviyeye ulaştığından 60 dakika yıkama işlemi yeterli bulunmuştur.

Tablo 4.2. Yıkanan ikincil alüminyum cürufunun XRF analizi.

Kimyasal kompozisyon	30 dakika yıkama sonrası	60 dakika yıkama sonrası
Al ₂ O ₃ (%)	57,82	68,03
CaO (%)	3,50	5,38
Fe ₂ O ₃ (%)	2,65	3,02
K ₂ O (%)	2,00	0,85
MgO (%)	3,88	4,80
Na ₂ O (%)	8,90	0,09
SiO ₂ (%)	1,20	1,62
TiO ₂ (%)	1,11	2,52
S ⁻² (%)	-	-
Cl ⁻ (%)	9,60	0,033

60 dakika yıkanan cürufun XRD analizi Şekil 4.5'te verilmiştir. X-ışını difraksiyon analizi verileri incelendiğinde, yıkama öncesi alüminyum cürufu içerisinde yoğun olarak görülen NaCl ve KCl fazlarının şiddeti yıkama süresine bağlı olarak oldukça azalmış, cüruf içerisindeki alüminaya ait pik şiddeti ise artış göstermiştir. Cüruf bünyesindeki tuz seviyesinde azalma ve alümina seviyesindeki artış XRF sonuçlarını desteklemektedir.

**Şekil 4.5.** 60 dakika yıkanmış ikincil alüminyum cürufunun XRD analizi.



Şekil 4.6. 60 dakika yıkanmış cürufun SEM–Mapping görüntüsü.

Şekil 4.6'da 60 dakika yıkanmış ikincil alüminyum cürufuna ait SEM-Mapping (haritalama) görüntüleri verilmiştir. Yıkama ile birlikte, bünyedeki Na, K ve Cl⁻ içeriğinin oluşturduğu bileşiklerin suda çözünerek önemli bir miktarda azaldığı görülmüştür. Cüruf içerisindeki Al, Fe, Ca, Mg, Si gibi elementlerinin yapıdaki yüzde miktarları artış göstermiştir. 60 dakika yıkanmış cürufa ait XRD ve XRF analizi verileri ile karşılaştırıldığında elde edilen SEM-Mapping görüntülerini destekler niteliktedir.

4.3. Atık Çimento Kompozisyonlarının Stokiyometrik olarak Belirlenmesi

60 dk yıkanmış cürufun XRF analizi ardından yapıdaki bileşiklere göre kalsiyum alüminatlı çimento (CAC) üretimi için standart ticari bileşimler baz alınarak atık çimento numunesi hazırlanmıştır. Yıkanmış cüruf bileşimindeki CaO miktarının, kalsiyum alüminatlı çimento için oldukça düşük olduğu görülmüştür. Düşük alüminalı CAC üretiminde bileşimdeki ağırlıkça %Al₂O₃ ve %CaO miktarı oldukça önemlidir ve %36-42 arasında olması tavsiye edilir. Cürufun, yıkama sonrası %Al₂O₃ ve %CaO içeriği değerlendirilmiş ve stokiyometrik olarak CaO ilavesi ile düşük alüminalı CAC çimento üretiminde kullanılabileceği görülmüştür.

Tablo 4.3'te atık çimento hazırlanmasında kullanılan ürünlerin yüzde oranları, ticari çimento bileşimi ve standart gereklilikleri verilmiştir. 60 dakika yıkanmış cüruf ve CaO stokiyometrik oranlarda karıştırılarak atık çimento bileşimi hazırlanmıştır. Atık çimentonun kimyasal bileşiminin hazırlanması esnasında, atık çimento içerisindeki kritik bileşenler dikkate alınarak ticari ISIDAÇ 40 çimentosundaki ve TS EN 14647 (2005) standardında belirlenen sınır değerler referans alınmıştır. Atık çimentodaki bileşimlerin yüzde içeriklerinin elde edilmesi için, CaO/60 dakika yıkanmış cüruf oranı ağırlıkça 0,6 olarak seçilmiş ve karıştırılmıştır. Hazırlanan atık çimento bileşiminin TS EN 14647 (2005) standartlarında yer alan sınır değerler içerisinde olduğu görülmektedir. Atık çimentonun kükürt ve klor ihtivası sınır değerler içerisindeki cüruf içerisinde sülfaat içeriğine rastlanmadığından sınır değer gerekliliğini sağlamıştır. Na₂Eq (Na₂O+0,658K₂O) miktarı %0,4 olarak bulunmuştur. Bu değer izin verilen maksimum seviye olsa dahi beton numunesinin hazırlanmasında daha aşağı seviyelere düşecektir. Düşük alüminalı CA çimentonun yüksek bir oranını oluşturan ağırlıkça %(Al₂O₃+CaO) miktarı standart gerekliliklerine uygun şekilde %83 olarak hazırlanmıştır.

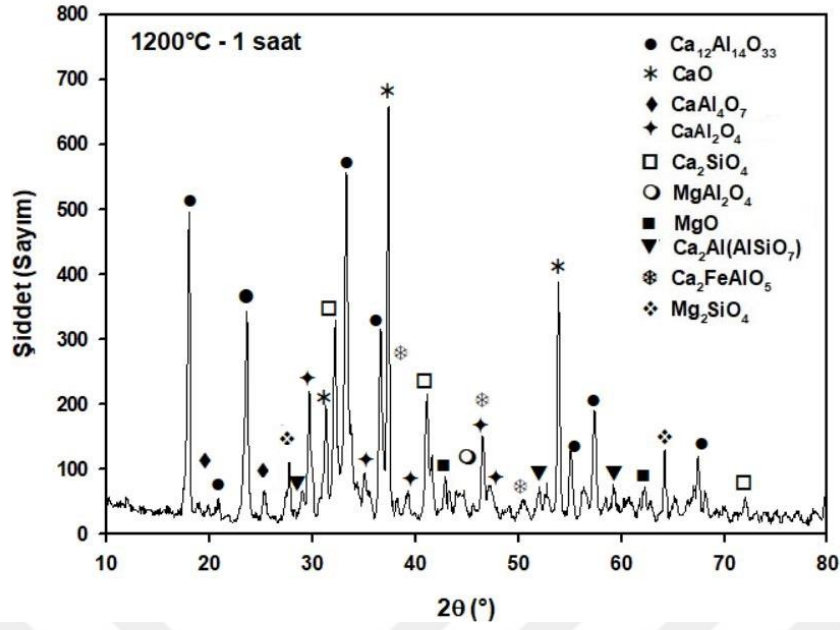
Tablo 4.3. Atık çimento kompozisyonunun hazırlanması.

Kimyasal kompozisyon	60 dakika yıkanmış cüruf	CaO	Hazırlanan Atık çimento	Ticari CAC ISIDAÇ 40	Sınır değerler TS EN 14647
SiO ₂ (%)	1,62	-	1,01	3,60	-
Al ₂ O ₃ (%)	68,03	-	42,51	39,8	35,0-58,0
Fe ₂ O ₃ (%)	3,02	-	1,89	17,05	-
CaO (%)	5,38	99,0	40,48	36,20	-
MgO (%)	4,80	1,0	3,37	0,65	-
TiO ₂ (%)	2,52	-	1,57	-	-
Na ₂ Eq. (Na ₂ O+0,658K ₂ O)	0,64	-	0,4	0,16	Max. 0,40
SO ₃ (%)	-	-	-	0,04	Max. 0,50
S ⁻² (%)	-	-	-	0,01	Max. 0,10
Cl ⁻ (%)	0,033	-	0,020	0,009	Max. 0,10

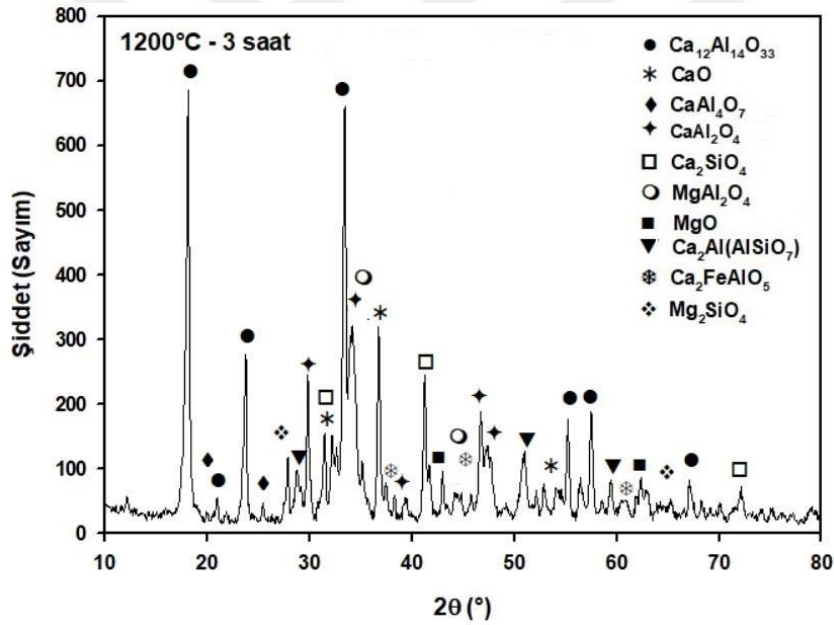
4.4. Sinterlenen Çimento Karışımlarının Karakterizasyonu

Hazırlanan karışımların 1200 °C ve 1250 °C sinterleme sıcaklıklarında ve farklı sinterleme sürelerinde meydana gelen atık çimentoya ait X-ışını difraksiyon analizleri Şekil 4.7 - 4.10 arasında sırasıyla verilmiştir. X-ışını difraksiyon analizi verileri incelendiğinde; 4 farklı numuneyi içeren tüm sıcaklık ve sinterleme sürelerinde, kalsiyum alüminat çimentosunda ana faz olarak adlandırılan C₁₂A₇ (mayenit - Ca₁₂Al₁₄O₃₃), CA₂ (grossit - CaAl₄O₇) ve CA (mono kalsiyum alüminat - CaAl₂O₄) fazlarına rastlanmıştır.

Silika, magnezyum ve demir içerikli düşük alüminalı kalsiyum alüminat çimentolarında bulunan fazlara rastlanmıştır. Bunlar, C₂AS (gehlenit - Ca₂Al(AlSiO₇)), C₂S (larnit/belit - Ca₂SiO₄), MA (spinel – MgAl₂O₄), C₄AF (brownmillerit - Ca₂FeAlO₅) ve cürufun yüksek magnezyum içeriği nedeniyle yapıda yer alan reaksiyona girmemiş periclase (MgO) fazlarıdır. Bu fazlara ilaveten sinterleme sonucunda serbest korundum (α -Al₂O₃) fazına rastlanmamıştır.



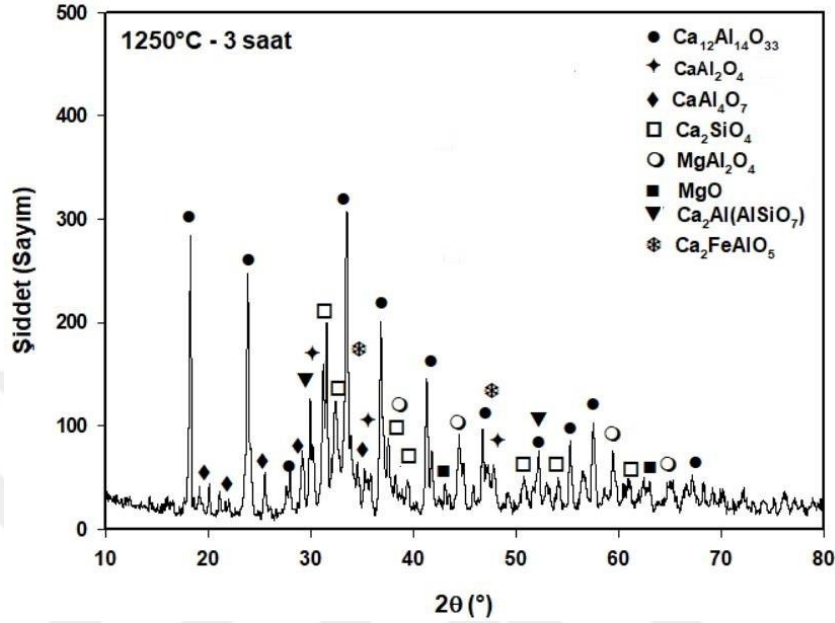
Şekil 4.7. 1200 °C’de 1 saat sinterlenen atık çimentonun XRD grafiği.



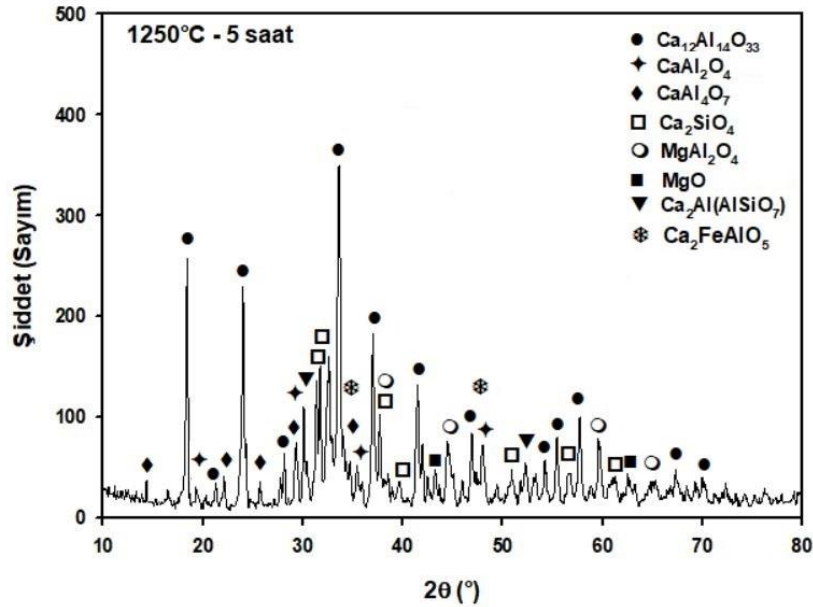
Şekil 4.8. 1200 °C’de 3 saat sinterlenen atık çimentonun XRD grafiği.

Sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak bileşimlerdeki faz miktarları artış göstermiştir. Oluşan fazlar ve pik şiddetleri incelendiğinde; 1200 °C’de tüm sürelerde reaksiyona girmeyen sönmemiş kireç (CaO) ve wadsleyit ($Mg_2(SiO_4)$) fazlarına rastlanmıştır. 1250 °C’de 3 ve 5 saat yapılan sinterleme sonucunda atık çimentoda istenilen fazların yeterli ve birbirine yakın seviyede olduğu gözlenmiştir. 1300 °C’de 1 saat yapılan sinterleme sonucunda ise atık çimento karışımının, cüruf içerisinde ihtiva eden düşük ergime noktasına sahip oksitler nedeniyle camsı hale geldiği gözlemlenmiştir.

XRD analizi verileri göz önüne alınarak sinterleme deneylerine daha yüksek hacme sahip 75x75 mm alüminyum kroze kullanılarak 1250°C’de 5 saat sinterleme şartlarında devam edilmiş ve beton deneylerinde kullanılacak atık çimento numunesi 1250 °C’de 5 saat sinterlenen numune üzerinden hazırlanmıştır.



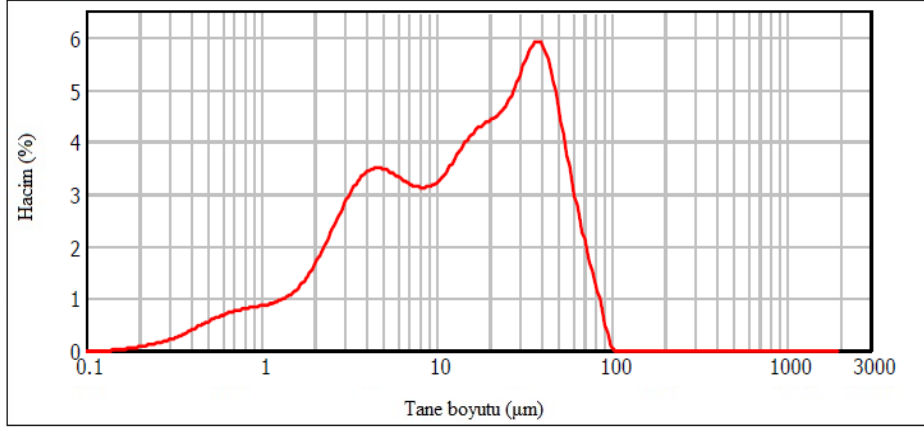
Şekil 4.9. 1250 °C’de 3 saat sinterlenen atık çimentonun XRD grafiği.



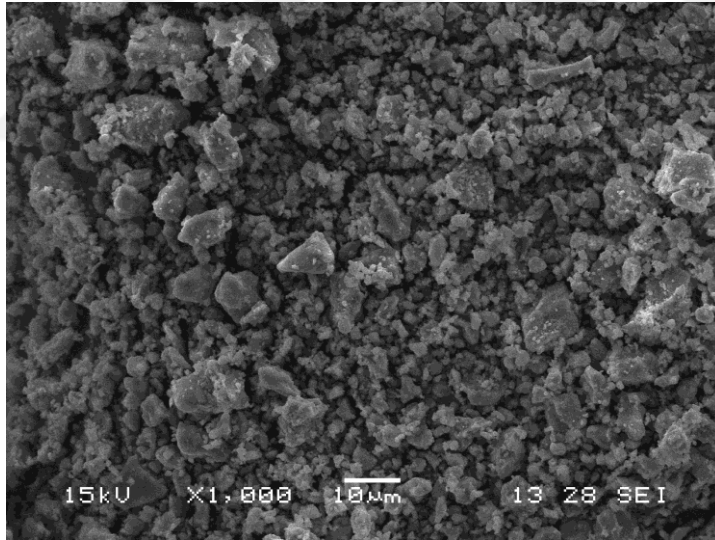
Şekil 4.10. 1250 °C’de 5 saat sinterlenen atık çimentonun XRD grafiği.

Şekil 4.11’de 1250 °C’de 5 saat sinterlenerek üretilen atık CA klinkerinin öğütülmesi sonucu elde edilen partikül tane boyut dağılım grafiği verilmiştir. Tane boyutunun % 90’ı 70,89 µm’nin altında olan öğütülmüş ikincil alüminyum cürufu; atık çimento için

kümülatif dağılımda %10, %50 ve %90 noktalarında tane boyutlarına karşılık gelen D10, D50 ve D90 boyutları sırasıyla 2.05 μm , 14.38 μm ve 49.52 μm olacak şekilde düşürülmüştür. Elde edilen tane boyutu çimentonun kullanımı açısından yeterli seviyededir. Şekil 4.12’te verilen öğütülmüş atık CA çimentoya ait SEM görüntüsü bu verileri doğrular niteliktedir.



Şekil 4.11. Öğütülmüş atık CA çimentonun partikül boyut analizi grafiği.



Şekil 4.12. Atık CA çimentoya ait SEM görüntüsü.

4.5. Karışımların Performans Testi Sonuçları

4.5.1. Blaine ve özgül ağırlık deneyi sonuçları

Tablo 4.4’te hazırlanan çimento karışımlarına ait özgül ağırlık ve özgül yüzey alanı sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; atık çimento ilavesi yapılmayan ticari çimentonun blaine değeri 3122 cm^2/gr , özgül ağırlığı ise 3,26 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür.

Özgül ağırlık sonuçları, istenilen fazların ve bunların miktarlarının elde edilip edilmediği hususunda bilgi vermektedir. Hazırlanan çimento karışımlarının özgül ağırlık deney sonuçlarına bakıldığında, çimento içindeki atık oranının artması ile birlikte özgül ağırlık değerinin kısmen düştüğü ancak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Blain değeri, çimento klinkerinin öğütüldüğü incelik anlamına da gelmektedir.

Çimento karışımı içerisindeki atık CA çimento ikamesi arttıkça blaine değeri artmıştır. Bu durum, atık CA çimentonun ticari çimentoya nazaran daha düşük tane boyutuyla öğütüldüğünü göstermektedir.

İlaveten, incelikteki artış ile birlikte yüzey alanı artan klinkerlerin reaksiyona girme hızları ve şansları artmaktadır. Bu durum, priz alma süresinin kısalmasına yönelik katkı sağlamaktadır.

Tablo 4.4. Özgül ağırlık ve blaine test sonuçları.

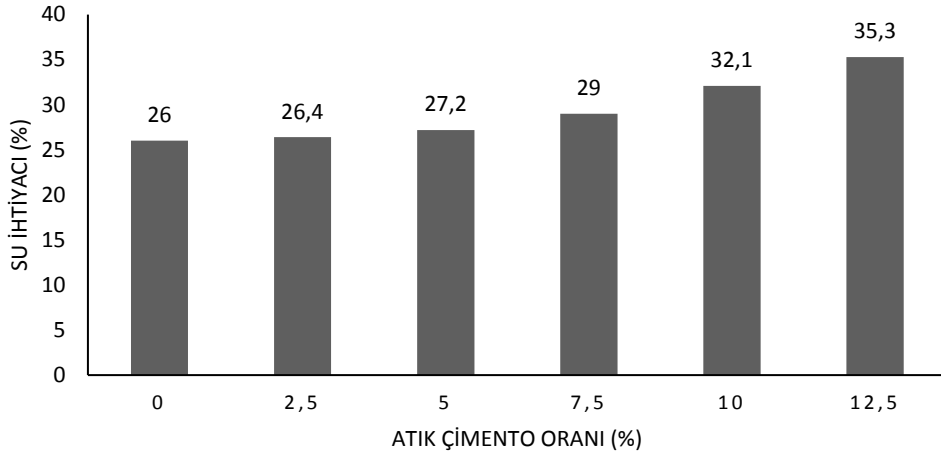
Atık CA çimento oranı	%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%12,5
Özgül Yüzey Alanı (cm ² /gr)	3122	3130	3144	3150	3162	3180
Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	3,26	3,26	3,26	3,25	3,25	3,25

4.5.2. Normal kıvam ve priz süresi deneyi sonuçları

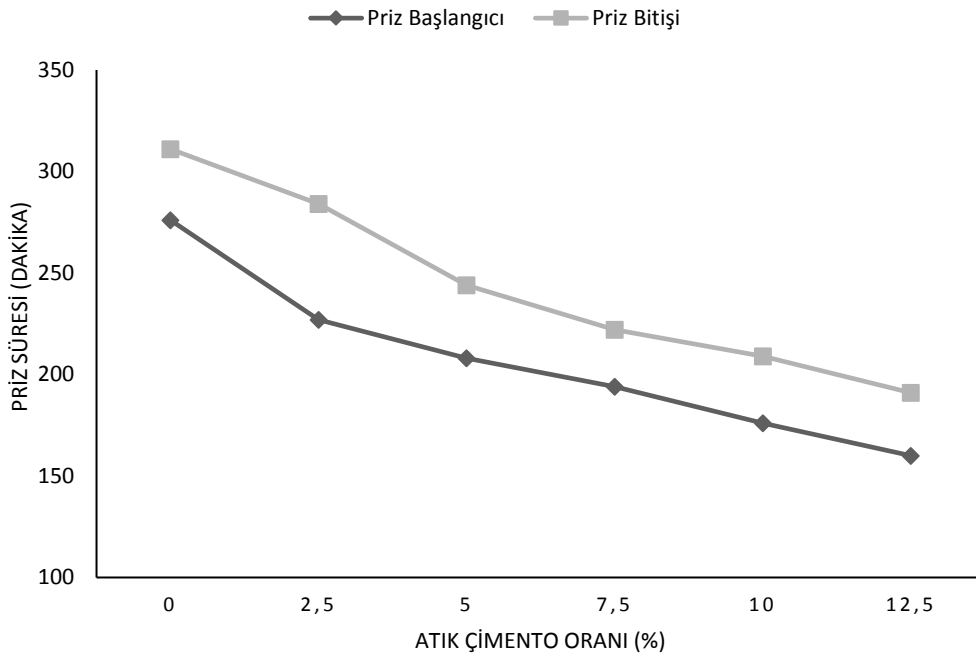
Şekil 4.13’de ticari CA çimentoya farklı oranda atık çimento katkıları ile hazırlanan çimento hamurlarının normal kıvam tayinlerine ait sonuçlar verilmiştir. Burada, hamurdaki atık çimento oranının yükselmesine bağlı olarak işlenebilirliğin azaldığı ve su ihtiyacının arttığı gözlemlenmiştir.

Atık çimento ikamesi içermeyen ticari çimento için su ihtiyacı %26 seviyesinde iken, %12,5 atık çimento ikameli çimento hamurun su ihtiyacı %35,3 seviyesindedir. Karışıma eklenecek su yüzdesi, daha yüksek atık çimentolu içerikler için daha fazla olacağı görülmektedir.

Ticari CA çimentoya farklı oranda atık çimento katkıları ile hazırlanan çimento hamurlarının priz süreleri Şekil 4.14’te gösterilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde, çimento hamurlarındaki priz başlangıç ve bitiş süreleri çimento hamurundaki atık CA çimento katkısının artması ile birlikte azalmaktadır. Buna bağlı olarak çimento içerisinde artan atık CA çimento içeriğinin sertleşmeyi hızlandırdığı görülmüştür.



Şekil 4.13. Çimento kıvamının atık çimento içeriğine bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.14. Priz süresinin atık çimento içeriğine bağlı olarak değişimi.

Başlangıçta 276 dakika olan priz başlangıcı, ticari çimento içerisinde atık CA ikamesinin artmasıyla birlikte; %2,5 ikame için 227 dakikaya, %5 ikame için 208 dakikaya, %7,5 ikame için 194 dakikaya, %10 ikame için 176 dakikaya, %12,5 ikame için ise 160 dakikaya kadar düşüş göstermiştir. Başlangıçta 311 dakika olan priz bitişi ise, ticari çimento içerisinde atık CA ikamesinin artmasıyla birlikte; %2,5 ikame için 284 dakikaya, %5 ikame için 244 dakikaya, %7,5 ikame için 222 dakikaya, %10 ikame için 209 dakikaya, %12,5 ikame için ise 191 dakikaya kadar azalmıştır.

Arimanwa ve arkadaşları (2012), tamamlayıcı bir çimentolu malzeme olarak alüminyum atıklarının beton özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları sonunda, alüminyum cürufu ilavesinin çimentonun priz başlangıç ve bitiş sürelerini azalttığı görülmüştür. Ayrıca, alüminyum cürufunun karışımdan emdiği su nedeniyle işlenebilirliğin azaldığı da gözlemlenmiştir.

Bir başka çalışmada, Nduka ve arkadaşları (2019), alüminyum cürufunun kum beton bloklarının mekanik ve dayanıklılık özellikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve alüminyum cürufunun suyu emerek su absorpsiyonunu arttığı görülmüştür.

Özerkan ve arkadaşları (2014) ise, alüminyum cürufunun yüksek su absorpsiyonu nedeniyle çimento hamuru içerisinde sınırlandırılması gerekliliğini belirtmişlerdir. TS EN 14647 (2005) standardına göre başlangıç priz süresi 90 dakikadan az olmamalıdır. Tüm karışımlar için elde edilen priz tayini sonuçlarının standart şartlar dâhilinde olduğu görülmektedir.

4.5.3. Hacim genleşme deneyi sonuçları

Tablo 4.5'te ticari CA çimentoya farklı oranda atık çimento katkıları ile hazırlanan çimento hamurlarının hacim genleşme deneylerine ait yaklaşık sonuçlar verilmiştir. Tablo 4.5 incelendiğinde, ticari çimento içerisindeki atık çimento oranı artışına bağlı olarak hacim genleşme miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Ticari çimentoda yaklaşık 1 mm olan genleşme miktarı %2,5 atık çimento ikameli çimento hamurunda da yakın bir değer göstermiştir. %5 ve %7,5 atık çimento ilavesinde genleşme miktarı yaklaşık 2 mm'e yükselmiştir. Bu değer %10 ve %12,5 atık çimento ikameli çimento hamuru için sırasıyla yaklaşık 3 mm ve 4 mm olduğu görülmüştür.

Reddy ve Neeraja (2016) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, ikincil alüminyum cüruf ikameli betonlarda, çimento içerisinde cüruf artışına bağlı olarak hacim genleşme seviyesinin arttığı gözlemler arasındadır.

Tablo 4.5. Hacim genleşme test sonuçları.

Atık CA çimento oranı	%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%12,5
Hacim Genleşme (mm)	~1	~1	~2	~2	~3	~4

Bilindiği üzere karma oksitlere dâhil olmayıp nadir miktardaki serbest CaO ve MgO fazları harcın ya da betonun sertleşmesi ardından gecikmiş şekilde hidrate olarak genişleme gösterirler. Bu genişleme miktarının fazla olmaması çatlak oluşumunun önüne geçilmesi için önemlidir.

Bunun yanında, atık CA çimentoya ait XRD verileri incelendiğinde, karma oksitlere katılmayan serbest MgO fazına rastlanmıştır. Bu durum, atık çimentoda bulunan serbest MgO fazlarının hacim genişlemesine olumsuz bir katkı yaptığı şeklinde yorumlanabilir. İlâveten, hacim genişleme deneylerinde, standartlarda belirtilen maksimum bir seviye olmaz iken, yüksek genişleme seviyelerinin iç gerilmeler ve çatlama riski sebebiyle sınırlandırılması tavsiye edilir.

4.5.4. Basma dayanımı sonuçları

TS EN 14647 (2005) standardına göre, kalsiyum alüminat çimentosunun basınç dayanımı, EN 196-1 standardına göre 6 saat ve 24 saat sonrası test edildiğinde, 6 saat için 18 MPa, 24 saat için ise 40 MPa'dan az olmamalıdır.

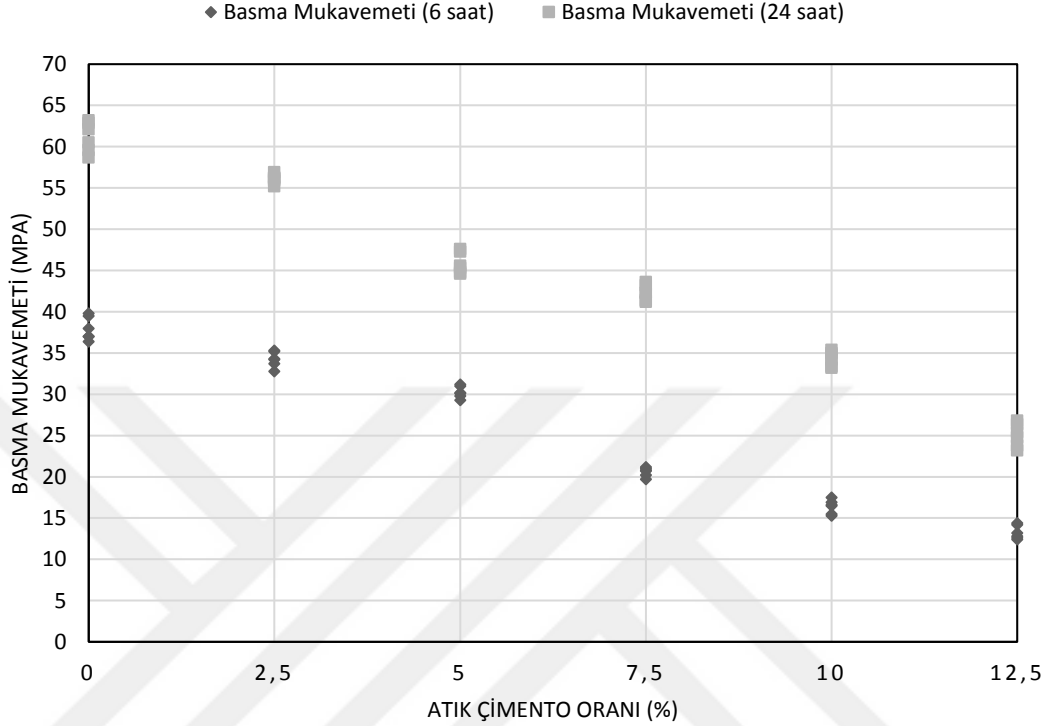
Şekil 4.15'de ticari CA çimentoya farklı oranda atık çimento katkıları ile hazırlanan harçların basma dayanımı sonuçları verilmiştir. Her ikame içeriği ve bekleme süresi (6 ve 24 saat) için 6 adet numune teste maruz bırakılmıştır.

Test sonuçları incelendiğinde, karışımdaki atık çimento miktarının artması mekanik özellikleri olumsuz etkilemiştir. Beton harcının hazırlanmasını takiben 6 saat sonra yapılan basma mukavemeti testlerinde; başlangıçta ortalama 37,95 MPa olan basma mukavemeti, atık CA ikamesinin artmasıyla birlikte; %2,5 ikame için ortalama 34,25 MPa, %5 ikame için ortalama 30,26 MPa, %7,5 ikame için ortalama 20,60 MPa, %10 ikame için ortalama 16,38 MPa, %12,5 ikame için ise ortalama 13,26 MPa seviyesine kadar düşmüştür.

24 saat sonra yapılan basma mukavemeti sonuçları incelendiğinde ise başlangıçta ortalama 61,16 MPa olan basma mukavemeti, atık CA ikamesinin artmasıyla birlikte; %2,5 ikame için ortalama 56,10 MPa, %5 ikame için ortalama 45,86 MPa, %7,5 ikame için ortalama 42,33 MPa, %10 ikame için ortalama 34,33 MPa, %12,5 ikame için ise ortalama 25,06 MPa seviyesine kadar gerilemiştir.

%0'dan %12,5 oranında atık çimento ikameli olarak hazırlanan çimento karışımlarında, betonun basınç dayanımı 6 saatlik numunelerde %65,2 ve 24 saatlik

numunelerde ise %58,9 oranında azalmıştır. Ticari çimentonun %7,5 oranında atık çimento ile yer değiştirmesi uluslararası standardın minimum gerekliliklerini karşılamıştır.



Şekil 4.15. Atık çimento içeriğine bağlı olarak basma dayanımı değişimi.

Javali ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada, eko-beton üretiminde alüminyum cüruf kullanılması önerilmiştir. Ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 portland çimentosu yerine alüminyum atıkları ile çimento karışımları hazırlanmış, %5 cüruf katkısının optimum beton özelliklerini sağladığını tespit etmişlerdir.

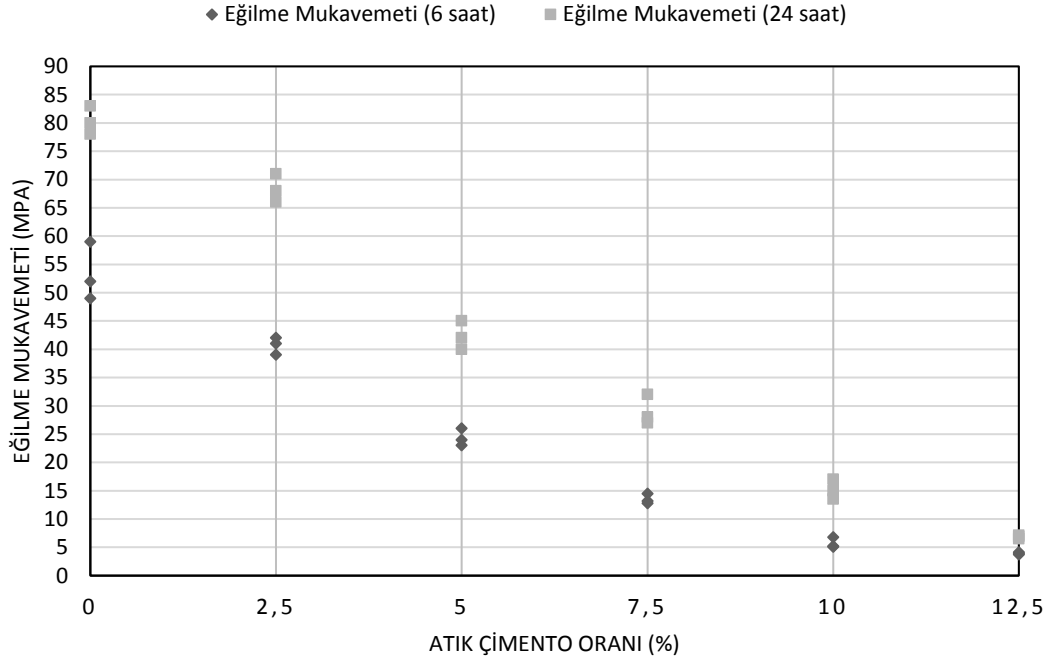
Yingsamphancharoen ve Rodchanarowan (2019) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, portland çimentosuna karıştırılan alüminyum cüruf miktarındaki artışın, basınç dayanımında azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

Alüminyum cürufu artışına bağlı olarak betonun mekanik dayanımlarındaki kayıplar gerek Reddy ve Neeraja (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada gerek ise Özerkan ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada görülmüştür.

4.5.5. Eğilme dayanımı sonuçları

Şekil 4.16’da ticari CA çimentoya farklı oranda atık çimento katkıları ile hazırlanan harçların eğilme dayanımı sonuçları verilmiştir. Her ikame içeriği ve bekleme süresi

(6 ve 24 saat) için 3 adet numune teste maruz bırakılmıştır. Test sonuçları incelendiğinde, basma dayanımı sonuçlarına benzer şekilde karışımdaki atık çimento ikame seviyesinin artması ile birlikte mekanik özelliklerin olumsuz etkilendiği görülmüştür.



Şekil 4.16. Atık çimento içeriğine bağlı olarak eğilme dayanımı değişimi.

Beton harcının hazırlanmasını takiben 6 saat sonra yapılan eğilme mukavemeti testlerinde; başlangıçta ortalama 53,3 MPa olan eğilme mukavemeti, atık CA ikamesinin artmasıyla birlikte; %2,5 ikame için ortalama 40,6 MPa, %5 ikame için ortalama 24,3 MPa, %7,5 ikame için ortalama 13,5 MPa, %10 ikame için ortalama 5,7 MPa, %12,5 ikame için ise ortalama 3,9 MPa seviyesine kadar düşmüştür.

24 saat sonra yapılan eğilme mukavemeti sonuçları incelendiğinde ise başlangıçta ortalama 80,3 MPa olan eğilme mukavemeti, atık CA ikamesinin artmasıyla birlikte; %2,5 ikame için ortalama 68,3 MPa, %5 ikame için ortalama 42,3 MPa, %7,5 ikame için ortalama 29,0 MPa, %10 ikame için ortalama 15,16 MPa, %12,5 ikame için ise ortalama 6,83 MPa seviyesine kadar düşmüştür.

Elinwa ve Mbadike (2011) çalışmasında beton üretiminde alüminyum atıklarının kullanımı araştırılmış ve çimento harcı içindeki alüminyum atık artışının betonun eğilme dayanımını olumsuz etkilediğini gözlemlemişlerdir.

Panditharadhya ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan benzer bir çalışmada ise standart portland çimento yerine sırasıyla %5, %10, %15 ve %20 ikincil alüminyum cürufu ilavesi gerçekleştirmiş numunelerin beton eğilme mukavemet değerinin cüruf artışına bağlı olarak düştüğü tespit edilmiştir.

Nduka ve arkadaşları (2020) diğer çalışma sonuçlarını destekler nitelikte ikincil alüminyum cürufunun çimento içerisinde artması ile birlikte harçların eğilme dayanımlarında düşüşü gözlemlemişlerdir.





5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, hurdadan alüminyum üretimi esnasında ortaya çıkan ikincil alüminyum cürufunun çimento katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği üzerine çalışılmıştır. Bu kapsamda; ikincil alüminyum cürufun karakterizasyonu, cürufun çimento içerisinde kullanılması öncesindeki ikincil işlem adımları, çimento içerisindeki cüruf seviyesinin tayin edilmesi, çimento üretilmesi ve üretilen çimento-beton numunelerinin performans sonuçları incelenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen önemli bulgular aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

1. Hurdadan alüminyum üretimi esnasında ortaya çıkan ve bertaraf edilmek üzere depolanan ikincil alüminyum cürufunun tane yapısının topaklaşmış ve kaba taneli olduğu görülmüştür. Cürufun üretiminde değerlendirilmesi için kırma ve öğütme işlemlerinden geçmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır.
2. İkinci alüminyum cürufunun çekiç yardımı ile kırılması ve 30 dakika halkalı değirmende öğütülmesi sonucunda tane boyutu dağılımı; % 90'ı 70,89 μm 'nin altında, 6,96 μm 'nin altında olan kısım ise cürufun % 10'unu oluşturmaktadır. Tane boyut dağılımları incelendiğinde, öğütülmüş cürufun 20 μm altı ve üstü olacak şekilde geniş bir tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Bu geniş dağılım aralığı cüruf içerisinde yer alan farklı oksit bileşimlerinin tane serbestleşmesine karşı gösterdiği dirençle ilişkili olduğu düşünülmektedir.
3. Öğütülmüş ikincil alüminyum cürufunun XRF analizleri incelendiğinde; çimento içerisindeki alümina oranı %37,74 olarak bulunmuştur. CaO içeriğinin ise %1,97 seviyesinde ve cüruf içerisinde oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Cüruf içerisinde Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, Ti, Na, K ve Fe gibi elementlerin oksit formlarına da rastlanmıştır.
4. İkincil alüminyum cürufuna ait XRD analizi incelendiğinde; cürufunun alümina içeriğininin yüksek seviyede olduğunu ve yüksek miktarda NaCl ve KCl gibi tuzları içerdiğini tespit edilmiştir.

5. Çimento içerisindeki klor ve kükürt içeriği çimentonun mukavemetini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durum, cürufun ikincil bir işlem öncesi çimento hammaddesi olarak doğrudan kullanımını sınırlandırmaktadır. Cürufun yüksek miktarda klor ihtiva ettiği görülmektedir. Kükürt ihtivası ise oldukça düşüktür. XRF analizlerinde klor ihtivası %22,57, kükürt ihtivası ise %0,2 olarak tespit edilmiştir.
6. İkincil alüminyum cürufuna ait SEM-Mapping analizinde Al, Ca, Fe, K, O, Si, Na ve Cl⁻ elementlerinin yapı içerisindeki dağılımları incelenmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde; cürufun alümina içeriğinin ve cüruf bünyesinde oksit formlarının yüksek seviyede olduğunu bunun yanında cürufun Fe, Mg, Ca, Si içeriğinin ise düşük seviyede olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, yüksek klor ihtivası ve K, Na elementlerinin varlıkları sebebiyle cürufun NaCl ve KCl gibi tuzları yüksek seviyede içerdiği cürufa ait XRD ve XRF sonuçları ile desteklemektedir.
7. Çimento üretiminde değerlendirilmek istenen cürufun yüksek klor ve kükürt ihtivası betonda gevrek kırılma ve çatlamalara sebep olacağı için istenmez ve uzaklaştırılması gerekir. 30 dakika ve 60 dakika yıkama işlemleri sonucunda XRF analizleri incelendiğinde; Cl⁻ ihtivasının artan yıkama süresi ile azaldığı görülmüştür. Na₂O ve K₂O seviyelerinde de ciddi miktarda azalma mevcuttur. Başlangıçta %21,41 seviyesinde bulunan Na₂O fazı 60 dakika yıkama sonrası %0,09 seviyelerine, K₂O fazı %4,54'ten %0,85 seviyelerine, klor içeriğinin ise % 22,57 seviyesinden %0,033 seviyesine kadar düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca cürufta mevcut olan ve suda çözünebilen bazı safsızlıkların da yıkama ile birlikte bileşimin bünyesinden uzaklaştırıldığı görülmüştür. Cürufunun alümina içeriğinin % 37,74'ten %68,03'e yükseldiği, bu süre zarfında suda çözünmeyen TiO₂, SiO₂, MgO, Fe₂O₃, CaO gibi oksit formlarının da cüruf içerisindeki yüzde miktarı arttığı görülmüştür. Yıkama işlemi ardından cüruf içerisindeki klorür ve kükürt ihtivası istenilen seviyeye düştüğünden 60 dakika yıkama işleminin yeterli olduğu görülmüştür.
8. 60 dakika yıkanmış İkincil alüminyum cürufunun içerisindeki fazlar incelendiğinde alümina seviyesinin düşük alüminalı CA çimento üretimi için uygun seviyede olduğu fakat kalsiyum oksit seviyesinin ise yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Ticari sönmemiş kireç ile stokiometrik ölçüde karıştırma sonrası hazırlanan atık çimento karışımının bileşenleri TS EN 14647 (2005) standartlarında yer alan sınır değerler içerisinde olduğu görülmüştür.

9. 60 dakika yıkanan cürufun X-ışını difraksiyon analizi verileri incelendiğinde, yıkama öncesi alüminyum cürufu içerisinde yoğun olarak görülen NaCl ve KCl tuz fazlarının şiddeti yıkama süresine bağlı olarak kayda değer şekilde giderildiği görülmektedir.
10. 60 dakika yıkanmış ikincil alüminyum ait SEM-Mapping analizinde; yıkama ile birlikte, bünyedeki Na, K ve Cl⁻ içeriğinin oluşturduğu bileşiklerin suda çözünerek önemli bir miktarda azaldığı ve Al, Fe, Ca, Mg, Si gibi elementlerin yapıdaki yüzde miktarlarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. 60 dakika yıkanmış cürufa ait XRD ve XRF analizi verileri SEM-Mapping görüntülerini destekler niteliktedir.
11. İkincil alüminyum cürufunun yüksek alümina içeriği sebebiyle portland çimentosuna katkı olarak kullanılmasının yerine portland çimentosuna göre daha pahalı olduğu bilinen kalsiyum alüminat çimentosunda kullanımı hedeflenmiştir. Bu sayede, cürufun katma değerinin arttırılması sağlanmıştır.
12. Cürufun içerisindeki alümina miktarı, kalsiyum oksit miktarı ve bazı oksit fazlarının varlığı sebebiyle orta alüminalı ve yüksek alüminalı CA çimento üretiminde kullanılmasının uygun olmayacağı tespit edilmiştir.
13. Karışımların 1200 °C sinterleme sıcaklığında 1, 3 saat ve 1250 °C sinterleme sıcaklığında 3, 5 saat sinterleme sürelerinde meydana gelen atık çimentoya ait XRD analizlerinde; 1200 °C’de tüm sürelerde reaksiyona girmeyen sönmemiş kireç (CaO) ve wadsleyit fazlarına rastlandığı görülmüştür. Bununla birlikte, her iki sinterleme sıcaklığında da kalsiyum alüminat çimentosunda ana faz olarak mayenit (C₁₂A₇), mono kalsiyum alüminat (CA) ve grossit (CA₂) fazlarına, silika, magnezyum ve demir içerikli düşük alüminalı kalsiyum alüminat çimentolarında bulunan gehlenit (C₂AS), larnit-belit (C₂S), spinel (MA), C₄AF (brownmillerit - Ca₂FeAlO₅) ve cürufta yüksek seviye olması sebebiyle reaksiyona girmemiş MgO fazına rastlanmıştır.
14. 1300 °C’de yapılan sinterlemenin cüruf içerisinde ihtiva eden düşük ergime noktasına sahip oksitler nedeniyle camsı hale geldiği gözlemlenmiştir.
15. XRD analizlerinde yer alan fazlar ve şiddetleri incelendiğinde 1250°C’de 3 ve 5 saat yapılan sinterleme sonucunda kalsiyum alümina çimentoda istenilen fazların yeterli ve birbirine yakın seviyede olduğu gözlenmiştir. Atık CA çimento üretimi 1250°C’de 5 saat sinterleme şartlarında devam ettirilmiştir.

16. Hazırlanan çimento karışımlarının özgül ağırlık deney sonuçlarına bakıldığında, çimento içindeki atık ikamesinin artması ile birlikte özgül ağırlık değerinin kısmen düştüğü ancak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Özgül ağırlık değerlerinin ticari çimento ile yakın olması atık CA çimentonun içerdiği fazların ve miktarının ticari çimento ile benzerlik gösterdiğini doğrular niteliktedir. Bunun yanında, çimento karışımı içerisindeki atık CA çimento ikamesi arttıkça blaine değeri artmıştır. Bu durum, atık CA çimentonun ticari çimentoya nazaran daha düşük tane boyutuyla öğütüldüğünü göstermektedir.

17. Çimento karışımlarının normal kıvam deney sonuçları incelendiğinde; hamurdaki atık çimento oranının yükselmesine bağlı olarak işlenebilirliğin azaldığı ve su ihtiyacının arttığı gözlemlenmiştir. Çimento karışımına daha yüksek seviyede atık CA katkısı durumunda çimento işlenebilirliği daha da azalacağından karışım içerisindeki atık CA oranı sınırlandırılması gereklidir.

18. Çimento karışımlarının priz deneyi sonuçları incelendiğinde; çimento hamurlarındaki priz başlangıç ve bitiş süreleri çimento hamurundaki atık CA çimento katkısının artması ile birlikte azalmaktadır. Buna bağlı olarak, çimento içerisinde artan atık CA çimento içeriğinin sertleşmeyi hızlandırdığı görülmüştür. TS EN 14647 standardına göre başlangıç priz süresinin 90 dakikadan az olmaması bir gerekliliktir. Tüm karışımlar için elde edilen priz tayinlerinin standart şartlar dâhilinde olmasına rağmen ürünün istenilen kullanım koşullarına bağlı olarak atık CA çimento ihtivası karışım içerisinde sınırlandırılmalıdır.

19. Ticari çimento içerisindeki atık çimento oranı artışına bağlı olarak hacim genleşme miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, betonun sertleşmesi sonrası geç bir şekilde hidrate olarak genişleyen serbest MgO fazlarının hacim genleşmesine olumsuz katkı yaptığı şeklinde yorumlanmıştır.

20. TS EN 14647 standardına göre, kalsiyum alüminat çimentosunun basınç dayanımı 6 saat ve 24 saat sonrası test edildiğinde, çimento karışımı içerisindeki atık CA ikamesinin artmasıyla birlikte basma mukavemeti düşmüştür. %0'dan %12,5 oranına kadar atık çimento ikameli olarak hazırlanan çimento karışımlarında, betonun basınç dayanımı 6 saatlik numunelerde %65,2 ve 24 saatlik numunelerde ise %58,9 oranında düşmüştür. İlaveten, kalsiyum alüminat çimentosunun basınç dayanımı, EN 196-1 standardına göre 6 saat ve 24 saat sonrası test edildiğinde, 6 saat için 18 MPa,

24 saat için ise 40 MPa'dan az olmamalıdır. %7,5 atık CA ikameli 4 nolu karışım 6 saat için 20,6 MPa, 24 saat için ise 42,33 MPa basma mukavemeti değeriyle TS EN 14647 standardında yer alan beton minimum gerekliliklerini sağlamıştır.

21. Beton numunelerinin eğilme test sonuçları incelendiğinde, basma dayanımı sonuçlarına benzer şekilde karışımdaki atık çimento ikame seviyesinin artması ile birlikte eğilme mukavemeti özelliklerin olumsuz etkilendiği ve atık CA miktarının sınırlandırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

22. Düşük alüminalı kalsiyum alüminat çimento üretiminde atık çimentonun ticari çimento içerisinde ağırlıkça %7,5'e kadar ikame seviyelerinin uluslararası standart gerekliliklerini sağladığı ve kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir.

5.2. Öneriler

Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ışığında gelecekte yapılabilecek çalışma önerileri şu şekilde özetlenebilir:

1. Cüruf %37,74 gibi önemli oranda alümina ihtiva ettiğinden farklı çalışmalar ile alümina ya da alüminyum metali doğrudan kazanılabilir.
2. Cürufun saflaştırma işlemi yapmaksızın kırma-öğütme işlemleri sonrası doğrudan çimento üretiminde düşük oranlarda değerlendirmesi araştırılabilir.
3. Farklı tipteki çimentolarda katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.
4. Cürufa saf alümina ilavesi gerçekleştirilerek orta ve yüksek alüminalı çimento üretimindeki gerekliliklerin uygunluk derecesi araştırılabilir.
5. Cürufun çimento endüstrisinde doğrudan veya saflaştırma işlemleri sonrası gerekli hammadde ile birlikte belli oranlarda fırına yüklenmesi ya da klinker üretimi sonrası katkı malzemesi olarak ilave edilmesi için sürdürülebilirliği destekleyen pilot uygulamalar gerçekleştirilebilir.



KAYNAKLAR

- Abolhasani, A., Nazarpour, H., & Dehestani, M., (2020). The fracture behavior and microstructure of calcium aluminate cement concrete with various water-cement ratios. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 109, 102690. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102690>
- Adams, M. P., and Ideker, J. H., (2015, Ekim, 13-16). Pore solution chemistry of calcium aluminate cement systems undergoing accelerated conversion [Sözlü sunum]. The 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, China.
- Adams, M. P., and Ideker, J. H., (2017). Influence of aggregate type on conversion and strength in calcium aluminate cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 100, 284-296. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.007>
- Adeosun, S. O., Sekunowo, O. I., Taiwo, O. O., Ayoola, W. A., & Machado, A., (2014). Physical and mechanical properties of aluminium dross. *Advanced in Materials*, 3(2), 6-10. <https://doi.org/10.11648/j.am.20140302.11>
- Alex, J. (2015). *Effect of sodium on the microstructure and properties of calcium aluminate cement bonded refractories* [Ph. D. Thesis]. Imperial College London, Department of Materials.
- Alpaslan, Ş., and Tosun Felekoğlu, K., (2019). A comparative study on the consistency retention performance of calcium aluminate cement with polycarboxylate based superplasticizers. *AKU J. Sci. Eng.*, 19, 140-154.
- Andion, L. G., Garces, P., Cases, F., Andreu, C. G., & Vazquez, J. L., (2001). Metallic corrosion of steels embedded in calcium aluminate cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1263–1269. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00572-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00572-5)
- Andrew, R. M., (2019). Global CO₂ emissions from cement production: 1928-2018. *Earth System Science Data*, 11, 1675-1710. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>
- Ann, K. Y., and Cho. C. G., (2014). Corrosion resistance of calcium aluminate cement concrete exposed to a chloride environment. *Materials*, 7(2), 887-898. <https://doi.org/10.3390/ma7020887>
- Ann, K. Y., Kim, T. S., Kim, J. H., & Kim, S. H., (2010). The resistance of high alumina cement against corrosion of steel in concrete. *Construction and Building Materials*, 24(8), 1502–1510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.022>
- Antonovic, V., Keriene, J., Boris, R., & Aleknevicius, M., (2013). The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure. *Procedia Engineering*, 57, 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.015>

- Arbi, K., Palomo, A., & Fernandez-Jimenez, A., (2013). Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite. *Ceramics International*, 39(8), 9237–9245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.031>
- Argiz, C., Sanjuan, M. A., Castro-Borges, P., & Alvarez, E., (2018). Modeling of corrosion rate and resistivity of steel reinforcement of calcium aluminate cement mortar. *Advance in Civil Engineering*, ID 1096282. <https://doi.org/10.1155/2018/1096282>
- Arimanwa, J. I., Onwuka, D. O., Arimanwa, M. C., & Onwuka, U. S., (2012). Prediction of the compressive strength of aluminum waste-cement concrete using scheffe's theory. *J. Mater. Civ. Eng*, 24 (2), 177-183. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000369](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000369)
- Aydın, M., (2019). *Kalsiyum alüminat çimentosu ile portland çimentosunun karşılaştırılması* [Yüksek Lisans Tezi]. Çukurova Üniversitesi.
- Aydın, M., and Ural, S., (2019a). Kalsiyum alüminat çimentosu ile portland çimentosunun karşılaştırılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 38-1, 116-123.
- Aza, A. H., Pena, P., Rodriguez, M. A., Torrecillas, R., & Aza, S., (2003). New spinel-containing refractory cements. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(5), 737-744. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00166-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00166-8)
- Baltakys, K., Sarapajevaitė, G., & Dambrauskas, T., (2018). The influence of different on the early-stage hydration of calcium aluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(1), 89–99. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7153-7>
- Banfill, P. F. G., (1995). Superplasticizers for ciment fondu. Part-2: Effect of temperature on the hydration reaction. *Advances in Cement Research*, 7(28), 151–157. <https://doi.org/10.1680/adcr.1995.7.28.151>
- Barret, P., and Bertrandie, D., (1994). Hydration of aluminate cements. *Advances in Cement and Concrete*. (Grutzeck, M. W., Sarkar, S. L.,) University of New Hampshire, Durham, NH, American Society of Civil Engineers: 132-174.
- Beer, J., Cihlar, J., & Hensing, I., (2017). *Status and prospects of co-processing of waste in EU cement plants: Case studies*. <https://cembureau.eu/media/ldfdotk0/12950-ecofys-co-processing-waste-cement-kilns-case-studies-2017-05.pdf>
- Bensted, J., and Barnes, P., (2008). *Structure and performance of cements* (2nd Ed.). Taylor & Francis - Spon Press Publication, London, UK.
- Bizzozero, J., and Scrivener, K. L., (2015). Limestone reaction in calcium aluminate cement-calcium sulfate systems. *Cement and Concrete Research*, 76, 159-169. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.019>
- Blomberg, J., and Söderholm, P., (2009). The economics of secondary aluminium supply: An econometric analysis based on European data. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(8), 455-463. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.03.001>

- Boris, R., Antonovic, V., Keriene, J., & Stonys, R., (2016). The effect of carbon fiber additive on early hydration of calcium aluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(3), 1061–1070. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5312-2>
- Brough, D., and Jouhara, H., (2020). The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery. *International Journal of Thermofluids*, 1-2, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2019.100007>
- Bruckard, W. J., and Woodcock, J. T., (2007). Characterisation and treatment of australian salt cakes by aqueous leaching. *Miner. Eng.*, 20(15), 1376–1390. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.08.020>
- Bushnell-Watson, S. M., (1987). *The effect of temperature upon the setting behaviour of refractory CAC* [Ph. D. Thesis]. University of Sheffield.
- Bushnell-Watson, S. M., and Sharp, J. H., (1986). The effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 16(6), 875-884. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90011-6)
- Car, E., (2011). *İkincil alüminyum üretimine genel bir bakış*. Met. ve Malz. Müh. Odası, 42-50. https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi160/d160_4250.pdf adresinden 20 Mart 2020 tarihinde alınmıştır.
- Cembureau (The European Cement Association) (2020, 27 Mart). *How to build a more climate-friendly cement industry*. <https://cembureau.eu/news-views/blog/how-to-build-a-more-climate-friendly-cement-industry>
- Cheng, X., Dong, Q., Ma, Y., Zhang, C., Gao, X., Yu, Y., Wen, Z., Zhang, C., & Guo, X., (2019). Mechanical and thermal properties of aluminate cement paste with blast furnace slag at high temperatures. *Construction and Building Materials*, 228(20), 116747. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116747>
- Chotard, T., Gimet-Breart, N., Smith, A., Fargeot, D., Bonnet, J. P., & Gault, C., (2001). Application of ultrasonic testing to describe the hydration of calcium aluminate cement at the early age. *Cement and Concrete Research*, 31(3), 405-412. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00446-4)
- Christensen, A. N., Jensen, T. R., Lebech, B., Hanson, J. C., Jakobsen, H. J., & Skibsted, J., (2008). Thermal decomposition of monocalcium aluminate decahydrate (CaAl₂O₄.10H₂O) investigated by in-situ synchrotron X-ray powder diffraction, thermal analysis and ²⁷Al, ¹H MAS NMR spectroscopy. *Dalton Transactions*, (4):455–62. <https://doi.org/10.1039/b712684k>
- Cussino, L., and Negro, A., (1980, 30 June – 1 July). Hydration du ciment alumineux en présence d'agrégat siliceux et calcaire. *7th International Congress on the Chemistry of Cement*. Paris, France.
- CW Research (2020). *The Global calcium aluminate cement market report and forecast-2023*. Press release. https://www.cwgrp.com/images/docs/CW_Research_Global_Calcium_Aluminate_Cement_Market_Report_and_Forecast_Press_Release.pdf adresinden 10 Nisan 2020 tarihinde alınmıştır.

- Çelik, O. H., (2015). *Alüminyum siyah cüruflarındaki alüminyumun ve bileşiklerinin hidro ve pirometalurjik yöntemler ile geri kazanılması* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- Çelik, O. H., Yücel, O., & Morcali, H., (2018). Recovery of aluminium and its compounds with hydro and pyrometallurgical methods from non-metallic residue. *9th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*, 199-207. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72138-5_20
- Çiçek, T., Altun, A., & Cöcen, I., (2004, 13-14 Mayıs). Bayer-Al(OH)₃'ün kalsiyum aluminat çimentosu üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması. 5. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 383–386. İzmir, Türkiye.
- Çimsa. (2016). *Yüksek performanslı çimentolar*. Çimento Araştırma ve Uygulama Merkezi, Mersin. <http://formulunadi.com/tr/teknik-dokumanlar/> adresinden 10 Nisan 2020 tarihinde alınmıştır.
- Çimsa. (2021a). *ISIDAÇ 40 Calcium alumina cement-b.chemicals*. <https://www.cimsa.com.tr/ca/docs/4FE58AA58E3A4B7B85FA9E4EE011A8/5D52AAA7A978476984B32DCB0B058D42.pdf> adresinden 12 Nisan 2021 tarihinde alınmıştır.
- Çimsa. (2021b). Çimento Araştırma ve Uygulama Merkezi, Mersin. Erişim: <http://formulunadi.com/tr/urun-ailesi/aluminates/> adresinden 15 Temmuz 2021 tarihinde alınmıştır.
- Çimsa. (2022). *2021 Çimsa entegre faaliyet raporu*. <https://cimsa.com.tr/surdurulebilirlik/kuresel-raporlarimiz/> adresinden 15 Eylül 2022 tarihinde alınmıştır.
- Darroudi, T. (1982). *Fracture of refractory concretes* [Ph. D. Thesis]. Pennsylvania State University, The Graduate School Department of Material Science and Engineering.
- Das, B. R., Dash, B., Tripathy, B. C., Bhattacharya, I. N., & Das, S. C., (2007). Production of η-alumina from waste aluminium dross. *Miner. Eng.*, 20(3), 252-258. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.09.002>
- Demirci, K. M., (2011). *Dünya alüminyum ticaretinde Türkiye'nin yeri*. TMMOB, Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, 17-29. https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi161/d161_1729.pdf
- Elinwa, A. U., and Mbadike, E., (2011). The use of aluminium waste for concrete production, *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*, 10(1), 217-220. <https://doi.org/10.3130/jaabe.10.217>
- Engbert, A., Gruber, S., & Plank, J., (2020). The effect of alginates on the hydration of calcium aluminate cement. *Carbohydrate Polymers*, 236, 116038. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116038>
- Engin, Y., Tarhan, M., & Kumbaracıbaşı, S., (2012). *Çimento endüstrisinde sürdürülebilir üretim*. Akçanca Çimento San. Ve Tic. A.Ş., İstanbul.

- Eriksson, G., and Pelton, A. D., (1993). Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems. *Metallurgical Transactions B*, 24(5), 807–816. <https://doi.org/10.1007/BF02663141>
- Eti Alüminyum. (2021). 2020 Sürdürülebilirlik raporu. <http://www.etialuminyum.com/wp-content/uploads/surdurulebilirlik-tr.pdf> adresinden 22 Nisan 2021 tarihinde alınmıştır.
- Ewais, E. M. M., Khalil, N. M., Amin, M. S., Ahmed, Y. M. Z., & Barakat, M. A., (2009). Utilization of aluminium sludge and aluminium slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement. *Ceramic International*, 35(8), 3381–3388. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.06.008>
- Fentiman, C. H., (1985). Hydration of carbo-aluminous cement at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 15(4), 622-630. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90061-4)
- Fernandez-Carrasco, L., and Vazquez, E., (2009). Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate. *Fuel*, 88(9), 1533-1538. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.018>
- Galat, N. Y., Dhawale, G. D., & Kitey, M. S., (2017). Performance of concrete using aluminium dross. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR)*, 4(7), 5-10.
- Garcia-Lodeiro, I., Irisaa, K., Jin, F., Meguro, Y., & Kinoshita, H. (2018). Reduction of water content in calcium aluminate cement with/out phosphate modification for alternative cementation technique. *Cement and Concrete Research*, 109, 243-253. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.019>
- Gil, A., Albeniz, S., & Korili, S. A., (2014). Valorization of the saline slags generated during secondary aluminium melting processes as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 251, 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.056>
- Gil, A., and Korili, S. A., (2016). Management and valorization of aluminum saline slags: current status and future trends. *Chem. Eng. J.*, 289, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.069>
- Gosselin, C., Gallucci, E., & Scrivener, K., (2010). Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*, 40(10), 1555–1570. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.012>
- Grandclerc, A., Dangla, P., Gueguen-Minerbe, M., & Chaussadent, T., (2018). Modelling of the sulfuric acid attack on different types of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 105, 126-133. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.014>

- Grengg, C., Ukrainczyk, N., Koraimann, G., Mueller, B., Dietzel, M., & Mittermayr, F., (2020). Long-term in situ performance of geopolymer, calcium aluminate and Portland cement-based materials exposed to microbially induced acid corrosion. *Cement and Concrete Research*, 131, 106034. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106034>
- Heikal, M., Radwan, M. M., & Morsy, M. S., (2004). Influence of curing temperature on the physicochemical, characteristics of calcium aluminate cement with air-cooled slag or water-cooled slag. *Ceramics-Silikaty*, 48(4), 185-196.
- Hong, J. P., Wang, J., Chen, H. Y., Sun, B. D., Li, J. J., & Chen, C., (2010). Process of aluminum dross recycling and life cycle assessment for Al-Si alloys and brown fused alumina. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20(11), 2155-2161. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60435-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60435-0)
- Hou, G., Chen, J., Lu, B., Chen, S., Cui, E., Naguib, H. M., Guo, M. Z., & Zhang, Q., (2020). Composition design and pilot study of an advanced energy-saving and low-carbon rankinite clinker. *Cement and Concrete Research*, 127, 105926. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105926>
- Houghton, S. J., (1995). *Hydration and durability of calcium aluminate cement* [Ph. D. Thesis]. Pennsylvania University of London, Imperial College of Science, Technology and Medicine.
- How, L. F., Islam, A., Jaafar, M. S., & Taufiq-Yap, Y. H., (2017). Extraction and characterization of γ -Alumina from waste aluminium dross. *Waste Biomass Valor*, 8, 321-327. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9591-4>
- Huang, X. L., Badawy, A. E., Arambewela, M., Ford, R., Barlaz, M., & Tolaymat, T., (2014). Characterization of salt cake from secondary aluminum production. *J. Hazard. Mater.*, 273, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.035>
- IAI. (2009). *Global aluminium recycling: A cornerstone of sustainable development*. Global Aluminium Recycling Committee, London. <https://international-aluminium.org/resource/global-aluminium-recycling-a-cornerstone-of-sustainable-development/> adresinden 17 Nisan 2020 tarihinde alınmıştır.
- IAI. (2020). *Primary aluminium production*. <http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data> adresinden 17 Nisan 2020 tarihinde alınmıştır.
- ICDM. (2020). *Calcium aluminate cement*. <https://www.drymix.info/industry-directory/pdf.php?catname=calciumaluminate-cement> adresinden 18 Nisan 2020 tarihinde alınmıştır.
- Ideker, J. H., Gosselin, C., & Barborak, R., (2013). An alternative repair material. *Concrete International*, 35(4), 33–37.
- Ideker, J. H., Scrivener, K. L., Fryda, H., & Touzo, B., (2019). 12– Calcium aluminate cements. Hewlett P., (Ed), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (5. ed., pp. 537–584). Butterworth-Heinemann.

- Idrees, M., Sonyal, M. S., & Ekincioglu, Ö., (2019). Calorimetric investigation of supplementary cementitious material incorporated calcium aluminate mortars. *10th International Concrete Congress* (10, 373-382). Bursa, Turkey.
- Ishak, S. A., and Hashim, H., (2015). Low carbon measures for cement plant - A review. *Journal of Cleaner Production*, 103(15), 260-274. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.003>
- İzgi, N., (2011). *Alüminyumun geri dönüştürülmesi ve özelliklerinin geliştirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- Javali, S., Chandrashekar, A. R., Naganna, S. R., Manu, D. S., Hiremath, P., Preethi, H. G., & Kumar, N. V., (2017). Eco-concrete for sustainability: utilizing aluminium dross and iron slag as partial replacement materials. *Clean Techn. Environ. Policy*, 19(2), 2291-2304. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1419-9>
- Jin, S. H., Yang, H. J., Hwang, J. P., & Ann, Y., (2016). Corrosion behaviour of steel in CAC-mixed concrete containing different concentrations of chloride. *Construction and Building Materials*, 110, 227-234. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.032>
- Jung, M., and Mishra, B., (2018). Recovery of gibbsite from secondary aluminium production dust by caustic leaching. *Minerals Engineering*, 127, 122-124. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.012>
- Kahveci T. M., (2019). *Türkrating çimento sektör raporu*. <https://turkrating.com/files/uploads/cimento-sektoru-mart-2019-60921.pdf> adresinden 20 Mart 2020 tarihinde alınmıştır.
- Kapkaç, F., (2013). Çimento çeşitleri, özellikleri, hammadde ve üretim aşamaları. https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/kutuphane/ekonomi-bultenleri/2013_16/223.pdf adresinden 25 Mart 2020 tarihinde alınmıştır.
- Kara, G., İbiç, A., & Yağcıoğlu, E., (2018). Çimento sektöründen kaynaklanan sera gazı emisyonları. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), 87-90.
- Kavas, T., (2003). *Atık mermer ve alüminyum hidroksit kullanarak refrakter çimento üretimi* [Doktora Tezi]. Osmangazi Üniversitesi.
- Kerlene, J., Antonovic, V., Stonys, R., & Boris, R., (2019). The influence of the ageing of calcium aluminate cement on the properties of mortar. *Construction and Building Materials*, 205, 387-397. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.039>
- Khan, H. A., Castel, A., Khan, M. S. H., & Mahmood, A. H., (2019). Durability of calcium aluminate and sulphate resistant Portland cement based mortars in aggressive sewer environment and sulphuric acid. *Cement and Concrete Research*, 124, 105852. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105852>
- Khaliq, W., and Khan, H. A., (2015). High temperature material properties of calcium aluminate cement concrete. *Construction and Building Materials*, 94, 475-487. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.023>

- Kırca, Ö., (2006). *Temperature effect on calcium aluminate cement based composite binders* [Ph. D. Thesis]. Middle East Technical University.
- Kırca, Ö., Yaman İ. Ö., & Tokyay M., (2013). Compressive strength development of calcium aluminate cement-GGBFS Blends. *Cement and Concrete Composites*, 35(1), 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.016>
- Kiliswa, M. W., Scrivener, K. L., & Alexander, M. G., (2019). The corrosion rate and microstructure of portland cement and calcium aluminate cement-based concrete mixtures in outfall sewers: A comparative study. *Cement and Concrete Research*, 124, 105818. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105818>
- Kotwa, A., (2019). Physico-mechanical features of portland cement mortars replaced partially with aluminium Cement. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 471(3), 032017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/471/3/032017>
- Krivoborodov, Y., and Samchenko, S., (2019). Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 687, 022034. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/687/2/022034>
- Kumar, S., Das, S. K., & Dasgoddar, P. K., (2014). Microstructure of calcium aluminates and their mixes after 3 days of hydration. *Transaction of the Indian Ceramic Society*, 58(5), 115-117. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1999.10799882>
- Kurdowski, W., (2014). 9– Special cements. In: *Cement and Concrete Chemistry* (1st ed., pp. 603-613), Springer Publication.
- Kvande, H., (2011). Chapter 3– Production of primary aluminium. In Lumley, R.N., (Ed.), *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Application* (1. ed., pp. 49–69). Woodhead Publishing, UK.
- Lamas, W.Q., Palau, J. C. F., & Camargo, J. R., (2013). Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 200-. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.015>
- Lamour, V. H. R., Monteiro, P. J. M., Scrivener, K. L., & Fryda, H., (2001, 16-19, July). Mechanical properties of calcium aluminate cement concretes. In Mangabhai, R. J., & Glasser, F. P., (Ed.), *Calcium Aluminate Cements 2001*. Proceedings of the International Conf. on CAC (pp. 199-213). Edinburgh, UK.
- Lee, W. E., Vieria, W., Zhang, S., Ahari, K. G., Sarpoolaky, H., & Parr, C., (2013). Castable refractory concretes. *International Materials Reviews*, 46(3), 145-167. <https://doi.org/10.1179/095066001101528439>
- Li, P., Yang, M., Chen, D., Guo, H., & Yan, B., (2020). CO fuel and γ -LiAlO₂ production through alkali carbonate-assisted CO₂ splitting by reusing aluminum wastes. *Journal of CO₂ Utilization*, 39, 101168. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101168>

- Lopez-Delgado, A., Tayibi, H., Perez, C., Alguacil, F. J., & Lopez, F. A., (2009). A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 180-186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.124>
- Lourenço, R. R., Angelica, R. S., & Rodrigues, J. A., (2013). Preparation of refractory calcium aluminate cement using the sonochemical process. *Materials Research*, 16(4), 731-739. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000041>
- Ludwig, H. M., and Zhang, W., (2015). Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, 78(A), 24-37. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018>
- Luz, A. P., and Pandolfelli, V. C., (2011). Halting the calcium aluminate cement hydration process. *Ceramics International*, 37(8), 3789-3793. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.034>
- Luz, A. P., and Pandolfelli, V. C., (2012). CaCO₃ addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications. *Ceramics International*, 38(2), 1417-1425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.021>
- Lyons, A., (2014). 3– Lime, cement and concrete. *Materials for Architects and Builders* (5. Ed., pp. 63-122). Routledge Publication, New York, USA.
- Mahinroosta, M., and Allahverdi, A., (2018a). Enhanced alumina recovery from secondary aluminum dross for high purity nanostructured γ -alumina powder production: Kinetic study. *J. Environ. Manage*, 212, 278–291. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.009>
- Mahinroosta, M., and Allahverdi, A., (2018b). Hazardous aluminium dross characterization and recycling strategies: a critical review. *J. Environ. Manage*, 223, 452–468. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.068>
- Mallar, G., Raghavendra, S., Sreedhara, B. M., Manu, D. S., Hiremath, P., & Jayakesh, K., (2016). Investigation of concrete produced using recycled aluminium dross for hot weather concreting conditions. *Resource-Efficient Technologies*, 2(2), 68-80. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.06.006>
- Majumdar, A. J., and Singh, B., (1992). Properties of some blended high-alumina cements. *Cem. Concr. Res.* 22(6), 1101–1114. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90040-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90040-3)
- Maung, K. N., Yoshida, T., Liu, G., Lwin, C. M., & Muller, D. B., (2017). Assessment of secondary aluminium reserves of nations. *Resources, Conservation & Recycling*, 126, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.06.016>
- Meshram, A., Jain, A., Rao, M. D., & Singh, K. K., (2019). From industrial waste to valuable products: preparation of hydrogen gas and alumina from aluminium dross. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 21, 984-993. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00856-y>

- Meshram, A., and Singh, K. K., (2018). Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross a review. *Resour. Conserv. Recycl.*, 130, 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.026>
- Midgley, H. G., (1980, 30 Haziran – 1 Temmuz). The chemical resistance of high alumina cement concrete. *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*. Paris, Fransa.
- Moffatt, E. G., and Thomas, M. D. A., (2017). Performance of rapid-repair concrete in an aggressive marine environment. *Construction and Building Materials*, 132, 478-486. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.004>
- Mohammed, T. U., and Hamada, H., (2003). Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(9), 1487–1490. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00065-6)
- Mohmel, S., Gerner, W., & Muller, D., (1997). The behaviour of CA/CA₂ cements during hydration and thermal treatment. *Proc.UNITCER'97*, 1273-82.
- Mostafa, N. Y., Zaki, Z. I., Elkader, O. H. A., (2012). Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. *Cem. Concr. Compos.*, 34, 1187-1193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.002>
- MTA (Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü). (2018). *Dünyada ve Türkiye’de Alüminyum*. Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/aluminyum.pdf>
- Murayama, N., Maekawa, I., Ushiro, H., Miyoshi, T., Shibata, J., & Valix, M., (2012). Synthesis of various layered double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process. *International Journal of Mineral Processing*, 10-111, 46-52. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.03.011>
- Naqi, A., and Jang, J. G., (2019). Recent progress in green cement technology utilizing low-carbon emission fuels and raw materials: A review. *Sustainability*, 11, 537. <https://doi.org/10.3390/su11020537>
- Nduka, D. O., Ede, A. N., Olofinnade, O. M., & Ajao, A. M., (2020). Mechanical and water absorption properties of normal strength concrete (NSC) containing secondary aluminium dross (SAD). *International Journal of Engineering Research in Africa*, 47, 1-13. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.47.1>
- Nduka, D. O., Joshua, O., Ajao, A. M., Ogunbayo, B. F., & Ogundipe, K. E., (2019). Influence of secondary aluminum dross (SAD) on compressive strength and water absorption capacity properties of sandcrete block. *Cogent Engineering*, 6:1, 1608687. <https://doi.org/10.1080/23311916.2019.1608687>.
- Negro, A., Bachiiorini, A., & Murat, M., (1982). Interaction, in aqueous medium, between calcium carbonate and monocalcium aluminate at 5°C, 20°C, and 40°C. *Bulletin de minéralogie*, 105(3), 284-290.
- Neville, A. M., (1981). Properties of concrete (5th Ed.). Pitman, London, UK.
- Neville, A. M., and Brooks, J. J., (2010). Concrete technology (2nd Ed.). Pearson Education, London, UK.

- Neville, A. M., (2009a). History of high-alumina cement. Part 2: Background to issues. *Proceedings of the ICE-Engineering History and Heritage*, 162(EH2), 93– 101.
- Neville, A. M., (2009b). History of high-alumina cement. Part 1: Problems and the Stone report. *Proceedings of the ICE-Engineering History and Heritage*, 162(EH2), 81–91.
- Nidheesh, P. V., and Kumar, M. S., (2019). An overview of environmental sustainability in cement and steel production. *Journal of Cleaner Production*, 231, 856-871. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.251>
- Nilforoushan, M. R., and Talebian, N., (2007). The Hydration Products of a refractory calcium aluminate cement at intermediate temperatures. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 26(3), 19-24. <https://doi.org/10.30492/IJCCE.2007.7626>
- Nirmale, G. B., and Bhusare, V. P., (2018). Review on studies of partially replacement concrete using aluminium dross. *Journal of Advances and Scholarly Resaerches in Allied Education*, 15(2), 345–348. <https://doi.org/10.29070/15/56844>
- Nonnet, E., Lequeux, N., Boch, P., Colston, S. L., & Barnes, P., (2001). In situ X-ray diffraction and young's modulus measurement during heat treatment of high-alumina cement castables. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(3), 583–587. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00702.x>
- Nowacka, M., and Pacewska, B., (2020). Effect of structurally different aluminosilicates on early-age hydration of calcium aluminate cement depending on temperature. *Construction and Building Materials*, 235, 117404. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117404>
- Oh, D. Y., Noguchi, T., Kitagaki, R., & Park, W. J., (2014). CO₂ emission reduction by reuse of building material waste in the Japanese industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 796-810. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.036>
- Oral, H. V., and Saygin, H., (2019). Simulating the future energy consumption and greenhouse gas emissions of Turkish cement industry up to 2030 in a global context. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change*, 24, 1461-1482. <https://doi.org/10.1007/s11027-019-09855-8>
- Ozerkan, N. G., Maki, O. L., Anayeh, M. W., Tangen, S., & Abdullah, A. M., (2014). The effect of aluminium dross on mechanical and corrosion properties of concrete. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 3(3), 9912–9922.
- Özen, M. Y., (2019). *Farklı nanopartiküllerin ve endüstriyel atıkların çimento harcı üretiminde değerlendirilmesi* [Doktora Tezi]. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Panditharadhya, B. J., Sampath, V. Mulangi, R. H., & Shankar, A. U. R., (2018). Mechanical properties of pavement quality concrete with secondary aluminium dross as partial replacement for ordinary portland cement. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 431, 032011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/431/3/032011>

- Parr, C., Bin, L., Alt, C. & Wohrmeyer, C., (2007). Interactions between silica fume and CAC and methods to optimize castable placing properties. *Refractories Applications and News*, 1, 12-18.
- Parr, C., Simonin, F., Touzo, B., Wöhrmeyer, C., Valdelievre, B., & Namba, A., (2004). The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables. *Japan (TARJ) Raw Material Meeting, Technical Paper: Reference TP-GB-RE-LAF-043*.
- Pereira, A. L., Reis, M. A., Ferreira, L. L. H. C., Passos, E. R., Ribeiro, L. C., Novo, M. M. M., & Nakachima, P. M., (2017, Agosto). Characterization of a new sintered calcium aluminate cement. *Refractories-Worldforum*, 9(3), 67-70. <https://www.refractories-worldforum.com/magazine/archive>
- Pereira, D. A., Aguiar, B., Castro, F., Almeida, M. F., & Labrincha, J. A., (2000). Mechanical behaviour of portland cement mortars with incorporation of Al-containing salt slags. *Cement and Concrete Research*, 30(7), 1131–1138. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00272-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00272-6)
- Pöllmann, H., (2012). Calcium aluminate cements-raw materials, differences, hydration and properties. In Broekmans, M. A. T. M., & Pöllmann, H., (Ed.), *Applied Mineralogy of Cement & Concrete* (Vol. 74, 1-82). The Mineralogical Society of Virginia, USA.
- Prasittisopin, L., and Sereewatthanawut, I., (2019). Dissolution, nucleation, and crystal growth mechanism of calcium aluminate cement. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 8(3), 180-197. <https://doi.org/10.1080/21650373.2018.1558132>
- Rashid, S., and Turrillas, X., (1997). Hydration kinetics of CaAl_2O_4 using synchrotron energy-dispersive diffraction. *Thermochimica Acta*, 302(1-2), 25–34. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00216-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00216-5)
- Reddy, M. S., and Neeraja, D., (2016). Mechanical and durability aspects of concrete incorporating secondary aluminium slag. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.10.012>
- Reiterman, P., Holcapek, O., Jogl, M., & Konvalinka, P., (2015). Physical and mechanical properties of composites made with aluminous cement and basalt fibers developed for high temperature application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 703029. <https://doi.org/10.1155/2015/703029>
- Sakai, E., Sugiyama, T., Saito, T., & Daimon, M., (2010). Mechanical properties and microstructures of calcium aluminate based ultra high strength cement. *Cem. Concr. Res.*, 40 (6), 966–970. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.001>
- Salas, D. A., Ramirez, A. D., Rodriguez, C. R., Petroche, D. M., Boero, A. J., & Duque-Rivera, J., (2016). Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: A literature review. *Journal of Cleaner Production*, 113, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.078>
- Sanjuan, M. A., (1998). Effect of curing temperature on corrosion of steel bars embedded in calcium aluminate mortars exposed to chloride solutions. *Corrosion Science*, 41(2), 335-350. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00075-4)

- Sarker, M. S. R., Alam, M. Z., Qadir, M. R., & Moniruzzaman, M., (2015). Extraction and characterization of alumina nanopowders from aluminum dross by acid dissolution process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 22 (4), 429-436. <https://doi.org/10.1007/s12613-015-1090-2>.
- Scrivener, K. L., (2003). 2- Calcium aluminate cements. In: Newman, J. & Choo, B.S., (Ed.). *Advanced Concrete Technology* (4th Ed., pp. 1-31). Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Scrivener, K. L., (2001). 1- Historical and present day applications of calcium aluminate cements. In: Mangabai, R. J., & Glaser, F. P., (Ed.). *Calcium Aluminate Cements 2001* (1st Ed., pp. 3-23). Heriot-Watt University, Edinburgh, Scotland, UK.
- Scrivener, K. L., Cabiron, J. L., & Letourneux, R., (1999). High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1215-1223. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00103-9)
- Scrivener, K. L., and Capmas, A., (1998). 13- Calcium aluminate cements. In: Hewlett C., (Ed.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Ed., pp. 713-782). Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Shen, W., Liu, Y., Yan, B., Wang, J., He, P., Zhou, C., Huo, X., Zhang, W., Xu, G., & Ding, Q., (2017). Cement industry of China: Driving force, environment impact and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 618-628. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.033>
- Shinzato, M. C., and Hypolito, R., (2005). Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste Management*, 25(1), 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.08.005>
- Shrimali, A. P. (2013). *Studies on phase formation in high alumina cement by varying manufacturing parameter and effect of those phases in refractory castable* [M. Sc. Thesis]. National Institute of Technology Rourkela, Department of Ceramic Engineering.
- Singh, U. Ansari, M. S., Puttewar, S. P., & Agnihotri, A., (2016). Studies on process for conversion of waste aluminium dross into value added products. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 57(4), 296-300. <https://doi.org/10.3103/S1067821216040131>
- Son, H. M., Park, S. M., Jang, J. G., & Lee, H. K., (2018). Effect of nano-silica on hydration and conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, 169, 819-825. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.011>
- Soutsos, M., and Domone, P., (2017). 16- Other types of cement. In: Soutsos, M., & Domone, P., (Ed.). *Construction Materials – Their Nature and Behaviour* (5th Ed., pp. 171-177), Taylor & Francis – Crc Press Publication, USA.
- Stinnessen, I., Buhr, A., Kockeget-Lorenz, R., & Racher, R., (2001). *High purity calcium aluminate cements, production and properties*. https://almatis-umbraco.azurewebsites.net/media/3985/high_purity_calcium-aluminate_cements_production_and_properties.pdf

- Sucu, M., ve Delibaş, T., (2015). *Kalsiyum alüminat çimentosu bazlı tamir betonları*. Hazır Beton Dergisi, 88-94. <https://www.thbb.org/media/122029/makale131.pdf>
- Şengül, K., and Erdoğan, S. T., (2021). Influence of ground perlite on the hydration and strength development of calcium aluminate cement mortars. *Construction and Building Materials*, 266(4), 120943. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120943>
- Taban, H., Gökçe, H. S., & Abama, H. İ., (2012). Çimento katkı malzemesi olarak kullanılan doğal puzolanların ekolojik etkileri. *Politeknik Dergisi*, 15(4), 185-190.
- Tabereaux, A. T., and Peterson, R. D., (2014). Chapter 2.5– Aluminium production. In: Seetharaman, S., Mclean, A., Guthrie, R., & Sridhar, S., (Ed.). *Treatise on Process Metallurgy-Volume:3 Industrial Processes-Part A* (1st Ed., pp. 839-919). Elsevier, Kidlington, Oxford, UK.
- Talaei, A., Pier, D., Iyer, A. V., Ahiduzzaman, M., & Kumar, A., (2019). Assessment of long-term energy efficiency improvement and greenhouse gas emissions mitigation options for the cement industry. *Energy*, 170, 1051-1066. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.088>
- TALSAD (Türkiye Alüminyum Sanayicileri Derneği). (2017). Dünya Alüminyum Pazarı ve Ticaretinde Türkiye'nin Yeri. İstanbul. <http://talsad.org.tr/yayinlarveetkinlikler/sektor-raporlari/> adresinden 22 Nisan 2020 tarihinde alınmıştır.
- Taylor, H. F. W., (1997). Calcium aluminate, Expansive and Other Cements. In: *Cement Chemistry* (2nd Ed., pp. 295-322). Thomas Telford, London.
- Totten, G. E., and MacKenzie, D. S., (2003). *Handbook of Aluminum: Volume 2: Alloy Production and Materials Manufacturing* (1st Ed.). CRC Press, Marcel Dekker, New York.
- Tripathy, A. K., Mahalik, S., Sarangi, C. K., Tripathy, B. C., Sanjay, K., & Bhattacharya, I. N., (2019). A pyro-hydrometallurgical process for the recovery of alumina from waste aluminium dross. *Minerals Engineering*, 137, 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.009>
- Tsakiridis, P. E., (2012). Aluminium salt slag characterization and utilization – A review. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.052>
- Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P., & Agatzini-Leonardou, S., (2013). Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(1-2), 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.03.004>
- TS EN 14647 (2005). Kalsiyum Alüminat Çimentosu – Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri.
- TS EN 196-1 (2016). Çimento Deney Metodları – Bölüm 1: Dayanım Tayini.
- TS EN 196-3 (2002). Çimento Deney Metodları – Bölüm 3: Priz süresi ve Hacim Genleşme Tayini.
- TS EN 196-6 (2010). Çimento Deney Metodları – Bölüm 3: İncelik Tayini.

- TS EN 197-1 (2002). Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri.
- Tuyan, M., Soykan, K. S., Namal, İ., & Andiç Çakır, Ö., (2020). Mineral katkı içeren kalsiyum alüminat çimento esaslı harçların mekanik, dayanıklılık, termal ve içyapı özelliklerinin araştırılması. *Politeknik Dergisi*, 23(2), 311-320. <https://doi.org/10.2339/politeknik.483543>
- Ukrainczyk, N. 2010. Kinetic modelling of calcium aluminate cement hydration. *Chemical Engineering Science*, 65(20), 5605-5614. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.012>
- Ukrainczyk, N., Muthu, M., Vogt, O., & Koenders, E., (2019). Geopolymer, Calcium Aluminate, and Portland Cement-Based Mortars: Comparing degradation using acetic acid. *Materials*, 12(19), 3115. <https://doi.org/10.3390/ma12193115>
- Ukrainczyk, N., Vrbos, N., & Sipusic, J., (2012). Influence of metal chloride salts on calcium aluminate cement hydration. *Advances in Cement Research*, 24(5), 249-262. <https://doi.org/10.1680/adcr.11.00012>
- Unlu, N., and Drouet, M. G., (2002). Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes. *Resour. Conserv. Recycl.*, 36(1), 61-72. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00010-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00010-1)
- USGS (The United State Geological Survey). (2021a). Cement Statistic Mineral Commodity Summaries. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information> adresinden 15 Temmuz 2021 tarihinde alınmıştır.
- USGS (The United State Geological Survey). (2021b). Aluminium Statistic and Information, Mineral Commodity Summaries. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-aluminum.pdf> adresinden 15 Temmuz 2021 tarihinde alınmıştır.
- Vorayos, N., Vorayos, N., & Jaitiang, T., (2020). Energy environmental performance of Thai's cement industry. *Energy Reports*, 6(2), 460-4666. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.11.103>
- Wallace, G., (2011). Chapter 4– Production of Secondary Aluminium. In: Lumley, R.N., (Ed.). *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Application* (1st ed., pp. 70-82). Woodhead Publishing, UK.
- Wang, Q., Zhang, C., Liao, G., & Wang, X., (2019). Influence of distribution width on early-age hydration and setting behaviors of calcium aluminate cement at 20°C. *Acta Microscopica*, 28(2), 125-130.
- Wang, Y., Li, X., Zhu, B., & Chen, P., (2016). Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables. *Ceramics International*, 42(9), 11355-11362. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.058>
- Xu, D., Cui, Y., Li, H., Yang, K., Xu, W., & Chen, Y., (2015). On the future of Chinese cement industry. *Cement and Concrete Research*, 78(A), 2-13. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.012>

- Yang, H. J., Ann, K. Y., & Jung, M. S., (2019). Development of strength for calcium aluminate cement mortars blended with GGBS. *Advances in Materials Science and Engineering*, 9896012. <https://doi.org/10.1155/2019/9896012>
- Yeğınobalı, A., (2003). *Çimento yeni bir çağın malzemesi* (2. Baskı). TÇMB Yayınları, Demo Reklamcılık ve Bilişim Hizmetleri, Ankara.
- Yeğınobalı, A., ve Ertün, A., (2009). *Çimentoda yeni standartlar ve mineral katkıları* (4. Baskı). TÇMB Yayınları, Fersa Matbacılık, Ankara.
- Yin, K., Ahamed, A., & Lisak, G., (2018). Environmental perspective of recycling various combustion ashes in cement production-A review. *Waste Management*, 78, 401-416. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.012>
- Yingsamphancharoen, T., and Rodchanarowan, A., (2019). The influence of aluminum dross on mechanical and corrosion properties of cement paste: Part I. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)*, 10(6), 192-201. <https://doi.org/10.34218/IJARET.10.6.2019.023>
- Yoshimura, H. N., Abreu, A. P., Molisani, A. L., Camargo, A. C., Portela, J. C. S., & Narita, N. E., (2008). Evaluation of aluminium dross waste as raw material for refractories. *Ceramics International*, 34(3), 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.12.007>
- Yücel, O., ve Car, E., (2015). *Alüminyum cürüflerinin değerlendirilmesi ve kalsiyum alüminat sentetik cürüf yapıcı üretimi*. TMMOB, Met. ve Malz. Müh. Odası, Metalurji Sayı: 175, 35-43. https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi175/d175_3543.pdf
- Zhu, B., Song, Y., Li, X., Chen, P., & Ma, Z., (2015). Synthesis and hydration kinetics of calcium aluminate cement with micro $MgAl_2O_4$ spinels. *Materials Chemistry and Physics*, 154, 158-163. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.06>

EK

Atık çimentonun hazırlanması için %99 saflıkta ve %1 MgO içeren ticari kireç, 60 dakika yıkanmış cüruf ile ağırlıkça 0,6 oranında karıştırılmıştır. Burada, teorik olarak 100gr cüruf ve 60 gr ticari CaO karıştırılarak 160 gr birim ağırlıkta atık çimento hazırlandığı ifade edilebilir. Çimentodaki bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri aşağıdaki denklemlerde hesaplanmıştır;

Al₂O₃:

100 gr yıkanmış cüruf	%68,03 alümina içerirken
160 gr atık çimento	%X alümina içerir.

$$X = (100 \times 68,03) / 160 = \%42,51$$

SiO₂:

100 gr yıkanmış cüruf	%1,62 silisyum dioksit içerirken
160 gr atık çimento	%X silisyum dioksit içerir.

$$X = (100 \times 1,62) / 160 = \%1,01$$

Fe₂O₃:

100 gr yıkanmış cüruf	%3,02 hematit içerirken
160 gr atık çimento	%X hematit içerir.

$$X = (100 \times 3,02) / 160 = \%1,89 \text{ hematit içerir.}$$

TiO₂:

100 gr yıkanmış cüruf	%2,52 titanyum dioksit içerirken
160 gr atık çimento	%X titanyum dioksit içerir.

$$X = (100 \times 2,52) / 160 = \%1,57 \text{ titanyum dioksit içerir.}$$

60 gr ticari CaO, 59,4 gr CaO ve 0,6 gr MgO'dan meydana gelir. Bu da 160 gr içerisinde 5,38 (cüruftan gelen) + 59,4 (kireçten gelen) yani toplam 64,78 gr CaO'ya eşdeğerdir.

CaO:

160 gr karışım	64,78 gr kireç içerirken
100 gr atık çimento	% X kireç içerir.

$$X = (100 \times 64,78) / 160 = \%40,48 \text{ kireç içerir.}$$

160 gr içerisinde 4,80 (cüruftan gelen) + 0,6 (kireçten gelen) yani toplam 5,4 gr MgO'ya eşdeğerdir.

MgO:

160 gr karışım	5,4 gr magnezyum oksit içerirken
100 gr atık çimento	% X magnezyum oksit içerir.

$$X = (100 \times 5,4) / 160 = \%3,37 \text{ magnezyum oksit içerir.}$$

Na₂Eq:

100 gr yıkanmış cüruf	%0,64 Na ₂ O+0,658K ₂ O içerirken
160 gr atık çimento	% X Na ₂ O+0,658K ₂ O içerir.

$$X = (100 \times 0,64) / 160 = \%0,4 \text{ Na}_2\text{Eq içerir.}$$

Cl:

100 gr yıkanmış cüruf	%0,033 klorür içerirken
160 gr atık çimento	% X klorür içerir.

$$X = (100 \times 0,033) / 160 = \%0,020 \text{ klorür içerir.}$$

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gökhan ÇİL

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek lisans** : 2013, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM

- 2013-2016 yılları arasında Yeksan A.Ş.'de Proje Mühendisi ve Jakko Plastik A.Ş.'de sırasıyla Kalite Mühendisi ve Kalite Müdürü görevlerinde bulundu.
- 2016-2019 yılları arasında Erciyas Çelik Boru A.Ş. 'de Kalite Güvence Mühendisi, 2019 yılından itibaren ise aynı firma bünyesinde Kalite Şefi/Tasarım Merkezi Yöneticisi olarak görevine devam etmektedir.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Çil, G., ve Yıldız, K., (2022). Evaluation of secondary aluminium dross in calcium aluminate cement. *Materials and Technology*, 56(5), 541-546. <https://doi.org/10.17222/mit.2022.491>

DİĞER ESERLER:

- Şimşir, M., Kul, M., Kara. M., Çil, G., & Hügöl, V., (2011, 15-18, June). Characterization of CrN coating using physical vapor deposition method (PVD) for AISI 4140 and DIN 100Cr6 steels. *1st International Symposium on Surface Treatment*, İstanbul, Turkey.

- Çil, G., Tunç, T., & Yıldız, K., (2013, 27-28, June). Carbothermal reduction kinetics of mechanically activated manganese ore. *European Conference in Technology and Society*, Sarajevo, Bosna Hersek.
- Apay, S., Gel, M., & Çil, G., (2018). Investigation of weld zone of API X70M materials welded by using different welding parameters with submerged arc welding method. *Düzce University Journal of Science & Technology*, 6, 714-723.
- Apay, S., Gel, M., Karaarslan, Ö., & Çil, G., (2019, 05-07, September). Investigation of weld zone of pad eye with T-butt joint welded by GMAW method. *3rd International Engineering Research Symposium - INERS'19*. Düzce, Turkey
- Altuncu, E., Çil, G., & Gel, M., (2020). Testing and characterization of FBE coatings against corrosion of spiral welded steel pipes. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 7(2), 679-689.
- Özen, F., Onar, V., Çil, G., & Gel, M., (2022). Wear resistance and microstructural evaluation of a hardfacing welded S355J2 steel pipe piles. *Materials Testing*, 64(6), 800-808.
- Çil, G., and Gel, M., (2022). The Investigation of performance properties of the epoxy/glass flake composite coating on steel pile pipes. *Manufacturing Technologies and Applications*, 3(3), 1-7.